

Реакции замещения при атомах бора в металлокарборанах

В.И.Брегадзе, С.В.Тимофеев, И.Б.Сиваев, И.А.Лобанова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095)135 – 5085

Обобщены данные по реакциям замещения при атомах бора в 10–12-вершинных металлокарборанах, имеющих фундаментальное и прикладное значение. Обсуждаются возможные механизмы реакций замещения и влияние металлофрагмента на положение замещения в полиэдре.

Библиография — 161 ссылка.

Оглавление

I. Введение	470
II. Механизмы замещения в металлокарборанах	471
III. Замещение в 12-вершинных металлокарборанах	471
IV. Замещение в неикосаэдрических металлокарборанах	486
V. Замещение в экзо-нido-металлокарборанах	487

I. Введение

В течение длительного времени металлокарбораны[†] представляли лишь чисто академический интерес.^{2–7} Подавляющее большинство работ этого периода было посвящено главным образом конструированию необычных химических структур и изучению закономерностей их строения. К настоящему времени получены металлокарбораны, содержащие в полиэдрическом каркасе атомы как переходных, так и непериодических металлов всех групп Периодической системы Менделеева. В последние годы наметился устойчивый рост интереса к практическим аспектам использования металлокарборанов.⁸ Это связано с обнаружением у них ряда полезных свойств: некоторые металлокарбораны оказались перспективными для использования в качестве катализаторов,^{9–12} экстрагентов для переработки ядерных отходов,^{13–18} новых материалов для микроэлектроники,^{19–23} препаратов ядерной медицины.^{24–28}

Синтез новых соединений и материалов, обладающих заданным набором свойств, связан с необходимостью изменения структурных параметров, определяющих качественные и количественные характеристики веществ. В случае металлокарборанов такое изменение может быть достигнуто

варьированием либо различных составляющих молекулы (металла и органических лигандов, входящих в координационную сферу металла), либо структуры и электронных свойств карборанового фрагмента. Последнее достигается введением в карборановый фрагмент различных заместителей, определяющих конечные свойства синтезируемых соединений.

Таким образом, синтез и изучение замещенных металлокарборанов имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

В связи с этим особую важность приобретает изучение процессов замещения в металлокарборановых системах и выявление закономерностей их протекания.

Существует два подхода к получению замещенных металлокарборанов: 1) синтез из замещенных карборановых лигандов и комплексов (солей) металлов, 2) замещение в уже готовой молекуле металлокарборана. Первый подход используется главным образом для получения металлокарборанов, содержащих заместители при атомах углерода,^{5, 6, 29–32} и является практически единственным путем синтеза таких производных, поскольку к настоящему времени известно лишь несколько примеров замещения при атомах углерода в металлокарборанах.^{33, 34} Для получения металлокарборанов, содержащих заместители при атомах бора, используется преимущественно второй подход.

Данный обзор представляет собой попытку обобщения литературных данных по замещению в металлокарборанах и охватывает главным образом работы, опубликованные в период с 1988 по 2003 г., с привлечением некоторых более ранних работ.

Литературные данные сгруппированы по типам карборановых лигандов. Вне рассмотрения оставлены реакции замещения в малых металлокарборанах — производных нido-C₂B₄-карборанов, химии которых посвящен прекрасный

В.И.Брегадзе. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС РАН. Телефон: (095)135 – 7405, e-mail: bre@ineos.ac.ru

С.В.Тимофеев. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135 – 9237.

И.Б.Сиваев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135 – 9242, e-mail: bre@ineos.ac.ru

И.А.Лобанова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)135 – 9237.

Область научных интересов авторов: элементоорганические соединения, химия бора.

Дата поступления 8 декабря 2003 г.

[†] Первые представители этого класса соединений были синтезированы в 1965 г.¹

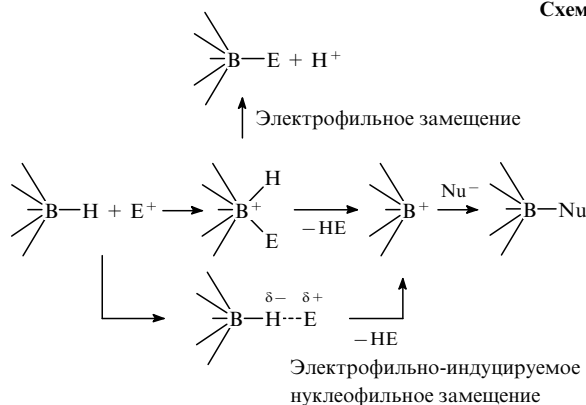
обзор Граймса³⁵ (см. также несколько последних работ^{36–40}).

II. Механизмы замещения в металакарборанах

В настоящее время представление о полиэдрических гидридах бора как о трехмерных ароматических системах является общепринятым.⁴¹ В частности, реакции галогенирования и меркурирования карборанов хорошо описываются в рамках механизма электрофильного ароматического замещения. Поскольку металакарбораны представляют собой производные полиэдрических гидридов бора, логично предположить, что такой механизм должен являться одним из основных механизмов замещения в металакарборанах. По-видимому, большинство из приводимых ниже реакций замещения происходит именно по этому механизму.

Вместе с тем гидридный характер атома водорода в полиэдрических гидридах бора позволяет предположить и иной сценарий, при котором атака электрофильного агента приводит к отрыву гидридного атома водорода с образованием псевдоэлектрофильного центра на атоме бора, который затем атакуется нуклеофильной частицей (схема 1). Этот механизм носит название «электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение» (Electrophile Induced Nucleophilic Substitution, EINS).^{42,43} Природа интермедиата, образующегося при атаке электрофильного агента, не совсем ясна. Таким интермедиатом может быть арениевый ион (интермедиат Уэланда), от которого затем происходит одновременное отщепление как электрофильной частицы, так и гидридного атома водорода. Другим возможным интермедиатом может быть ионная пара, образующаяся между электрофильной частицей и гидридным атомом водорода.

Схема 1



По механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения протекают многочисленные реакции полиэдрических гидридов бора с молекулами растворителя, сопровождающиеся образованием многочисленных заряд-компенсированных производных, в которых в качестве заместителя, связанного с атомом бора, выступает молекула растворителя (тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, тетрагидропирин),^{44–47} а также реакции кислотно-катализируемого нуклеофильного замещения, в частности, образование ацетокси- и гидроксипроизводных.^{48–50}

Следует отметить, что во многих случаях реакции замещения могут протекать по обоим конкурирующим механизмам с образованием смеси продуктов как электрофильного, так и нуклеофильного замещения. В качестве примера можно привести ацилирование додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, приводящее к образованию как ацилпроизводного $[B_{12}H_{11}COR]^{2-}$ (продукта электрофильного замещения), так и гидроксипроизводного $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ (про-

дукта электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения).⁵¹ Соотношение продуктов электрофильного и нуклеофильного замещения при этом определяется силой атакующего электрофильного агента.

Помимо реакций замещения, характерных для полиэдрических гидридов бора в целом, для металакарборанов, содержащих в координационной сфере металла лабильные лиганды, реализуются реакции замещения с участием атома металла.

Важной задачей является установление положения замещения в металакарборанах. Ранее при изучении электрофильного замещения атомов водорода в икосаэдрических *о*- и *м*-карборанах $C_2B_{10}H_{12}$ было продемонстрировано, что реакция происходит, главным образом, при атомах бора, наиболее удаленных от атомов углерода, т.е. находящихся в положении 9.^{52,53} Присутствие металлофрагмента существенно влияет на направление замещения в металакарборановом остове.

III. Замещение в 12-вершинных металакарборанах

1. Производные на основе 7,8-дикарболлильного лиганда $[7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$

Замещение в икосаэдрических металакарборанах на основе 7,8-дикарболлильного лиганда $[7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$ хорошо изучено благодаря доступности этого лиганда, получаемого частичной деструкцией икосаэдрического карборанового остова *о*- $C_2B_{10}H_{12}$ при действии оснований.⁵² Среди многочисленных металакарборанов наиболее изученными являются кобальта-, ферра- и никелакарбораны $[3-L-3,1,2-MC_2B_9H_{11}]^{n-}$ на основе 7,8-дикарболлильного лиганда (рис. 1).^{5,6}

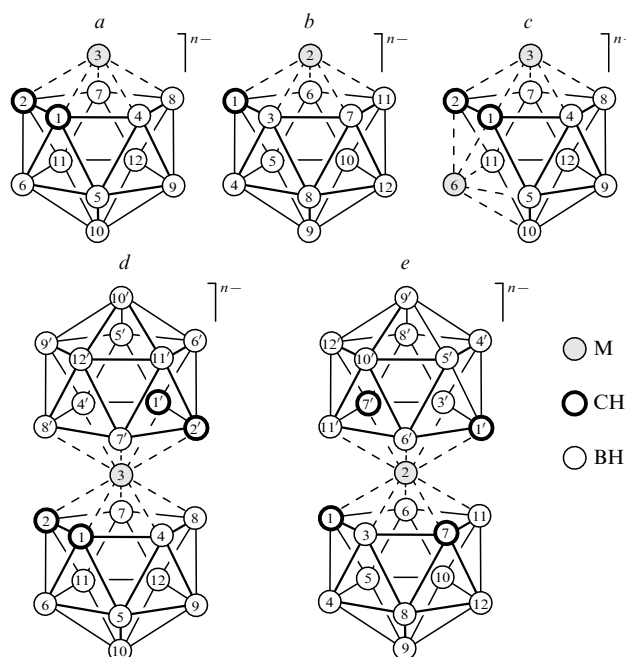


Рис. 1. Порядок нумерации атомов в различных типах икосаэдрических металакарборанов.

a — 1,2-дикарба-3-металла-*клозо*-додекаборан, *b* — 1-карба-2-металла-*клозо*-додекаборан, *c* — 1,2-дикарба-3,6-диметалла-*клозо*-додекаборан, *d* — *коммо*-3,3'-металлабис(1,2-дикарболлил), *e* — *коммо*-2,2'-металлабис(1,7-дикарболлил).

Первым примером замещения в металлакарборанах было бромирование бис(1,2-дикарболлил)кобальта [с_сто-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂]⁻ (**1**) (нумерацию атомов см. на рис. 1, d).⁵⁴ Позднее галогенирование аниона **1** было неоднократно исследовано различными группами химиков. При этом было показано, что замещение проходит ступенчато: в первую очередь замещаются атомы водорода в положениях 8 и 8', соседних с атомом металла, и лишь затем замещаются атомы водорода в положениях 9, 9' и 12, 12', наиболее удаленных от атомов углерода, как наблюдалось при хлорировании *o*- и *m*-карборанов (схема 2). Так, пропускание хлора через раствор Cs[с_сто-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] (Cs[**1**]) в смеси EtOH–CCl₄ или PhNO₂–CCl₄ приводит к последовательному замещению атомов водорода при атомах В(8), В(8'), В(9), В(9'), В(12), В(12') с образованием Cs[8-Cl-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (Cs[**2a**]), Cs[8,8'-Cl₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[**3a**]), Cs[8,8',9-Cl₃-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₀)] (Cs[**4**]), Cs[8,8',9,9'-Cl₄-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[**5**]) и Cs[8,8',9,9',12,12'-Cl₆-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₈)₂] (Cs[**6a**]).⁵⁵

Взаимодействие Cs[**1**] с бромом в метаноле при комнатной температуре приводит в зависимости от соотношения реагентов либо к Cs[8-Br-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (Cs[**2b**]), либо к Cs[8,8'-Br₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[**3b**]).⁵⁵ Реакция [Me₃NH][**1**] с бромом в кипящем тетрагидрофуране приводит к дибромпроизводному [Me₃NH][**3b**].⁵⁶ Взаимодействие Rb[**1**] с избытком брома в кипящей уксусной

кислоте приводит к образованию гексабромпроизводного Rb[8,8',9,9',12,12'-Br₆-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₈)₂] (Rb[**6b**]).⁵⁴

Реакция Cs[**1**] с иодом при комнатной температуре в метаноле приводит к моноиодпроизводному Cs[8-I-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] (Cs[**2c**]),⁵⁵ а с небольшим избытком иода в этаноле⁵⁵ или в уксусной кислоте (при 100°C)⁵⁷ — к диодпроизводному Cs[8,8'-I₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (Cs[**3c**]). Последнее может быть получено также кипячением Cs[**1**] с хлористым иодом.⁵⁸ Моноиодзамещенное производное Cs[**2c**] вступает в реакции кросс-сочетания с магни- и цинкорганическими соединениями в присутствии Pd-катализатора с образованием соответствующих алкил- и арилпроизводных [8-R-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]⁻ (R = Me, Et, Ph, CH₂CH₂Ph, C₆H₄Bu-4, C₆H₄OMe-4, C₆H₄Ph-4, 9-anthracenyl, 2-thienyl).^{59, 60} При взаимодействии Cs[**3c**] с RMgBr (R = Me, Et) наряду с Cs[8,8'-R₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] в качестве побочного продукта образуется [8-R-8'-OH-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻.⁵⁸

При проведении реакции Cs[**1**] с более чем шестикратным избытком иода в присутствии AlCl₃ в бензоле удалось получить гексаиодпроизводное Cs[8,8',9,9',12,12'-I₆-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₈)₂] (Cs[**6c**]).⁵⁵ Для синтеза соединения Cs[**6c**] может быть использован также хлористый иод.⁶¹ Атомы иода в Cs[**6c**] легко замещаются на метильные группы реакцией с MeMgBr в присутствии PdCl₂(PPh₃)₂ и CuI при кипячении в ТГФ. Соответствующее гексаметилпроизводное [8,8',9,9',12,12'-Me₆-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₈)₂]⁻ было выделено в виде трифенилметилфосфониевой соли.⁶¹

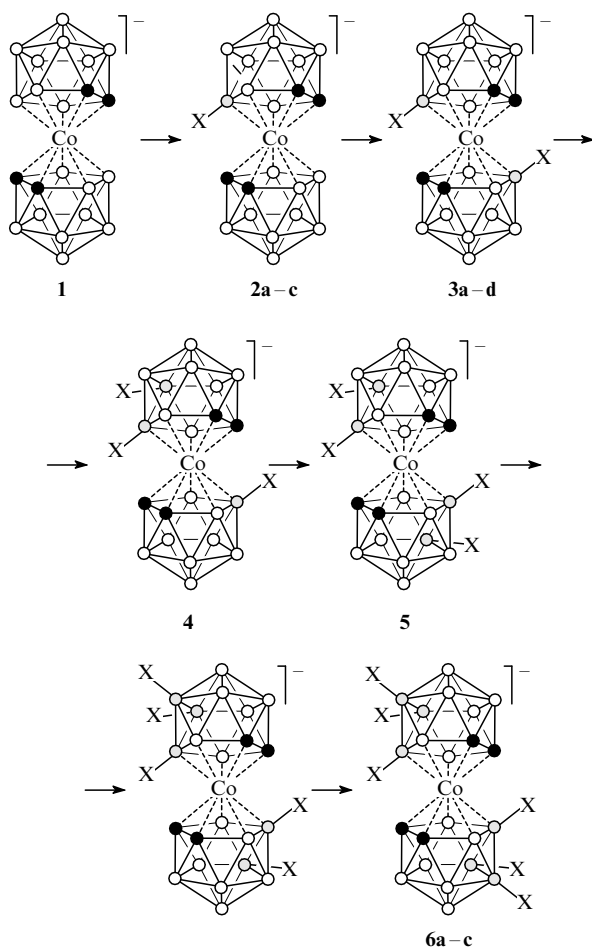
Взаимодействие [Bu₄N][**1**] с избытком бис(тетрафторбората) 1-фтор-4-хлорметилбисцикло[2.2.2]октан-1,4-диазония в ацетоне при 50°C приводит к дифторпроизводному [Bu₄N][8,8'-F₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] ([Bu₄N][**3d**], выход — 80%).⁶²

Строение соединений Cs[**2c**],⁶³ K[**3a**],⁶⁴ [(Ph₃P)₂N][**3a**],⁵⁶ Cs[**3c**],⁶⁵ [Bu₄N][**3d**],⁶² [Me₄N][**6b**]⁶⁶ и Cs[**6b**]⁶⁷ было подтверждено методом РСА. В ди- и гексагалогензамещенных производных дикарболлильные лиганды находятся в трансoidной конформации.

Следует отметить, что замещение бис(дикарболлил)кобальта (**1**) в другие положения не протекает даже в жестких условиях, поэтому для синтеза таких производных используют прямую «сборку» металлакарборанового фрагмента из CoCl₂ и соответствующих замещенных карборанов. Этим путем были получены [9,9'-Cl₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (см.⁵⁵), [9,9',12,12'-Cl₄-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (см.⁵⁵), [9,9'-Br₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (см.⁶⁸), [9,9',12,12'-Br₄-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (см.⁶⁸), [4,4',7,7'-Cl₄-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (см.⁶⁹), [4,4',7,7'-Br₄-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (см.⁶⁹) и [9,9'-I₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (см.⁷⁰).

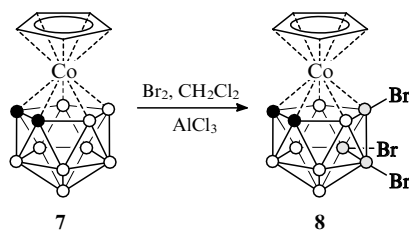
Менее подробно изучено галогенирование несимметричного кобальтакарборана 3-Ср-3,1,2-СoC₂B₉H₁₁ (**7**). Его реакция с бромом в хлористом метиле в присутствии AlCl₃ приводит в зависимости от соотношения реагентов к моно-, ди- и тризамещенным продуктам. Предполагается, что сначала замещается атом водорода в положении 8, как и в случае бис(дикарболлил)кобальта, а затем атомы водорода в поло-

Схема 2



Здесь и далее ● CH ○ BH ○ B;

X = Cl (a), Br (b), I (c), F (d).



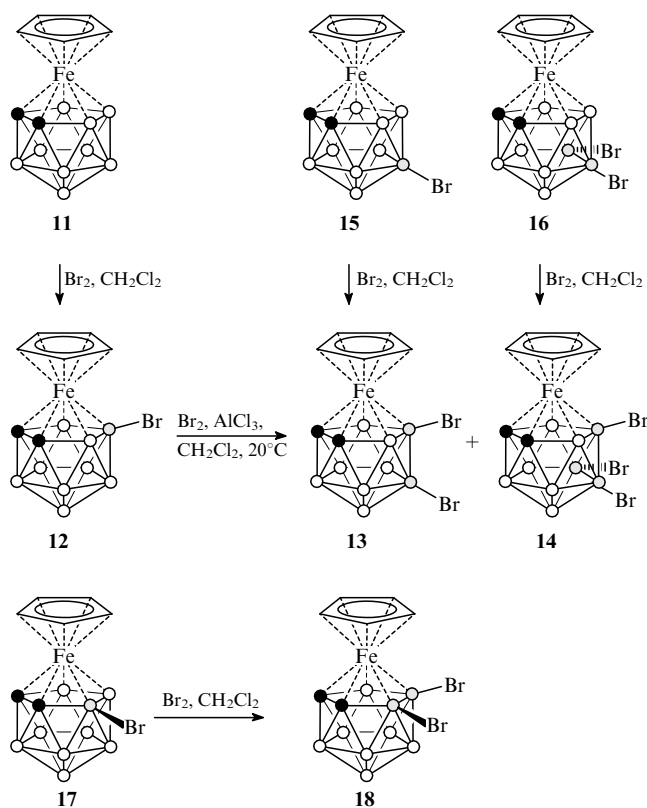
жениях 9 и 12 дикарболлильного лиганда. При избытке брома образуется трибромпроизводное 8,9,12-Br₃-3-Ср-3,1,2-СоС₂В₉Н₈ (8).^{71, 72}

Кипячение соединения 7 в бензоле с избытком AlX₃ (X = Cl, Br, I) приводит к соответствующим моногалогенпроизводным.⁷³ Предполагается, что замещение идет в положение 8, однако доказательств такого строения продукта галогенирования нет.

