

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д.ЗЕЛИНСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

**СВИДЛОВ
СЕМЕН ВЛАДИМИРОВИЧ**

**СИНТЕЗ С-БОРИЛКАРБОРАНОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
КАРБОРАНИЛ-, АЛКИЛ- И АРИЛБОРНЫХ И -ДИБОРНЫХ КИСЛОТ
ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ МОНО- И БИС-КЛАТРОХЕЛАТОВ
ЖЕЛЕЗА(II)**

Специальность

02.00.03 – органическая химия

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

академик

Бубнов Ю.Н.

доктор химических наук, профессор,

Волошин Я.З.

Москва – 2015

Выражаю глубокую и искреннюю благодарность своему первому наставнику Ердякову С.Ю., стоявшему у истоков этой работы, и моим научным руководителям академику Бубнову Ю.Н. и доктору химических наук, профессору Волошину Я. З. за предоставленную возможность работы над чрезвычайно интересной темой и неоценимые помощь и поддержку при выполнении этого исследования.

От всего сердца благодарю коллектив Лаборатории карбоциклических соединений ИОХ РАН и Лаборатории алифатических борорганических соединений ИНЭОС РАН за ценные советы и товарищескую поддержку.

Оглавление

Введение.....	4
I. С-борилкарбораны (литературный обзор).....	9
I.2. Синтез и основные структурные аспекты	9
I.2. Свойства С-борилкарборанов.....	28
I.2.1. Протолитическое и окислительное расщепление и обменные реакции	28
I.2.2. Реакции с альдегидами и нитрилами	39
I.2.3. Термические циклизации	41
I.2.4. Взаимодействие с соединениями переходных металлов.....	44
II. Борорганические производные карборанового ряда. Синтез клатрохелатов железа (II). (обсуждение результатов)	49
II.1 Синтез, строение и реакционная способность борорганических производных С-алкил-орто-карборанов.	49
II.2. Сравнение молекулярных структур 1-борил-2-изопропил-орто- карборанов.	57
II.3. Борилирование незамещенных карборанов.....	59
II.4. Реакции кросс-сочетания карборанилборанов.	64
II.5. Клатрохелаты железа (II) с функционализирующими карборанилборными и другими органилборными апикальными заместителями.....	68
III. Экспериментальная часть.....	87
ВЫВОДЫ	113
Список литературы	113
Приложения	125

Введение

Актуальность темы. Карбораны представляют уникальный класс каркасных борсодержащих соединений, обладающих высокой термической и химической устойчивостью. Их производные широко используются в каталитической химии, в качестве лигандов – в металлоорганической химии, а также для получения люминесцентных материалов, полимеров, наноматериалов и жидких кристаллов. К настоящему времени химия простейших карборанилборанов с хлор-, алкокси- и гидридными заместителями изучена мало, а известные методы их синтеза недостаточно эффективны. Между тем, соединения со связями B–Cl, B–O и B–H служат основными предшественниками в синтезе большинства типов борорганических соединений, широко используемых в органическом и металлоорганическом синтезе. Кроме того, карборансодержащие гидриды бора RBH_2 представляют несомненный интерес как гидроборирующие агенты с двумя активными B–H связями и объемным икосаэдрическим заместителем. В последнее десятилетие интенсивно развивается химия перфторфенилборанов из-за их необычных каталитических и электронных свойств; однако их карборановые производные ранее не были получены.

С другой стороны, несомненный интерес представляет разработка новых способов введения апикальных и реберных (в т.ч. карборанильных) заместителей в молекулы клатрохелатов – клеточных комплексов с ионом металла, инкапсулированным в трехмерной полости макрополициклического лиганда и в значительной мере изолированным от влияния внешних факторов. В частности, клатрохелаты железа(II) рассматриваются в качестве молекулярных платформ для дизайна и синтеза ингибиторов транскрипции нуклеиновых кислот, т.е. являются перспективными лекарственными препаратами («топологическими лекарствами»). С практической точки зрения несомненно актуальной задачей является синтез апикально-сшитых

бис-клатрохелатов, являющихся потенциально более эффективными ингибиторами транскрипции, чем их моноклатрохелатные аналоги.

Целью исследования явилась разработка новых методов синтеза С-борилкарборанов с различными функциональными группами при внешнем атоме бора и применение производных карборанил-, алкил- и арилборных, а также диборных кислот в синтезе новых моно- и бис-клатрохелатов железа(II).

Задачи исследования: Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие два блока задач:

1-й блок:

- Разработать эффективную методологию синтеза С-борилкарборанов из карбораниллитиевых соединений и простейших хлорборанов и изучить их реакции с перфторфенильными агентами, триаллилбораном, комплексами борана ($\text{BH}_3 \cdot \text{TГФ}$ и $\text{BH}_3 \cdot \text{S}(\text{Me})_2$) и кросс-сочетание с квазиароматическими и ароматическими соединениями;

2-й блок:

- Разработать методы синтеза гибридных моно- и бис-клатрохелатов железа(II) с апикальными карборанильными, алкильными и арильными заместителями из производных борных кислот на основе темплатной конденсации, реакции переметаллирования и кислотнокатализируемой циклизации.

- Установить строение новых синтезированных соединений, а также изучить их спектральные характеристики.

Научная новизна и практическое значение полученных результатов. Предложена новая методология синтеза простейших С-борилкарборанов, включающая борилирование литиевых производных карборанов хлорборанами в эфирных растворителях при низких температурах. Впервые изучены реакции С-борилкарборанов с

триаллилбораном и перфторфенильными агентами и получены первые перфторфенилборильные производные карборана. Разработан новый эффективный метод синтеза карборансодержащих гидридов бора, которые региоспецифично присоединяются к терминальным двойным и тройным связям. Впервые проведено Pd-катализируемое/Cu-промотируемое кросс-сочетание с участием производных карборанилборных кислот, с использованием которого получен бифенил-*орто*-карборан. Впервые синтезированы карборанилклатрохелаты железа(II) с карборанильными апикальными и реберными заместителями, являющиеся перспективными ингибиторами транскрипции ферментов биосинтеза нуклеиновых кислот и потенциальными лекарственными соединениями для бор-нейтронозахватной терапии рака (БНЗТ). Также получены новые оксимгидразонатные и ниоксиматные бис-полу- и бис-клатрохелаты железа(II) с неэквивалентными апикальными заместителями. С использованием данных ^{57}Fe -мессбауэровской, ИК, полядерной ЯМР-спектроскопии, ЭСП и РСА получены данные о пространственном и электронном строении синтезированных соединений.

Личный вклад исследователя состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), а также во всех экспериментальных и теоретических исследованиях, обобщении, анализе и интерпретации результатов.

Автор выражает бесконечную благодарность канд. хим. наук С.Ю. Ердякову за участие в постановке задачи и неоценимую помощь в работе, а также Т.В. Потаповой, докт. хим. наук С.В. Баранину, канд. хим. наук Р.Ф. Саликову, канд. хим. наук Е.В. Шулишову, канд. хим. наук Ю.В. Бурыкиной (ИОХ РАН, Москва), канд. хим. наук И.Г. Белой, канд. хим. наук А.С. Белову, канд. хим. наук Е.Г. Лебедь, канд. хим. наук В.В. Новикову, канд. хим. наук З.А. Стариковой, докт. хим. наук К.А. Лысенко, канд. хим. наук И.В. Ананьеву, канд. хим. наук А.В. Долганову (ИНЭОС РАН, Москва),

докт. хим. наук О.А. Варзацкому (ИОНХ НАНУ, Киев) за участие в постановке экспериментов и обсуждении полученных результатов на разных этапах работы.

Апробация результатов работы и публикации. Основные результаты работ доложены на 4-ой Европейской конференции по химии бора (Германия, Бремен, 2007), Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений», посвященной 110-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова (Россия, Москва, 2009), Всероссийской конференции по органической химии, посвященной 75-летию со дня основания Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Россия, Москва, 2009), 5-ой Европейской конференции по химии бора (Великобритания, Эдинбург, 2010), 6-ой Европейской конференции по химии бора (Польша, Радзеевице, 2013), 15-ой Международной конференции по химии бора (Чехия, Прага 2014). Основной материал диссертации изложен в 4 статьях, опубликованных в ведущих отечественных и международных научных изданиях, и 6 тезисах докладов.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 08-03-00623-а, 10-03-00423-а, 11-03-00656-а, 11-03-01188-а, 12-03-00955), Отделения химии и наук о материалах (программы фундаментальных исследований «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» и «Создание научных основ экологически безопасных и ресурсосберегающих химико-технологических процессов. Оработка процессов с получением опытных партий веществ и материалов»), Президиума РАН (направление «Развитие методологии органического синтеза и создание соединений с ценными прикладными свойствами» программы фундаментальных исследований «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов»), а также Совета по

грантам Президента Российской Федерации (программа поддержки ведущих научных школ РФ, грант № НШ-69.2014.3).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 6 таблиц, 67 схем и 15 рисунков. Список литературы включает 88 наименований.

I. С-борилкарбораны (литературный обзор)

I.2. Синтез и основные структурные аспекты

К настоящему времени синтезировано и изучено значительное число С-гетерозамещенных *орто*-, *мета*- и *пара*-карборанильных производных элементов III–V групп Периодической системы, включая соединения P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Hg и Zn [1]. В то же время производные карборанового ряда со связью $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ изучены сравнительно мало: к настоящему времени разработано только три метода синтеза соединений этого класса, а молекулярная и кристаллическая структура установлена лишь для нескольких однотипных соединений. Первый метод синтеза С-борилкарборанов (наиболее популярный и эффективный) основан на металлировании соответствующего карборана алкиллитием (реже – гидридом натрия) и последующей замене металла на борильную группу действием разнообразных галогенидов бора. Вторым способом – это термические ($\sim 200^\circ\text{C}$) реакции *орто*- или *мета*-карборана с аминными комплексами борана $H_3B \cdot NR_3$. Третий способ представляет собой «достройку» карборанового остова посредством термических реакций солей *нидо*-карборанов с $H_3B \cdot NR_3$.

Попытка синтезировать диметиловый эфир *орто*-карборанилборной кислоты с использованием классического метода получения С-замещенных карборанов взаимодействием диметокси(этинил)борана с декабораном по схеме 1 претерпела неудачу [2].

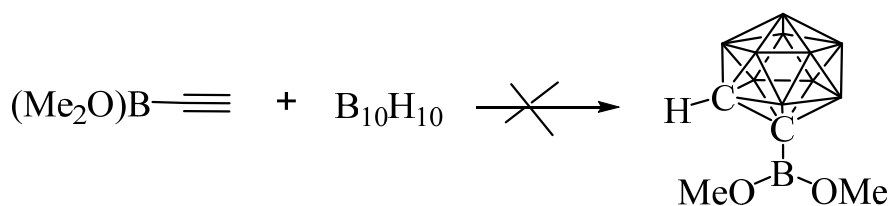


Схема 1

В дальнейшем, метод, включающий использование в качестве борной компоненты замещенные галобораны (в большинстве случаев, хлорбораны), для которых разрушение ат-комплекса, образующегося на стадии борилирования, протекает самопроизвольно по схеме 2 [3], и литиевых производных карборанов в качестве карборанилирующих агентов стал основным методом синтеза С-борилкарборанов.

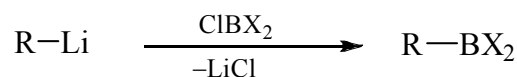


Схема 2

Широкий круг борорганических производных *орто*-карборана был получен и тщательно изучен в Лаборатории карбоциклических соединений ИОХ АН СССР Б. М. Михайловым, Э. А. Шаговой и Т. В. Потаповой в 70-х годах прошлого века. Применение описанного выше метода в реакции родоначальника ряда хлорборанов – газообразного трихлорида бора с этил- и изопропил-*орто*-карбораниллитием в толуоле по схеме 3 привело к дихлорборильным производным этил- и изопропил-*орто*-карборана (**1a–b**), соответственно [4].

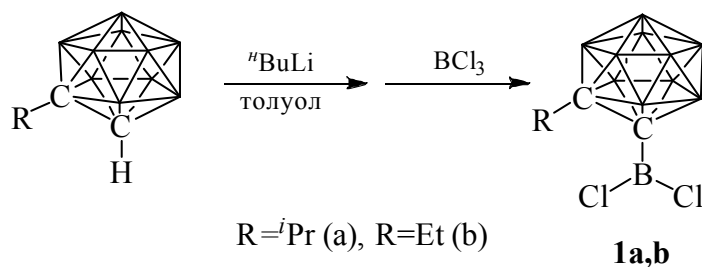


Схема 3

Первое соединение со связью бор–карборановый углерод (**2**) с выходом 45% получили Буне и сотр. по схеме 4 реакцией бис(диметиламино)хлорборана с *орто*-карбораниллитием в диэтиловом эфире при 0°C [2].

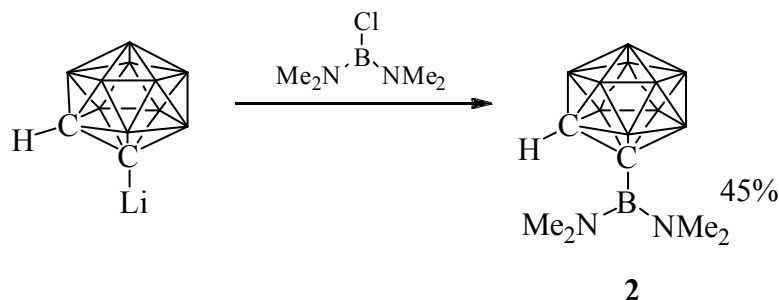


Схема 4

Химия аминоборильных производных карборанов в настоящее время является объектом большого числа исследований: это единственный тип С-борилированных карборанов, для представителей которого в литературе были описаны молекулярные и кристаллические структуры, установленные методом РСА. Наряду с диметиламино производным **2** Буне и сотр. взаимодействием N-триметил-В-трихлорборазола с н-бутил-*орто*-карбораниллитием по схеме 5 был получен В-три(н-бутил-*орто*-карборанил)-N-триметилборазол **3**. В то же время авторы установили, что аналогичная реакция литиевого производного незамещенного *орто*-карборана с В-трихлорборазолом не привела к соответствующему карборановому производному [2].

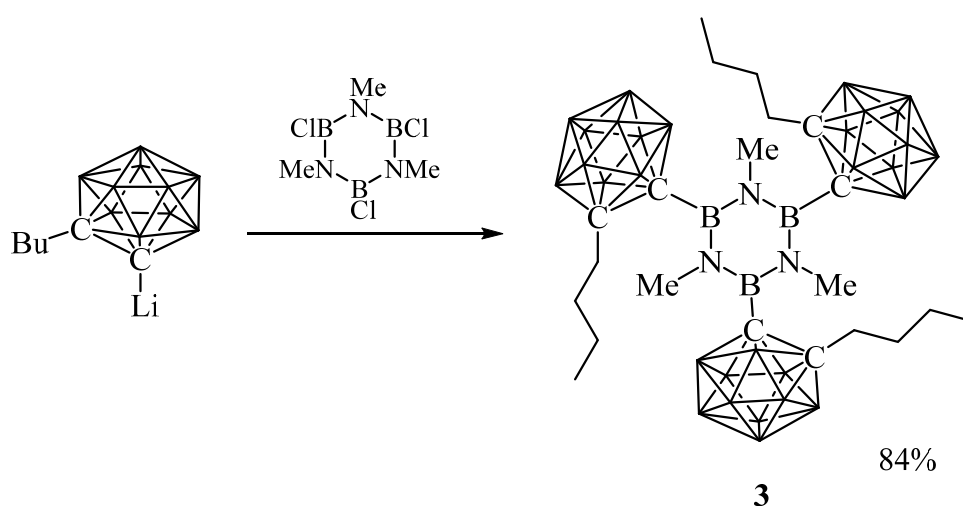


Схема 5

Зиберт и сотр. реакцией дилитий-*орто*-карборана с аминохлорборанами в толуоле по схеме 6 получили соединения **4–6**,

содержащие конденсированные с карборановым ядром полиборные пяти- и шестичленные азотсодержащие гетероциклические системы [5]. Авторы нашли, что наличие электроно-акцепторного карборанового фрагмента усиливает π -взаимодействие между атомами азота и бора, что приводит к увеличению химической устойчивости соединения **6**, по сравнению с не содержащими карборановое ядро аналогами – 2,3-дигидро-1,3-диборорами [6]. Связь B–N в синтезированных аминоборильных производных **4–6** в работе рассматривается как двойная, что хорошо согласуется с данными РСА: ее длина составляет около 1.388 и 1.395 Å в молекулах **4** и **5**, соответственно.

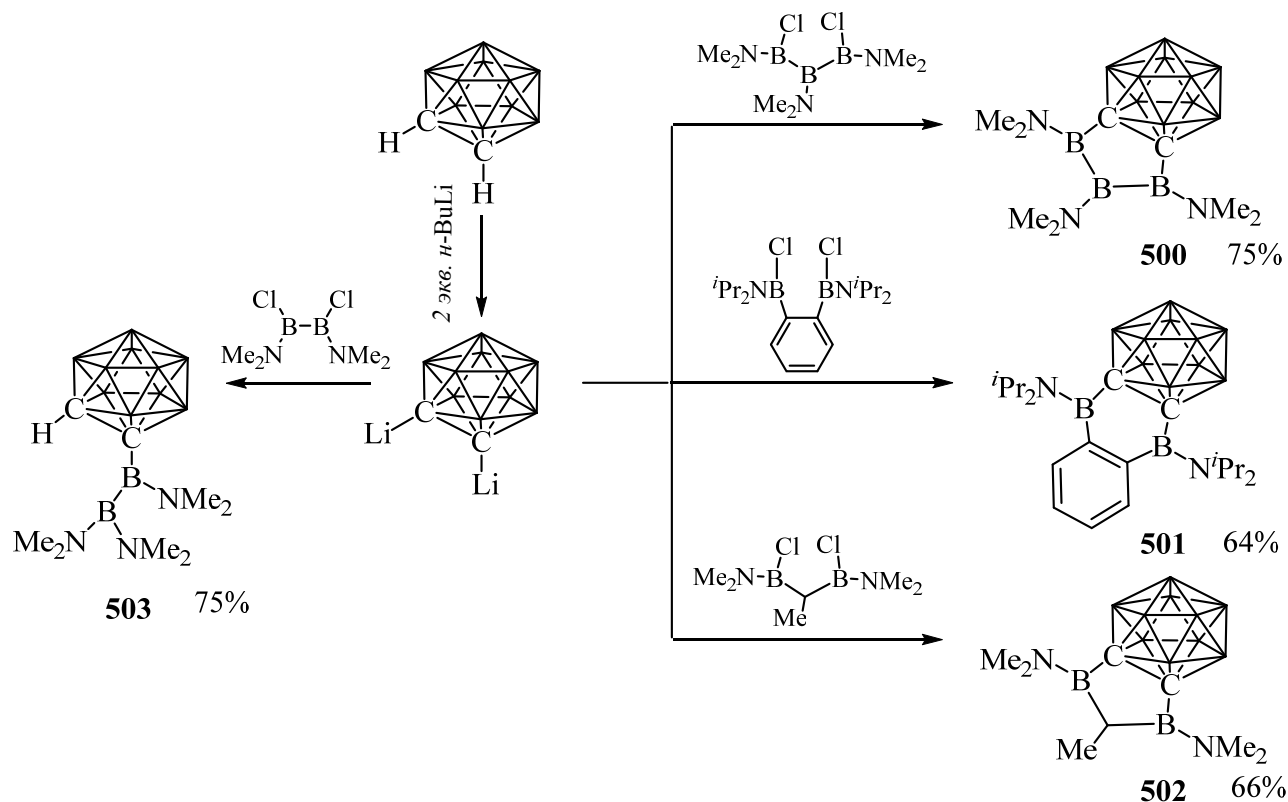


Схема 6

Влияние электроно-акцепторного карборанового заместителя на длину связи B–N особенно заметно в случае карборанилдиборана **7** – основного продукта взаимодействия дилитий-*орто*-карборана с 1,2-бис(диметиламино)-1,2-дихлордибораном: в его молекуле, несмотря на больший объем карборанового полиэдра в сравнении с диметиламино-группой, длина связи

B–N в смежном с остовом фрагменте короче двух других (1.393 и 1.423/1.435 Å, соответственно) [5].