Замещение в металакарборанах на основе Fe^{III} вследствие их парамагнитного характера изучено в гораздо меньшей степени, чем замещение в металакарборанах на основе Со^{III}. Однако можно предположить, что реакции протекают сходным образом. Так, хлорирование [сotto-3,3'-Fe(1,2-С₂В₉Н₁₁)₂]⁺ (9) приводит к дихлорпроизводному [8,8'-Cl₂-3,3'-Fe(1,2-С₂В₉Н₁₀)₂]⁺ (10), структура калиевой соли которого была определена методом РСА.⁶⁴

Галогенирование ферракарборана 3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₁₁ (11) изучено более подробно. Так, бромирование соединения 11 в хлористом метиле при комнатной температуре без катализатора приводит к монобромпроизводному — 8-Br-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₁₀ (12) (схема 3). В присутствии AlCl₃ замещение идет менее селективно и наряду с монобромидом 12 образуются ди- (8,9-Br₂-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₉ (13)) и трибромпроизводные (8,9,12-Br₃-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₈ (14)). Аналогично протекает бромирование в уксусной кислоте и нитрометане. Дибромпроизводное 13 может быть получено также бромированием 9-Br-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₁₀ (15), а трибромпроизводное — бромированием 9,12-Br₂-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₉ (16), образующегося в результате прямого синтеза из соответствующего замещенного нидо-карборана (схема 3).⁷⁴

Схема 3



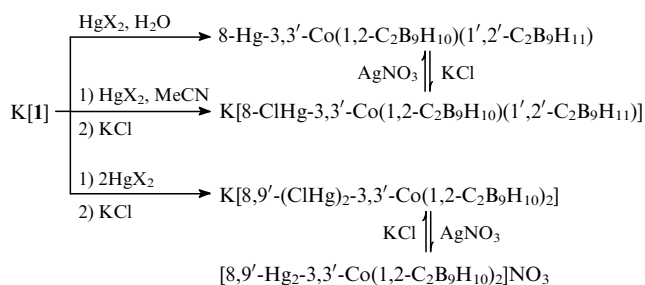
Бромирование 4-Br-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₁₀ (17), полученного из соответствующего нидо-карборана, приводит к 4,8-Br₂-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₉ (18).⁷⁴

Имеющиеся в литературе данные по меркурированию аниона 1 противоречивы. Взаимодействие ртутной соли

Hg[1]₂ с ацетатом ртути в кипящей уксусной кислоте приводит к образованию дизамещенного продукта Hg[9,9'-(AcOH)₂-3,3'-Co(1,2-С₂В₉Н₁₀)₂]₂, причем предполагается, что замещаются атомы водорода, находящиеся в наиболее удаленных от атомов углерода положениях, а именно в положениях 9,9' (см.⁷⁵).

В противоположность этому при меркурировании K[1] в водно-органической среде замещение происходит сначала в положение 8 одного дикарболлильного лиганда, а затем в положение 9' другого лиганда (схема 4).⁷⁶ Однако следует отметить, что строгих доказательств в поддержку предполагаемого строения полученных продуктов не приводится.

Схема 4



X = BF₄, AcO, CF₃CO₂.

Реакция бис(дикарболлил)никеля(IV) — сotto-3,3'-Ni(1,2-С₂В₉Н₁₁)₂ (19) — с оксидом ртути в кипящей трифторуксусной кислоте с последующей заменой трифторацетатной группы на хлор приводит к дизамещенному производному (ClHg)₂-3,3'-Ni(1,2-С₂В₉Н₁₀)₂ (положения замещения не установлены).⁷⁷

Меркурирование соединения 7 изучено в работах^{75, 78}. Авторы отмечают, что, варьируя условия реакции, можно получать различные продукты. Так, при меркурировании в жестких условиях, т.е. при действии на кобальтакарборан 7 трифторацетата ртути в трифторуксусной кислоте с последующей обработкой NaCl в системе вода–ацетон, образуется дизамещенное производное 9,12-(ClHg)₂-3-Ср-3,1,2-СоС₂В₉Н₉ (20) и продукты полимеркурирования (схема 5). При использовании более мягкой системы (трифторацетат ртути в хлористом метиле) образуется смесь двух изомерных 8- (21а) и 9-замещенных (21б) мономеркурпроизводных в соотношении 1 : 5. Строение 9-замещенного мономеркурпроизводного подтверждено методом РСА.⁷⁸ Действием ацетата ртути в уксусной кислоте на соединение 7 получено диацетомеркурзамещенное производное, а при проведении реакции в системе CH₂Cl₂–AcOH наряду с дизамещенным комплексом были выделены два изомерных 8- и 9-замещенных мономеркурпроизводных.

Меркурирование ферракарборана 11 трифторацетатом ртути в смеси трифторуксусная кислота – хлористый метилен приводит после замены трифторацетоксигруппы на хлор к 9-хлормеркурпроизводному 9-ClHg-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₁₀ (22) (схема 6). При действии на соединение 22 бромом в хлористом метиле образуется соответствующий бромид — 9-Br-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₁₀ (23).⁷⁹

При попытке получить таллийпроизводное действием на ферракарборан 11 трифторацетата таллия(III) в трифторуксусной кислоте при нагревании вместо ожидаемого продукта таллирования было выделено 8-трифторацетоксипроизводное — 8-CF₃COO-3-Ср-3,1,2-FeC₂В₉Н₁₀ (24), структура которого установлена методом РСА.⁸⁰ Аналогично идет реакция с кобальтакарбораном 7. Однако в этом случае помимо 8-трифторацетоксипроизводного 8-CF₃COO-3-Ср-3,1,2-СоС₂В₉Н₁₀ было выделено незначительное количество 8-гидроксипроизводного 8-OH-3-Ср-3,1,2-СоС₂В₉Н₁₀.⁸⁰

Схема 5

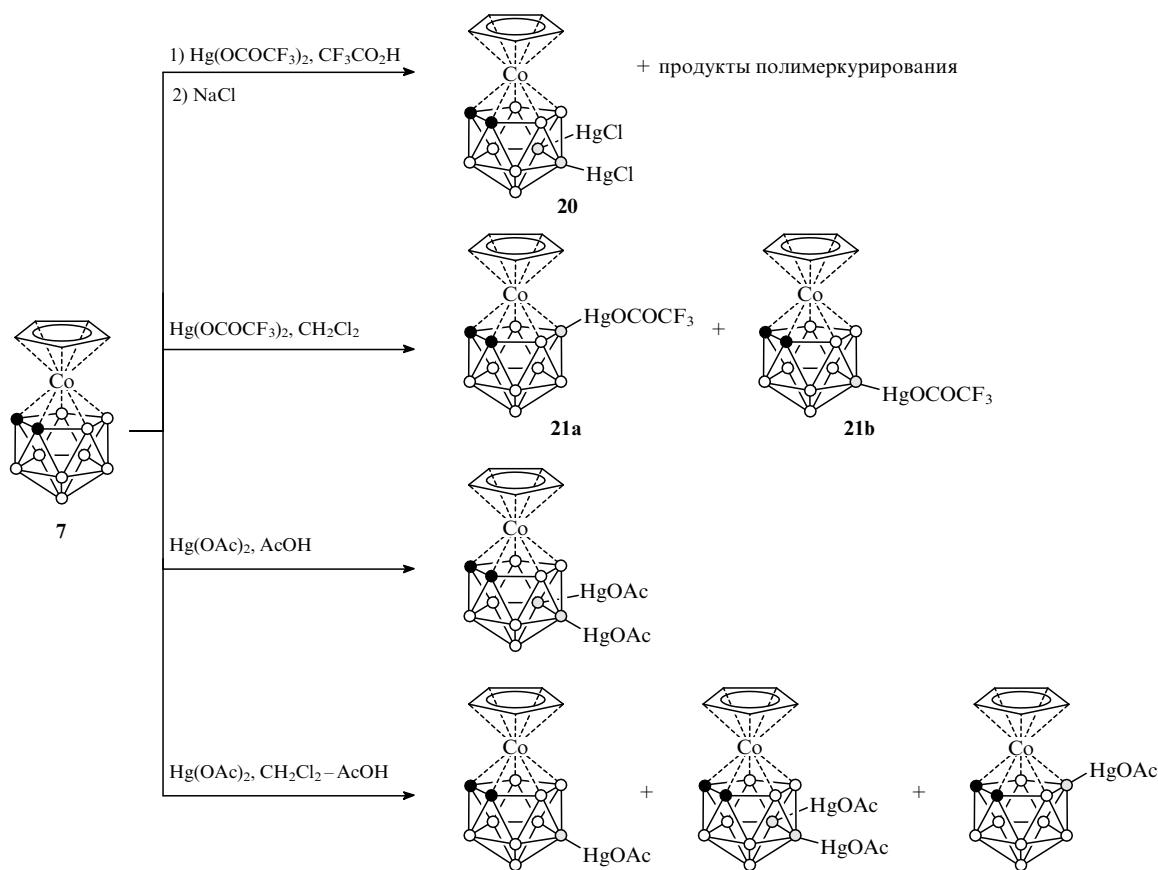
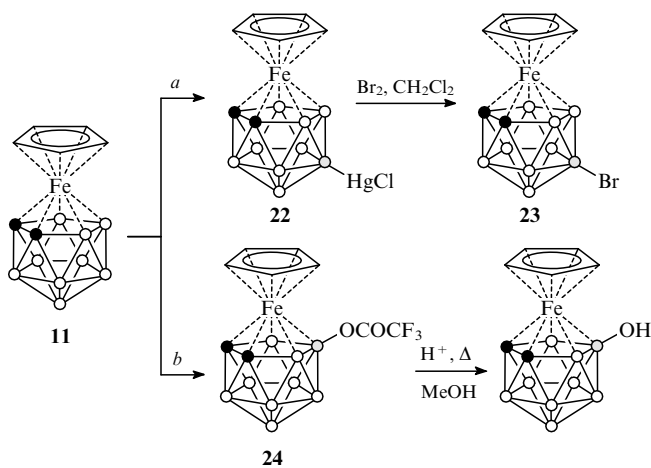


Схема 6

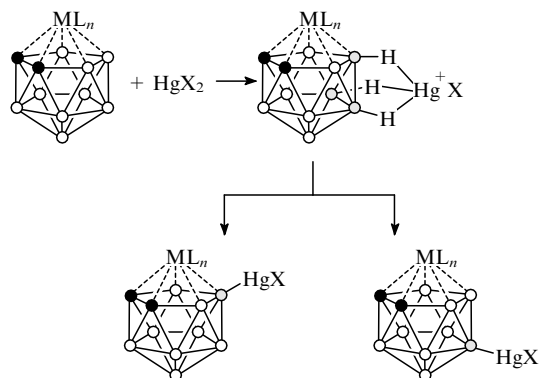


a — 1) $\text{Hg}(\text{OCOCF}_3)_2$, $\text{CF}_3\text{COOH} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$, 2) NaCl , H_2O ;
b — $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$, Δ , CF_3COOH .

Механизм образования трифторацетоксипроизводного **24** до конца не ясен. По-видимому, он может включать как электрофильное замещение с последующим элиминированием таллия, так и электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение с первоначальной атакой таллиевого реагента и последующей атакой трифторацетатного аниона (см. ниже). В данном случае нельзя исключить и возможность рикошетного механизма.

На основании анализа приведенных выше данных можно сделать вывод, что галогенирование металакарборанов $[\text{3-L-3,1,2-MC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^{n-}$ протекает сначала в положение 8, а

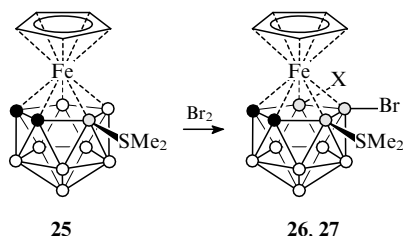
затем в положения 9 и 12 металакарборанового остова. В отличие от галогенирования, меркурирование обычно приводит к смеси замещенных по положениям 8 и 9 металакарборанов с преимущественным образованием 9-изомера. Эта аномалия может быть объяснена образованием на первой стадии процесса интермедиата, в котором атом ртути координирует грань $\text{B}(8)\text{B}(9)\text{B}(12)$ металакарборанового остова. При этом в дальнейшем замещение может протекать как в положение 8, так и в положение 9(12), а соотношение продуктов будет определяться электронными свойствами интермедиата.



Образование подобных комплексов гидридов бора с различными переходными металлами хорошо известно, а ртутный комплекс $[\text{Ph}_4\text{P}][1,2,3\text{-PhHg-1,2,3-(}\mu\text{-H)}_3\text{B}_6\text{H}_3]$ был выделен и охарактеризован методом РСА.⁸¹

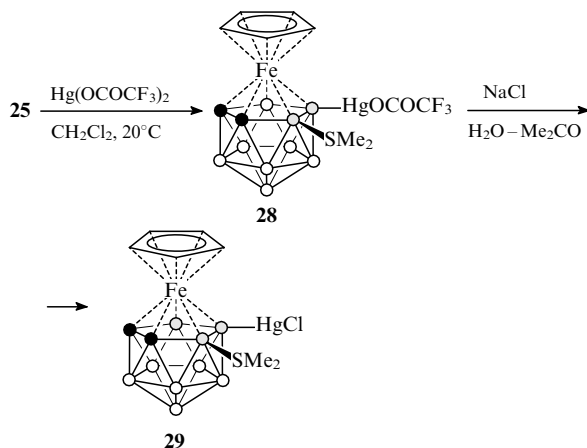
Интересным является вопрос о влиянии *экзо*-полиэдрических заместителей на направление замещения в металакарборановой системе. Рассмотрим, как влияет заместитель Me_2S^+ в карборановом остова диамагнитного ферракарбо-

рана 4-Me₂S-3-Cp-3,1,2-FeC₂B₉H₁₀ (**25**) на механизм замещения. При взаимодействии соединения **25** с 1 экв. брома в хлористом метиле образуется монобромпроизводное 8-Br-4-Me₂S-3-Cp-3,1,2-FeC₂B₉H₉ (**26**), а при взаимодействии с двумя и более эквивалентами брома получается дизамещенное производное 7,8-Br₂-4-Me₂S-3-Cp-3,1,2-FeC₂B₉H₈ (**27**). Использование AlCl₃ в качестве катализатора не позволяет ввести в ферракарборановый остов более двух атомов брома — реакция останавливается на стадии образования дибромпроизводного **27**. Строение комплекса **27** подтверждено методом PCA.⁸²



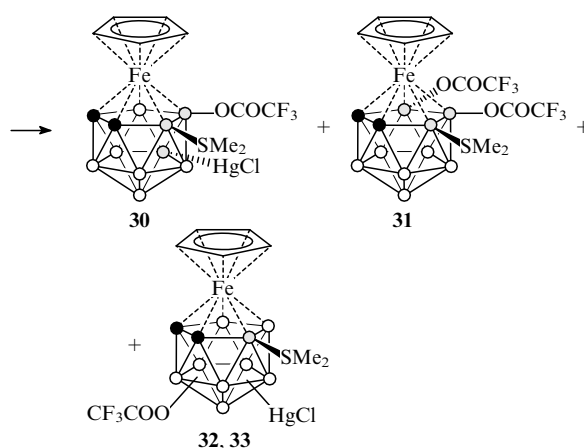
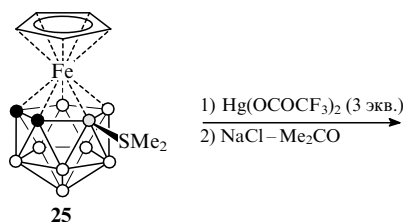
X = H (**26**), Br (**27**).

При взаимодействии соединения **25** с трифторацетатом ртути, взятых в соотношении 1 : 1, в хлористом метиле при комнатной температуре образуется единственный продукт 8-CF₃COOHg-4-Me₂S-3-Cp-3,1,2-FeC₂B₉H₉ (**28**).⁸²



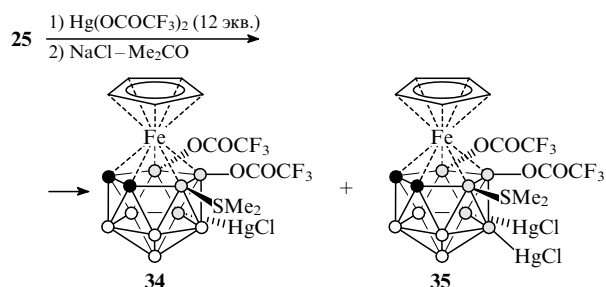
Положение заместителя в ферракарборане **28** было определено на основании данных спектров ЯМР ¹¹B и ЯМР ¹¹B–¹H COSY и подтверждено данными рентгеноструктурного анализа его хлорпроизводного **29**.

Реакция ферракарборана **25** с трехкратным избытком трифторацетата ртути приводит к смеси четырех продуктов,⁸³ которые были выделены в виде HgCl-производных после обработки хлоридом натрия в ацетоне.



Основной продукт — 8-CF₃COO-12-HgCl-4-Me₂S-3-Cp-3,1,2-FeC₂B₉H₈ (**30**) — получен с выходом 52%. Кроме того, в небольших количествах были также выделены соединения 7,8-(CF₃COO)₂-4-Me₂S-3-Cp-3,1,2-FeC₂B₉H₈ (**31**) с тремя заместителями в открытой грани и два изомера **32** и **33**, содержащие по одной HgCl- и CF₃COO-группе, положение которых не удалось определить однозначно.

При использовании 12-кратного избытка меркурирующего агента и последующей обработке реакционной смеси NaCl была получена смесь комплексов **34** и **35**, структура которых была определена спектральными методами, а для ферракарборана **35** подтверждена методом PCA.⁸³



Таким образом, в зависимости от соотношения исходного ферракарборана **25** и меркурирующего агента (трифторацетата ртути) в карборановый каркас можно ввести от одного до четырех заместителей.^{82, 83}

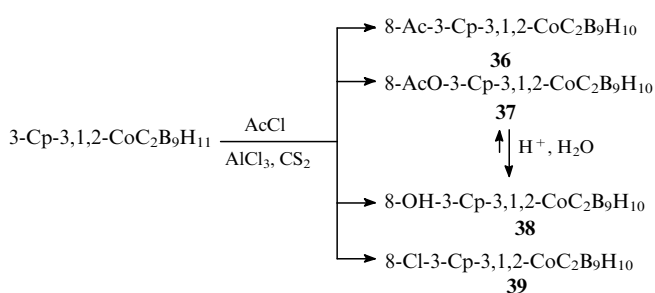
Следует отметить, что заместители различной природы по-разному влияют на дальнейшее замещение в ферракарборанах. Так, бромирование бромзамещенных ферракарборанов **15**, **16** и **17** приводит, как и в случае незамещенного производного **11**, к замещению в положение 8. Введение Me₂S⁺-заместителя оказывает гораздо более существенное влияние на направление реакции замещения. Так при меркурировании незамещенного ферракарборана **11** замещается атом водорода в положении 9(12), а при меркурировании его 4-Me₂S⁺-замещенного производного **25** — атом водорода в положении 8. Замещение в положение 9 или 12 требует избытка меркурирующего агента, причем замещение в положение 9 достигается только при многократном избытке трифторацетата ртути, что является, по-видимому, результатом дезактивирующего влияния Me₂S⁺-группы.

Аналогичная картина наблюдалась ранее при исследовании реакций замещения в *клозо*-додекаборатном анионе [B₁₂H₁₂]²⁻. В этом соединении эффект *экзо*-полиэдрических заместителей на замещение оставшихся атомов водорода электрофильными реагентами выражен намного слабее, чем в карборанах, и проявляется только при наличии сильных электроноакцепторных заместителей (R₂O⁺, R₂S⁺,

R_3N^+).^{84, 85} К сожалению, сведений о влиянии *экзо*-полиэдрических заместителей на замещение в металакарборанах явно недостаточно, чтобы однозначно ответить на этот вопрос. Данная проблема требует дополнительного исследования.

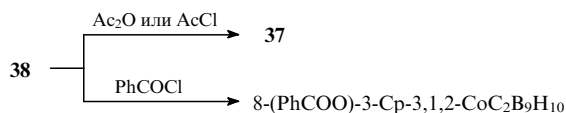
Еще одним характерным примером электрофильного замещения в металакарборанах $[3-L-3,1,2-C_2B_9H_{11}]^{n-}$ являются их реакции с арилсульфенилхлоридами. Так, взаимодействие 4-нитрофенилсульфенилхлорида с ферракарбораном **11** в ацетонитриле приводит к 8-(4- $NO_2C_6H_4S$)-3- $Cr-3,1,2-FeC_2B_9H_{10}$, а аналогичная реакция с $K[1]$ — к $[8,8'-(4-NO_2C_6H_4S)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$. Интересно, что реакции фенил- и 2-нитрофенилсульфенилхлоридов с $K[1]$ останавливаются (даже в присутствии избытка $ArSCl$) на стадии образования монозамещенных производных $[8-ArS-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})(1',2'-C_2B_9H_{11})]^-$ ($Ar = Ph, C_6H_4NO_2-2$). Подобное различие в поведении сульфенилгалогенидов авторы объясняют различием в основности атомов серы в образующихся моносulfиды. В случае фенил- и 2-нитрофенилсульфенилхлоридов протонирование серы выделяющимся HCl приводит к сульфониевой соли, положительный заряд которой дезактивирует молекулу и препятствует замещению во втором дикарбориллильном лиганде.⁸⁶

Использование других электрофильных реагентов может привести к неожиданным результатам. Так, реакция кобальтакарборана **7** с ацетилхлоридом в сероуглероде в присутствии $AlCl_3$ приводит к сложной смеси ацетил- (**36**), ацетокси- (**37**), гидрокси- (**38**) и хлорпроизводных (**39**).⁷³



Положение замещения в 8- $Ac-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_{10}$ (**36**) и 8- $AcO-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_{10}$ (**37**) было установлено методом РСА.⁷³

Кислотный гидролиз ацетоксипроизводного **37** дает соответствующее гидроксипроизводное **38**. Взаимодействие последнего с уксусным ангидридом, ацетил- и бензоилхлоридами приводит к соответствующим ацилоксипроизводным.



Восстановление ацетилпроизводного **36** цинком в соляной кислоте приводит к соответствующему этилпроизводному 8- $Et-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_{10}$.⁷³

При взаимодействии кобальтакарборана **7**, его метил- (1- $Me-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_{10}$ (**7a**)) и фенилзамещенных производных (1- $Ph-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_{10}$ (**7b**)) с ацетилхлоридом в дихлорэтано в присутствии $AlCl_3$ образуются соответствующие гидроксипроизводные: 8- $OH-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_{10}$ (**38**), 1- $Me-8-OH-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_9$ (**38a**) и 1- $Ph-8-OH-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_9$ (**38b**).²⁹ Нагревание соединения **7** и CrO_3 в смеси уксусного ангидрида, уксусной и серной

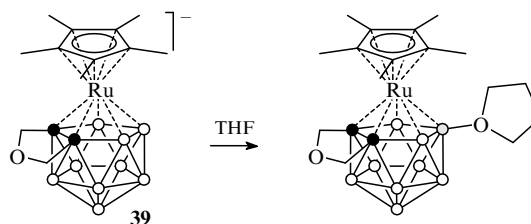
кислот приводит к смеси гидрокси-, ацетокси- и диацетокси-производных.²⁹

Полученные результаты позволяют предположить, что в сероуглероде замещение протекает по конкурирующим механизмам электрофильного и электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, тогда как в дихлорэтано последний механизм является доминирующим.

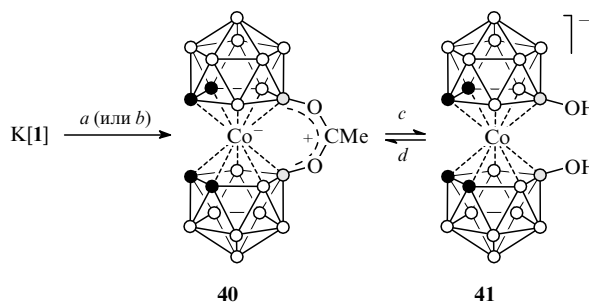
Аналогичным образом взаимодействие $Cs[8,8',9-Cl_3-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_9)(1',2'-C_2B_9H_{10})]$ (**4**) с алкилгалогенидами в присутствии $AlCl_3$ приводит к сложным смесям галоген- и алкилпроизводных,⁸⁷ что, по нашему мнению, может быть также объяснено конкуренцией двух механизмов замещения.

По механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, как нам кажется, происходит и образование нитратов 8- $NO_3-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_{10}$, 1- $Ph-8-NO_3-3-Cr-3,1,2-CoC_2B_9H_9$ и 8- $NO_3-3-(\eta^5-C_5H_4C_6H_4NO_2)-3,1,2-CoC_2B_9H_{10}$ при нитровании соединений **7**, **7b** и 3- $(\eta^5-C_5H_4Ph)-3,1,2-CoC_2B_9H_{11}$ смесью азотной и серной кислот в дихлорметане.⁸⁷ Восстановление этих нитратов оловом в соляной кислоте дает соответствующие гидроксипроизводные.⁸⁷

Реакция комплекса $[3-C_5Me_5-3,1,2-RuC_2B_9H_{11}]^-$ с $[CrFe(C_6H_6)]^-$ в тетрагидрофуране под воздействием УФ-облучения дает 8- $(CH_2)_4O-3-C_5Me_5-3,1,2-RuC_2B_9H_{10}$ — продукт электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения.⁸⁸ Аналогичный результат был получен при взаимодействии $[1,2-(\mu-CH_2OCH_2)-3-C_5Me_5-3,1,2-RuC_2B_9H_9]^-$ (**39**) с $[(C_5Me_5)RuCl_4]$ в тетрагидрофуране.⁸⁸

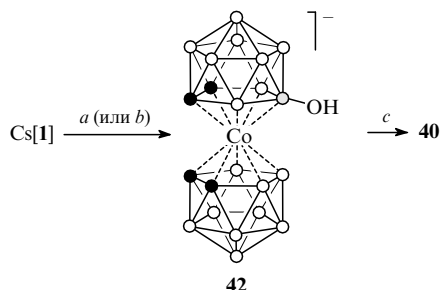


Своеобразно протекает реакция уксусного ангидрида с $K[1]$ в серной кислоте или в уксусной кислоте в присутствии $HClO_4$.^{89, 90} По-видимому, и в этом случае реализуется механизм электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, однако продуктом реакции является производное, в котором два дикарбориллильных лиганда связаны мостиковой ацетатной группой через атомы В(8) и В(8') — 8,8'-($\mu-AcO$)-3,3'- $Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2$ (**40**).^{89, 90} Структура соединения **40** была установлена методом РСА.⁹⁰ Гидролиз ацетатного производного в кипящем водном этаноле приводит к соответствующему диолу $[8,8'-(HO)_2-3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{10})_2]^-$ (**41**).^{89, 90}



$a - Ac_2O, H_2SO_4, 80^\circ C$; $b - Ac_2O, AcOH, HClO_4$;
 $c - H^+, 50\%-ный EtOH, 80^\circ C$; $d - Ac_2O, H_2SO_4, 80^\circ C$.

Дигидроксипроизводное **41** может быть получено также нагреванием Cs[1] в 80%-ной серной кислоте до 140°C. Нагревание Cs[1] в 60%-ной серной кислоте при 120°C приводит к моногидроксипроизводному [8-OH-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]⁻ (**42**). Последнее образуется также при нагревании Cs[1] с уксусным ангидридом в смеси уксусной и серной кислот.



a — 60%-ная H₂SO₄, 120°C; *b* — Ac₂O, AcOH, HClO₄; *c* — Ac₂O, H₂SO₄, 80°C.

Взаимодействие как моно-, так и дигидроксипроизводных с уксусным ангидридом в серной кислоте приводит к образованию мостикового ацетатного производного **40**.⁹⁰

Реакция Cs[41] с POCl₃ в хлороформе в присутствии триэтиламина приводит к мостиковому производному [Et₃NH][8,8'-(μ-OPO(Cl)O)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**43**), при гидролизе которого образуется кислота [8,8'-(μ-OPO(OH)O)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻.

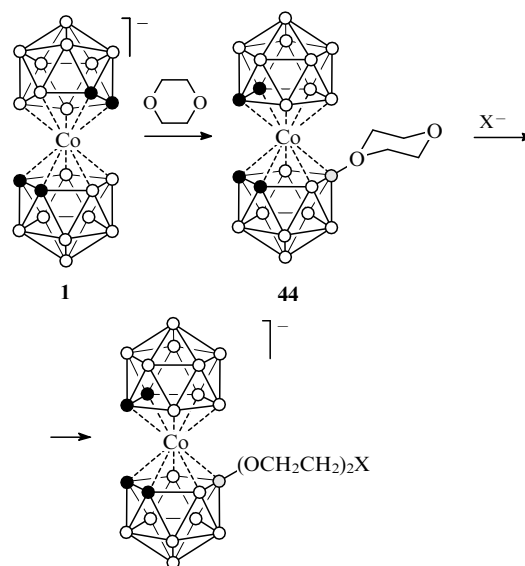
Взаимодействие соединения **43** с диэтиламино приводит к соответствующему амиду [Et₃NH][8,8'-(μ-OPO(NEt₂)O)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**43a**).⁹¹ Структура соединений **43** и **43a** определена методом PCA.⁹⁰ Реакция моногидроксипроизводного **42** с POCl₃ и PhPOCl₂ и последующий гидролиз дают [8-PO₂(OH)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]⁻ и [8-HO₂P(Ph)O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]⁻ соответственно.⁹¹

Следует отметить, что образование мостиковых производных является характерным для химии бис(дикарболлильных) комплексов кобальта и железа, хотя последний изучен в значительно меньшей степени.

При взаимодействии Cs[1] с диметилсульфатом в присутствии AlCl₃ при 80°C образуется производное с сульфатным мостиком [8,8'-(μ-OSO₂O)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻, структура тетраметиламмонийной соли которого была определена методом PCA.⁹²

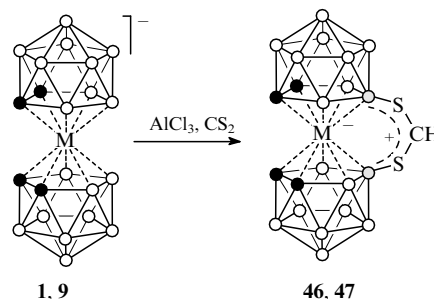
Нагревание Cs[1] с диметилсульфатом и серной кислотой в 1,4-диоксане приводит к оксониевому производному 8-O(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁) (**44**).⁹² Последнее было также получено при нагревании Cs[1] с BF₃·OEt₂ в 1,4-диоксане.⁹³ Следует отметить, что монозамещенные производные бис(дикарболлил)кобальта образуются в основном при введении ониевых заместителей, вхождение которых в карборановый лиганд приводит к нейтральным заряд-компенсированным продуктам. Наличие положительного заряда на ониевом заместителе вызывает значительное перераспределение электронной плотности в металакарборановом остове и дезактивацию второго дикарболлильного лиганда.

Взаимодействие соединения **44** с различными нуклеофильными агентами приводит к раскрытию диоксанового цикла с образованием разнообразных функциональных производных [8-X(CH₂CH₂)₂O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]⁻ (X = OH, OR, CN, NH₂, CH(NH₂)COOH, P(O)(OBu)₂, P(O)(OBu)OH, NEt₃, Py).^{18, 27, 93, 94}



Аналогично реакция Cs[1] с диметилсульфатом в присутствии серной кислоты в тетрагидропиране приводит к 8-C₅H₁₀O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁) (**45**). Раскрытие тетрагидропиранового цикла при взаимодействии производного **45** с нуклеофилами позволяет получить целый ряд производных типа [8-X(CH₂)₅O-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]⁻ (X — 1-пирролил, 1-индолил, 9-карбазолил).⁹⁵

Бис(дикарболлильные) производные кобальта и железа с тиоформатным мостиком 8,8'-(μ-HCS₂)-3,3'-M(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (**46**, **47**) были получены взаимодействием K[1] и K[9] с сероуглеродом в присутствии хлористого алюминия.^{89, 96} Соединение **46** охарактеризовано методом PCA.⁹⁶



M = Co (**1**, **46**), Fe (**9**, **47**).

Гидролиз соединения **46** в кипящем 50%-ном этаноле приводит к димеркаптопроизводному [8,8'-(HS)₂-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (**48**). Окисление последнего пероксидом водорода дает [8,8'-(μ-S₂)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (**49**), в котором дикарболлильные фрагменты связаны дисульфидным мостиком.^{89, 96} Производное **49** было получено также нагреванием Cs[1] с S₂Cl₂ в хлористом метиле.⁹⁷

Кипячение [(Me₂SO)₂H]⁺[1]⁻ с уксусным ангидридом в бензоле приводит к монозамещенному диметилсульфониевому производному 8-Me₂S-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁) (**50**),⁹⁷ которое может быть получено также «сборкой» из CoCl₂ и соответствующих дикарболлильных лигандов.⁹⁸ Аналогичное диэтилсульфониевое производное 8-Et₂S-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁) (**51**) образуется при взаимодействии [Ph₃PMe][1] с диэтилсульфидом в сильнокислой среде.⁹⁹

Обработка суспензии ферракарборана [Ph₃PMe][9] в диэтилсульфиде газообразным HCl приводит к смеси продуктов — 8-Et₂S-3,3'-Fe^{III}(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁) (**52**) и 8,8'-

(Et₂S)₂-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (**53**).⁹⁹ Заряд-компенсированный комплекс **52** может быть получен также окислением аниона [8-Et₂S-3,3'-Fe^{II}(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)]⁻.⁹⁹

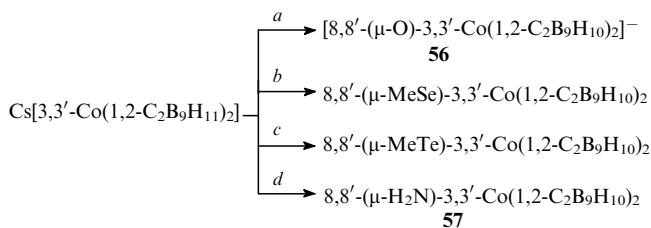
В работе¹⁰⁰ описан синтез производного карборана с одноатомным сульфидным мостиком [8,8'-(μ-S)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (**54**) взаимодействием [(Me₂SO)₂H][**1**] и S₂Cl₂ в хлористом метиле при кипячении с последующим метанолизом и пересаживанием. Комплекс **54** может быть получен также кипячением соединения **1** с серой в бензоле в присутствии AlCl₃.⁹⁷

Реакция комплекса **54** с диметилсульфатом приводит к нейтральному комплексу 8,8'-(μ-MeS)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (**55a**).^{97, 100} Последний может быть получен также внутримолекулярным «сшиванием» соединения **50** при кипячении в бензоле в присутствии AlCl₃ (в качестве второго продукта образуется 8-Me₂S-8'-Cl-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂).⁹⁷

Ряд сульфониевых производных 8,8'-(μ-RS)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (R = Et (**55b**), Bu (**55c**), Bn (**55d**), CH₂CH=CH₂ (**55e**), CH₂C≡CH (**55f**), CH₂COOH (**55g**)) получен реакцией соединения **54** с соответствующими галогенидами.^{15, 97} Протонирование производного **54** серной кислотой в бензоле дает очень активную кислоту 8,8'-(μ-HS)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂, которая легко реагирует с акрилонитрилом и формальдегидом с образованием 8,8'-(μ-RS)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (R = CH₂CH₂CN (**55h**), CH₂OMe (**55i**)).^{97, 101} Реакция комплекса **54** с бромом в уксусной кислоте приводит к неустойчивому бромиду 8,8'-(μ-BrS)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂, который немедленно реагирует с бензолом в присутствии AlCl₃, давая 8,8'-(μ-PhS)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (**55j**).⁹⁷

В качестве мостика, связывающего дикарболлильные лиганды, могут выступать также атомы кислорода, селена, теллура и азота (схема 7).⁴²

Схема 7



a — HCHO, H₂SO₄, Ac₂O; b — 1) SeO₂, H₂SO₄, Ac₂O, C₆H₆, 2) KOH—Me₂SO₄; c — 1) Te, H₂SO₄, Ac₂O, 2) KOH—Me₂SO₄; d — NaNO₂, H₂SO₄, C₆H₆.

Так, нагревание кобальткарборана Cs[**1**] с формальдегидом в уксусном ангидриде в присутствии серной кислоты приводит к комплексу [8,8'-(μ-O)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (**56**).^{42, 102} (в отсутствие формальдегида образуется 8,8'-(μ-EtO)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (см.⁴²). Производное **56** было получено также при кипячении [8-Me-8'-HO-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ с иодом в этаноле.⁵⁸

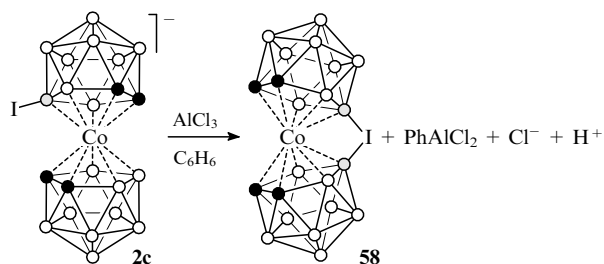
Взаимодействие ферракарборана **9** с формальдегидом в присутствии HCl приводит к 8,8'-(μ-MeO)-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂, структура которого была установлена методом РСА.¹⁰³ В то же время реакция никелаккарборана **19** с формальдегидом в сильноокислой среде не приводит к образованию мостикового производного, а дает смесь метоксипроизводных 8-MeO-3,3'-Ni(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁) и 8,8'-(MeO)₂-3,3'-Ni(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (структура дизамещенного производного была установлена методом РСА¹⁰⁴).

Реакция Cs[**1**] с H₂SeO₃ в смеси бензола, уксусного ангидрида и серной кислоты с последующей обработкой интермедиата диметилсульфатом приводит к образованию 8,8'-(μ-MeSe)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂, а нагревание Cs[**1**] с теллуром в смеси уксусный ангидрид—серная кислота и последующая обработка интермедиата диметилсульфатом дает 8,8'-(μ-MeSe)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (см. схему 7).⁴²

Реакция Cs[**1**] с NaNO₂ в смеси C₆H₆—H₂SO₄ приводит к смеси продуктов 8,8'-(μ-H₂N)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (**57**) (47%), 4,8'-(μ-H₂N)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (6%) и 8,8'-(μ-NH₂O)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (21%).^{42, 105, 106} При метилировании соединения **57** диметилсульфатом в смеси бензол—вода в присутствии KOH образуется *N*-метилпроизводное 8,8'-(μ-MeNH)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂, а в водном растворе — *N,N*-диметилпроизводное 8,8'-(μ-Me₂N)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂.⁸⁷ Действием на соединение **57** хлоруксусной кислотой в метаноле в присутствии KOH получено производное 8,8'-(μ-HOOCCH₂NH)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂.¹⁰⁷

Кипячение Cs[**1**] с белым фосфором в бензоле в присутствии AlCl₃ и последующее алкилирование диметилсульфатом в щелочном этаноле приводит к смеси продуктов 8,8'-(μ-Me₂P)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ и 8-Me₃P-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁) с низкими выходами.¹⁰⁷

Производное Cs[8,8'-(μ-I)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂] (**58**) с иодониевым мостиком было получено кипячением Cs[**2c**] в бензоле в присутствии AlCl₃.¹⁰⁸

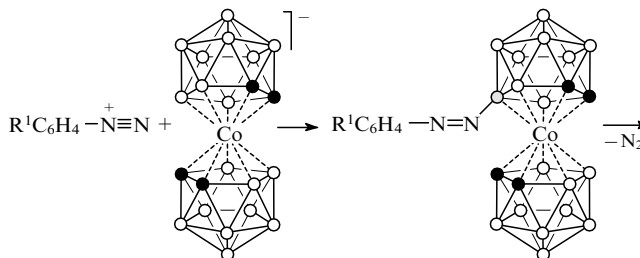


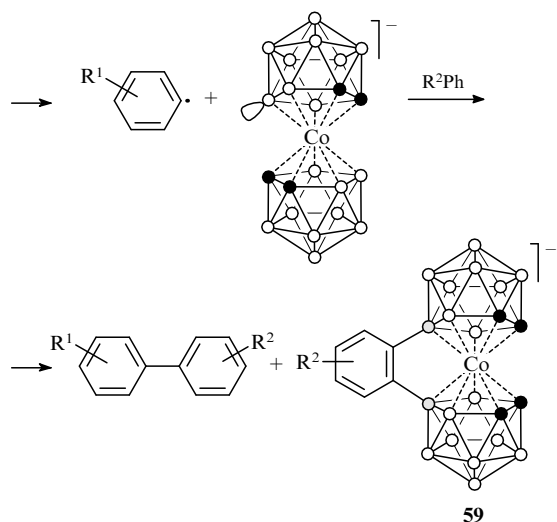
Соединение **58** обладает высокой реакционной способностью и легко превращается под действием оснований Льюиса L, таких как SME₂, C₅H₅N, Me₃N и NH₃, в соответствующие бифункциональные производные 8-I-8'-L-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂. Аналогичное производное с бромониевым мостиком оказалось крайне неустойчивым, что не позволило выделить его в индивидуальном состоянии, однако были выделены продукты его взаимодействия с диметилсульфидом и диоксаном 8-Br-8'-L-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂ (L = Me₂S, 1,4-O₂C₄H₈).¹⁰⁹

Интересный результат получен при обработке водного раствора K[**1**] борфторидом фенилдиазония. Вместо ожидаемых продуктов арилирования или сочетания наблюдался обмен катионами и образование фенилдиазониевой соли бис(дикарболлил)кобальта [PhN₂][**1**].¹¹⁰ При комнатной температуре эта соль практически нерастворима в бензоле, но при нагревании выше 60°C она полностью растворяется с выделением N₂, образованием бифенила и комплекса [8,8'-(μ-1,2-C₆H₄)-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻ (**59**).