Образование соединения **7** вместо ожидаемого продукта межмолекулярной циклизации, как в случае **4–6**, обусловлено пространственными ограничениями C–C связи в карборановом полиэдре: длина этой связи в незамещенном *орто*-карборане составляет 1.62 Å [7], в то время как в известных четырехчленных диборных системах длина связи C–C не превышает 1.4 Å [8].

Пространственные эффекты икосаэдрического карборана могут быть также проиллюстрированы на примере взаимодействия его дилитиевого производного с аминодихлорборанами, содержащими этильную или изопропильную группу при атоме азота: в случае менее объемного этильного заместителя продуктом реакции является диборильное производное **8**, в то время как введение изопропильной группы приводит к образованию смеси продуктов моно- и диборилирования – карборанов **9** и **10** – по схеме 7 [9].

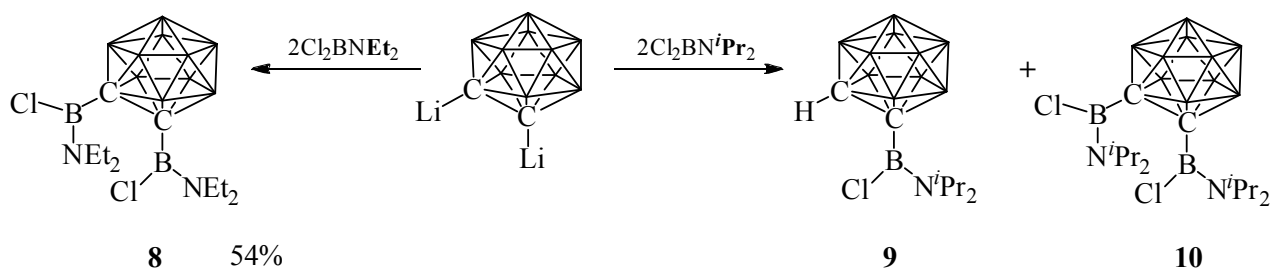


Схема 7

По данным РСА для аминохлорборанов **8–10**, атомы хлора их молекул образуют водородные связи C–H...Cl с алкильными группами в дизамещенных продуктах с C–H фрагментом карборанового ядра в **9**.

На примере соединения **11** было показано, что использование бромпроизводных боранов, в частности, трибромборана, в качестве борилирующего агента в реакции с C-метил-*орто*-карбораниллитием по схеме 8 приводит к дибромоборил-*орто*-карборану **11**; для достижения

высокого выхода монокарборанильного продукта эта реакция проводилась при низкой температуре (-90°C) [10].

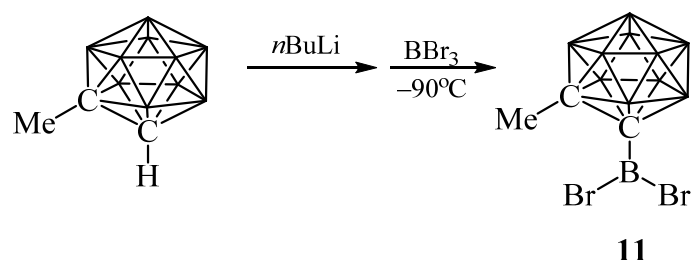


Схема 8

Бромсодержащие бораны были использованы в синтезе C-: диазаборилилкарборанов, занимающих особое место среди аминоборилильных соединений карборана: их т.н. «пуш-пульные» гибридные молекулы содержат непосредственно связанные π -донорные (диазаборилил) и электроно-акцепторные (карборановое ядро) фрагменты.

C-диазаборилил-*орто*-карбораны с различными заместителями при атомах азота и соседнем атоме углерода карборанового полиэдра (**12а–к**) были изучены Вебером и сотр. [10–12].

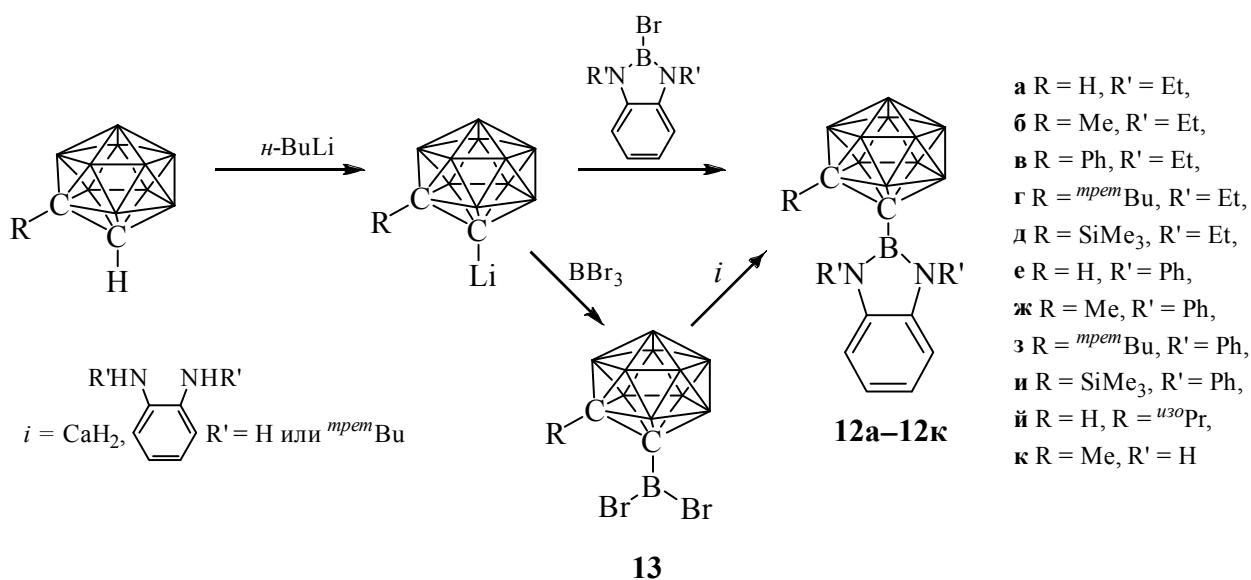


Схема 9

Целевые продукты были получены по схеме 9 с использованием синтетического метода, включающего взаимодействие карбораниллитиевых производных с соответствующими 2-бром-1,3,2-бензодиазaborолами. Карборан **12к** был получен через дибром-содержащее соединение **13**, связь В–С(карборан) в котором была образована под действием VBBr_3 в качестве борилирующего агента.

В дальнейшем ряд полученных С-бензодиазaborолилкарборанов был дополнен их производными, содержащими различные функциональные группы в ароматическом ядре [12]. Некоторые из полученных С-боролил-*орто*-карборанов были изучены методом РСА; основные структурные характеристики для их молекул представлены в табл. 1.

Таблица 1. Длины связей [Å] и углы вращения [°] для *орто*-карборанов **12а–12к**.

	R	R'	C1–B1	C1–C2	Углы вращения	
					Φ	ω
12а	H	Et	1.594(2)	1.670(1)	92.4	–
12б^[а]	Me	Et	1.605(3)	1.684(2)	88.8	–
			1.600(3)	1.687(2)	89.8	–
12в^[б]	Ph	Et	1.600(2)	1.730(2)	89.3	–
			1.600(2)	1.720(2)	86.6	–
			1.609(2)	1.701(2)	87.5	–
12г	<i>t</i> Bu	Et	1.606(1)	1.756(1)	89.6	–
12д	SiMe ₃	Et	1.605(1)	1.710(1)	83.7	–
12е	H	Ph	1.586(2)	1.670(2)	16.6	75.8/76.4
12ж	Me	Ph	1.591(2)	1.686(2)	80.0	72.2/76.5
12з	<i>t</i> Bu	Ph	1.595(2)	1.750(2)	82.9	77.2/89.0
12и	SiMe ₃	Ph	1.595(2)	1.707(2)	79.6	84.0/83.2
12й	H	<i>i</i> Pr	1.604(2)	1.664(1)	12.2	–
12к	Me	H	1.580(1)	1.669(1)	77.7	–

Асимметричный фрагмент соединения 12б[а] содержал две независимых молекулы, а асимметричный фрагмент соединения 12в[б] содержал три независимых молекулы.

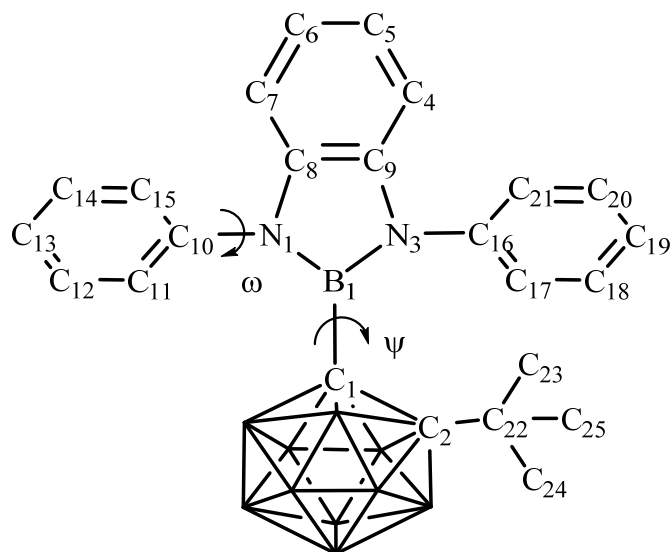


Рис. 1. Нумерация атомов в 1-(1',3'-дифенилбензодиазаборил)-2-трет-бутил-орто-карборане (**12з**) с указанием торсионного угла (φ) и межплоскостного угла (ω).

Известно [1], что длина связи $C_{(карб)}-C_{(карб)}$ в *орто*-карборанах в значительной степени зависит от природы заместителей. В известных бензодиазоборилилкарборанах ее значения лежат в диапазоне 1.670 (2) Å (соединения **12а** и **12е**) – 1.756 (1) Å (соединение **12г**). Таким образом, длина этой связи в соединениях этого типа заметно больше, чем таковая в незамещенном *орто*-карборане 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ (1.62 Å). Из анализа литературных данных видно, что длина связи C1–C2 каборанового остова возрастает с увеличением объема заместителей как при атоме C2 (растет в ряду $H > Me > Me_3Si > Ph > tBu$, см. Таблицу 1), так и боролильного фрагмента (в частности, при сравнении структур соединений **12б**, **12ж**, **12к**, содержащих метильный заместитель при атоме C2, заметно, что длина связи C1–C2 в соединении **12к**, незамещенном по атомам азота, меньше, чем в карборанах **12б** и **12ж**, содержащих этильную и фенильную группу при атомах азота, соответственно. Об удивительной эластичности связи C1–C2 в *орто*-карборанах сообщали ранее [13], что может быть связано как с пространственными эффектами, так и с электронными взаимодействиями, в частности, сопряжением с π -донорными заместителями.

Согласно данным ^1H ЯМР-спектроскопии, сигнал протона CH -группы карборанового остова в соединении **12a** (4.0 м.д.) смещен в слабое поле по сравнению с сигналом соответствующего протона молекулы **12e** (3.2 м.д.). Такое различие обусловлено π -взаимодействием между протоном $\text{CH}_{(\text{карб})}$ -группы и заместителями при C1, что было подтверждено данными РСА. Наблюдаемое в кристалле для молекул **12a** межмолекулярное взаимодействие с *орто*-фениленовым фрагментом соседней молекулы (расстояние $\text{CH} \cdots$ центрoид кольца составляет 2.428 Å) более сильное, чем внутримолекулярное π -взаимодействие $\text{CH}_{(\text{карб})}$ -группы с кольцом N-фенила в соединении **12e** (расстояние $\text{CH} \cdots$ центрoид кольца N-фенила равно 2.752 Å) [14].

Взаимодействием дилитиевых производных карборанов с соответствующими бромбороллами по схеме 10 получены бензодиазабороллильные производные *орто*-, *мета*- и *пара*-карборанов **14–16** с двумя борильными фрагментами [12]. Литирование *пара*-карборана, кислотность CH протонов которого гораздо ниже, чем таковая для *орто*- и *мета*-карборанов (и составляет в шкале органических CH -кислот: *орто*-карборан-рКа 22.0, *мета*-карборан-рКа 25.6 и *пара*-карборан-рКа 26.8. [1]), было проведено по схеме 10 раствором трет-бутиллития в гексане; выходы целевых продуктов не превысили 20%.

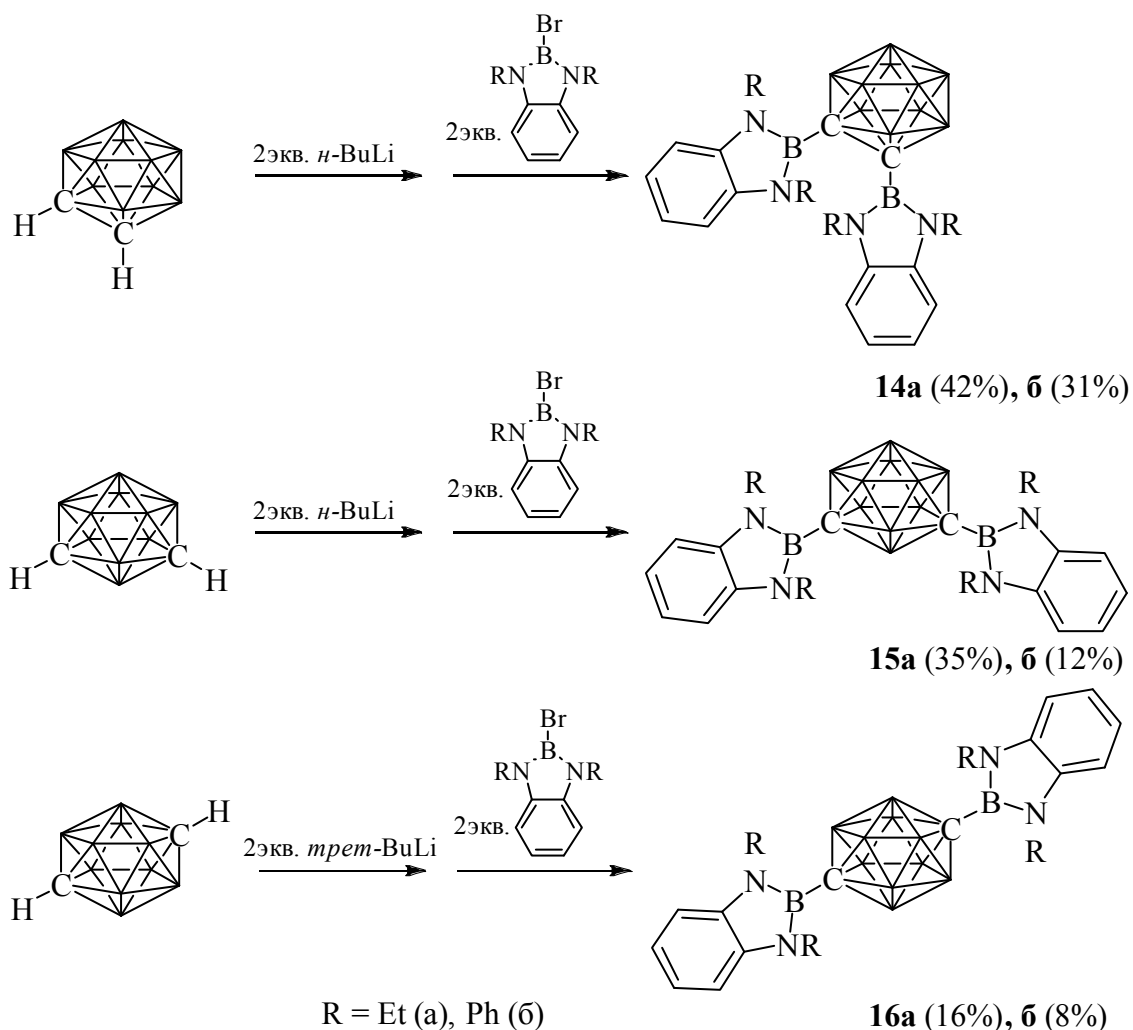


Схема 10

Аминоборильные производные карборанов, функционализированные диеновыми фрагментами, обладают свойствами *анса* лигандов – систем с цикlopentadiеновыми кольцами, связанных между собой одно- или многоатомными мостиками [15]. Примером карборансодержащих лигандов этого типа явился инденилборан **17**, легко образующийся при реакции дилитий-*орто*-карборана с хлорбораном **18**, с последующей обработкой реакционной смеси одним эквивалентом бутиллития; для разрушения образующихся в ходе реакции литиевых солей, вместо воды, вызывающей гидролиз связи $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ используется избыток цикlopentadiена. Смешивание растворов соединений **17** и **19** приводит к образованию монокатионного производного **20** по схеме 11 [16, 17].