Кипячение нестабильной фенилдиазониевой соли бис(дикарболлил)железа [PhN₂][**9**] в бензоле также приводит к образованию соединения с мостиковой 1,2-фениленовой группой — [8,8'-(μ-1,2-C₆H₄)-3,3'-Fe(1,2-C₂B₉H₁₀)₂]⁻.¹¹¹

При разложении фенилдиазониевой соли в толуоле и толилдиазониевой соли в бензоле образуются комплексы с толиловым и фениленовым мостиками соответственно и метилбифенил (это служит доказательством того, что арильная группа из диазониевого катиона не входит в состав продукта).^{110, 111}

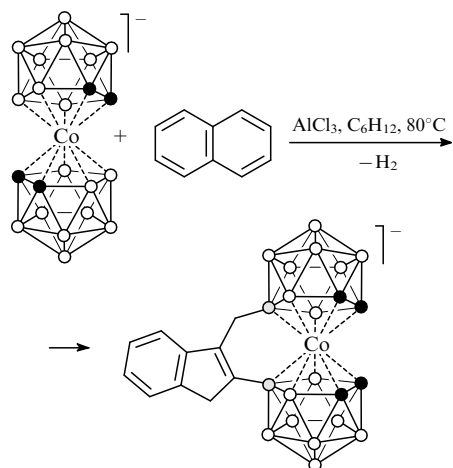




$R^1, R^2 = \text{H, Me.}$

Взаимодействие кобальтакарборана **1** с бензолом в присутствии хлористого алюминия приводит к образованию мостикового соединения **59** ($R^2 = \text{H}$) и кобальтакарборана с двумя мостиковыми 1,2-фениленовыми группами — $[4,8'-8,4'-(\mu-1,2-\text{C}_6\text{H}_4)_2-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$. Строение этих соединений подтверждено методом PCA.^{111, 112}

Взаимодействие соединения **1** с нафталином при 80°C приводит к образованию производного с 1-метиленинден-2-ильным мостиком (доказано методом PCA).¹¹³



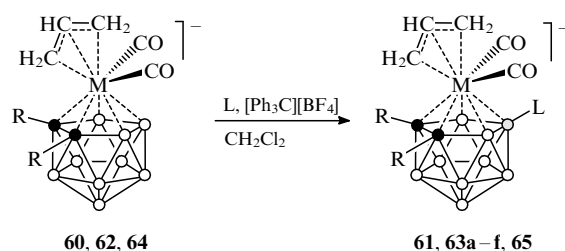
Интересный результат был получен при действии $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ на комплекс $\text{Cs}[\mathbf{2c}]$ в присутствии Pd-катализатора (в условиях реакции Соногаширы). В этом случае вместо ожидаемого продукта присоединения ацетилена $[8-\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ образуется производное с этеновым мостиком $[8,8'-(\mu-\text{CH}=\text{CH})-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$, структура цезиевой соли которого установлена методом PCA.¹¹⁴ Синтез алкил- и арилпроизводных $[8-\text{R}-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ Pd-катализируемым кросс-сочетанием комплекса $\mathbf{2c}$ с магниевыми и цинкорганическими реагентами упоминался выше.^{59, 60}

Фенилпроизводное $[8-\text{Ph}-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})]^-$ было получено также прямой реакцией $\text{Cs}[\mathbf{1}]$ с диметилсульфатом в бензоле при 80°C в присутствии концентрированной серной кислоты,⁹² а дифенилпроизводное $[6,6'-\text{Ph}_2-3,3'-\text{Co}(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ — реакцией $\text{Na}[\mathbf{3-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ с CoCl_2 в тетрагидрофуране с последующим осаждением в виде тетраметиламмониевой соли.¹¹⁵

Химия металакарборановых комплексов, содержащих в координационной сфере металла лабильные лиганды, характеризуется большим разнообразием, так как в этом случае

увеличивается вероятность протекания реакций замещения с участием атома металла. Кроме того, такие металакарбораны могут вступать в упомянутые выше реакции электрофильного и электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения.

Так, например, реакция $[\text{Et}_4\text{N}][\mathbf{3-(\eta^3-C_3H_5)-3,3-(CO)_2-3,1,2-MoC_2B_9H_{11}}]$ (**60**) с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ и Et_2O в хлористом метиле протекает с образованием 8- $\text{Et}_2\text{O}-3-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)-3,3-(\text{CO})_2-3,1,2-\text{MoC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**61**), являющегося типичным продуктом электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. Аналогично идет реакция $[\text{Et}_4\text{N}][\mathbf{1,2-Me_2-3-(\eta^3-C_3H_5)-3,3-(CO)_2-3,1,2-MoC_2B_9H_9}]$ (**62**) с различными донорными молекулами L. Таким путем были получены разнообразные заряд-компенсированные комплексы 8-L-1,2- $\text{Me}_2-3-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)-3,3-(\text{CO})_2-3,1,2-\text{MoC}_2\text{B}_9\text{H}_8$ (**63a-f**) (L = OEt_2 , THF, SMe_2 , PPh_3 , Py, 4,4'-bipy). Продуктом реакции $[\text{Et}_4\text{N}][\mathbf{1,2-Me_2-3-(\eta^3-C_3H_5)-3,3-(CO)_2-3,1,2-WC_2B_9H_9}]$ (**64**) с $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{BF}_4]$ и Et_2O также является 8-замещенное производное 8- $\text{Et}_2\text{O}-1,2-\text{Me}_2-3-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)-3,3-(\text{CO})_2-3,1,2-\text{WC}_2\text{B}_9\text{H}_8$ (**65**).¹¹⁶



Соединение	M	R	L	Соединение	M	R	L
60	Mo	H	—	63d	Mo	Me	PPh_3
61	Mo	H	OEt_2	63e	Mo	Me	Py
62	Mo	Me	—	63f	Mo	Me	4,4'-bipy
63a	Mo	Me	OEt_2	64	W	Me	—
63b	Mo	Me	THF	65	W	Me	OEt_2
63c	Mo	Me	SMe_2				

Обработка соединений **63a** и **65** нуклеофильными агентами ($\text{K}[\text{HVBu}_3]$ и Et_4NX (X = Cl, F)) приводит к отрыву одной этильной группы и образованию $[\text{Et}_4\text{N}][\mathbf{8-EtO-1,2-Me_2-3-(\eta^3-C_3H_5)-3,3-(CO)_2-3,1,2-MoC_2B_9H_8}]$ (M = Mo, W), а обработка тетрагидрофуранового производного 8- $(\text{CH}_2)_4\text{O}-1,2-\text{Me}_2-3-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)-3,3-(\text{CO})_2-3,1,2-\text{MoC}_2\text{B}_9\text{H}_8$ (**63b**) солью R_4NF (R = Et, Bu) — к раскрытию тетрагидрофуранового цикла и образованию $[\text{R}_4\text{N}][\mathbf{8-F(CH_2)_4O-1,2-Me_2-3-(\eta^3-C_3H_5)-3,3-(CO)_2-3,1,2-MoC_2B_9H_8}]$.¹¹⁶ В то же время взаимодействие комплекса **60** с $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ в присутствии $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ приводит к смеси продуктов $\mathbf{3,3-(\eta^2-Me_3SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)_2-3-\text{CO}-3,1,2-\text{MoC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**66**) и $\mathbf{8,3-(\sigma,\eta^2-Me_3SiCH=CH)-3,3,3-(CO)_3-3,1,2-MoC_2B_9H_{10}}$ (**67**).¹¹⁷ Предполагается, что на первой стадии происходит замена лабильных (аллильного и карбонильного) лигандов молекулой алкина $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$. Вторая стадия включает, по-видимому, образование винилиденового фрагмента $\text{Mo}=\text{C}=\text{CHSiMe}_3$ с последующим его внедрением в связь B—H пентагональной грани дикарборольного лиганда.

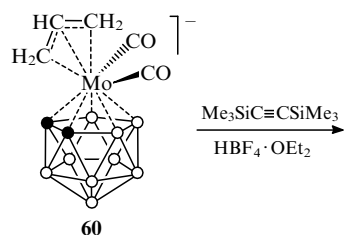
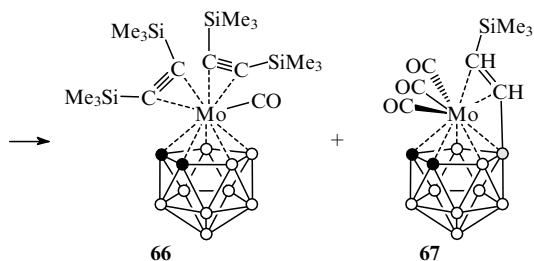
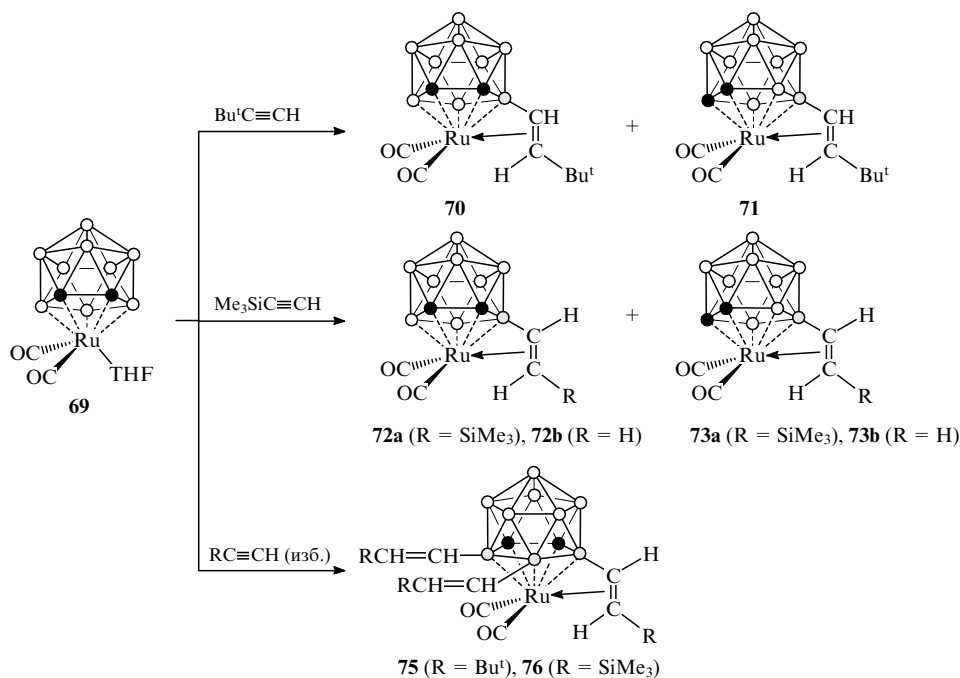
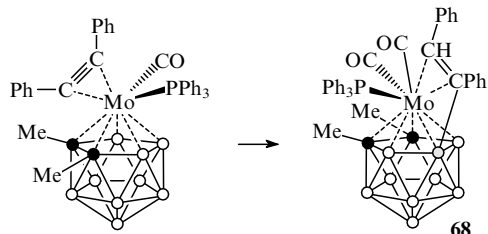


Схема 8



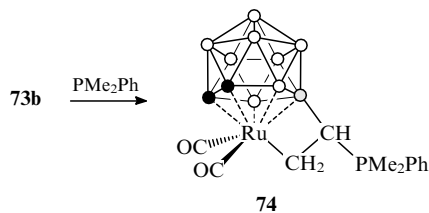
Аналогичный комплекс $8,3-(\sigma, \eta^2\text{-PhCH}=\text{CPh})\text{-}1,2\text{-Me}_2\text{-}3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3\text{-Ph}_3\text{P-}3,1,2\text{-MoC}_2\text{B}_8\text{H}_8$ (**68**) был получен при перегруппировке $1,2\text{-Me}_2\text{-}3\text{-CO-}3\text{-Ph}_3\text{P-}3-(\eta^2\text{-PhC}\equiv\text{CPh})\text{-}3,1,2\text{-MoC}_2\text{B}_9\text{H}_9$ в хлористом метиле при комнатной температуре, что может служить подтверждением образования ацетиленового комплекса на первой стадии взаимодействия металлакарборана с ацетиленом.¹¹⁷



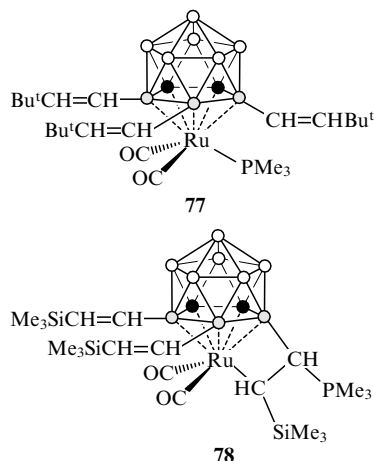
Рутенакарборан $3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3\text{-THF-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ (**69**) реагирует с $\text{Bu}^t\text{C}\equiv\text{CH}$ с образованием смеси изомерных производных — $4,3-(\sigma, \eta^2\text{-Bu}^t\text{CH}=\text{CH})\text{-}3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**70**)[‡] и $8,3-(\sigma, \eta^2\text{-Bu}^t\text{CH}=\text{CH})\text{-}3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**71**).¹¹⁸ Взаимодействие соединения **69** с $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ сопровождается частичным отщеплением группы SiMe_3 и приводит к смеси изомеров $4,3-(\sigma, \eta^2\text{-RCH}=\text{CH})\text{-}3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**72a,b**) и $8,3-(\sigma, \eta^2\text{-RCH}=\text{CH})\text{-}3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**73a,b**) ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{H}$) соответственно (схема 8) с преобладанием 4-изомера **72a**.

Соединение **73b** при взаимодействии с PhMe_2P в гептане дает иллидный комплекс $8-(\sigma\text{-CH}_2\text{CH}(\text{PMe}_2\text{Ph}))\text{-}3,3\text{-(CO)}_2\text{-}$

$3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}$ (**74**), структура которого была установлена методом PCA.¹¹⁸

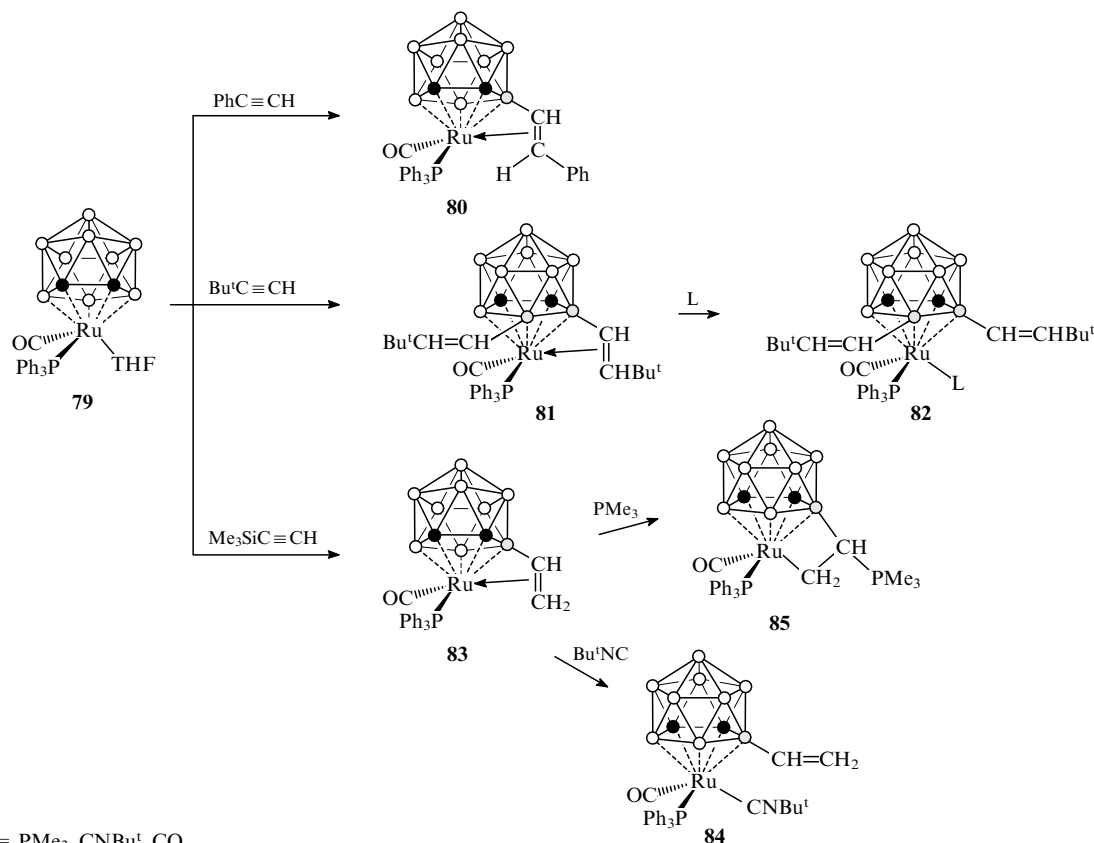


Если алкин $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ($\text{R} = \text{Bu}^t, \text{Me}_3\text{Si}$) взять в избытке, то образуются комплексы, содержащие в открытой грани дикарбороллильного лиганда три олефиновых фрагмента $4,3-(\sigma, \eta^2\text{-RCH}=\text{CH})\text{-}7,8-(\text{RCH}=\text{CH})\text{-}2,3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_8$ (**75**, $\text{R} = \text{Bu}^t$; **76**, $\text{R} = \text{SiMe}_3$). Обработка комплекса **75** триметилфосфином приводит к вытеснению винильного заместителя из координационной сферы металла и образованию $4,7,8-(\text{Bu}^t\text{CH}=\text{CH})\text{-}3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3\text{-Me}_3\text{P-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_8$ (**77**), структура которого была определена методом PCA. Реакция PMe_3 с триметилсильным производным **76** дает иллид $4-(\sigma\text{-CH}(\text{SiMe}_3)\text{CH}(\text{PMe}_3))\text{-}7,8-(\text{Me}_3\text{SiCH}=\text{CH})\text{-}2,3,3\text{-(CO)}_2\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_8$ (**78**).¹¹⁸



[‡] Строение комплекса **70** было установлено методом PCA.¹¹⁸

Схема 9



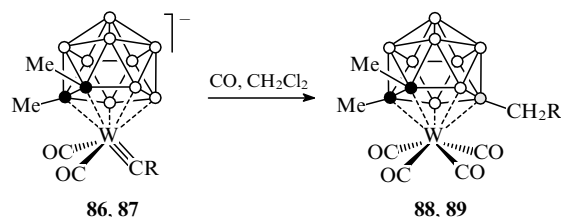
Интересно, что взаимодействие рутенакарборана 3-CO-3-Ph₃P-3-THF-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**79**) с трифенилфосфиновым лигандом с трехкратным избытком PhC≡CH приводит к селективному замещению атома водорода в ближайшем к атому углерода дикарболлильного лиганда положению 4 с образованием комплекса 4,3-(σ,η²-PhCH=CH)-3-CO-3-Ph₃P-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (**80**), строение которого было установлено методом PCA,¹¹⁹ а с трехкратным избытком Bu^tC≡CH — к дизамещенному производному 4,3-(σ,η²-Bu^tCH=CH)-8-(Bu^tCH=CH)-3-CO-3-Ph₃P-3,1,2-RuC₂B₉H₉ (**81**) (схема 9). Реакция последнего с PMe₃, CNBu^t и CO сопровождается вытеснением винильного заместителя из координационной сферы металла с образованием 4,8-(Bu^tCH=CH)-3-CO-3-Ph₃P-3,1,2-RuC₂B₉H₉ (**82**) (L = PMe₃, CNBu^t, CO). Реакция соединения **79** с Me₃SiC≡CH приводит к единственному изомеру 4,3-(σ,η²-H₂C=CH)-3-CO-3-Ph₃P-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (**83**). Последний взаимодействует с CNBu^t и Me₃P с образованием 4-(H₂C=CH)-3-CO-3-Ph₃P-3-Bu^tNC-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (**84**)[§] и лида 4-(σ-CH₂CH(PMe₃))-3-CO-3-Ph₃P-3,1,2-RuC₂B₉H₁₀ (**85**) соответственно.¹¹⁹

В большинстве описанных выше случаев при использовании избытка алкина замещаются атомы H в ближайшем к атому металла поясе дикарболлильного лиганда, при этом степень замещения достигает 3 (соединения **75** и **76**). Предполагаемый механизм замещения включает замену лабильного лиганда (например, THF, CO) алкиновым η²-RC≡CR, перегруппировку последнего с образованием винилденного фрагмента Ru=C=CHR, последующее внедрение его в связь В—Н дикарболлильного лиганда и вытеснение винильного заместителя из координационной сферы металла следующей молекулой алкина. Однако в случае рутенакарборана **79** с лигандом PPh₃ степень замещения при избытке алкина не превышает 2, что может быть объяснено стерическими затруднениями, создаваемыми объемным трифе-

нилфосфиновым заместителем. Вместе с тем нельзя исключить и влияние электронных свойств лигандов, находящихся в координационной сфере металла, на глубину протекания процесса замещения.

Недавно было показано, что металл-индуцируемая активация связи В—Н может происходить не только в металлакарборанах, но и в комплексах металлов, содержащих в качестве лиганда замещенные производные *o*-карборана. Например, при взаимодействии комплекса Cr^{*}Rh(1,2-S₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀) с HC≡CCOOMe образуется замещенный комплекс Cr^{*}Rh(3,6-(μ-MeOOCCH=CH)-2,1,2-S₂-1,2-C₂B₁₀H₈).^{120, 121}

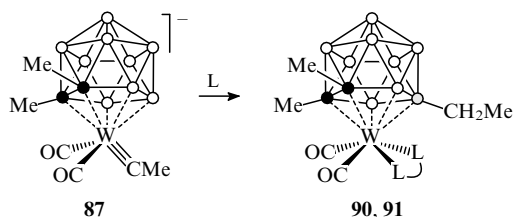
Другим типом реакций с участием атома металла является перегруппировка алкилидиновых комплексов. Реакция [Et₄N][1,2-Me₂-3-(≡CR)-3,3-(CO)₂-3,1,2-WC₂B₉H₉] (R = C₆H₄Me-4 (**86**), Me (**87**)) с HBF₄·Et₂O в насыщенном растворе СО в хлористом метиле сопровождается миграцией алкилидиновой группы в карборановый остов и образованием комплексов 8-RCH₂-1,2-Me₂-3,3,3,3-(CO)₄-3,1,2-WC₂B₉H₈ (**88**, **89**).¹²²



R = C₆H₄Me-4 (**86**, **88**), Me (**87**, **89**).

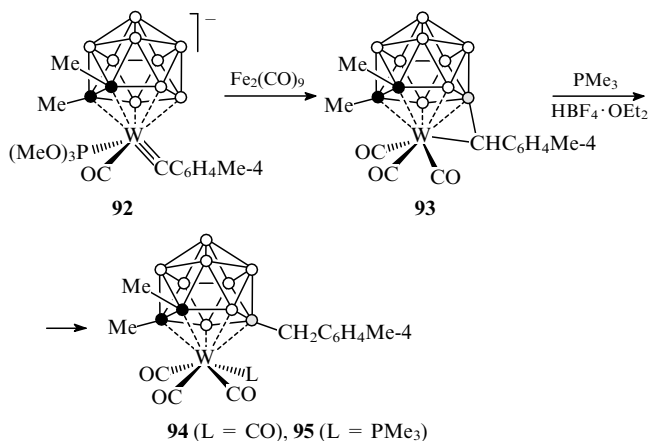
Реакция соединения **87** с HBF₄·Et₂O и Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ (dppe) или Me₂PCH₂CH₂PMe₂ (dmpe) в хлористом метиле приводит к 8-Et-1,2-Me₂-3,3-(CO)₂-3,3-(μ-L₂)-3,1,2-WC₂B₉H₈ (L₂ = dppe (**90**), dmpe (**91**)).¹²³

§ Структура соединения **84** была установлена методом PCA.

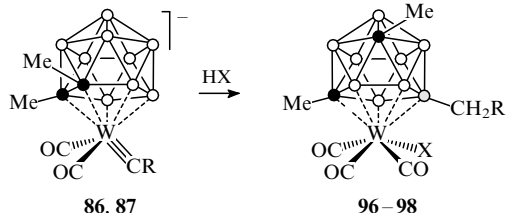


L – L = dppe (90), dmpe (91).

При проведении реакции $[\text{Et}_4\text{N}][1,2\text{-Me}_2\text{-3-(}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{Me-4)-3-CO-3-P(OMe)}_3\text{-3,1,2-MoC}_2\text{B}_9\text{H}_9]$ (92) с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ удалось выделить промежуточный продукт перегруппировки алкилидинового комплекса — 8-($\sigma\text{-CH(C}_6\text{H}_4\text{Me-4)-1,2-Me}_2\text{-3,3,3-(CO)}_3\text{-3,1,2-MoC}_2\text{B}_9\text{H}_8$) (93). Обработка соединения 93 $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и PMe_3 приводит к смеси продуктов 8-(4-MeC₆H₄CH₂)-1,2-Me₂-3,3,3-(CO)₄-3,1,2-MoC₂B₉H₈ (94) и 8-(4-MeC₆H₄CH₂)-1,2-Me₂-3,3,3-(CO)₃-3-Me₃P-3,1,2-MoC₂B₉H₈ (95).¹²⁴



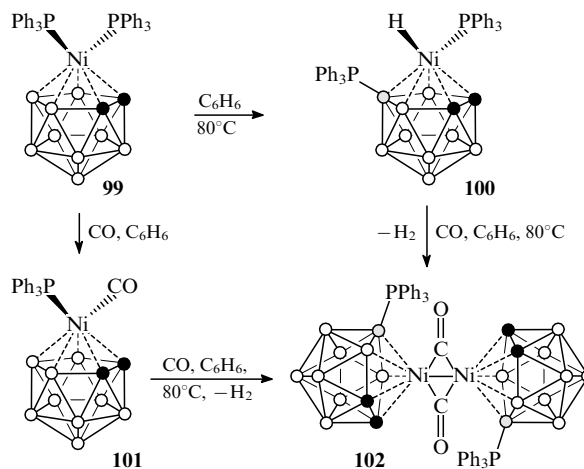
Реакция комплекса $\text{Y}[\text{86}]$ ($\text{Y} = (\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}$ (PPN), Ph_4P , Et_4N) с 1 экв. HX ($\text{X} = \text{Cl}$, I) протекает более сложно и приводит не только к миграции алкилидиновой группы от металла к атому бора, но и к скелетной перегруппировке дикарболлильного лиганда с образованием $\text{Y}[11\text{-(4-MeC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{)-1,8-Me}_2\text{-2-X-2,2,2-(CO)}_3\text{-2,1,8-WC}_2\text{B}_9\text{H}_8]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (96), I (97)). Аналогично идет реакция комплекса $[\text{Et}_4\text{N}][\text{87}]$ с HI , продуктом которой является $[\text{Et}_4\text{N}][11\text{-Et-1,8-Me}_2\text{-2-I-2,2,2-(CO)}_3\text{-2,1,8-WC}_2\text{B}_9\text{H}_8]$ (98).^{124, 125}



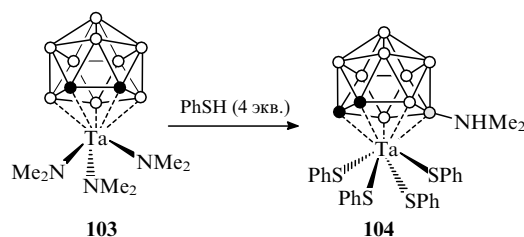
R = C₆H₄Me-4 (86, 96, 97), Me (87, 98); X = Cl (96), I (97, 98).

Другим примером реакции замещения, вызванной миграцией лиганда от атома металла в карборановый остов, является перегруппировка 3,3-(Ph₃P)₂-3,1,2-NiC₂B₉H₁₁ (99) при кипячении в бензоле в 3,8-(Ph₃P)₂-3-H-3,1,2-NiC₂B₉H₁₀ (100).¹²⁶ Взаимодействие никелакарборана 99 с CO приводит к замещению одного Ph₃P-лиганда на карбонильную группу с образованием комплекса 101. Кипячение комплекса 101 в бензоле под давлением CO приводит не только к миграции трифенилфосфинового лиганда в карборановый остов, но и к димеризации с образованием *closo*-[3-($\mu\text{-CO}$)-8-Ph₃P-3,1,2-NiC₂B₉H₁₀]₂ (102) со связью Ni–Ni, структура которого

установлена методом РСА.^{127, 128} Последний может быть также получен кипячением соединения 100 в бензоле под давлением CO.



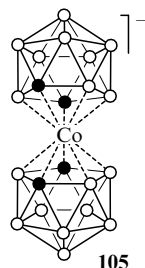
Еще одним примером миграции лиганда от атома металла в остов является реакция трис(диметиламино)-*closo*-танталакарборана 103 с четырьмя эквивалентами тиофенола, приводящая к образованию заряд-компенсированного комплекса 8-Me₂HN-3,3,3,3-(SPh)₄-3,1,2-TaC₂B₉H₁₀ (104), структура которого была определена методом РСА.¹²⁹



Следует отметить, что во всех металлакарборанах, содержащих 7,8-дикарболлильный лиганд, реакции первичного замещения (за исключением реакций меркурирования) протекают в соседнее с атомом металла положение, т.е. замещаются атомы водорода у атомов бора, принадлежащих открытой пентагональной грани лиганда. Причем в случае электрофильного и электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения первичная атака протекает по положению 8 металлакарборана, тогда как замещение с непосредственным участием металла протекает менее селективно.

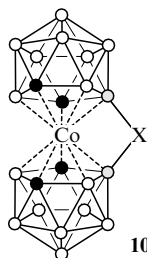
2. Производные на основе 7,9-дикарболлильного лиганда [7,9-C₂B₉H₁₁]²⁻

Реакции замещения в металлакарборанах на основе 7,9-дикарболлильного лиганда изучены на примере единственного металлакарборана — бис(1,7-дикарболлил)кобальта [*comto*-2,2'-Co(1,7-C₂B₉H₁₁)₂]²⁻ (105) (нумерация атомов



дана на рис. 1,е). Замещение в комплексе **105** напоминает замещение в аналогичном комплексе **1** (см. с 472) и сопровождается образованием соединений, содержащих различные мостики между двумя дикарболлильными лигандами. Так, реакция комплекса **105** с сероуглеродом в присутствии AlCl_3 и HCl приводит к $(\mu\text{-HCS}_2)\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ (**106**) с трехатомным мостиком SCS.⁸⁹

Взаимодействие комплекса **105** с формальдегидом в смеси HCl (конц.) – CHCl_3 при 60°C дает с высоким выходом мостиковое соединение $6,6'-(\mu\text{-MeO})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ (**107**), которое при действии оснований Льюиса в метаноле легко деметилируется с образованием $[6,6'-(\mu\text{-O})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$.¹³⁰



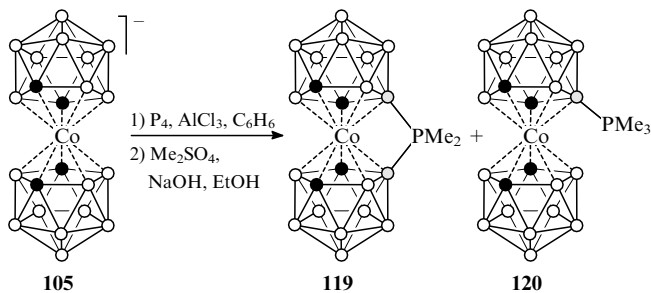
107–119

X = OMe (**107**), NH_2 (**108**), NMe_2 (**109**), NHMe (**110**), S (**111**), SEt (**112**), SPr^n (**113**), SPr^i (**114**), SBu^n (**115**), SC_6H_{13} (**116**), $\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**117**), $\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$ (**118**), PMe_2 (**119**).

В результате взаимодействия соединения **105** с NaNO_2 в бензоле в присутствии серной кислоты образуется соответствующее производное с одноатомным азотным мостиком — $6,6'-(\mu\text{-H}_2\text{N})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ (**108**), обработка которого диметилсульфатом в 30%-ном NaOH дает продукт N,N -диметилирования $6,6'-(\mu\text{-Me}_2\text{N})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ (**109**). Моноалкилированный комплекс $6,6'-(\mu\text{-MeNH})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ (**110**) образуется при обработке бензольной суспензии $[\text{Me}_4\text{N}][6,6'-(\mu\text{-HN})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]$ иодистым метилом в 10%-ной водной щелочи.¹³⁰

Взаимодействие комплекса **105** с серой в бензоле в присутствии AlCl_3 при 80°C приводит к комплексу $[6,6'-(\mu\text{-S})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ (**111**),¹³¹ алкилирование которого различными алкилгалогенидами в изопропиловом спирте дает соответствующие алкилсульфониевые производные $6,6'-(\mu\text{-RS})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ ($\text{R} = \text{Et}$ (**112**), Pr^n (**113**), Pr^i (**114**), Bu^n (**115**), C_6H_{13} (**116**), $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (**117**)).^{130, 132} При реакции комплекса **105** с хлоруксусной кислотой в водном растворе Na_2CO_3 с последующей этерификацией образовавшейся кислоты в метаноле в присутствии SOCl_2 образуется $6,6'-(\mu\text{-MeOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{S})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ (**118**).¹³⁰

Взаимодействие соединения **105** с фосфором с бензоле при 80°C и последующая обработка диметилсульфатом в присутствии гидроксида натрия в этаноле приводит к смеси продуктов $6,6'-(\mu\text{-Me}_2\text{P})\text{-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ (**119**) и $6\text{-Me}_3\text{P-2,2'-Co(1,7-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',7'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$ (**120**).¹⁰⁸



105

119

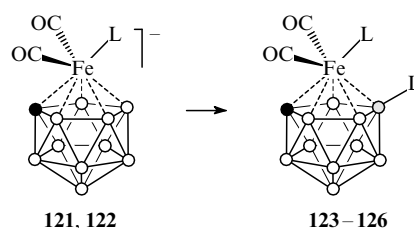
120

Следует отметить, что во всех описанных выше случаях замещение протекает в соседнее с атомом металла положение 6 металакарборана.

3. Производные на основе карболлильного лиганда $[\text{CB}_{10}\text{H}_{11}]^{3-}$

К настоящему времени накоплен довольно обширный материал по реакциям замещения в металакарборанах на основе карболлильного лиганда $[\text{CB}_{10}\text{H}_{11}]^{3-}$. Как и в случае металакарборанов на основе 7,8-дикарболлильного аниона, замещение в металлокомплексах с карболлильными лигандами может протекать как с участием атома металла, так и с участием атомов бора (по электрофильному или электрофильно-индуцируемому нуклеофильному механизму замещения).

Взаимодействие ферракарборанов $[\text{PPN}][2,2\text{-(CO)}_2\text{-2-L-2,1-FeCB}_{10}\text{H}_{11}]$ ($\text{L} = \text{SMe}_2$ (**121**), PPh_3 (**122**)) с серной кислотой в диметилсульфиде или тетрагидрофуране приводит к образованию заряд-компенсированных продуктов электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения $7\text{-L}'\text{-2,2-(CO)}_2\text{-2-L-2,1-FeCB}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{L} = \text{SMe}_2$; $\text{L}' = \text{SMe}_2$ (**123**) $\text{O}(\text{CH}_2)_4$ (**124**); $\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{L}' = \text{SMe}_2$ (**125**), $\text{O}(\text{CH}_2)_4$ (**126**)) с заместителем L' в открытой грани в положении 7, одним из наиболее удаленных от атома углерода.¹³³



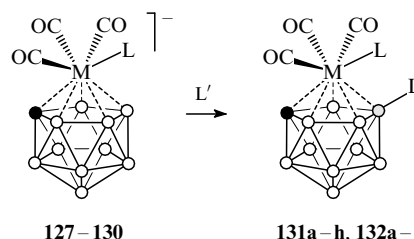
121, 122

123–126

$\text{L} = \text{SMe}_2$ (**121**, **123**, **124**), PPh_3 (**122**, **125**, **126**);

$\text{L}' = \text{SMe}_2$ (**123**, **125**), $\text{O}(\text{CH}_2)_4$ (**124**, **126**).

Аналогичным образом идут реакции и с участием комплексов $[\text{PPN}][2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-2-L-2,1-MCB}_{10}\text{H}_{11}]$ ($\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$; $\text{M} = \text{Mo}$ (**127**), W (**128**); $\text{L} = \text{Bu}^i\text{NC}$; $\text{M} = \text{Mo}$ (**129**), W (**130**)). Так, взаимодействие соединений **127–130** с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ или серной кислотой в присутствии доноров L' ($\text{L}' = \text{SMe}_2$, OEt_2 , $\text{O}(\text{CH}_2)_4$, $\text{S}(\text{CH}_2)_4$, $\text{cyclo-1,4,7-S}_3(\text{CH}_2)_6$, NCBu^i , CNBu^i , $\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$) приводит к образованию соответствующих цвиттер-ионных комплексов $7\text{-L}'\text{-2,2,2-(CO)}_3\text{-2-L-2,1-MCB}_{10}\text{H}_{10}$ (**131–134**).¹³⁴ Строение молибдакарборана $7\text{-CNBu}^i\text{-2,2,2-(CO)}_3\text{-2-Ph}_3\text{P-2,1-MoCB}_{10}\text{H}_{10}$ (**131g**) подтверждено методом PCA.¹³⁴



127–130

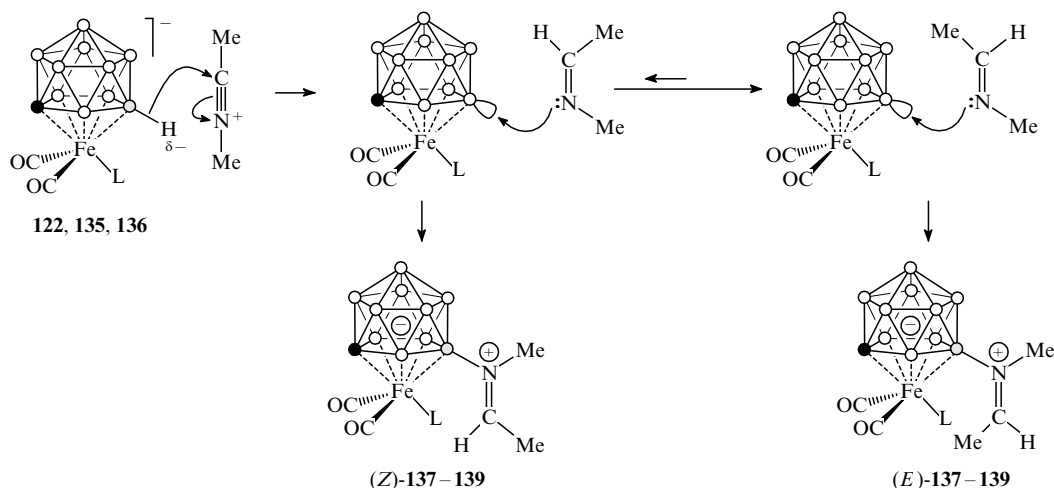
131a–h, 132a–h, 133, 134

$\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{M} = \text{Mo}$ (**127**, **131a–h**), W (**128**, **132a–h**); $\text{L}' = \text{SMe}_2$ (**a**), OEt_2 (**b**), $\text{O}(\text{CH}_2)_4$ (**c**), $\text{S}(\text{CH}_2)_4$ (**d**), $\text{cyclo-1,4,7-S}_3(\text{CH}_2)_6$ (**e**), NCBu^i (**f**), CNBu^i (**g**), $\text{CNC}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$ (**h**);

$\text{L} = \text{CNBu}^i$; $\text{M} = \text{Mo}$ (**129**, **133**), W (**130**, **134**); $\text{L}' = \text{OEt}_2$ (**133**, **134**).

Обработка соединений **132b** и **132c** оксидом триметил-амин в присутствии Ph_4PBr в тетрагидрофуране приводит к соответствующим алкоксипроизводным $[\text{Ph}_4\text{P}][7\text{-RO-2,2,2-(CO)}_3\text{-2-Ph}_3\text{P-2,1-WCB}_{10}\text{H}_{10}]$ ($\text{R} = \text{Et}$, $(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$).¹³⁴

Схема 10



L = PPh₃ (122, 137), CO (135, 138), Bu^tNC (136, 139).