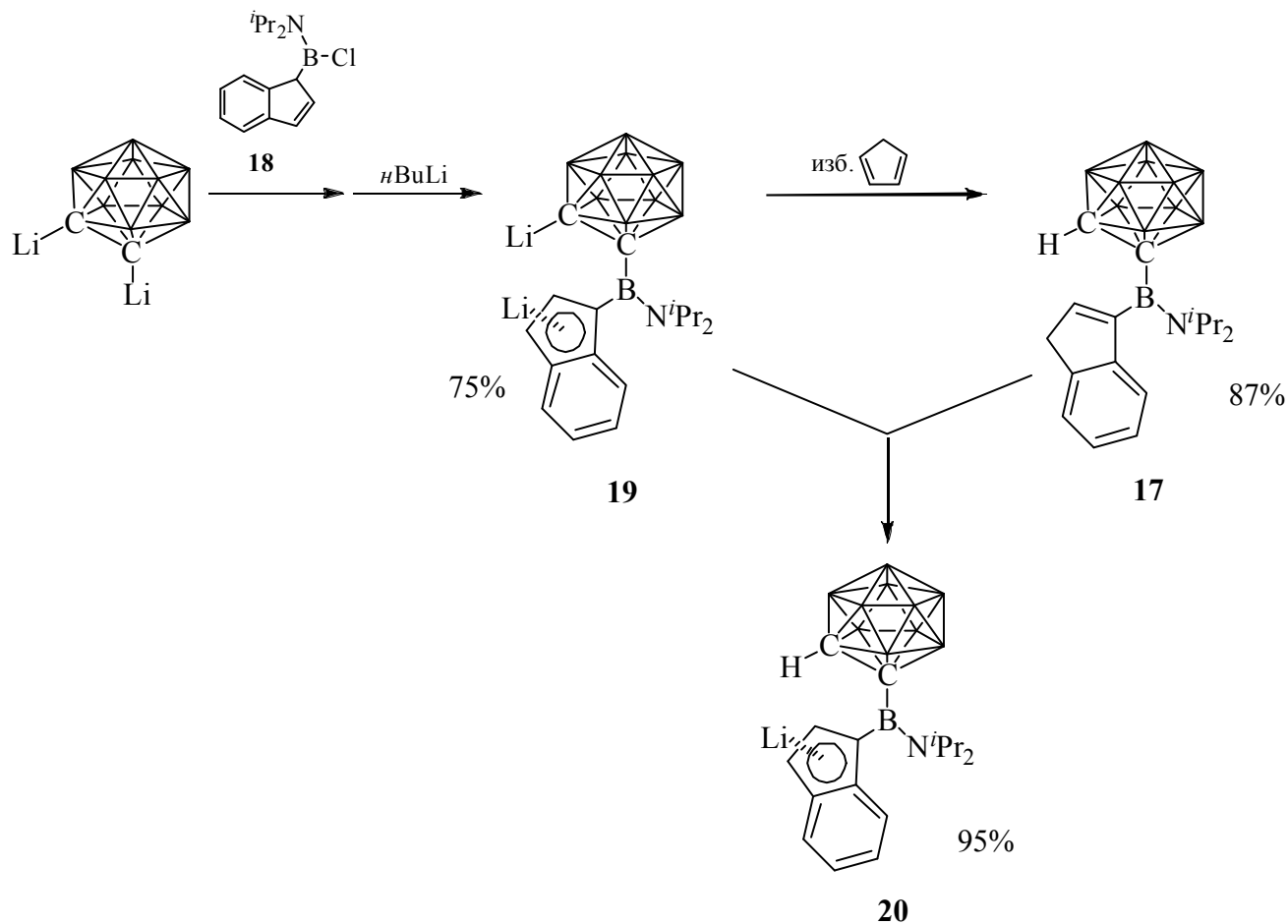


Схема 11

По данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии, отрицательный заряд в солях **19** и **20** значительно усиливает $p_\pi - p_\pi$ взаимодействие внеклеточного атома бора и sp^2 – гибридного атома углерода. В частности, сигналы экзо-борных фрагментов в спектрах соединений **19** и **20** смещены в область, характерную для карборановых атомов (их химические сдвиги обычно находятся в диапазоне $-14 \div 3$ м.д.), тогда как в спектре соединения **17** сигналы этого фрагмента наблюдаются при 36.1 м.д.

Ароматические производные С-борилкарборанов вызывают интерес как потенциальные звенья полимерных систем; Дэвидом Брауном и сотр. был синтезирован и изучен ряд соединений этого типа. В частности, бис(карборанил)фенилборные производные **21** и **22**, представленные на

схеме 12, были получены Брауном и сотр. взаимодействием литиевых солей *С*-метил-*орто*- и *мета*-карборанов с фенилдихлорборанами в диэтиловом эфире. Борилирование этих солей дифенилхлорборанами в соответствующих молярных соотношениях приводят к ди- и тетрафенилборанам **23** и **24** [18].

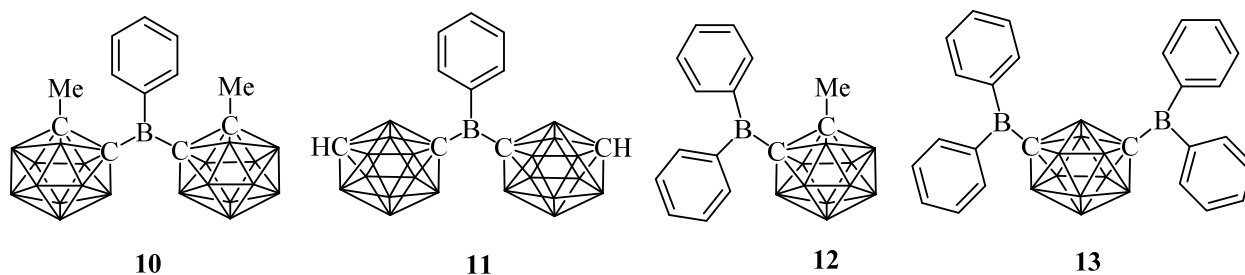


Схема 12

Михайлов и сотр. установили, что бис(карборанильные) производные боранов могут быть получены в одну стадию (с использованием необходимых соотношений исходных реагентов) или пошаговой заменой атомов галогена на карборанильные фрагмент. В частности, обработка дихлорборилкарборана **1a** еще одним эквивалентом соответствующего карбораниллитиевого производного приводит к образованию дикарборанилхлорборана **25**, в то время как присоединение третьей молекулы карборана не происходит даже при обработке реакционной смеси избытком карбораниллития. При использовании в качестве борилирующего агента более устойчивого эфира трифтористого бора наблюдается образование соответствующего фторпроизводного **26** по схеме 13 [19].

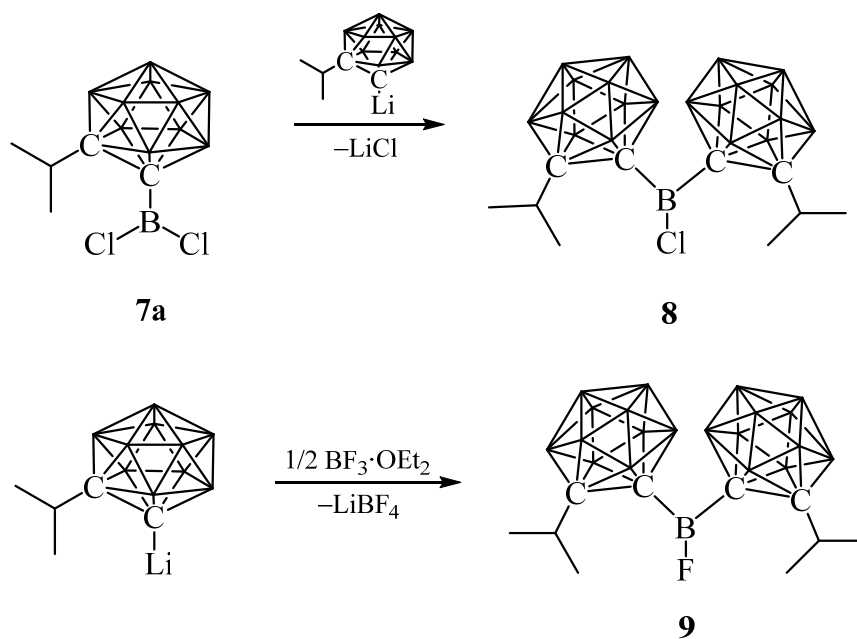
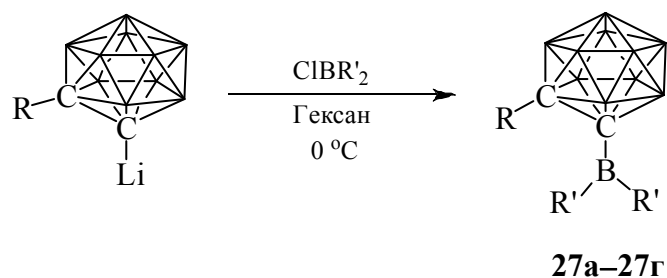


Схема 13

Использование в качестве борной компоненты ди(*n*-бутил)хлорборана в реакции с изопропил-*орто*-карборанил литием при 0°C в гексане по схеме 14 позволило получить первое диалкилборильное производное **27a**; этот синтетический подход был использован для синтеза ряда других соединений такого типа **27б–г** [19, 20, 21].

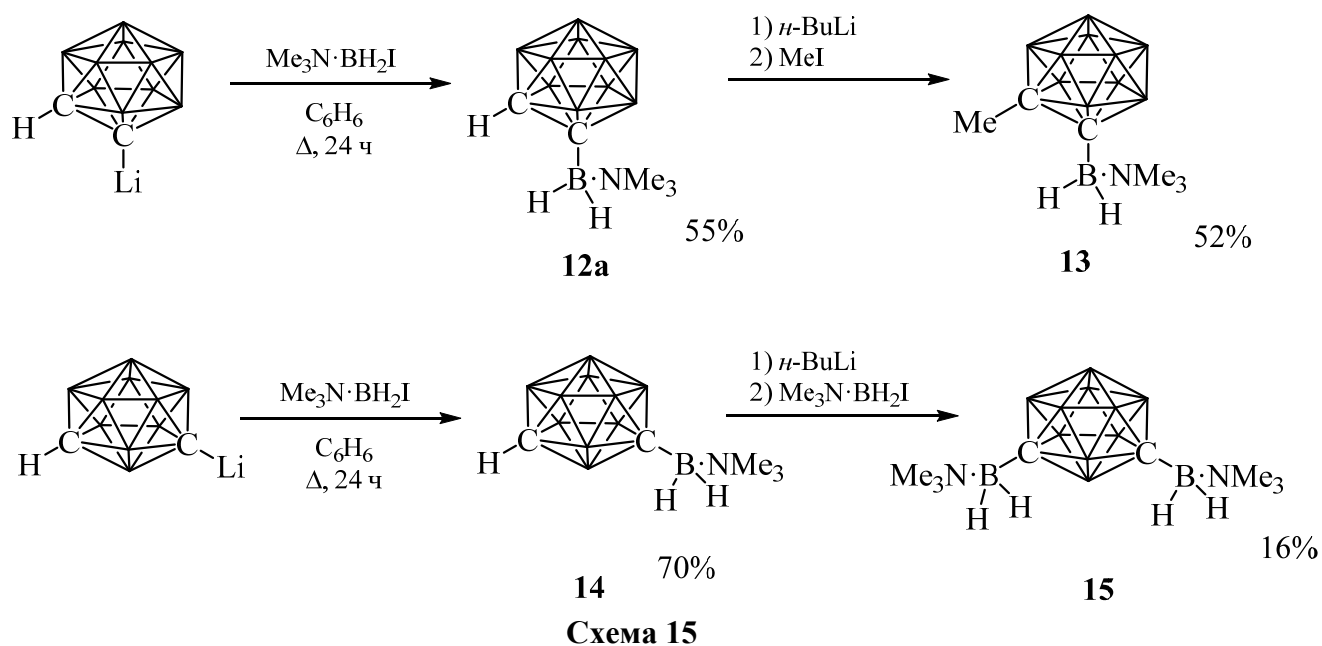


R = *i*-Pr, R' = *n*-Bu (а); R = CH₂=CH-, R' = *n*-Bu (б); R = CH₂=C(CH₃)-, R' = *n*-Bu (в);
R = CH₂=C(CH₃)- R' = *изо*-Bu (г);

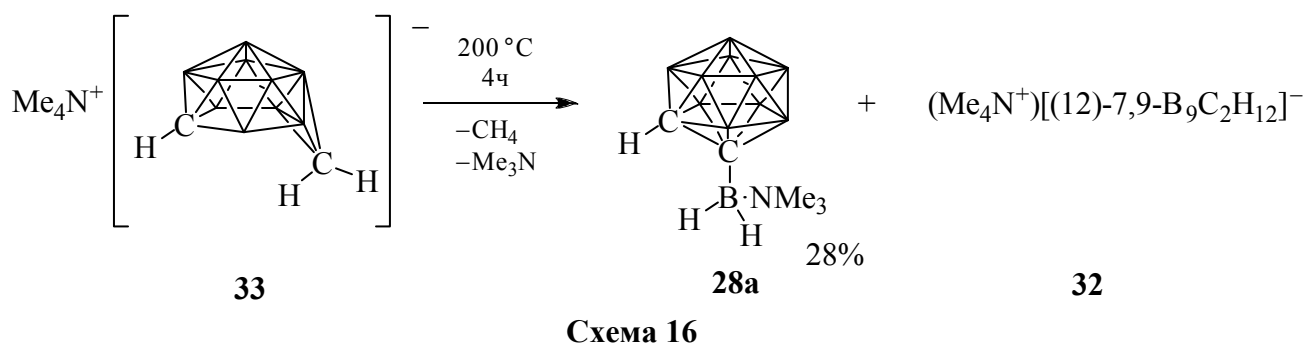
Схема 14

Большое внимание ученых привлекают карборанильные производные гидридов бора, поскольку соединения этого типа широко используются в самых различных областях химической науки. Рай и сотр. нагреванием *орто*- и *мета*-карбораниллития с триметиламин-йодбораном в бензоле получили

комплексы *орто*- и *мета*-карборанилборана **28a** и **29** с триметиламином, соответственно. Реакционная способность незамещенных C–H групп карборанового остова в соединениях **28a** и **29** была изучена на примере последовательности реакций по схеме 15, включающей металлизацию и последующую обработку реакционной смеси электрофильными агентами (метилйодидом или йодбораном) с образованием **30** и **31** соответственно [22].



Хотторн и сотр. установили, что комплекс **28a**, полученный по схеме 16, наряду с аммонийным производным **32**, триэтиламин-бораном и метаном, образуется с выходом 28% при пиролизе соли *нидо*-карборана **33** [23, 24].



Незамещенные *орто*-карборанилбораны образуются также при взаимодействии *орто*-карборана с триэтиламин-бораном и гидридом натрия

в диглиме. Синтез комплекса **28b** с умеренным выходом (35%) может быть осуществлен по схеме 17 и без использования гидрида натрия при нагревании суспензии *орто*-карборана в триэтиламин-боране при 200°C в течение 10 ч [25].

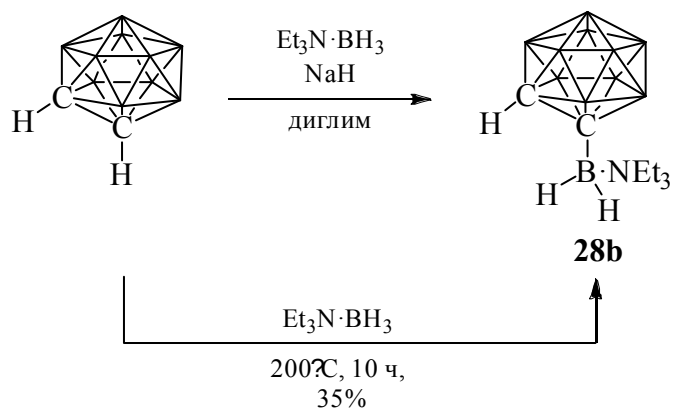


Схема 17

Замещение атома водорода на амин-борильную группу в *мета*-карборане в этих условиях проходит значительно труднее, что, по всей видимости, связано с меньшей СН-кислотностью карборанового фрагмента [1]. С низким выходом (7%) *мета*-карборанилборан был получен по схеме 18 взаимодействием цезиевой соли *нидо*-карборана $\text{Cs}^+[\text{7,9-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$ с избытком триэтиламин-борана [25].

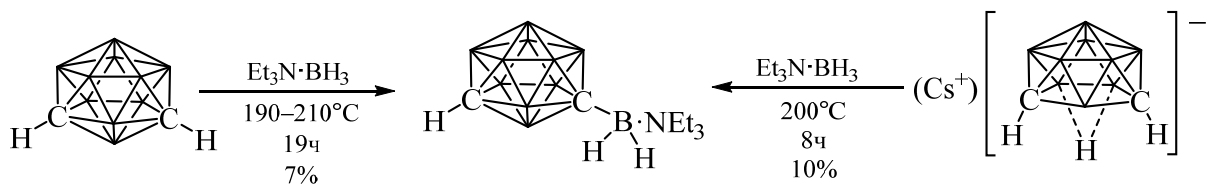


Схема 18

Следует отметить, что подавляющее большинство карборанильных производных тригонального бора легко окисляются и гидролизуются на воздухе. К относительно устойчивым соединениям, способным не претерпевать на воздухе деструкции в течение нескольких дней, относятся лишь некоторые бензодиазаборилильные производные [10–12]. С другой

стороны, исходные карбораны обладают ярко-выраженными гидрофобными свойствами [26, 27], и, как следствие, малорастворимы в воде.

Производные карборанов, как известно [28, 29], рассматриваются как потенциальные мишени для бор-нейтронозахватной терапии рака – метода лечения раковых опухолей головного и шейного отделов [30].

В связи с этим представлялась очевидной необходимость разработки методов функционализации карборанового ядра гидрофильными заместителями, одновременно увеличивающими химическую устойчивость молекулы в целом [31]. В частности, большинство известных тетрагональных борилкарборанов гораздо более устойчиво к окислению и наличию влаги, а также хорошо растворимо в воде.

Плешаком и сотр. было установлено, что нагревание цезиевой соли *нидо*-карборана **34** с триэтиламин-бораном при 200°C приводит к поглощению двух молей последнего и образованию хорошо растворимой в воде соли боргидрида **35**, осаждением которой из водного раствора в присутствии тетраметиламмоний хлорида было получено аммонийное производное **36**. Предложенный авторами механизм образования соединения **35** предполагает промежуточное образование соли *нидо*-карборана **37**, дегидрогенирование которой приводит к локализации электронной пары на одном из атомов углерода и образованию производного *клозо*-карборана **38** по схеме 19.

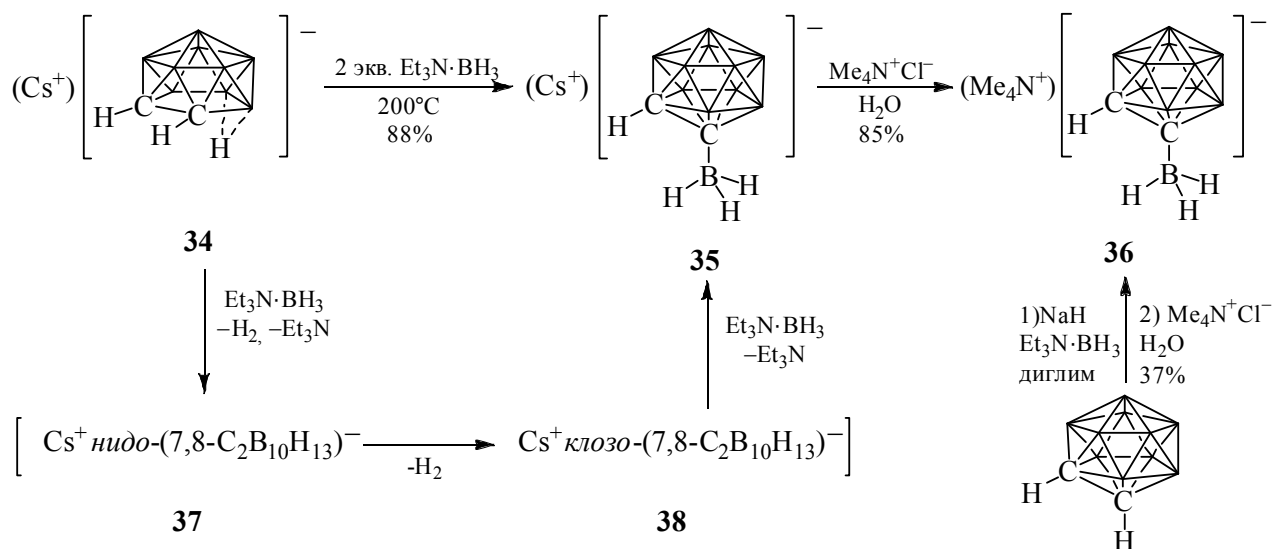
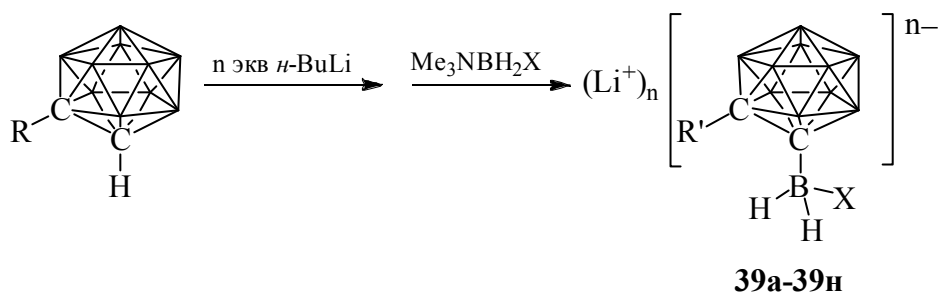


Схема 19

Обработка *орто*-карборана гидридом натрия в присутствии триэтиламинборана в диглиме и последующее осаждение водным раствором хлорида тетраметиламмония также приводят к **36**, но со значительно более низким выходом (37%).