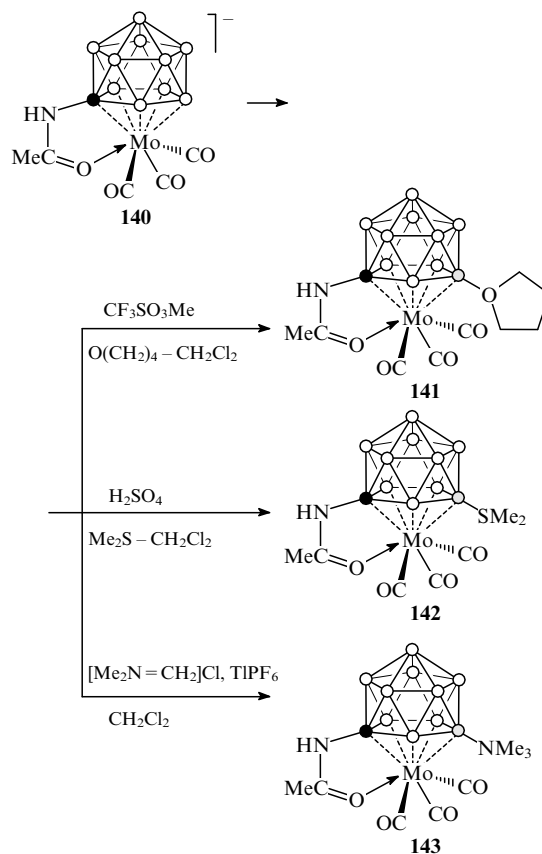
Обработка кобальтакарборана [PPN][2-Et₃P-2-NO-2,1-CoCB₁₀H₁₁] метилтрифлатом в смеси CH₂Cl₂ и ТГФ приводит к образованию соответствующего заряд-компенсированного производного 7-(CH₂)₄O-2-Et₃P-2-NO-2,1-CoCB₁₀H₁₀,¹³³ а проведение реакции в смеси CH₂Cl₂ и ацетонитрила — к 7-MeCN-2-Et₃P-2-NO-2,1-CoCB₁₀H₁₀ с примесью *closo*-7-(NMe=CHMe)-2-Et₃P-2-NO-2,1-CoCB₁₀H₁₁ (см.¹³⁵).

Обработка ферракарборанов [PPN][2,2-(CO)₂-2-L-2,1-FeCB₁₀H₁₁] (L = PPh₃ (122), CO (135), Bu^tNC (136)) метилтрифлатом в ацетонитриле приводит к 7-((E)-MeCH=NMe)-2,2-(CO)₂-2-L-2,1-FeCB₁₀H₁₀ (137–139) (L = PPh₃ (137), CO (138), Bu^tNC (139)) (схема 10).¹³³ Предполагается, что сначала происходит метилирование ацетонитрила метилтрифлатом с образованием *N*-метилнитрилевого катиона [MeC≡NMe]⁺,¹³⁶ который вступает в реакцию по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (схема 10).

E-Форма имина является, по-видимому, более стабильной, в результате чего образуется лишь один изомер. Комплекс 138 легко гидролизует при катализе основаниями, давая 7-MeH₂N-2,2,2-(CO)₃-2,1-FeCB₁₀H₁₀, а в присутствии Na[BH₃CN] восстанавливается до 7-Me(Et)HN-2,2,2-(CO)₃-2,1-FeCB₁₀H₁₀.¹³³

Реакция соединений 127 и 128 с CF₃SO₃Me в ацетонитриле приводит, как и в случае аналогичных комплексов железа, к иминиевым производным 7-((E)-MeCH=NMe)-2,2,2-(CO)₃-2-Ph₃P-2,1-MCB₁₀H₁₀ (M = Mo, W). При замене ацетонитрила на Bu^tNC образуется смесь *E*- и *Z*-изомеров 7-(MeCH=NBu^t)-2,2,2-(CO)₃-2-Ph₃P-2,1-MCB₁₀H₁₀.¹³⁴

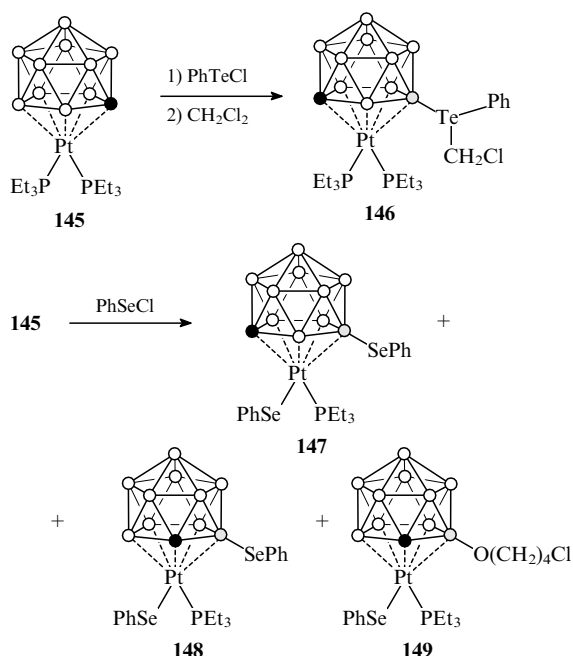
Аналогичным образом протекают реакции замещения в *C*-замещенном молибдакарборане [PPN][1,2-(μ-MeC(O)NH)-2,2,2-(CO)₃-2,1-MoCB₁₀H₁₀] (140). Реакция комплекса 140 с CF₃SO₃Me в смеси ТГФ и хлористого метилена приводит к заряд-компенсированному комплексу 7-(CH₂)₄O-1,2-(μ-MeC(O)NH)-2,2,2-(CO)₃-2,1-MoCB₁₀H₉ (141). При взаимодействии комплекса 140 с концентрированной серной кислотой в смеси CH₂Cl₂–SMe₂ образуется диметилсульфониевое производное 7-Me₂S-1,2-(μ-MeC(O)NH)-2,2,2-(CO)₃-2,1-MoCB₁₀H₉ (142), а с [Me₂N=CH₂]Cl и TIPF₆ в хлористом метиле — соответствующее триметиламмониевое производное 7-Me₃N-1-(μ-MeC(O)NH)-2,2,2-(CO)₃-2,1-MoCB₁₀H₉ (143).¹³⁷



Интересно, что реакция [PPN][2,2-(CO)₂-2-(η²-Bu^tC≡CH)-2,1-MCB₁₀H₁₁] (M = Mo, W) с CF₃SO₃Me в смеси CH₂Cl₂–Et₂O приводит не к перегруппировке лиганда Bu^tC≡CH с последующим внедрением олефинового фрагмента по В–Н связи (как в случае алкиновых дикарболлильных комплексов), а к образованию соответствующих заряд-компенсированных производных 7-Et₂O-2,2-(CO)₂-2-(η²-Bu^tC≡CH)-2,1-MCB₁₀H₁₀ (см.¹³⁴). В то же время при взаимодействии ферракарборана 135 с *трет*-бутилацетиленом в ТГФ в присутствии Me₃NO образуется 3-(η²-(E)-Bu^tCH=CH)-2,2,2-(CO)₃-2,1-FeCB₁₀H₁₀ (144), т.е. замещение, как и в случае металакарборанов на основе дикарболлиль-

ного лиганда, происходит в соседнее с атомом углерода положение открытой грани карборанового лиганда. Реакция комплекса **144** с $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Me}$ в ацетонитриле приводит к производному $3-(\eta^2-(E)\text{-Bu}^t\text{CH}=\text{CH})\text{-}7\text{-(MeCH}=\text{NMe)-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2,1\text{-FeCB}_{10}\text{H}_9$, в котором иминовый фрагмент оказывается в наиболее удаленном от атомов углерода и бора, несущего олефиновый заместитель, положении в открытой грани карборанового лиганда.¹³³

Платинакарборан $\text{Na}[2,2\text{-(Et}_3\text{P)}_2\text{-}2,1\text{-PtCB}_{10}\text{H}_{11}]$ (**145**) взаимодействует с PhSeCl и PhTeI в тетрагидрофуране в сходных условиях по-разному. Так, реакция с PhTeI протекает по электрофильному механизму и дает после хроматографирования с использованием CH_2Cl_2 в качестве элюента заряд-компенсированный комплекс $7\text{-ClCH}_2(\text{Ph})\text{Te-}2,2\text{-(Et}_3\text{P)}_2\text{-}2,1\text{-PtCB}_{10}\text{H}_{10}$ (**146**), строение которого было установлено методом PCA, а реакция с PhSeCl идет с участием атома металла. В этом случае образуется смесь продуктов — $7,2\text{-(PhSe)}_2\text{-}2\text{-Et}_3\text{P-}2,1\text{-PtCB}_{10}\text{H}_{10}$ (**147**), $3,2\text{-(PhSe)}_2\text{-}2\text{-Et}_3\text{P-}2,1\text{-PtCB}_{10}\text{H}_{10}$ (**148**) и $3\text{-Cl(CH}_2)_4\text{O-}2\text{-PhSe-}2\text{-Et}_3\text{P-}2,1\text{-PtCB}_{10}\text{H}_{10}$ (**149**).[†] Предполагается, что комплекс **149** образуется в результате раскрытия тетрагидрофуранового кольца в оксониевом производном под действием хлорид-иона.¹³⁸



† Структура комплекса **149** установлена методом PCA.

Своеобразно протекает реакция металакарборанов, содержащих в координационной сфере металла лабильные лиганды, с галогенами. Так, обработка молибденового комплекса $[\text{PPN}][2,2,2,2\text{-(CO)}_4\text{-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_{11}]$ (**150**) иодом в тетрагидрофуране приводит не только к замене одного из карбонильных лигандов на иод, но и к замещению атома водорода в положении 7 карборанового каркаса на тетрагидрофуран с образованием $[\text{PPN}][7\text{-(CH}_2)_4\text{O-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_{10}]$ (**151**) (схема 11). Структура комплекса **151** была определена методом PCA. Обработка раствора соединения **151** в тетрагидротиофене иодом приводит к замещению еще одного атома водорода в открытой грани карборанового лиганда на тетрагидротиофен с образованием нейтрального комплекса $3\text{-(CH}_2)_4\text{S-}11\text{-(CH}_2)_4\text{O-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_9$ (**152**). При взаимодействии комплекса **150** с иодом в CH_2Cl_2 в присутствии циклических тиоэфиров (L) также образуются два типа замещенных молибденакарборанов, причем в обоих случаях замещение происходит с участием атома металла (одна из карбонильных групп при атоме Mo замещается на иодид-ион). Производные первого типа — $3,11\text{-L}_2\text{-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_9$ (**153**) — содержат два сульфониевых заместителя в открытой грани монокарбориллиного лиганда, тогда как производные второго типа — $7\text{-L-}2,3\text{-(}\mu\text{-I)-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_9$ (**154**) и $11\text{-L-}2,3\text{-(}\mu\text{-I)-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_9$ (**155**) содержат, помимо сульфониювого заместителя, мостиковый атом иода от Mo к атому бора в положении, ближайшем к атому углерода.¹³⁹

Взаимодействие молибденового комплекса $[\text{PPN}][3\text{-Me}_3\text{N-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2\text{-X-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_{10}]$ (X = I (**156**), Br (**157**)) с 1,4-дитианом и иодом в хлористом метиле приводит к комплексу $3\text{-Me}_3\text{N-}6\text{-S(CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_9$, содержащему заместители в соседних с атомом углерода положениях пентагональной грани монокарбориллиного лиганда. Интересно, что при реакции $[\text{PPN}][3\text{-Me}_3\text{N-}2,2,2\text{-(CO)}_3\text{-}2\text{-Br-}2,1\text{-MoCB}_{10}\text{H}_{10}]$ (**157**) с Bu^tNC и иодом (или бромом) в хлористом метиле происходит замещение триметиламиногруппы в монокарбориллином

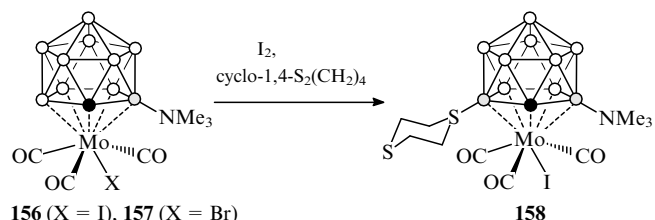


Схема 11

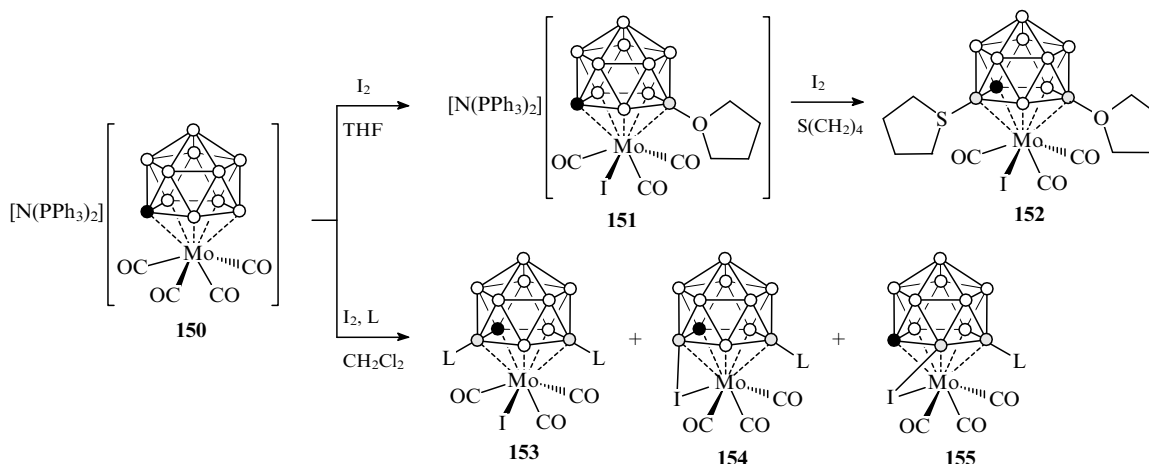
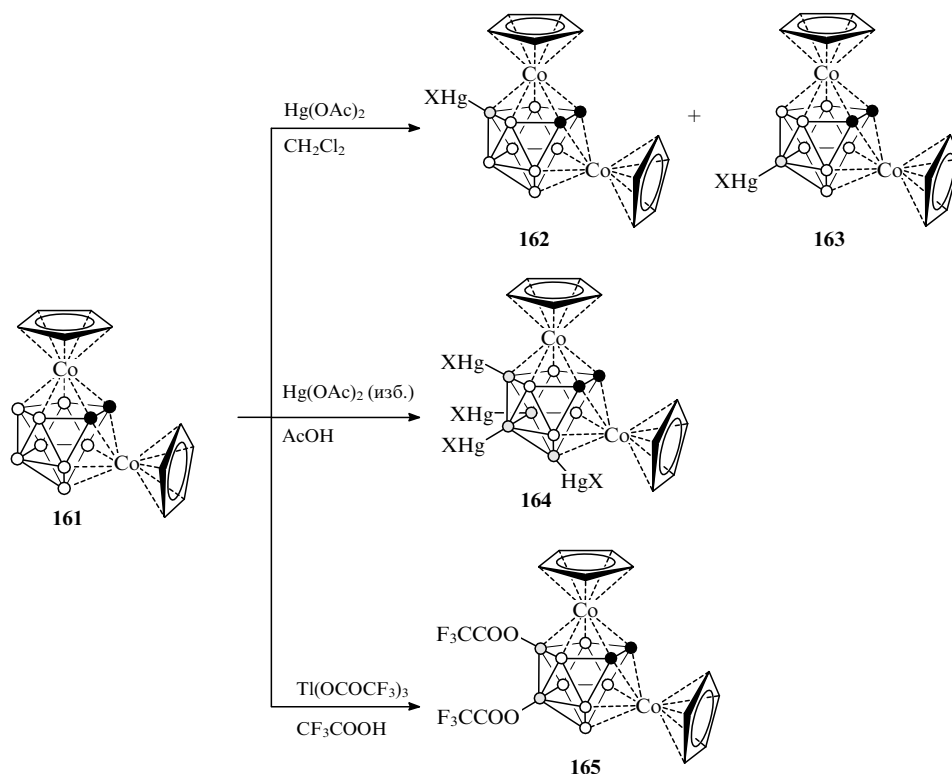
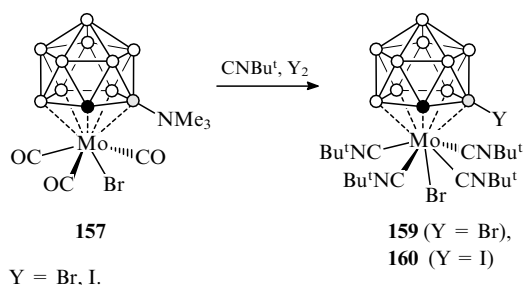


Схема 12



лиганде на атом галогена с образованием 3-Y-2,2,2,2-(Bu^tNC)₄-2-Br-2,1-MoCB₁₀H₁₀ (Y = Br (**159**), I (**160**)).¹⁴⁰



Следует отметить, что ни в одной из приведенных выше реакций не наблюдается электрофильного замещения атома водорода галогеном.

4. Производные дикобальтакарборана

При взаимодействии дикобальтакарборана 3,6-Cr₂-3,6,1,2-Co₂C₂B₈H₁₀ (**161**), содержащего в молекуле два фрагмента CrCo, с ацетатом ртути в кипящем хлористом метиле (схема 12) и последующей замене ацетатной группы на хлор образуется смесь продуктов 3,6-Cr₂-8-HgCl-3,6,1,2-Co₂C₂B₈H₉ (**162**)[†] и 3,6-Cr₂-9-HgCl-3,6,1,2-Co₂C₂B₈H₉ (**163**) в соотношении 1 : 1.2 (см.¹⁴¹).

При избытке ацетата ртути и проведении реакции в уксусной кислоте в карборановый фрагмент можно ввести до четырех заместителей — 3,6-Cr₂-8,10,9,12-(HgCl)₄-3,6,1,2-Co₂C₂B₈H₆ (**164**).

Попытка получить талливое производное, действуя на комплекс **161** трифторацетатом таллия(III) в трифторуксус-

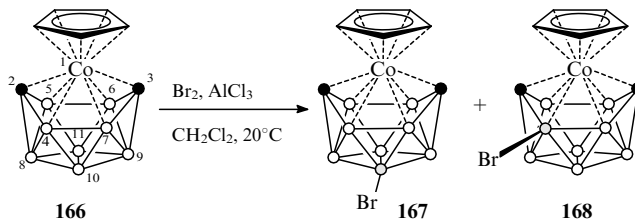
ной кислоте, окончилась неудачей. Продуктом этой реакции оказалось 8,9-бистрифторацетатное производное **165**.¹⁴¹

IV. Замещение в неикосаэдрических металакарборанах

Замещение в неикосаэдрических металакарборанах изучено хуже из-за их меньшей доступности, причем замещение в 10- и 11-вершинных металакарборановых системах изучено только на примере CrCo-карборанов.

1. Замещение в 11-вершинных кобальтакарборанах

Захаркиным с сотр.¹⁴² изучено бромирование 1-Cr-1,2,3-CoC₂B₈H₁₀ (**166**). Взаимодействие комплекса **166** с 1 экв. брома в хлористом метиле без катализатора или в присутствии AlCl₃ приводит к смеси изомерных бромпроизводных 10-Br-1-Cr-1,2,3-CoC₂B₈H₉ (**167**) и 4-Br-1-Cr-1,2,3-CoC₂B₈H₉ (**168**). При использовании в качестве растворителя ледяной уксусной кислоты образуется смесь тех же монобромидов с примесью дибромпроизводных. Соотношение 10- и 4-изомеров составляет (4.5–6) : 1. Строение комплекса **166** было определено методом PCA.¹⁴²



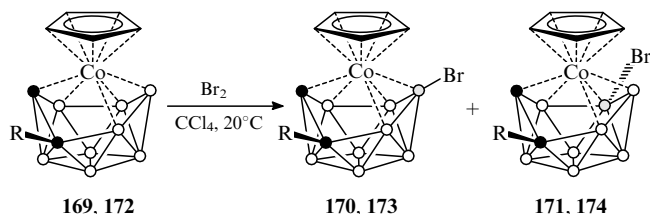
При действии как двух, так и трех, и четырех эквивалентов брома на комплекс **166** в присутствии AlCl₃ образуется смесь ди-, три- и тетрабромпроизводных, разделить которую не удалось. Пентабромпроизводное 4,5,6,10,11-Br₅-1-Cr-1,2,3-CoC₂B₈H₅ было синтезировано действием на

[†] Строение 8-мономеркурпроизводного **162** подтверждено методом PCA.¹²⁶

соединение **166** 8 экв. брома в присутствии AlCl_3 при кипячении в хлористом метиле.¹⁴²

На основании полученных данных было высказано предположение, что электронная плотность на атомах бора π -карборанового лиганда уменьшается в ряду: $\text{B}(10, 11) > \text{B}(4, 5, 6, 7) > \text{B}(8, 9)$.