Позднее Шпильвогель и сотр. получили карборанилборгидриды **39а-н** металлизированием карборанов бутиллитием и последующей обработкой реакционной смеси комплексами монозамещенных гидридов бора по схеме 20 [32].



R = H, n = 2, R' = BH₂X, X = H (а, 90%), CN (б, 95%), COOCH₃ (в, 73%), COOH (г, 70%); R = R' = Me, n = 1, X = H (д, 61%), COOH (е, 36%); R = R' = Ph, n = 1, X = H (ж, 86%), CN (з, 89%), COOCH₃ (и, 53%), COOH (к, 63%), C(O)NHCH(CH₂OH)COOMe (л, 48%), C(O)NHCH(CH(CH₃)₂)COOMe (м, 42%), C(O)NHCH(4-CH₂PhOH)COOMe (н) (42–89%).

Схема 20

Следует отметить, что химические сдвиги внеклеточных атомов бора в спектрах ЯМР ¹¹B диборильных соединений и соответствующих

моноборильных производных практически одинаковы, что свидетельствует о практически полном отсутствии взаимодействия между двумя экзоборильными фрагментами в первых.

1.2. Свойства С-борилкарборанов

1.2.1. Протолитическое и окислительное расщепление и обменные реакции

Попытка заместить диметиламино-группы на метоксильные в бис(диметиламино)-*орто*-карборанилборане (**2**) (первое соединение со связью бор–карборановый углерод) под действием трех эквивалентов метанола в присутствии триэтиламина по схеме 21 привела к исходному *орто*-карборану [2].

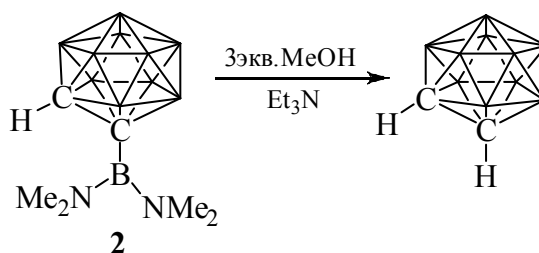


Схема 21

Таким образом, прочность связи $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ в этом соединении, как и во многих С-борилкарборанах, существенно отличается от таковой для других органических производных бора. Известно, что протолиз моноалкил- и моноарилборанов под действием спиртов протекает лишь при температурах выше 160°C , моновинилборанов – выше 100°C и лишь аллильные и алкинильные производные бора (за исключением бороновых кислот и их производных) подвергаются протолизу достаточно легко [33]. Легкость гидролитического разрыва В–С связи алкинилборанов может быть объяснена большой разницей величин электроотрицательности этих атомов; в то же время электроотрицательность атома углерода карборанового ядра близка к таковой *sp*-гибридизованного атома углерода.

Было установлено, что боран **21** расщепляется водой уже при $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$, как показано на схеме 22, в то время как для производных **22** и **23** необходимо кипячение с водой в течение 8 ч; соединение **24** не подвергается гидролизу даже при кипячении в воде в течение 10 ч: в этом случае для

завершения реакции деборирования необходимо выдерживать реакционную смесь с концентрированным раствором гидроксида натрия в течение приблизительно 10 ч [18].

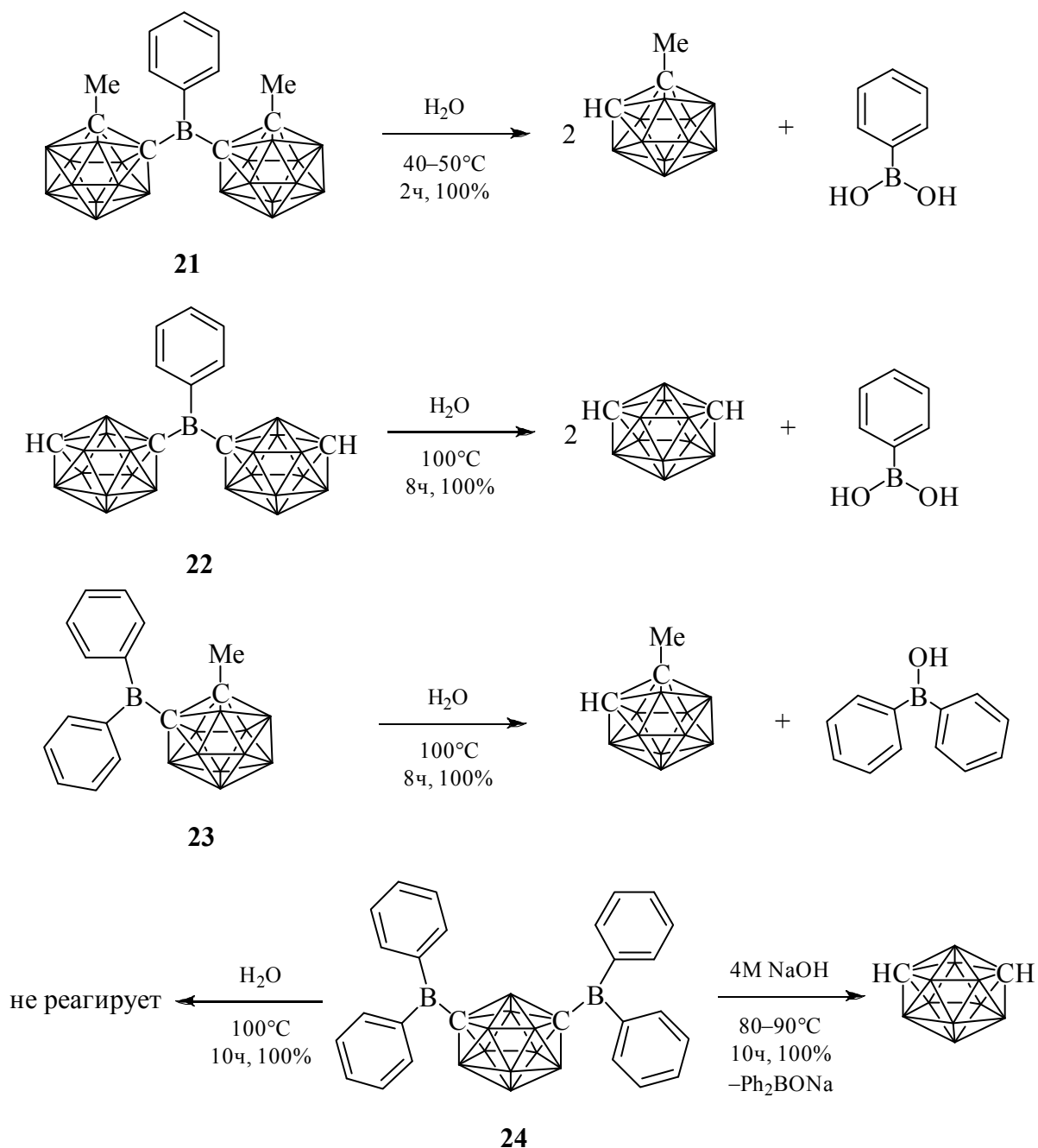


Схема 22

Такая гидролитическая устойчивость **24** объясняется стерическими затруднениями при образовании тетраэдрического борного интермедиата, что увеличивает энергию переходного состояния. В более мягких условиях

протекает гидролиз соединений **21** и **23**, в которых уходящей группой служит *орто*-карборановый анион, что, по-видимому, связано с большей лабильностью последнего. Продуктами гидролиза по схеме 23 являются соответствующие борные кислоты и карбораны [18]

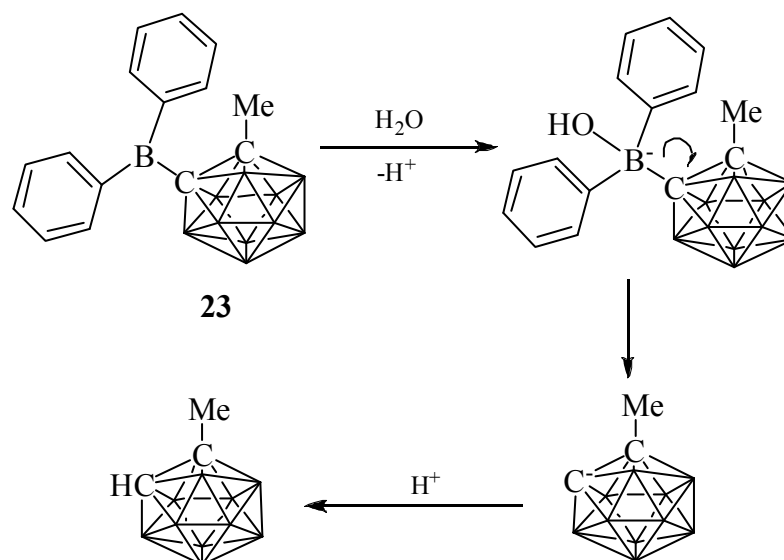


Схема 23

Некоторые борилкарбораны (в частности, комплексы *орто*- и *мета*-карборанилборана с аминами) устойчивы и к воздействию минеральных кислот и оснований. Например, соединения **28a** и **29** могут быть регенерированы после кипячения их эфирных растворов с 1М раствором соляной кислоты или NaOH, либо со спиртовым раствором KOH с выходами 80 и 85%, соответственно [22].

Было установлено, что связь $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ в некоторых С-борилкарборанах устойчива к воздействию не только минеральных, но и органических кислот. В частности, реакция диалкилкарборанилборанов с уксусной кислотой (механизм которой, по всей видимости, включает шестицентровое переходное состояние, как и в случае триалкилборанов [34]) приводит к выделению газообразного бутана и образованию В-ацетокси-производного **40** с выходом 58%. В результате ацидолиза ди(*n*-бутил)борилизпропилкарборана **27a** двухкратным избытком уксусной

кислоты с нагреванием реакционной смеси до 100°C по схеме 24 образуется пироборноуксусный ангидрид **41** [35].

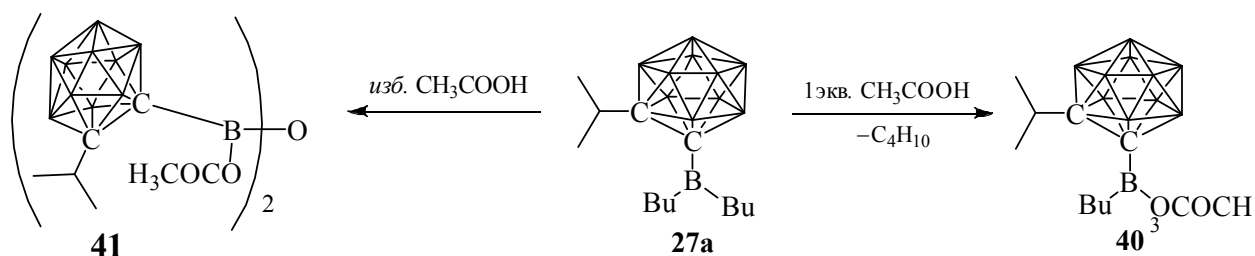


Схема 24

Устойчивость связи $\text{B}_{(\text{внеш})}-\text{C}_{(\text{карб})}$ к воздействию сильных органических кислот (в частности, перфторуксусной кислоты) была использована для синтеза потенциальных «строительных» блоков для супрамолекулярной химии – *para*-карборанов, содержащих альдегидный и борильный фрагменты при C-атомах ядра. В то же время C-борил-*para*-карбораны могут быть практически количественно окислены в соответствующие C-гидроксикарбораны под действием $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ – классического реагента для получения фенолов [36] из соответствующих ароматических производных борных кислот по схеме 25 [37].

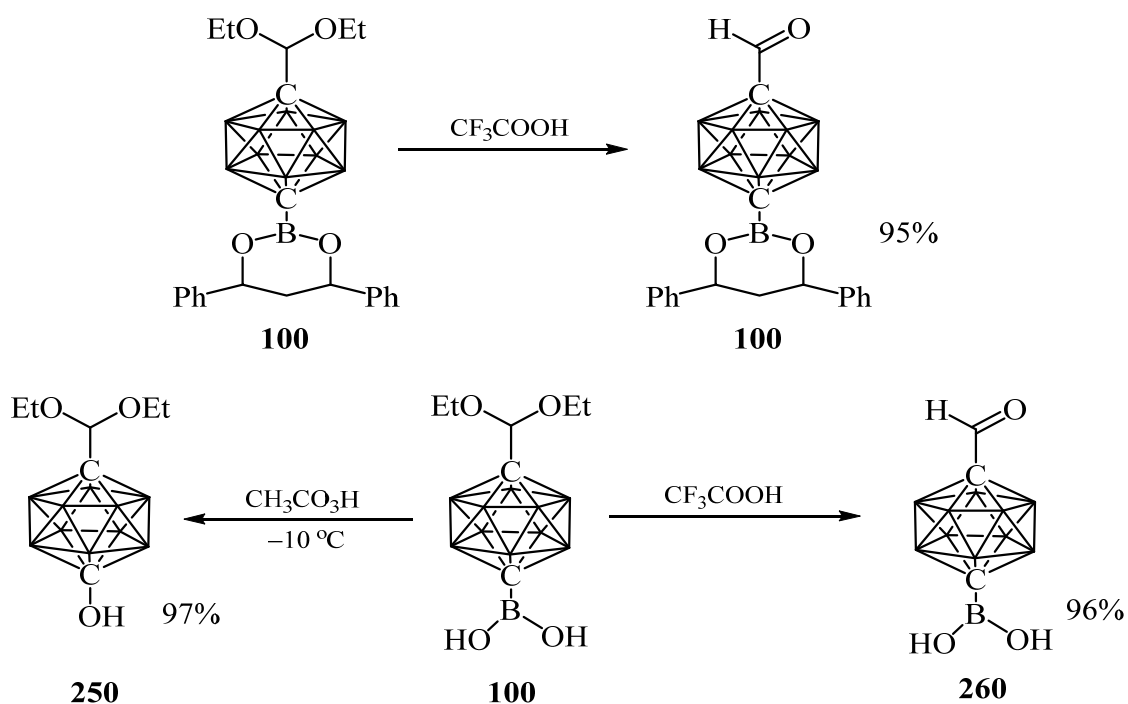


Схема 25

Использование одного из наиболее широко распространенных методов окисления борорганических соединений – щелочным раствором перекиси водорода [38, 39] – в случае С-борилкарборанов не приводит к желаемым С-гидроксикарборанам. Вместо этого, в условиях реакции происходит гидролитическое расщепление связи $\text{B}_{(\text{внеш})}-\text{C}_{(\text{карб})}$ (как например, в случае конденсированного с карборановым ядром бороланом **42** в соответствии со схемой 26) [20].

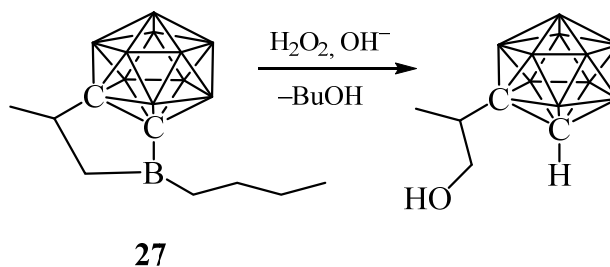


Схема 26

Состав продуктов взаимодействия карборанильных производных боранов ($1\text{-BR}_2\text{-2-}i\text{Pr-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$) с другими реагентами, содержащими подвижный водород, в частности спиртами и меркаптанами зависит от

условий проведения реакции, сопровождающейся расщеплением связи $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ или $B_{(внеш)}-R$ ($R = Hal, OAlk, Alk$). Реакции в присутствии большого избытка спиртов (метанола, *n*-бутанола, *tert*-бутанола) по схеме 27 приводят к исходному изопропил-орто-карборану [19, 35].

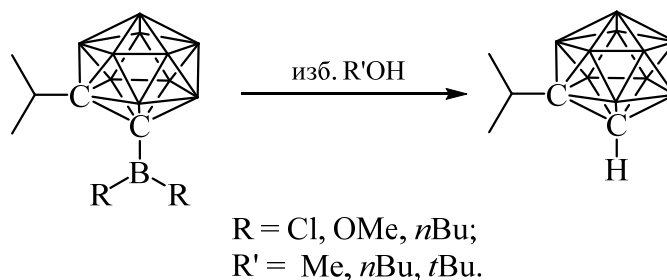


Схема 27

Связь $B-C$ претерпевает протолитическое расщепление и при использовании эквимольных количеств спиртов и меркаптанов при $\sim 100^\circ C$ по схеме 28 в присутствии даже каталитических количеств триэтиламина [19]. Предполагается, что этот процесс реализуется через промежуточное образование комплексов исходных C -борилкарборанов с триэтиламином **43**, что увеличивает поляризацию связи $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ и облегчает ее атаку нуклеофилом; аналогичные эффекты наблюдаются и в отсутствие амина при проведении реакции в донорных растворителях, в частности, в ТГФ.

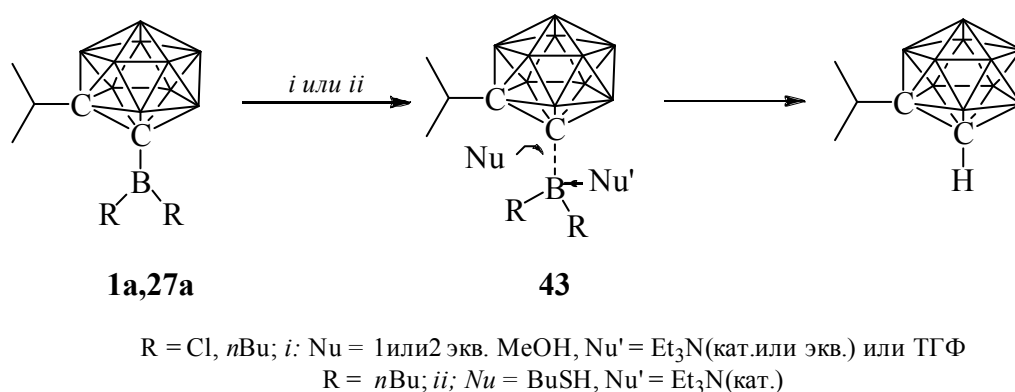


Схема 28

Было показано, что в определенных условиях можно осуществить обмен атомов галогена при атоме бора на алкоксильные, алкильные, меркапто-, amino- или алкиламино-группы: например, диметоксиборильное

производное **44** было получено с высоким выходом взаимодействием 1-изопропил-орто-карборанил-2-дихлорборана **1a** с двумя эквивалентами метанола. Реакции **7a** с двумя эквивалентами алкилмеркаптанов в присутствии триэтиламина как органического основания приводят к соответствующим диалкилмеркапто соединениям **45a** и **45b** [4]; в отсутствии триэтиламина происходит замещение на меркапто-группу только одного атома хлора при атоме бора с образованием В-хлор(алкилмеркапто)производного **46**, претерпевающего симметризацию по схеме 29 при нагревании (перегонке) [4]. Тио-производные, в свою очередь, были трансформированы в соответствующие алкоксиборилкарбораны под действием двух эквивалентов метанола.

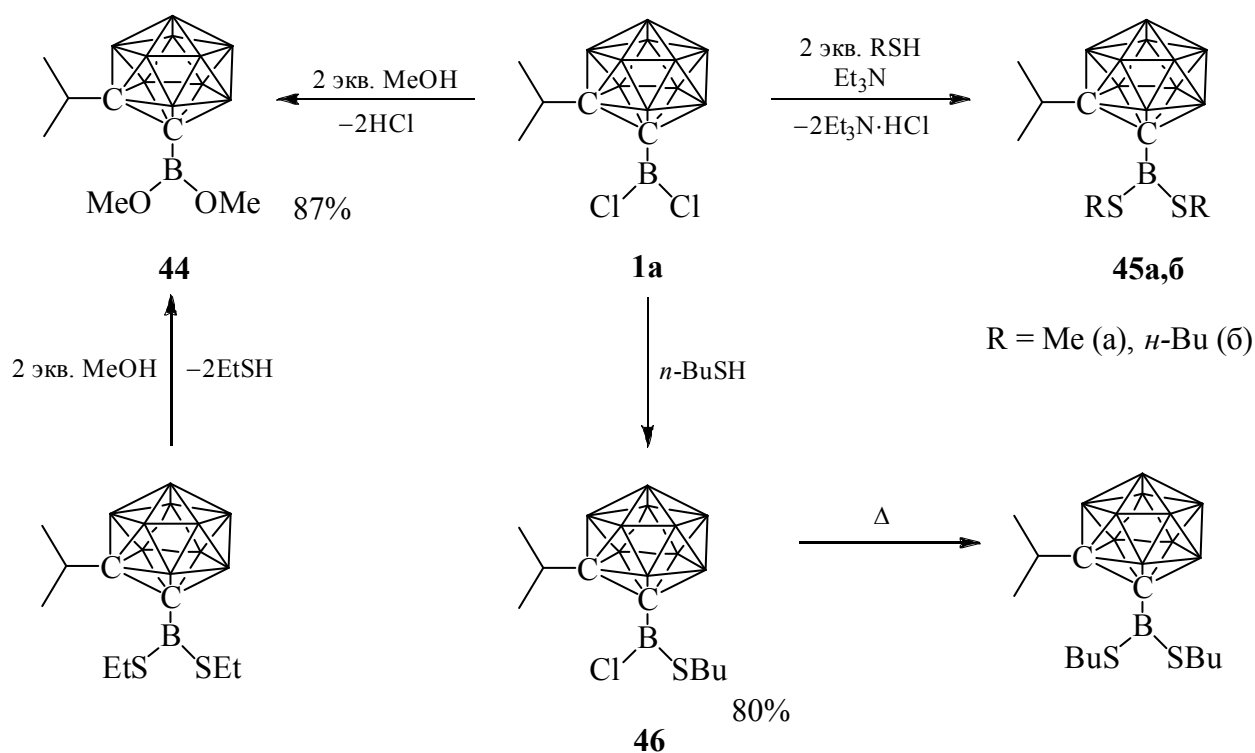


Схема 29

Было установлено, что обмен атомов хлора на метоксильную группу наблюдается и при обработке дихлорборилкарборанов двукратным избытком (четырьмя эквивалентами) метанола; как было отмечено выше, в присутствии большего количества спирта наблюдается расщепление связи В_(внеш)–С_(Ву).

Обмен алкильных заместителей при атоме бора на алкокси- и меркапто-группы также возможен, но требует использования стехиометрических количеств реагентов и протекает в более жестких условиях (для меркаптанов): например, при взаимодействии ди-*n*-бутильного соединения **27a** с одним эквивалентом бутилмеркаптана расщепление связи $B_{(внеш)}-C_{(Bu)}$ и образование алкилтио-производного алкилкарборанилборана **47** по схеме 30 наблюдается только при нагревании реакционной смеси до 160–170°C, в то время как взаимодействие с метанолом с образованием **48** требует существенно более мягких условий [35].

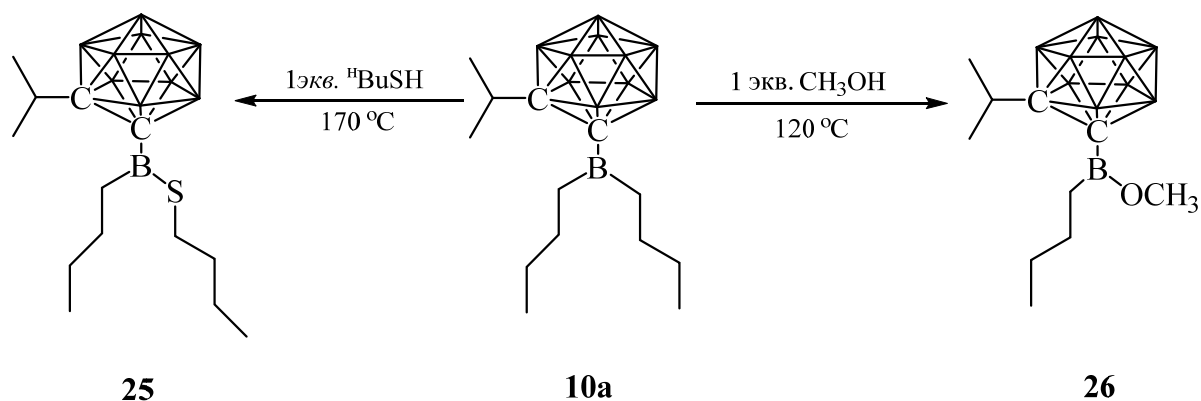


Схема 30

В то же время реакции диалкилборилкарборанов с аминами, в зависимости от условий их проведения, проходит двумя путями: (1) преимущественное образование моноаминозамещенного алкилкарборанилборана **49** и (2) расщепление связи $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ с образованием изопропил-*орто*-карборана. Реакции по первому пути протекают при высоких температурах (160–190°C) (Схема 31) с образованием большого количества газообразных продуктов без разрушения карборанового полиэдра [19, 35].

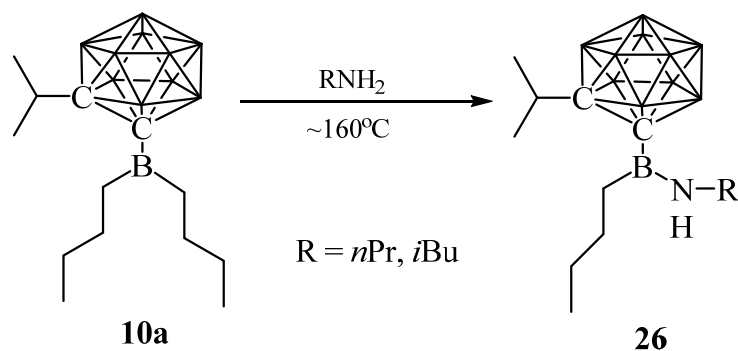


Схема 31

Второй из этих путей доминирует при более низких температурах (70–100°C); и в этом случае промежуточными продуктами реакции являются комплексы с аминами, устойчивость которых определяется природой последних: в частности, комплекс этого типа с анилином неустойчив, тогда как таковой с пиперидином был выделен и охарактеризован в индивидуальном состоянии [35].

Химически устойчивыми являются также комплексы *орто*- и *мета*-карборанилборанов с пиперидином **50** и **51**, являющиеся продуктами реакции обмена лигандов по схеме 32. В этих случаях реакция сопровождается раскрытием дикарба-кклозо-додекаборатного полиэдра в результате отщепления одного атома бора [22].

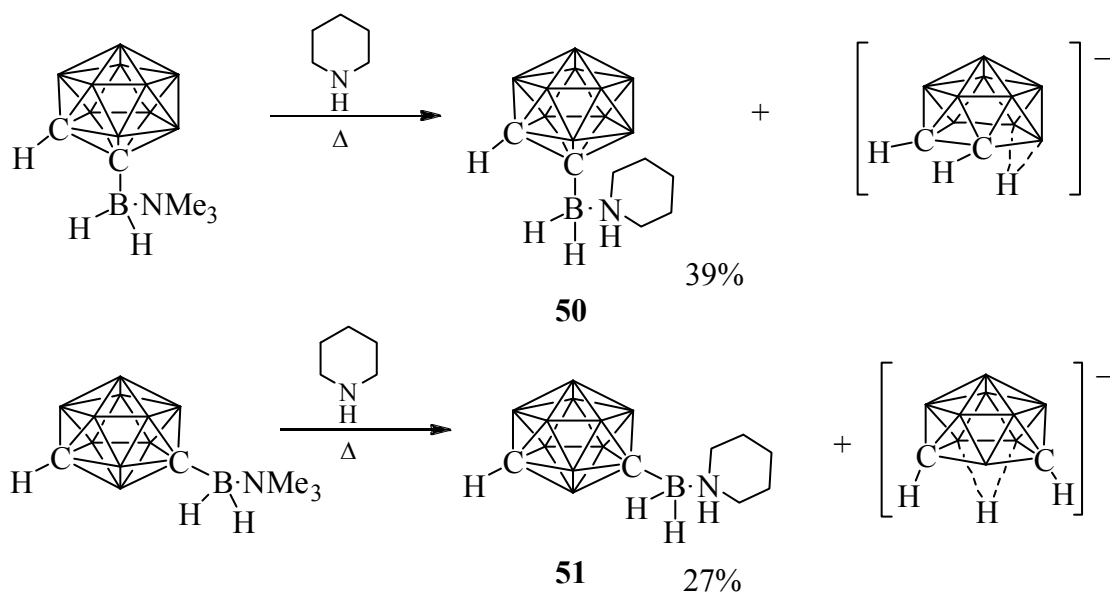


Схема 32

Галоген-содержащие С-борилкарбораны реагируют с аминами в более мягких условиях (0–20°C), чем их алифатические аналоги. Для получения бис(алкиламино)-производных **52** из дихлорборилкарборана **1a** использовали двукратный избыток алкиламинов для связывания образующегося в ходе реакции HCl по схеме 33 [4].

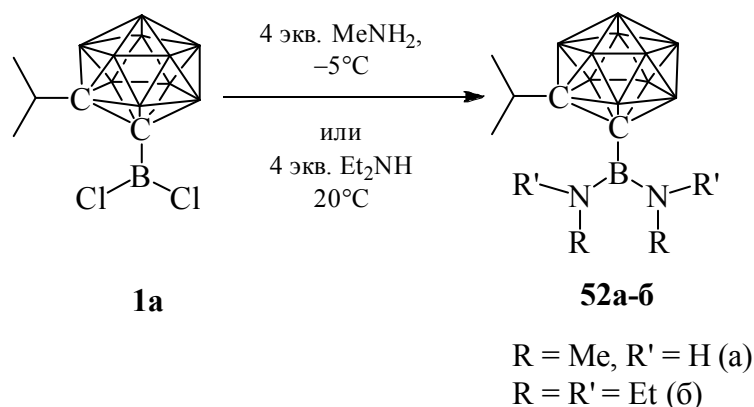


Схема 33

Обменные реакции с аминами характерны и для бромсодержащих борилкарборанов. В частности, 1-дибромборил-2-метил-*орто*-карборан взаимодействует с диаминами в присутствии гидроксида кальция по схеме 34 с образованием диазaborолилкарборанов **12к** и **53** [10].

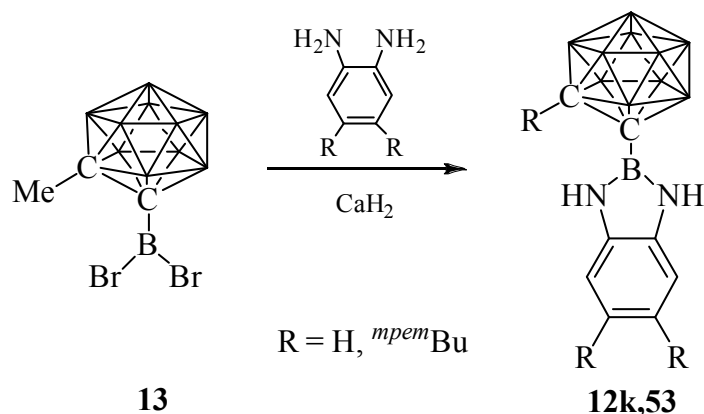


Схема 34

В обменные реакции легко вступают не только дихлор- и дибром-*орто*-карбораны, но и их алкилтиосодержащие аналоги. В частности, весьма необычно протекает превращение диалкильных эфиров карборантиоборных

кислот под действием аммиака: в отличие от реакций эфиров алкилтио- или арилтиоборных кислот с аммиаком, приводящих к образованию боразолов соединений [40], взаимодействие тиоборана **54** аммиаком по схеме 35 приводит к борилкарборану с двумя NH_2 -группами при атоме бора. Следует отметить, что такой диамино(1-изопропил-*o*-карборанил-2)боран **55** первое и единственное описанное производное бора с двумя амино-группами [4].

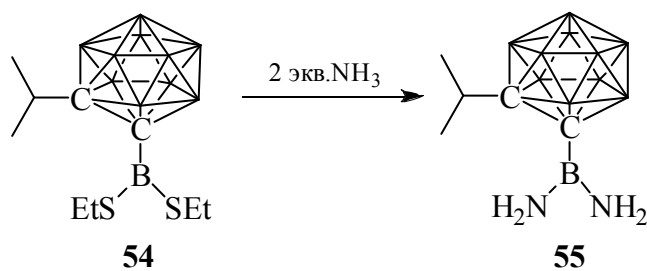


Схема 35

1.2.2. Реакции с альдегидами и нитрилами

При взаимодействии с ароматическими альдегидами и нитрилами в апротонных донорных растворителях, таких как ГМФТА или пиридин, диалкилборил-*орто*-карборанилбораны реагируют как металлоорганические реагенты, присоединяясь к фрагменту C–гетероатом по схеме 36 через четырехцентровое переходное состояние (**56**) с разрывом связи $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ [41, 42]. Дальнейшее окисление образующихся эфиров борных кислот **57** перекисью водорода в присутствии щелочи приводит к образованию соответствующих спиртов **58**. В свою очередь, образующиеся при реакции с нитрилами через переходное состояние **59** кетиминбораны **60** легко расщепляются под действием метанола до соответствующих карборанильных производных ароматических кетиминов **61**.

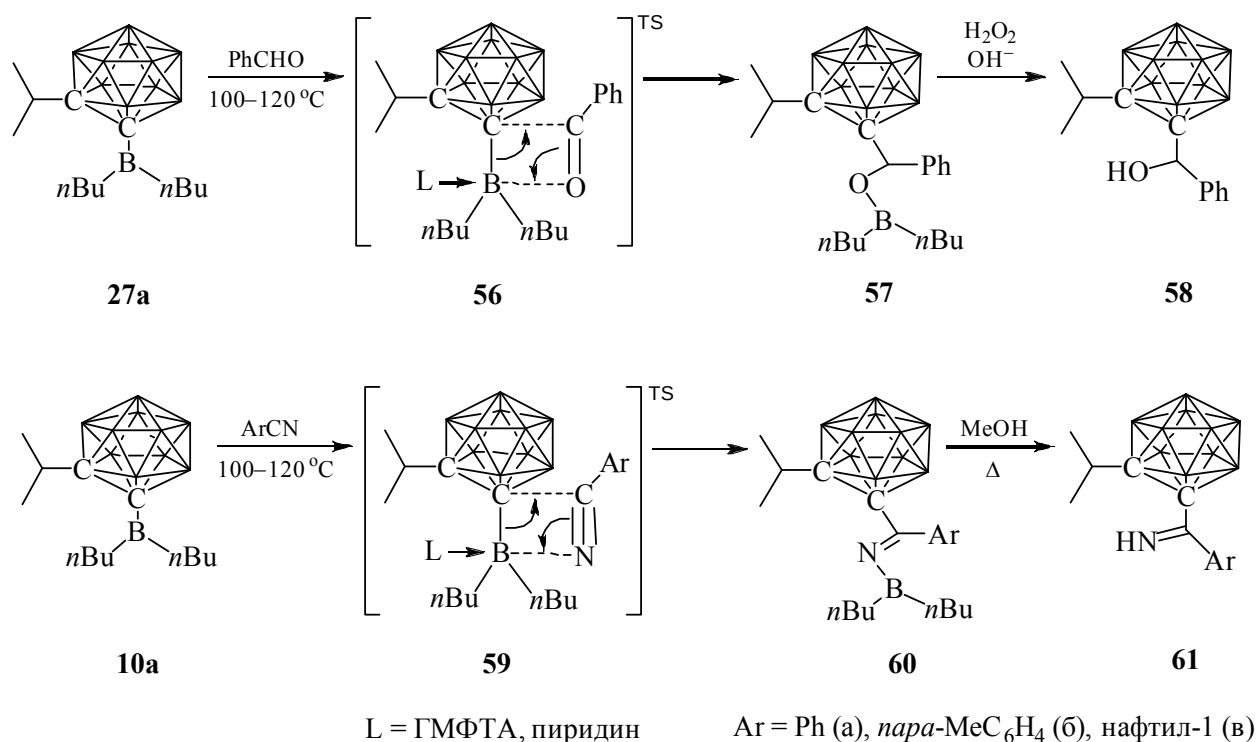


Схема 36

Образование промежуточных состояний **56** и **59** в значительной степени промотируется донорными растворителями, образующими комплексы с исходными борилкарборанами, что увеличивает поляризацию

связи $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$: в отсутствии ГМФТА или пиридина реакция с нитрилами при 100°C не наблюдалась, а при 150°C происходит отщепление олефина по схеме 37 с образованием алкил-*орто*-карборанилборана, который затем присоединяется по связи $C\equiv N$.