При взаимодействии изомерного соединению **166** кобальтакарборана *isonido*-1-Cp-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_{10}$ (**169**) с 1 экв. брома в CCl_4 образуются два изомерных монобромида — 3-Br-1-Cp-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (**170**) и 6-Br-1-Cp-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (**171**) в соотношении 1 : 10.¹⁴³



$\text{R} = \text{H}$ (**169**, **170**, **171**), Me (**172**, **173**, **174**).

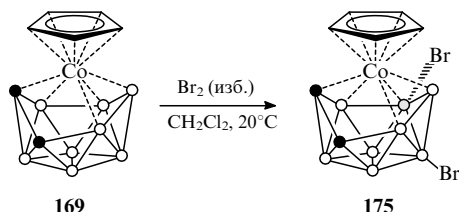
Реакция комплекса **169** с *N*-бромсукцинимидом также приводит к смеси монобромидов **170** и **171**, но с гораздо меньшими выходами.

В бензольном растворе при комнатной температуре каждый из изомеров медленно (в течение 2-х дней) претерпевает перегруппировку с образованием равновесной смеси монобромидов **170** и **171** в соотношении 1 : 1.3. Это позволяет предположить, что изомер **171** является кинетическим продуктом замещения, а изомер **170** — продуктом перегруппировки.

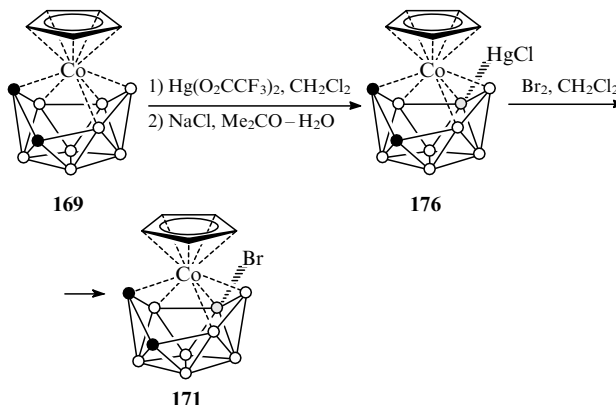
При bromировании *C*-метилпроизводного *isonido*-4-Me-1-Cp-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (**172**) был выделен единственный продукт 6-Br-4-Me-1-Cp-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_8$ (**174**), который при длительном стоянии в бензольном растворе частично перегруппировывается в комплекс **173** (предположительно), однако его доля, по данным спектроскопии ЯМР ^{11}B , не превышает 10%.¹⁴³ Очевидно, введение метильного заместителя к атому C(4) затрудняет перегруппировку образующегося продукта замещения.

Следует отметить, что ряд хлорзамещенных производных изоструктурных металакарборанов 3-Cl-1-(η^6 -Ar)-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ и 6-Cl-1-(η^6 -Ar)-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ ($\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_6$, PhMe, 1,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 1-Me-4- $\text{Pr}^i\text{C}_6\text{H}_4$, 1,2,4- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$, 1,2,4,5- $\text{Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$, C_6Me_6) был получен при взаимодействии $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ с *nido*-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{12}$ в бензоле и других ароматических растворителях.¹⁴⁴ Реакция *nido*-7-Br-5,6- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{11}$ с $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]$ также приводит к смеси изомеров 5-Br-1-($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$)-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ и 7-Br-1-($\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6$)-1,2,4- $\text{RuC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (см.¹⁴⁵). Образование таких пар галогенпроизводных свидетельствует о том, что перегруппировка различных металакарборанов с 1,2,4- MC_2B_8 -скелетом происходит по сходному механизму.

При действии на соединение **169** десятикратного избытка брома образуется исключительно дибромпроизводное 6,9- Br_2 -1-Cp-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_8$ (**175**), при этом производные, содержащие атом брома в положении 3 кобальтакарборанового остова, не были обнаружены.¹⁴³

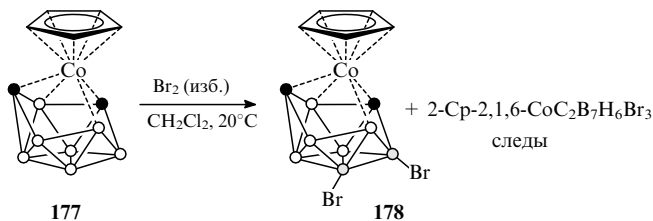


Меркурированием комплекса **169** трифторацетатом ртути с последующей обработкой полученного комплекса NaCl было синтезировано хлормеркурипроизводное 6- HgCl -1-Cp-1,2,4- $\text{CoC}_2\text{B}_8\text{H}_9$ (**176**), строение которого было установлено методом РСА. Действие на соединение **176** брома в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к монобромиду **171**.¹⁴³



2. Замещение в 10-вершинных кобальтакарборанах

Хотормом с сотр.¹⁴⁶ было исследовано bromирование и ацилирование 2-Cp-2,1,6- $\text{CoC}_2\text{B}_7\text{H}_9$ (**177**). При действии на соединение **177** избытка брома в CCl_4 образуется дибромпроизводное **178**, в котором атомы брома занимают положения 8 и 10, с небольшой примесью трибромида.



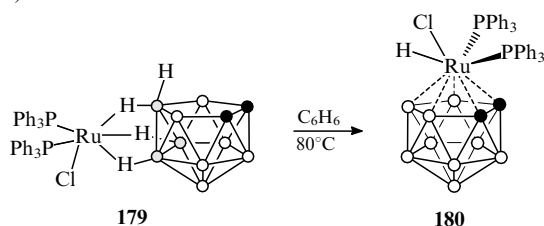
Ацилирование комплекса **177** ацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 в хлористом метиле приводит к моноацетилпроизводному 8- Ac -2-Cp-2,1,6- $\text{CoC}_2\text{B}_7\text{H}_8$.¹⁴⁶

Следует отметить, что полученные результаты хорошо согласуются с данными по замещению в чисто полиэдрических гидридах бора, не содержащих металлофрагмента. Так, в десятивершинных полиэдрах $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^{2-}$ электрофильное замещение преимущественно протекает при пятикоординированных атомах бора.^{147, 148} В случае одиннадцативершинных полиэдрических гидридов бора, обладающих структурной нежесткостью и легко подвергающихся перегруппировке (например, $[\text{B}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$), положение замещения определяется относительной устойчивостью интермедиатов и образующихся продуктов замещения.^{149–151}

V. Замещение в экзо-нидо-металакарборанах

Интересные результаты были получены при изучении замещения в рутенакарборанах, содержащих в координационной сфере металла гидридный лиганд. Металакарбораны с гидридным лигандом могут существовать в виде двух изомеров — *клого*- и *экзо-нидо*-металакарборанов, при этом устойчивость той или иной формы зависит от природы металла и заместителей в карборановом лиганде.¹⁵² Так, рутенакарборан *exo-nido*-5,6,10-[$\text{Cl}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}$]-5,6,10-($\mu\text{-H}$) $_3$ -10-H-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_8$ (**179**)¹⁵³ при нагревании в бензоле при 80°C

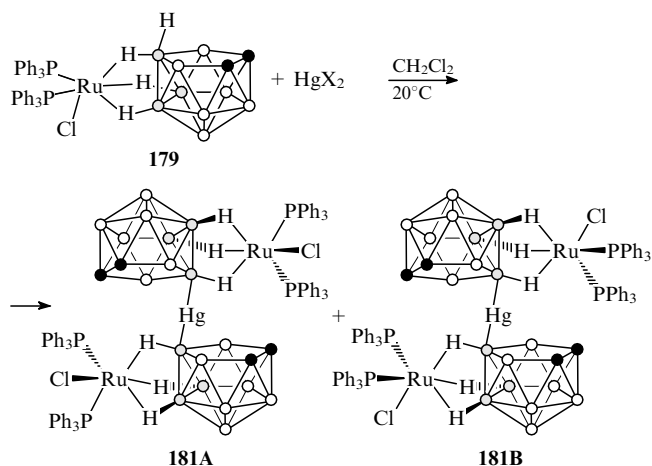
изомеризуется в *closo*-3,3-(PPh₃)₂-3-H-3-Cl-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ (**180**).¹⁵⁴



Изомеры **179** и **180** различаются по химическому поведению. Например, изомер **180** не взаимодействует с Hg(OAc)₂ в CH₂Cl₂ или ацетоне, а в уксусной кислоте разлагается, в то время как изомер **179** вступает в реакции замещения с различными меркурирующими агентами с образованием производных *экзо-нидо*-рутенакарборанилртути.¹⁵⁵

Следует отметить, что в растворе рутенакарборан **179** существует в виде равновесной смеси двух геометрических изомеров (*цис* и *транс*) вследствие изомерии лигандов у шестикоординированного атома рутения. Соотношение изомеров *цис* : *транс* составляет ~ 1 : 1.¹⁵⁶

При взаимодействии комплекса **179** с ацетатом или трифторацетатом ртути в хлористом метиле при 20°C с выходом 46% образуется симметричное ртутное производное — 10,10'-Hg-[*exo-nido*-5,6,10-(Cl(PPh₃)₂Ru)-5,6,10-(μ-H)₃-7,8-C₂B₉H₈]₂ (**181**). Последний был получен в виде смеси геометрических изомеров — *цис* (A) и *транс* (B). Соотношение A : B по данным спектров ЯМР ³¹P составляет 5 : 1.¹⁵⁵



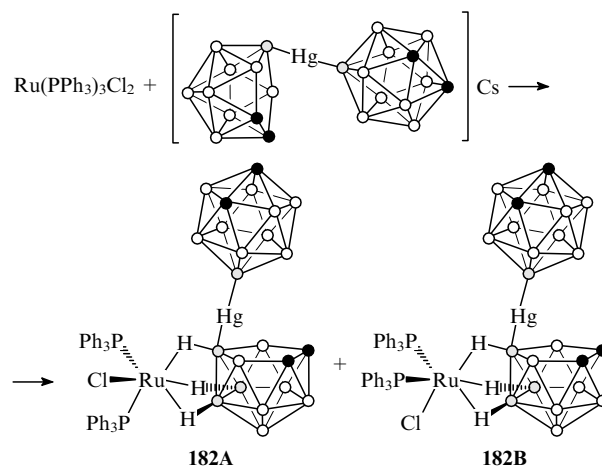
X = AcO, CF₃COO.

В изомере A атом водорода у атома B(10) открытой плоскости *экзо-нидо*-карборанового лиганда и хлор при атоме рутения находятся в *цис*-положении, а в изомере B — в *транс*-положении.

Аналогичная смесь изомеров была получена и при взаимодействии Ru(PPh₃)₃Cl₂ с симметричным ртутным производным *нидо*-7,8-дикарбаундекаборат-аниона Cs₂[10,10'-Hg-(7,8-C₂B₉H₁₁)₂].¹⁵⁷ Здесь, как и в первом случае, преобладает изомер A.¹⁵⁵

В работе¹⁵⁵ помимо солей ртути было предложено использовать трифторацетокси-*о*-карборанилртуть — 9-CF₃-COOHgC₂B₁₀H₁₁.¹⁵⁸ Реакция комплекса **179** с этим реагентом приводит к меркурированному рутенакарборану — *exo-nido*-5,6,10-(Cl(PPh₃)₂Ru)-5,6,10-(μ-H)₃-10-(C₂B₁₀H₁₁Hg)-7,8-C₂B₉H₈ (**182**), содержащему как *клозо*-, так и *нидо*-карборановые остовы.¹⁵⁵ Следует отметить, что в отличие от комплекса **181** соединение **182** образуется преимущественно в виде *транс*-изомера (**182B**). По данным спектров ЯМР ³¹P соотношение *цис* : *транс* составляет 1 : 2.

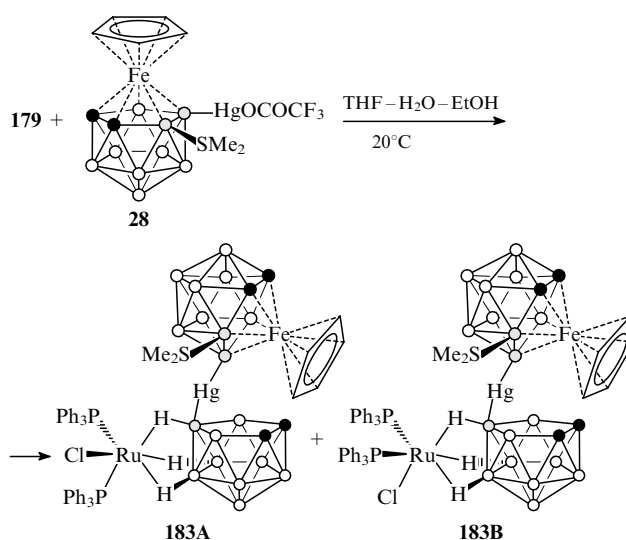
Встречный синтез соединения **182** — реакцией Ru(PPh₃)₃Cl₂ с Cs[10-(9-HgC₂B₁₀H₁₁)(7,8-C₂B₉H₁₁)] дает аналогичный результат.¹⁵⁹



Изомеры **182A** и **182B** были выделены в индивидуальном виде, а строение изомера **182B** подтверждено методом РСА.

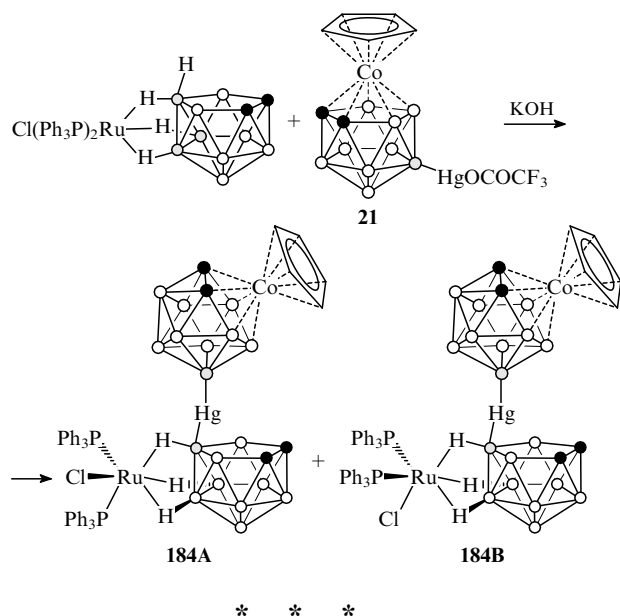
Комплексы **181** и **182** при кипячении в бензоле не претерпевают перегруппировку *экзо-нидо* → *клозо*. Аналогичным образом ведут себя замещенные при атоме углерода *экзо-нидо*-рутенакарбораны.¹⁵⁴ Связь B—Hg в соединениях **181** и **182** устойчива к действию HCl и HgCl₂ в ацетоне или ТГФ при комнатной температуре.

В работах^{160, 161} впервые в качестве меркурирующих агентов были использованы меркурированные ферракарборан **28** и кобальтакарборан **21**.[‡] Взаимодействие комплекса **179** с 1 экв. ферракарборана **28** приводит к образованию единственного продукта — *exo-nido*-5,6,10-(Cl(PPh₃)₂Ru)-5,6,10-(μ-H)₃-10-(3'-Cp-4'-SMe₂-8'-Hg-3',1',2'-FeC₂B₉H₉)-7,8-C₂B₉H₈ (**183**) в виде смеси геометрических изомеров.



Аналогичные результаты получены при меркурировании комплекса **179** кобальтакарбораном **21**. Комплекс **184** существует, как и описанные выше комплексы **181**, **182** и **183**, в виде смеси геометрических (*цис* и *транс*) изомеров (вследствие изомерии лигандов относительно шестикоординированного атома рутения). Строение комплекса **183B** подтверждено данными РСА.

‡ Синтез производных **21** и **28** описан в работах^{78, 83}.



Анализ литературных данных по реакциям замещения в металлокарборанах позволяет провести сравнение этих реакций с аналогичными реакциями в других полиэдрических гидридах бора и сделать вывод о влиянии атома металла и связанных с ним лигандов, а также заместителей в полиэдрическом остове на направление замещения и возможные механизмы его протекания.

Приведенные данные свидетельствуют в пользу трех основных механизмов замещения: электрофильного ароматического замещения, электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения и замещения с непосредственным участием атома металла. В ряде случаев реакции протекают одновременно по нескольким конкурирующим механизмам, приводя к смеси продуктов замещения.

Направление замещения в металлокарборанах часто отличается от такового в карборанах. Так, электрофильное замещение в *o*- и *m*-карборанах протекает по атомам бора, наиболее удаленным от атомов углерода, в то время как в металлокарборанах влияние металлофрагмента проявляется в том, что замещаются, как правило, атомы водорода в положениях, соседних с атомами металла.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (проект № 02-03-32192), Отделению химии и наук о материалах РАН (проект № 591-07 Программы фундаментальных исследований) и ИНТАС (проект № 99-00806).

Литература

1. M.F.Hawthorne, D.C.Young, P.A.Wegner. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1818 (1965)
2. Л.И.Захаркин, В.Н.Калинин. *Успехи химии*, **43**, 1207 (1974)
3. Е.В.Леонова. *Успехи химии*, **49**, 283 (1980)
4. Л.И.Захаркин, В.В.Кобак, Г.Г.Жигарёва. *Успехи химии*, **55**, 974 (1986)
5. I.B.Sivaev, V.I.Bregadze. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **64**, 783 (1999)
6. I.B.Sivaev, V.I.Bregadze. *J. Organomet. Chem.*, **614–615**, 27 (2000)
7. R.N.Grimes. *Coord. Chem. Rev.*, **200–202**, 773 (2000)
8. J.Plesek. *Chem. Rev.*, **92**, 269 (1992)
9. J.A.Long, T.B.Marder, P.E.Behnken, M.F.Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2979 (1984)
10. A.Demonceau, M.A.Fontaine, R.Messere, A.F.Noels, I.T.Chizhevsky, T.V.Zinevich, V.I.Bregadze. *Rhodium Express*, **12**, 32 (1995)
11. A.Felekidis, M.Goblet-Stachow, J.F.Liégeois, B.Pirotte, J.Delarge, A.Demonceau, M.Fontaine, A.F.Noels, I.T.Chizhevsky, T.V.Zinevich, V.I.Bregadze, F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *J. Organomet. Chem.*, **536**, 405 (1997)
12. F.Teixidor, R.Nuñez, M.A.Flores, A.Demonceau, C.Viñas. *J. Organomet. Chem.*, **614–615**, 48 (2000)
13. E.Makrlík, P.Vanura. *Talanta*, **32**, 423 (1985)
14. J.Rais, P.Selucky. *Nucleon*, **1**, 17 (1992)
15. J.Vohlidal, J.Plešek, J.Sedláček, I.Cisarova, P.Matejka, S.Heřmanek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **61**, 877 (1996)
16. C.Viñas, S.Gomez, J.Bertran, F.Teixidor, J.-F.Doizol, H.Rouquette. *Inorg. Chem.*, **37**, 3640 (1998)
17. C.Viñas, J.Bertran, S.Gomez, F.Teixidor, J.-F.Doizol, H.Rouquette, R.Kivekäs, R.Sillanpää. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2849 (1998)
18. J.Plešek, B.Grüner, S.Heřmanek, J.Báča, V.Mareček, J.Jänchenová, A.Lhotský, K.Holub, P.Selucky, J.Rais, I.Cisařová, J.Časlavský. *Polyhedron*, **21**, 975 (2002)
19. J.M.Forward, D.M.P.Mingos, A.V.Powell. *J. Organomet. Chem.*, **465**, 251 (1994)
20. Y.-K.Yan, D.M.P.Mingos, M.Kurmoov, W.-S.Li, I.J.Scowen, M.McPartlin, A.T.Coomber, R.H.Friend. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2851 (1995)
21. Y.-K.Yan, D.M.P.Mingos, D.J.Williams, M.Kurmoov. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3221 (1995)
22. P.A.Chetcuti, W.Hofherr, A.Liegard, G.Rihs, G.Rist, H.Keller, D.Zech. *Organometallics*, **14**, 666 (1995)
23. J.D.McKinney, F.S.McQuillan, H.Chen, T.A.Hamor, C.J.Jones, M.Slaski, G.H.Cross, C.J.Harding. *J. Organomet. Chem.*, **547**, 253 (1997)
24. M.F.Hawthorne, A.Varadarajan, C.B.Knobler, S.Chakrabarti, R.J.Paxton, B.G.Beatty, F.L.Curtis. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 5365 (1990)
25. R.J.Paxton, B.G.Beatty, M.F.Hawthorne, A.Varadarajan, L.E.Williams, F.L.Curtis, C.B.Knobler, J.D.Beatty, J.Shively. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 3387 (1991)
26. B.G.Beatty, R.J.Paxton, M.F.Hawthorne, L.E.Williams, K.J.Rickard-Dickson, T.Do, J.E.Shively, J.D.Beatty. *J. Nucl. Med.*, **34**, 1294 (1993)
27. I.B.Sivaev, Z.A.Starikova, S.Sjöberg, V.I.Bregadze. *J. Organomet. Chem.*, **649**, 1 (2002)
28. J.F.Valliant, P.Morel, P.Schaffer, J.H.Kaldis. *Inorg. Chem.*, **41**, 628 (2002)
29. Л.И.Захаркин, Р.Х.Бикинеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1338 (1976)
30. R.M.Garrioch, G.M.Rosair, A.J.Welch. *J. Organomet. Chem.*, **614–615**, 153 (2000)
31. A.V.Safronov, T.V.Zinevich, F.M.Dolgushin, E.V.Vorontsov, O.L.Tok, I.T.Chizhevsky. *J. Organomet. Chem.*, **680**, 111 (2003)
32. S.Robertson, D.Ellis, G.M.Rosair, A.J.Welch. *J. Organomet. Chem.*, **680**, 286 (2003)
33. R.M.Chamberlin, B.L.Scott, M.M.Melo, K.D.Abney. *Inorg. Chem.*, **36**, 809 (1997)
34. S.A.Fino, K.A.Benwitz, K.M.Sullivan, D.L.LaMar, K.M.Stroup, S.M.Giles, G.J.Balaich, R.M.Chamberlin, K.D.Abney. *Inorg. Chem.*, **36**, 4604 (1997)
35. R.N.Grimes. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **67**, 728 (2002)
36. H.Yao, M.Sabat, R.N.Grimes. *Organometallics*, **21**, 2833 (2002)
37. J.M.Russell, M.Sabat, R.N.Grimes. *Organometallics*, **21**, 4113 (2002)
38. J.M.Russell, M.Sabat, R.N.Grimes. *Organometallics*, **21**, 5613 (2002)
39. H.Yao, R.N.Grimes. *J. Organomet. Chem.*, **680**, 51 (2003)
40. H.Yao, M.Sabat, R.N.Grimes, P.Zanella, F.Fabrizi de Biani. *Organometallics*, **22**, 2581 (2003)
41. R.B.King. *Chem. Rev.*, **101**, 1119 (2001)
42. J.Plešek, S.Heřmanek, K.Base, L.J.Todd, W.F.Wright. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **41**, 3509 (1976)