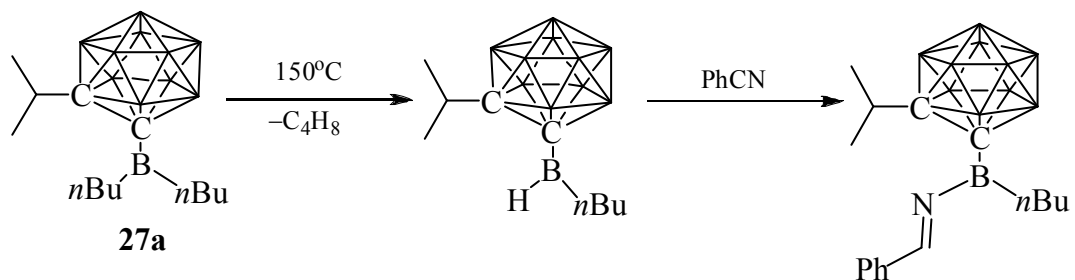


Схема 37

1.2.3. Термические циклизации

Было установлено, что связь $B_{(внеш)}-C_{(карб)}$ термически устойчива: при нагревании до 200–230°C ее заметной деградации не наблюдается; вместо этого протекают классические реакции заместителей при полиэдрическом остове и в борильном фрагменте, характерные для соответствующих органических групп. В частности, в случае дибутилборилкарборана **10a** по схеме 38 протекает отщепление бутилена и водорода с образованием циклического продукта **62** [20, 43].

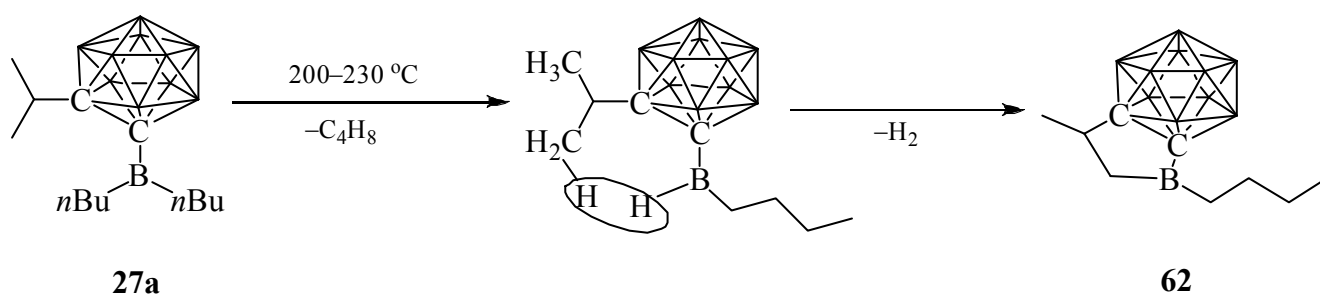


Схема 38

Аналогичная термическая циклизация с образованием **63–64** по схеме 39 наблюдалась для 1-изопропенильных и винильного производных С-борилкарборана [20]. Следует отметить, что отсутствие двойной связи в циклическом продукте **64** свидетельствует о том, что вторая стадия циклизации в этом случае включает не отщепление молекулярного водорода, а внутримолекулярное гидроборирование или переалкилирование. Такое предположение хорошо согласуется с результатами анализа состава газообразных продуктов реакций: в случае изопропильного производного содержание водорода достигало 40%, тогда как в случае винильного лишь 1.5%.

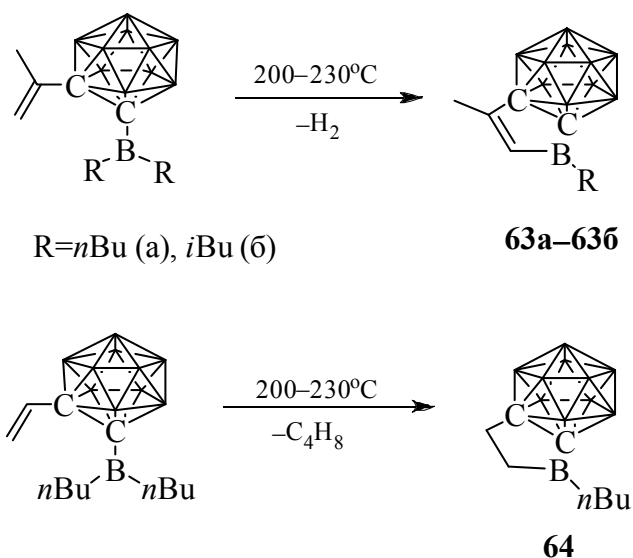


Схема 39

.Соединения **62–64** реагируют с ацетальдегидом подобно триалкилборанам [44] с образованием бутилена и этоксипроизводного **65**. Образующиеся эфиры легко окисляются до спиртов **66** перекисью водорода в щелочной среде, а их взаимодействие с этанолом по схеме 40 проходит с разрывом связи $\text{B}_{(\text{внеш})}\text{--C}_{(\text{карб})}$, приводящем к соответствующим диэтилборонатам **67** [20].

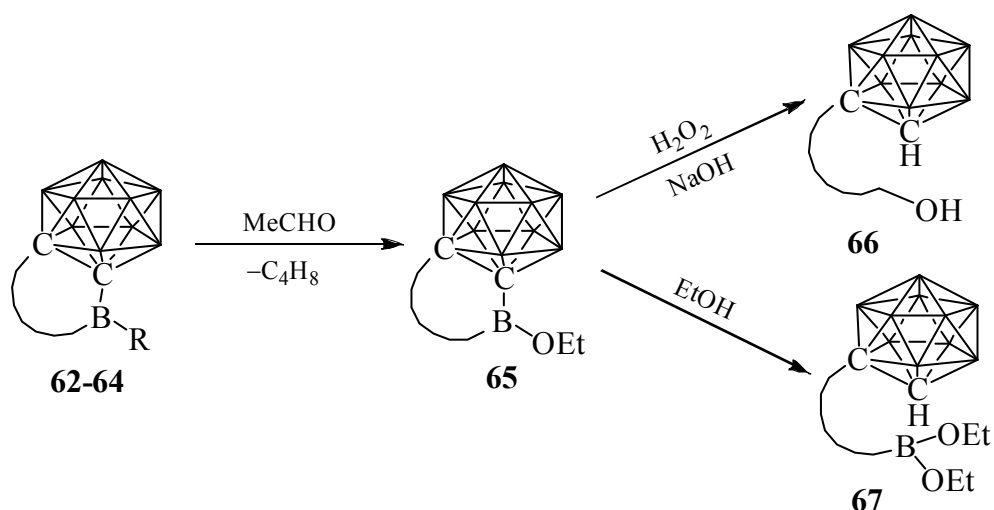


Схема 40

Восстановление эфира **68** алюмогидридом лития в стандартных для реакций этого типа условиях приводит к комплексу борана с диэтиловым

эфиром **69**, взаимодействием которого с триэтиламиноном был получен комплекс **70** по схеме 41 с выходом 20% [20].

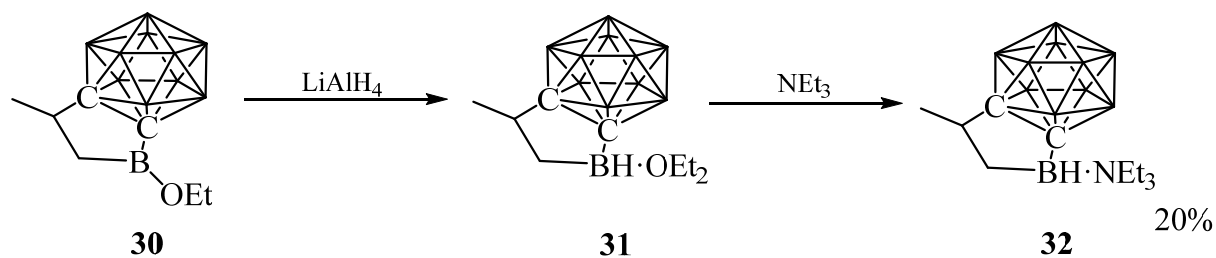


Схема 41

Было также установлено, что борациклические производные **62-64** образуют устойчивые комплексы с триэтиламиноном и пиридином, представленные на схеме 42 [20, 43].



$R = n\text{Bu}, \text{OEt}$
 $L = \text{NEt}_3, \text{пиридин}$

Схема 42

1.2.4. Взаимодействие с соединениями переходных металлов.

Аминоборилкарборан **17** и его дилитиевое производное **19** были использованы в качестве мостиковых *анса* лигандов в синтезе Zr-, Ti- и Hf-содержащих катализаторов полимеризации этилена. В частности, реакция метатезиса дилитиевой соли **19** с тетрахлоридами металлов привела к образованию соответствующих дихлорсодержащих комплексов **71–73** по схеме 43. Действие на комплекс **71** двух эквивалентов метиллития привело к образованию диметильного комплекса **74**. Цирконоцен **71** также был получен с использованием каскада реакций, включающего взаимодействие карборанил(диизопропиламино)борана **17** раствором эквимолярного количества тетракис(диметиламида) циркония в толуоле и последующую обработку полученного диметиламидного производного **75** избытком Me_3SiCl . Попытки получить аналогичным путем титаноцен **72** не привели к успеху, поскольку, образуемая в ходе реакции частица Me_2N^- атакует мостиковый и карборановый атомы бора с образованием карболидного комплекса **76**.

По данным РСА для комплекса **74**, сильное взаимодействие $\text{N}(p_\pi)\text{--B}(p_\pi)$ приводит к уменьшению длины связи N–B до 1.396(3) Å: такая связь может рассматриваться как двойная, как и в случаях некоторых других аминоборильных производных карборана (см. выше).

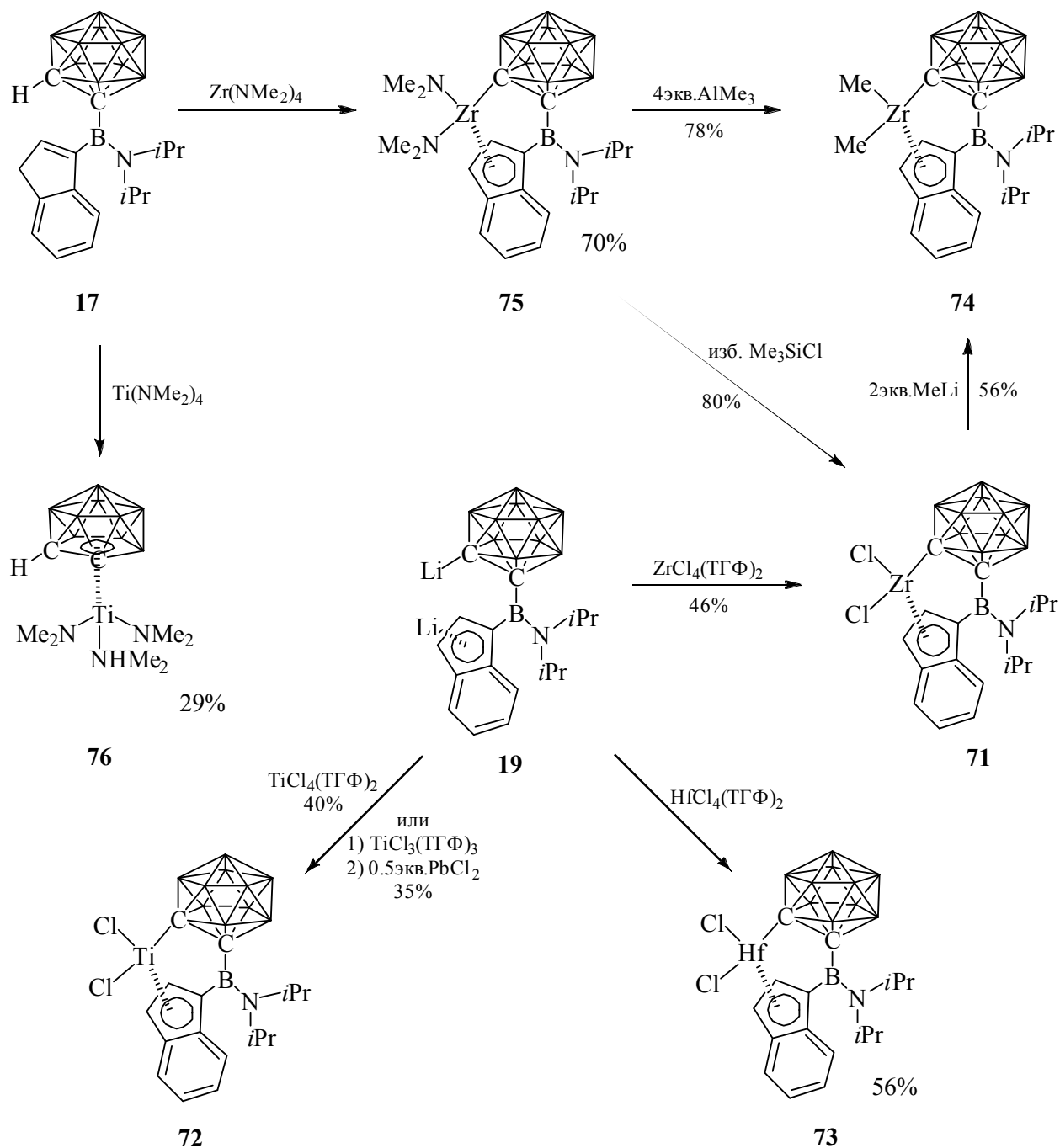
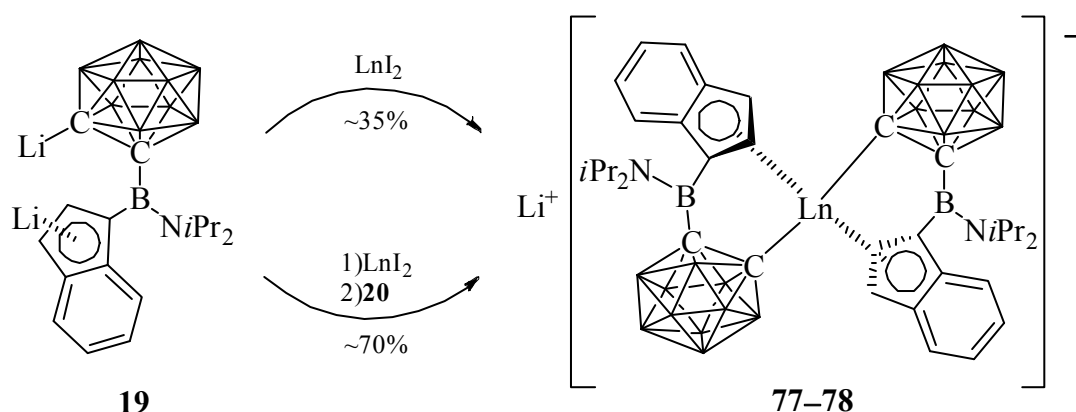


Схема 43

Карборансодержащие металлоцены **71–75** являются эффективными катализаторами полимеризации этилена в присутствии метилалюмоксана в качестве сокатализатора. Проведенные исследования показали, что каталитическая активность карборанилметаллоценов зависит как от природы металла, так и от природы лигандов в его координационном окружении.

Каталитическая активность увеличивается в ряду металлов: $\text{Hf} < \text{Ti} \ll \text{Zr}$ и в ряду лигандов: $\text{NMe}_2 \approx \text{Me} < \text{Cl}$ [16].

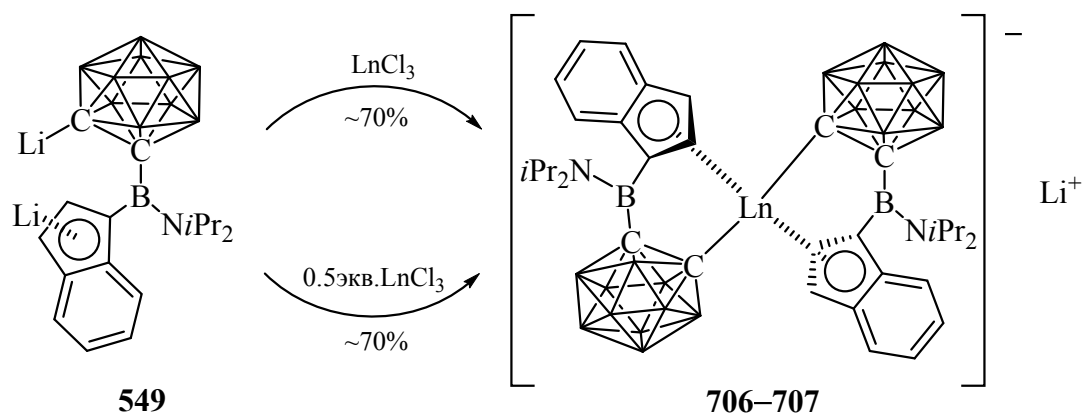
Зи и сотр. изучили реакции дилитиевого производного **19** с галогенсодержащими производными некоторых лантаноидов (Sm , Yb , Nd , Y). Было установлено, что основными продуктами взаимодействия SmI_2 и YbI_2 с эквимольными количествами **19** являются бискаборанильные комплексы **77** и **78**, полученные с выходами 32 и 36%, соответственно, образование которых, является результатом внутри- и межмолекулярных электронных переносов. Затем было показано, что соединения **77** и **78** с более высокими выходами (до 70%) могут быть получены в случае прибавления к реакционной смеси еще одного эквивалента монолитиевой соли **20** лиганда [17].



$\text{Ln} = \text{Sm}$ (**77**), Yb (**78**)

Схема 44

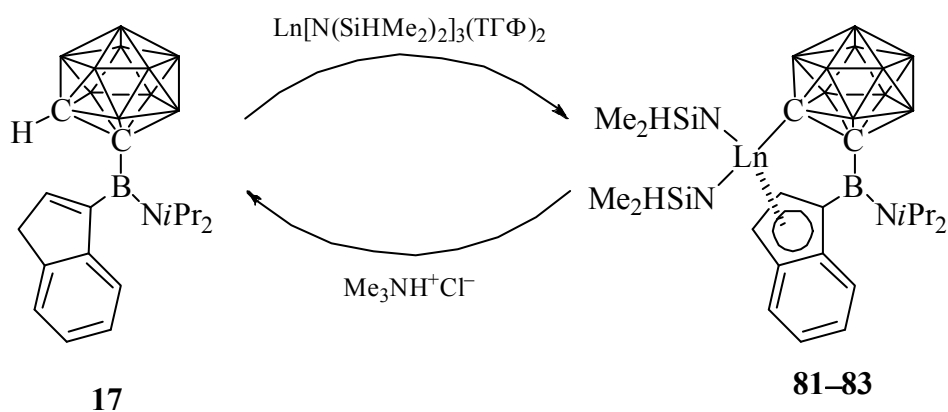
Взаимодействие хлоридов лантаноидов с солью **19** также приводит к образованию исключительно сэндвичевых комплексов **79-80** по схеме 45, независимо от молярных соотношений исходных реагентов и природы лантаноида.



$\text{Ln} = \text{Nd (801), Yb (802), Y (803)}$

Схема 45

Реакция карборанилборильного индена **17**, содержащего два подвижных протона в карборановом ядре и инденильном фрагменте, с $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{ТГФ})_2$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Er, Y}$) – реагентами, широко используемыми в синтезе лантаноценов [45, 46] – сопровождается элиминированием двух силиламинных групп и образованием лантаноценов **81–83** с умеренными выходами. Исходный карборанилборан **17** регенерируется при обработке раствора неодимоцена в ТГФ триметиламин-гидрохлоридом по схеме 46.