43. J.Plešek, K.Base, S.Heřmánek. In *Abstracts of Reports of the 2nd International Meeting on Boron Chemistry*. Leeds, 1974. P. 46
44. I.B.Sivaev, A.A.Semioshkin, B.Brellochs, S.Sjöberg, V.I.Bregadze. *Polyhedron*, **19**, 627 (2000)
45. V.Mustyatsa, K.Zhizhin, N.Votina, I.Polyakova, N.Kuznetsov. In *Abstracts of Reports of the 11th International Conference on Boron Chemistry*. INEOS, Moscow, 2002. P. 133
46. B.Gruner, I.Cisarova, J.Caslavsky, B.Bonnetot, D.Cornu. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **67**, 953 (2002)
47. O.Tutusaus, F.Teixidor, R.Núñez, C.Viñas, R.Sillanpää, R.Kivekäs. *J. Organomet. Chem.*, **657**, 247 (2002)
48. U.Krause, W.Preetz. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 516 (1995)
49. К.Ю.Жишин, О.О.Вовк, Е.А.Малинина, В.Н.Мустьяца, Л.В.Гоева, И.Н.Полякова, Н.Т.Кузнецов. *Коорд. химия*, **27**, 613 (2001)
50. T.Peymann, C.B.Knobler, M.F.Hawthorne. *Inorg. Chem.*, **39**, 1163 (2000)
51. A.A.Semioshkin, P.V.Petrovskii, D.Gabel, B.Brellochs, V.I.Bregadze. *Изв. АН. Сер. хим.*, 980 (1998)
52. Р.Граймс. *Карбораны*. Мир, Москва, 1974
53. V.V.Grushin, V.I.Bregadze, V.N.Kalinin. *J. Organomet. Chem. Libr.*, **20**, 1 (1988)
54. M.F.Hawthorne, D.C.Young, T.D.Andrews, D.V.Howe, R.L.Pilling, A.D.Pitts, M.Reintjes, L.F.Warren, P.A.Wegner. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 879 (1968)
55. L.Mátel, F.Mácásek, P.Rajec, S.Heřmánek, J.Plešek. *Polyhedron*, **1**, 511 (1982)
56. P.K.Hurlburt, R.L.Miller, K.D.Abney, T.M.Foreman, R.J.Butcher, S.A.Kinkad. *Inorg. Chem.*, **34**, 5215 (1995)
57. J.Plešek, K.Base, F.Mares, F.Hanousek, B.Stibr, S.Heřmánek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **49**, 2776 (1984)
58. I.Rojo, F.Teixidor, R.Kivekäs, R.Sillanpää, C.Viñas. *Organometallics*, **22**, 4642 (2003)
59. I.Rojo, F.Teixidor, C.Viñas, R.Kivekäs, R.Sillanpää. *Chem. Eur. J.*, **9**, 4311 (2003)
60. V.I.Bregadze, I.P.Beletskaya, V.A.Ivushkin, I.B.Sivaev, G.G.Zhigareva, S.Sjöberg. In *Abstracts of Reports of the XV FEChem Conference on Organometallic Chemistry*. Zurich, 2003. OP34. P. 39
61. M.D.Mortimer, C.B.Knobler, M.F.Hawthorne. *Inorg. Chem.*, **35**, 5750 (1996)
62. A.N.Gashti, J.C.Huffman, A.Edwards, G.Szekeley, A.R.Siedle, J.A.Karty, J.P.Reilly, L.J.Todd. *J. Organomet. Chem.*, **614–615**, 120 (2000)
63. P.Sivy, A.Preisinger, O.Baumgartner, F.Valach, B.Koren, L.Matel. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 30 (1986)
64. Н.И.Кирилова, А.С.Жданов, А.И.Гусев, В.Н.Кишин, С.П.Князев, Т.В.Соколова. *Металлоорг. химия*, **2**, 859 (1989)
65. P.Sivy, A.Preisinger, O.Baumgartner, F.Valach, B.Koren, L.Matel. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 28 (1986)
66. B.G.DeBoer, A.Zalkin, D.H.Templeton. *Inorg. Chem.*, **7**, 2288 (1968)
67. P.Sivy, A.Preisinger, O.Baumgartner, F.Valach, B.Koren, L.Matel. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42**, 24 (1986)
68. A.R.Siedle, G.M.Bodner, A.R.Garber, D.C.Beer, L.J.Todd. *Inorg. Chem.*, **13**, 2321 (1974)
69. E.C.Santos, A.B.Pinkerton, S.A.Kinkad, P.K.Hurlburt, S.A.Jasper, C.W.Sellers, J.C.Huffman, L.J.Todd. *Polyhedron*, **19**, 1777 (2000)
70. Л.И.Захаркин, В.А.Ольшевская, Е.В.Балагурова, П.В.Петровский. *Журн. общ. химии*, **70**, 590 (2000)
71. Л.И.Захаркин, Р.Х.Биккинеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2377 (1974)
72. W.E.Geiger, W.L.Bowden, N.E.Murr. *Inorg. Chem.*, **18**, 2358 (1979)
73. T.Totani, H.Nakai, M.Shiro, T.Nakagawa. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1938 (1975)
74. Л.И.Захаркин, В.В.Кобак, А.И.Ковредов, В.А.Антонович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2122 (1979)
75. А.Я.Усатинский, О.Б.Жидкова, П.В.Петровский, В.И.Брегадзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 719 (1994)
76. С.П.Князев, В.Н.Кишин, А.В.Кисин, Е.А.Чернышев. *Докл. АН*, **336**, 61 (1994)
77. Г.А.Кац, А.Я.Усатинский, О.Б.Жидкова, В.И.Брегадзе, Л.Г.Комарова. *Металлоорг. химия*, **3**, 1199 (1990)
78. V.I.Bregadze, A.Ya.Usyatinsky, O.B.Zhidkova, F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *ARKIVOC*, 81 (2001)
79. Л.И.Захаркин, В.В.Кобак, В.А.Антонович. *Журн. общ. химии*, **53**, 2153 (1983)
80. Л.И.Захаркин, В.В.Кобак, А.И.Ковредов, Н.Г.Фурманова, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1097 (1979)
81. T.Schaper, W.Preetz. *Z. Naturforsch., B*, **52**, 57 (1997)
82. С.В.Тимофеев, И.А.Лобанова, А.Р.Кудинов, В.И.Мещеряков, О.Л.Ток, П.В.Петровский, Ф.М.Долгушин, З.А.Старикова, В.И.Брегадзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1609 (2000)
83. V.I.Bregadze, I.A.Lobanova, S.V.Timofeev, A.R.Kudinov, V.I.Meshcheryakov, O.L.Tok, P.V.Petrovskii, Z.A.Starikova. *J. Organomet. Chem.*, **657**, 171 (2002)
84. I.B.Sivaev, V.I.Bregadze, S.Sjöberg. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **67**, 679 (2002)
85. R.G.Kultyshev, S.Liu, H.T.Leung, J.Liu, S.G.Shore. *Inorg. Chem.*, **42**, 3199 (2003)
86. С.П.Князев, В.Н.Кишин, Е.А.Чернышев. *Докл. АН*, **333**, 732 (1993)
87. Л.И.Захаркин, И.В.Писарева, Р.Х.Биккинеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 641 (1977)
88. A.R.Kudinov, D.S.Perekalin, S.S.Rynin, K.A.Lyssenkov, G.V.Grintselev-Knyazev, P.V.Petrovskii. In *Boron Chemistry at the Beginning of the 21st Century*. INEOS, Moscow, 2003. P. 239
89. M.F.Hawthorne, J.N.Francis. *Inorg. Chem.*, **10**, 594 (1971)
90. J.Plešek, B.Grüner, J.Báča, J.Fusek, I.Cisařová. *J. Organomet. Chem.*, **649**, 181 (2002)
91. J.Plešek, B.Grüner, I.Cisařová, J.Báča, P.Selucký, J.Rais. *J. Organomet. Chem.*, **657**, 59 (2002)
92. J.Plešek, S.Heřmánek, A.Franken, I.Cisařová, Ch.Nachtigal. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **62**, 47 (1997)
93. B.Grüner, J.Plešek, J.Báča, I.Cisařová, J.-F.Doazol, H.Rouquette, C.Viñas, P.Selucký, J.Rais. *New J. Chem.*, **26**, 1519 (2002)
94. J.Llop, C.Masalles, C.Viñas, F.Texidor, R.Sillanpää, R.Kivekäs. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 556 (2003)
95. F.Teixidor, J.Pedrajas, I.Rojo, C.Viñas, R.Kivekäs, R.Sillanpää, I.Sivaev, V.Bregadze, S.Sjöberg. *Organometallics*, **22**, 3414 (2003)
96. M.R.Churchill, K.Gold, J.N.Francis, M.F.Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1222 (1969)
97. Z.Janoušek, J.Plešek, S.Heřmánek, K.Baše, L.J.Todd, W.F.Wright. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 2818 (1981)
98. J.Plešek, Z.Janoušek, S.Heřmánek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 2862 (1978)
99. M.F.Hawthorne, L.F.Warren, K.P.Callahan, N.F.Travers. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 2407 (1971)
100. J.Plešek, S.Heřmánek, Z.Janoušek. *Chem. Ind. (London)*, 108 (1974)
101. J.Plešek, S.Heřmánek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **43**, 1325 (1978)
102. A.Petrina, V.Petricek, K.Maly, V.Subrtova, A.Linek, L.Hummel. *Z. Kristallogr.*, **154**, 217 (1981)
103. V.Subrtova, K.Maly, V.Petricek, A.Linek. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **38**, 2028 (1982)
104. V.Petricek, K.Maly, A.Petrina, K.Base, A.Linek. *Z. Kristallogr.*, **166**, 1 (1984)
105. J.Plešek, B.Grüner, S.Heřmánek, J.Fusek, H.Votavova. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **59**, 374 (1994)
106. J.Plešek, F.H.Rajabi, V.Vangani, J.Fusek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **59**, 1326 (1994)
107. I.Cisařová, K.Maly, L.Hummel. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **50**, 198 (1994)
108. A.Franken, J.Plešek, J.Fusek, M.Semrau. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **62**, 1070 (1997)
109. J.Plešek, B.Stibr, S.Heřmánek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **49**, 1492 (1984)
110. J.N.Francis, C.J.Jones, M.F.Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4878 (1972)

111. K.Shelly, C.B.Knobler, M.F.Hawthorne. *New J. Chem.*, **12**, 317 (1988)
112. J.Plešek, S.Heřmánek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60**, 1297 (1995)
113. A.Franken, J.Plešek, C.Nachtigal. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **62**, 746 (1997)
114. I.Rojo, F.Teixidor, R.Kivekäs, R.Sillanpää, C.Viñas. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14720 (2003)
115. M.F.Hawthorne, P.A.Wegner. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 896 (1968)
116. D.F.Mullica, E.L.Sappenfield, F.G.A.Stone, S.F.Woolam. *Organometallics*, **13**, 157 (1994)
117. S.J.Dossett, S.Li, D.F.Mullica, E.L.Sappenfield, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3551 (1993)
118. S.Anderson, D.F.Mullica, E.L.Sappenfield, F.G.A.Stone. *Organometallics*, **15**, 1676 (1996)
119. S.Du, D.D.Ellis, P.A.Jelliss, J.A.Kautz, J.M.Malget, F.G.A.Stone. *Organometallics*, **19**, 1983 (2000)
120. M.Herberhold, H.Yan, W.Milius, B.Wrackmayer. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **38**, 3689 (1999)
121. M.Herberhold, H.Yan, W.Milius, B.Wrackmayer. *Chem. Eur. J.*, **6**, 3026 (2000)
122. S.A.Brew, D.D.Devore, P.D.Jenkins, M.U.Pilotti, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 393 (1992)
123. S.A.Brew, P.D.Jenkins, J.C.Jeffery, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 401 (1992)
124. D.D.Devore, C.Emmerich, J.A.K.Howard, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 797 (1989)
125. S.A.Brew, J.C.Jeffery, M.U.Pilotti, F.G.A.Stone. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6148 (1990)
126. S.A.Brew, N.Carr, J.C.Jeffery, M.U.Pilotti, F.G.A.Stone. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2203 (1992)
127. S.B.Miller, M.F.Hawthorne. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 786 (1976)
128. R.E.King III, S.B.Miller, C.B.Knobler, M.F.Hawthorne. *Inorg. Chem.*, **22**, 3548 (1983)
129. C.K.Broder, A.E.Goeta, J.A.K.Howard, A.K.Hughes, A.L.Johnson, J.M.Malget, K.Wade. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3526 (2000)
130. J.Plešek, B.Grüner, J.Holub. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **62**, 884 (1997)
131. J.Plešek, A.Franken, R.Fröhlich. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **62**, 57 (1997)
132. J.Plešek, B.Grüner, J.Fusek, H.Votavova. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 2936 (1993)
133. A.Franken, S.Du, P.A.Jelliss, J.A.Kautz, F.G.A.Stone. *Organometallics*, **20**, 1597 (2001)
134. S.Du, A.Franken, P.A.Jelliss, J.A.Kautz, F.G.A.Stone, P.-Y.Yu. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1846 (2001)
135. J.A.Kautz, T.D.McGrath, F.G.A.Stone. *Polyhedron*, **22**, 109 (2003)
136. B.L.Booth, K.O.Jibodu, M.F.J.R.P.Proenca. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1216 (1983)
137. J.A.Kautz, D.A.Kissounko, N.S.Kissounko, F.G.A.Stone. *Organometallics*, **21**, 2547 (2002)
138. S.A.Batten, J.C.Jeffery, L.H.Rees, M.D.Rudd, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2839 (1998)
139. S.Du, J.A.Kautz, T.D.McGrath, F.G.A.Stone. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2791 (2001)
140. S.Du, J.A.Kautz, T.D.McGrath, F.G.A.Stone. *Inorg. Chem.*, **41**, 3202 (2002)
141. A.Y.Usiatinsky, O.M.Khitrova, P.V.Petrovskii, F.M.Dolgushin, A.I.Yanovsky, Y.T.Struchkov, V.I.Bregadze. *Mendeleev Commun.*, 169 (1994)
142. Л.И.Захаркин, Л.Н.Канахина, А.И.Яновский, В.А.Антонович, Ю.Т.Стручков. *Коорд. химия*, **7**, 1692 (1981)
143. С.В.Тимофеев, И.А.Лобанова, П.В.Петровский, З.А.Старикова, В.И.Брегадзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1604 (2001)
144. V.E.Konoplev, I.V.Pisareva, D.A.Lemenovskii, P.V.Petrovskii, O.L.Tok, F.M.Dolgushin, I.T.Chizhevskii. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **67**, 936 (2002)
145. M.Bown, B.Grüner, B.Štíbr, X.L.R.Fortaine, M.Thornton-Pett, J.D.Kennedy. *J. Organomet. Chem.*, **614-615**, 269 (2000)
146. B.M.Graybill, M.F.Hawthorne. *Inorg. Chem.*, **8**, 1799 (1969)
147. W.Preetz, H.-G.Srebny, H.C.Marsmann. *Z. Naturforsch., B*, **39**, 6 (1984)
148. S.V.Ivanov, J.J.Rockwell, S.M.Miller, O.P.Anderson, K.A.Solntsev, S.H.Strauss. *Inorg. Chem.*, **35**, 7882 (1996)
149. E.I.Tolpin, W.N.Lipscomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2384 (1973)
150. E.H.Wong, M.G.Gatter. *Inorg. Chim. Acta*, **61**, 95 (1982)
151. E.H.Wong, M.G.Gatter, R.M.Kabbani. *Inorg. Chem.*, **21**, 4022 (1982)
152. И.Т.Чижевский. *Металлоорг. химия*, **5**, 183 (1992)
153. I.T.Chizhevsky, I.A.Lobanova, V.I.Bregadze, P.V.Petrovskii, V.A.Antonovich, A.V.Poljakov, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. *Mendeleev Commun.*, 477 (1991)
154. И.Т.Чижевский, И.А.Лобанова, В.И.Брегадзе, П.В.Петровский, А.В.Поляков, А.И.Яновский, Ю.Т.Стручков. *Металлоорг. химия*, **4**, 957 (1991)
155. I.A.Lobanova, V.I.Bregadze, S.V.Timofeev, P.V.Petrovskii, Z.A.Starikova, F.M.Dolgushin. *J. Organomet. Chem.*, **597**, 48 (2000)
156. И.Т.Чижевский. Дис. д-ра хим. наук. ИНЭОС, Москва, 1999
157. Л.И.Захаркин, В.А.Ольшевская. *Журн. общ. химии*, **62**, 138 (1992)
158. V.I.Bregadze, V.Ts.Kampel, N.N.Godovikov. *J. Organomet. Chem.*, **112**, 249 (1976)
159. Л.И.Захаркин, В.А.Ольшевская, В.Н.Лебедев, П.В.Петровский. *Журн. общ. химии*, **62**, 132 (1992)
160. И.А.Лобанова, С.В.Тимофеев, А.Р.Кудинов, В.И.Мещеряков, П.В.Петровский, З.А.Старикова, В.И.Брегадзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 480 (2002)
161. И.А.Лобанова, О.М.Хитрова, П.В.Петровский, В.И.Брегадзе. *Изв. АН. Сер. хим.*, 241 (2004)

SUBSTITUTION REACTIONS AT THE BORON ATOMS IN METALLACARBORANES

V.I.Bregadze, S.V.Timofeev, I.B.Sivaev, I.A.Lobanova

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

Data on the substitution reactions at boron atoms in 10–12-vertex metallacarboranes having both fundamental and applied value are surveyed. The possible mechanisms of the substitution reactions and effect of the metal fragment on the position of substitution in the polyhedron are discussed.

Bibliography — 161 references.

Received 8th December 2003