$\text{Ln} = \text{Nd (81), Er (82), Y (83)}$

Схема 46

Следует отметить, что, в отличие от циркониевого комплекса **75**, производное неодима **81** реагирует с Me_3SiCl неожиданным путем: в частности, их взаимодействие как в эквимольных количествах, так и в

присутствии избытка последнего в моноглиме приводит к образованию соли $\text{NdCl}_3(\text{DME})_2$ и незаряженного лиганда – кремний-содержащего С–борилкарборана $i\text{Pr}_2\text{NB}(\text{C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_3)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{SiMe}_3)$ – из-за более высокой энергии связи Nd–Cl по сравнению с ионными связями неодима в исходном соединении. Замещение амино-группы не происходит и при попытке метилирования комплекса **81** под действием Me_3Al ; вместо этого наблюдалось образование сложной смеси продуктов реакции.

II. Борорганические производные карборанового ряда. Синтез клатрохелатов железа (II). (обсуждение результатов)

II.1 Синтез, строение и реакционная способность борорганических производных *С*-алкил-орто-карборанов.

Как было отмечено в литературном обзоре, карборанилбораны могут быть получены с использованием двух основных методов: (1) взаимодействием галоборанов с литиевыми производными карборанов и (2) трансформацией *С*-борилкарборанов путем термических превращений, обменных реакций, функционализации с использованием нуклеофильных агентов и т.д.

С-борил-орто-карбораны **1а–г** синтезированы по первому из этих путей с применением методологии, включающей литирование [4, 47] *С*-алкил-орто-карборанов *n*-бутиллитием с последующей обработкой образующихся литиевых производных соответствующими хлорборанами в эфирных растворителях при низких температурах по схеме 1. Молекулярная структура соединений **1а** и **1б**, представленная на рис. 1 и 2, установлена методом РСА; длины связей и валентные углы в их молекулах приведены в табл. 2.

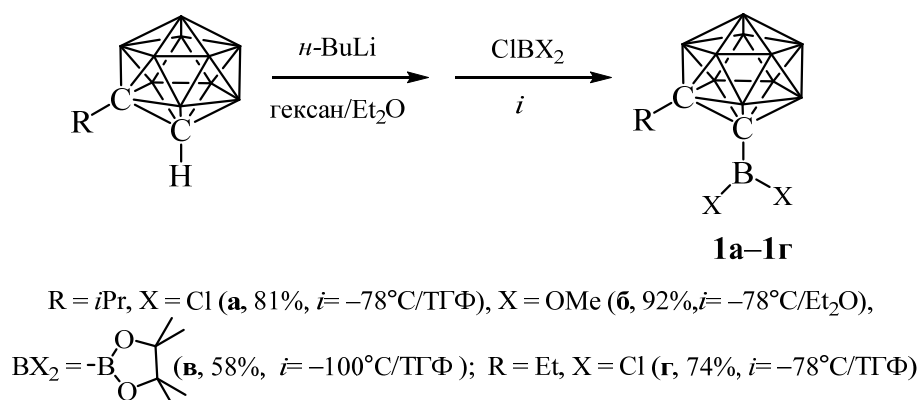


Схема 1

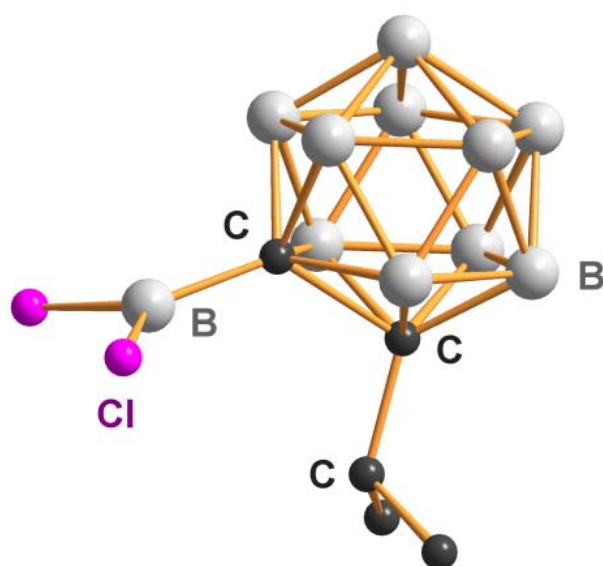


Рис. 1. Общий вид молекулы **1a**.

Водородные атомы не приведены для ясности.

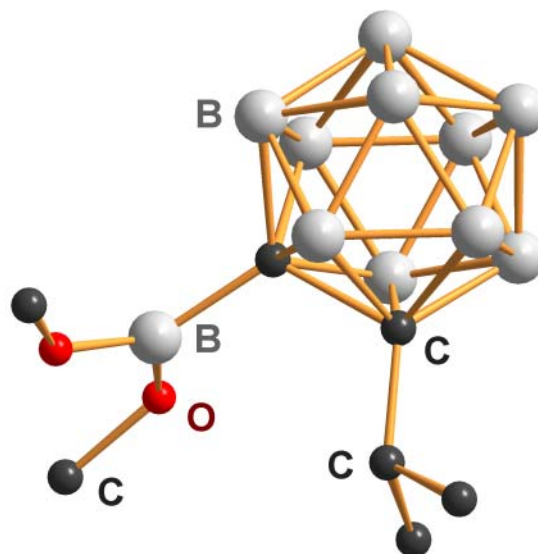


Рис. 2. Общий вид молекулы **1b**.

Водородные атомы не приведены для ясности.

Дальнейшая функционализация дихлорборана **1a** была проведена с использованием пентафторфенилмагнийбромида C_6F_5MgBr и пентафторфенола C_6F_5OH как нуклеофилов: интерес к таким перфторфенилзамещенным боранам обусловлен их каталитической активностью в полимеризации олефинов [48, 49], а также способностью соединений этого типа, с двумя или тремя перфторфенильными группами, в присутствии стерически-затрудненных оснований Льюиса обратимо связывать молекулярный водород [50, 51]; вместе с тем, до настоящего времени перфторфенилборильные производные карборанов не были известны.

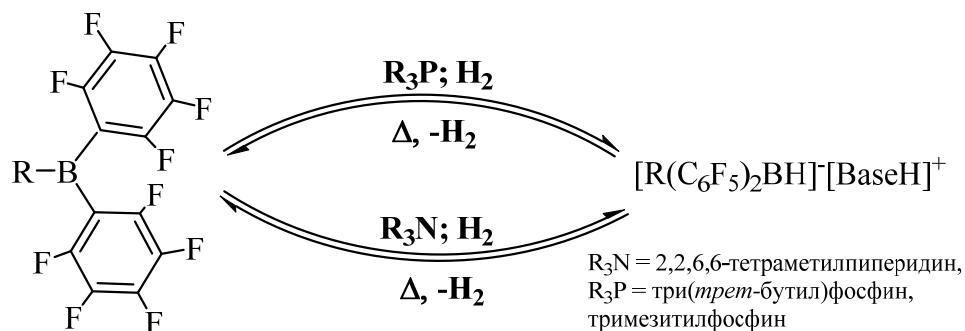


Схема 2

Реакция дихлоркарборанилборана **1a** с двумя эквивалентами пентафторфенилмагниийбромида в диэтиловом эфире (схема 3) привела к диперфторфенилборильному производному **2**, в $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре которого наблюдаются сигналы четырех атомов бора кластерного фрагмента при -10.7 , -6.3 , -3.2 и 3.0 м.д. и сигнал атома бора ди(перфторфенил)борильного фрагмента при 73.4 м.д. Молекулярная структура этого соединения, представленная на рис. 1, установлена методом РСА; основные геометрические параметры молекул **2** приведены в табл. 2.

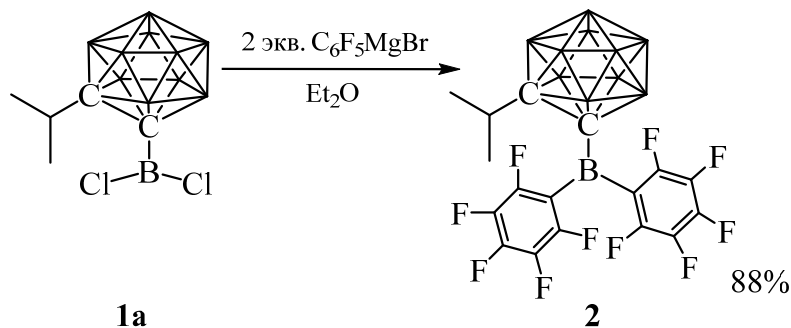


Схема 3

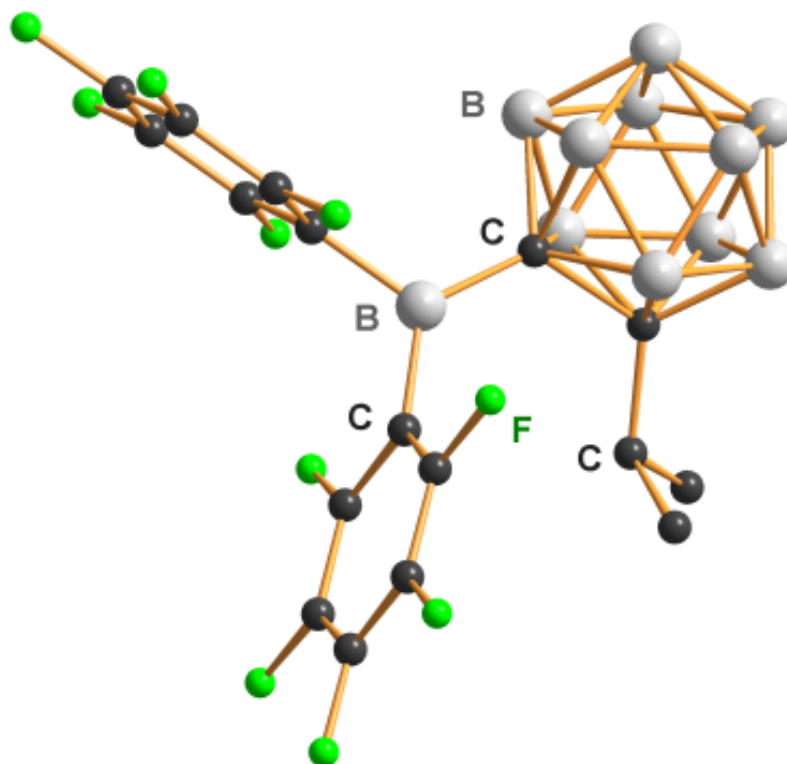


Рис. 3. Общий вид молекулы **2**. Водородные атомы не приведены для ясности.

Реакция диперфторфенилборилкарборана **2** с молекулярным водородом в присутствии эквимольных количеств 2,2,6,6-тетраметилпиперидина или тримезитилфосфина по схеме 3 привела к С-изопропил-*орто*-карборану. Варьирование условий проведения реакции не оказывает влияния на состав ее продуктов: по данным $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии реакционной массы расщепление связи $\text{B}_{(\text{внеш})}-\text{C}_{(\text{карб})}$ во всех случаях происходит практически количественно. Этот результат может быть объяснен легкостью протолиза связи $\text{B}_{(\text{внеш})}-\text{C}_{(\text{карб})}$ под действием образующейся в ходе реакции аммонийной (фосфониевой) соли.

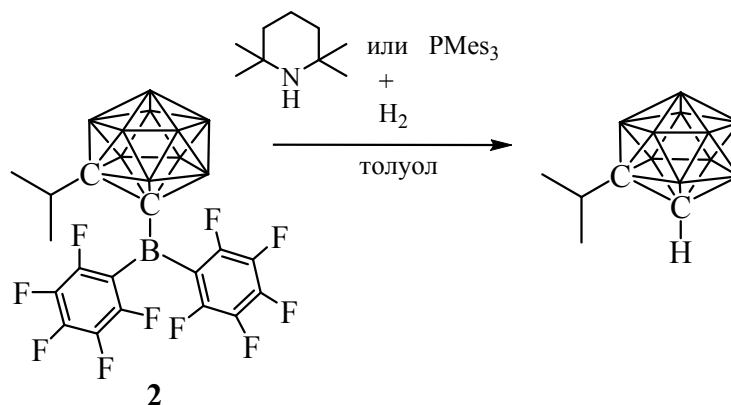


Схема 4

Обработкой дихлорборана **1a** нуклеофильным пентафторфенолом синтезирован диборный оксид **3**, механизм образования которого, по-видимому, аналогичен ранее описанному для реакции пентафторфенола с PCl_5 [52]. Молекулярная структура соединения **3**, установленная методом РСА, представлена на рис. 4, а основные длины связей и валентные углы его молекулы приведены в табл. 2.

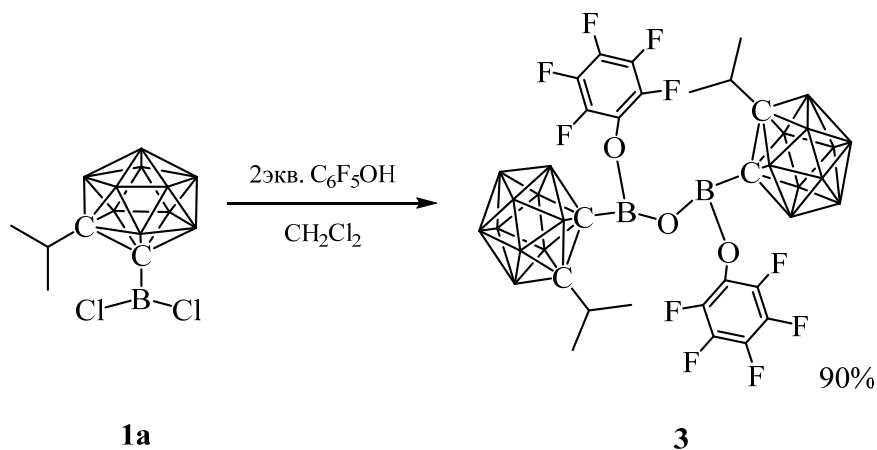


Схема 5

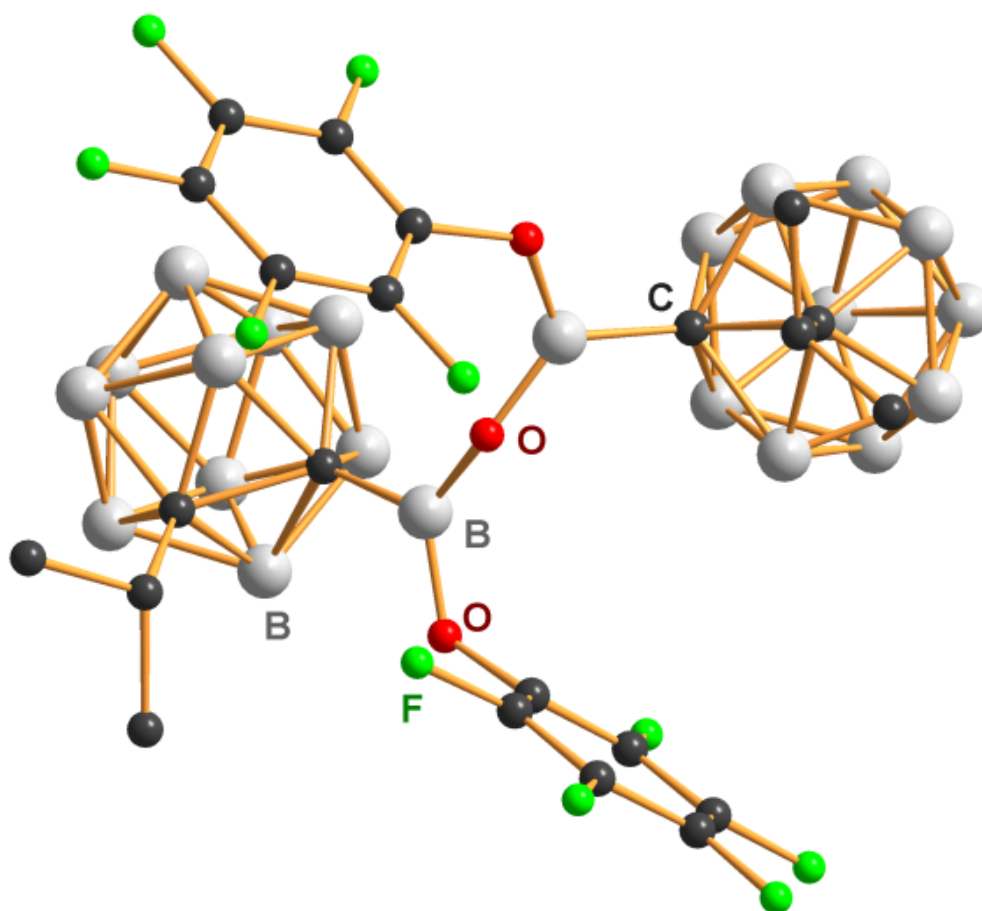


Рис. 4. Общий вид молекулы **3**. Водородные атомы не приведены для ясности.

Описанные методы синтеза карборансодержащих гидридов бора (см. лит. обзор) характеризуются низкими или умеренными выходами (7–55%). Нами разработан и успешно реализован новый эффективный метод получения соединений этого типа из доступного метилового эфира карборанилборной кислоты. В частности, мы обнаружили легкость замещения эфирных групп в (С-изопропил-*орто*-карборанил)диметоксиборане **16** на атомы водорода при действии комплексами BH_3 с ТГФ или с диметилсульфидом по схеме 6. Последующая реакция борана **4a** с эквимольным количеством 4-(диметиламино)пиридина (ДМАП) в гексане привела к комплексу **4в**, молекулярная структура которого представлена на рис. 5.

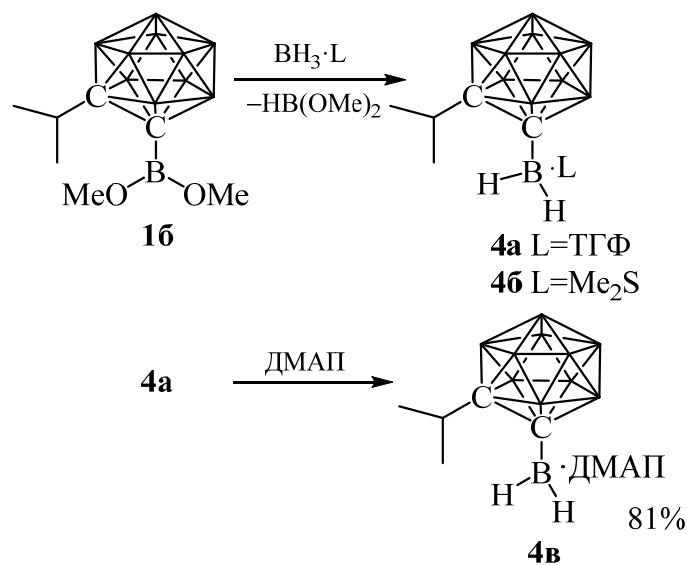


Схема 6

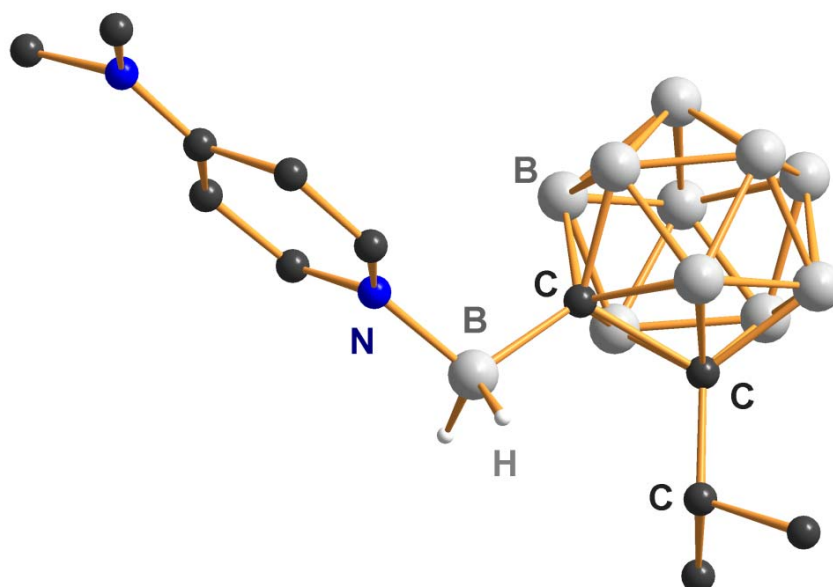


Рис. 5. Общий вид молекулы **4в**. Водородные атомы, кроме атомов водорода при атоме В(1) не приведены для ясности.

Располагая набором комплексов карборансодержащих гидридов бора, мы изучили возможность их использования в качестве гидроборирующих реагентов – аналогов тексилборана, давно и успешно применяемого в

органическом и борорганическом синтезе. Установлено, что реакции гексен-1 и фенилацетилена с комплексом *С*-изопропил-*орто*-карборанил борана с диметилсульфидом **4б**, приводящие к боранам **5** и **6**, протекают медленно (48 и 72 ч). По данным ЯМР-спектроскопии реакционной смеси атом бора локализуется у концевой углеродного атома двойной или тройной связи, т.е. присоединение происходит региоспецифично (схема 7).

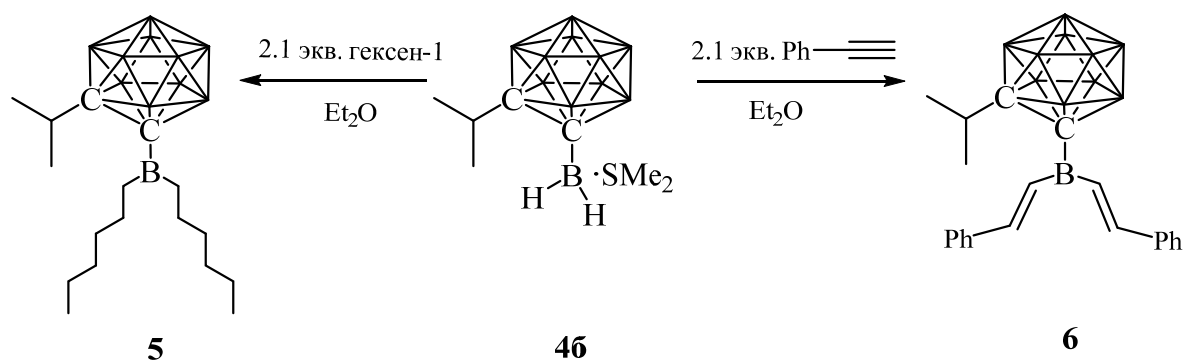


Схема 7

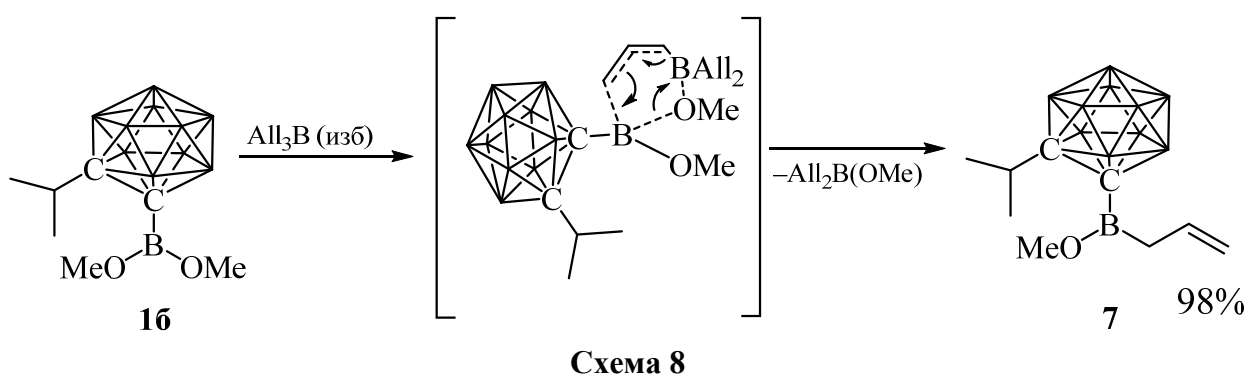
Обнаружено, что при использовании тетрагидрофуранового раствора комплекса изопропил-*орто*-карборанилборана с ТГФ **4а** протекает полимеризация растворителя и образование политетрагидрофурана, основные характеристики которого приведены в табл. 1.

Таблица 1. Основные характеристики политетрагидрофурана.

Характеристика	Значение	Единица измерения
$\overline{Mn}$	$8.7607 \cdot 10^4$	г/моль
$\overline{Mw}$	$2.1481 \cdot 10^5$	г/моль
$\overline{Mz}$	$5.3536 \cdot 10^5$	г/моль
$\overline{Mv}$	$1.7014 \cdot 10^5$	г/моль
$\overline{D}$	2.4520	

При обработке изопропил-*орто*-карборанилдиметоксиборана **16** избытком триаллилборана только одна из двух метокси-групп замещается на

аллильную и получается аллилметоксиборилкарборан **7**, а замещение второй группы не происходит даже при 90°C. Этот результат можно объяснить большим объемом карборанильного заместителя, влияние которого в этом случае более заметно, чем при реакции с боранами, поскольку обмен метоксильного фрагмента на аллильный, по-видимому, протекает через шестичленное переходное состояние, представленное на схеме 8. При проведении реакции с избытком триаллилборана при пониженном давлении (200 мм.рт.ст.) и нагревании реакционной смеси до 90°C наблюдалось образование тригомоаллилбората и карборансодержащего полимера; очевидно, что эти продукты образуются по радикальному механизму с участием следовых количеств молекулярного кислорода как радикального инициатора.



II.2. Сравнительный анализ молекулярных структур 1-борил-2-изопропил-орто-карборанов.

Молекулярные и кристаллические структуры полученных борорганических соединений **1а**, **1б**, **2**, **3** и **4в** были установлены рентгеноструктурным анализом их монокристаллов. Основные геометрические параметры их молекул близки к ожидаемым и незначительно зависят от природы заместителей в борильном фрагменте. В частности, в молекулах **1а**, **1б**, **2** и **3** с тригональным атомом бора В(1) длина связи В(1)–С(2) изменяется в диапазоне 1.579(2) – 1.611(2) Å. В то же время, в молекуле **4в** с тетракоординированным атомом бора, как и ожидалось, длина связи

B(1)–C(2) существенно больше (1.649(2) Å). В молекулах **1a**, **1b** и **3** плоскость, задаваемая заместителями при атоме бора B(1), ортогональна связи C(1)–C(2) в карборановом остове, а величины соответствующих диэдральных углов изменяются от 93 до 116°. Напротив, в молекуле **2** величина этого угла существенно меньше (27.9°), что объясняется стерическим отталкиванием между объемными пентафторфенильными заместителями и изопропильной группой. Изменение положения заместителя BX₂ по отношению к связи C(1)–C(2) также приводит к некоторому изменению длины последней. Однако, в отличие от ранее изученных С-арилкарборанов[53], при ортогональном расположении эта связь оказывается короче (1.676(2) – 1.689(2) Å), чем в случае заслоненной конформации (1.702(2) Å), что демонстрирует значительное влияние стерических факторов на структурные особенности молекулы **2**.

Таблица 2. Основные геометрические характеристики молекул борорганических соединений **1a**, **1b**, **2**, **3**, **4в**.

	1a	1b	2	3	4в
C(1)–C(2), Å	1.681(2)	1.676(2)	1.702(2)	1.6812(19)	1.6893(17)
C(2)–B(1), Å	1.611(3)	1.605(2)	1.579(3)	1.589(2)	1.649(2)
B(1)–X, ^{а)} Å	1.715	1.349	1.577	1.351	1.575
φ, ^{б)} °	93	104.7	27.9	116	90

а) X – атомы заместителя при атоме B(1), для всех структур кроме **4в** приведены средние значения для двух заместителей, для структуры **4в** приведена длина связи B–N; б) φ – торсионный угол C(1)–C(2)–B(1)–X, причем X выбран таким образом, чтобы значение φ было положительным.

Анализ кристаллических упаковок, проведенный с использованием геометрических критериев, показал отсутствие заметных межмолекулярных взаимодействий во всех кристаллах, изученных методом РСА, за исключением соединения **4в**. В его кристалле обнаружено стекнинг-

взаимодействие между пиридиновыми кольцами, объединяющее его молекулы в centrosymmetric димеры (рис. 6): расстояние между среднеквадратическими плоскостями, проведенными через атомы N(1), C(6), C(7), C(8), C(9) и C(10), составляет приблизительно 3.51 Å, а величина сдвига ароматических колец друг относительно друга приблизительно равна 1.55 Å.

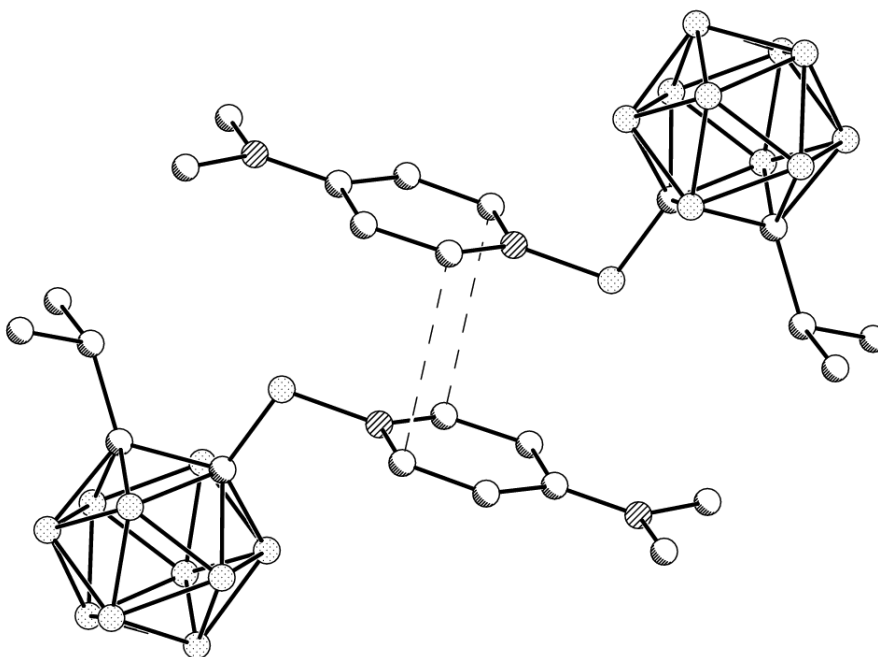


Рис. 6. Образование centrosymmetric димеров за счет межмолекулярных стекинг-взаимодействий в кристалле **4в**. Атомы водорода не приведены для ясности.

II.3. Бори́рование незамещенных карборанов

Несомненный интерес представляло исследование малоизученных реакций незамещенного *орто*-карбораниллития с простейшими хлорборанами в эфирных растворителях. Действие *n*-бутиллития на *орто*-карборан и обработка образующегося *орто*-карбораниллития электрофильными агентами в эфирных растворителях, как правило, приводят к смеси продуктов моно- и дизамещения, а также исходному *орто*-карборану; при этом их соотношение зависит прежде всего от природы

электрофильной компоненты и реакционных условий второй стадии процесса [54]. Установлено, что выходы целевых моноборилкарборанов в выбранных на основе анализа литературы условиях борилирования (диэтиловый эфир в качестве растворителя и температура реакции -60°C) также зависят от природы используемого хлорборана. В частности, борилирование *орто*-карбораниллития **8**, полученного по известной методике [55, 56] металлизированием *орто*-карборана *n*-бутиллитием в диэтиловом эфире по схеме 9, с 1М раствором BCl_3 в гексане не приводит к целевому продукту: в $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре реакционной смеси сигналов, соответствующих фрагменту CVCu_2 , не наблюдалось.

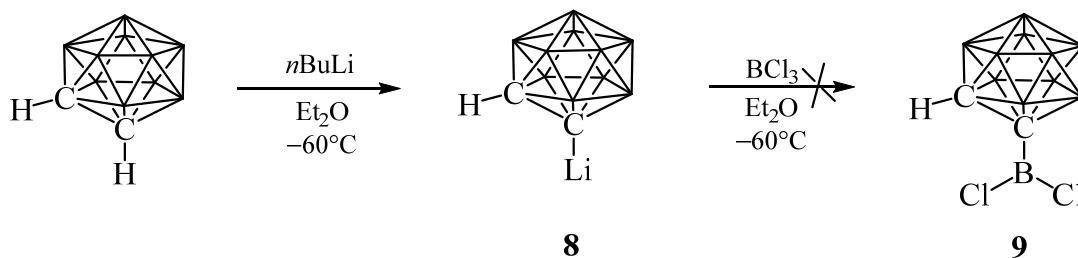


Схема 9

В то же время $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-мониторинг реакционной смеси на стадии борилирования (рис. 7) показал, что диметоксиборил-*орто*-карборан **10** образуется по схеме 10, однако оказалось, что при выделении (перегонка в вакууме) продукт **10** разлагался с образованием исходного *орто*-карборана.

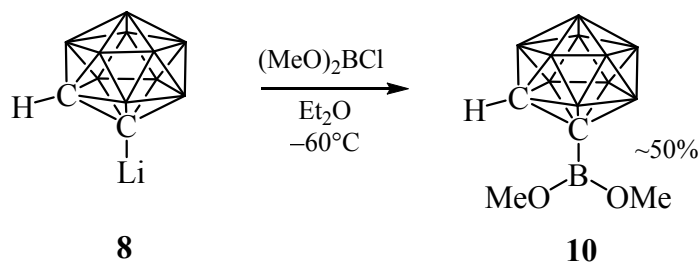


Схема 10

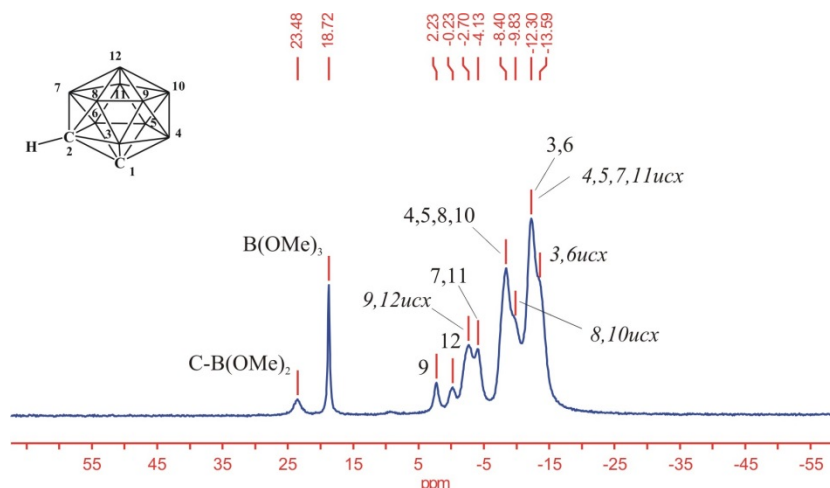
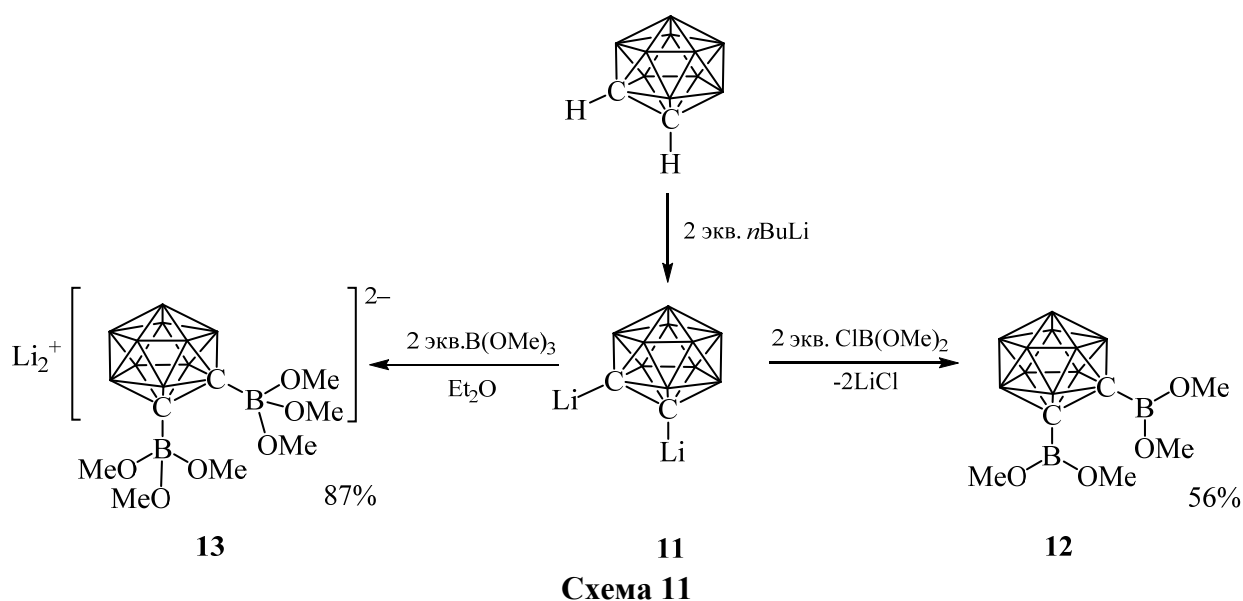


Рис. 7. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (64.21 МГц, $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{14}$, δ , м.д.) реакционной смеси при взаимодействии *орто*-карбораниллития с диметоксихлорбораном

Далее было установлено, что диборилирование *орто*-карборанилдилития **11**, приготовленного по известной методике [57], реакцией *орто*-карборана с двумя эквивалентами *n*-бутиллития в диэтиловом эфире при 0°C , в данных условиях протекает более гладко. В зависимости от обработки соли **11** двумя эквивалентами диметоксихлорборана или триметилбората по схеме 11 и получаются 1,2-бис(диметоксиборил)-*орто*-карборану **12** и дилитиевой соли **13**, которые после кристаллизации из гексана были выделены с выходами 56 и 87%, соответственно.



Анализ литературных данных показал, что борорганические производные *мета*-карборана изучены меньше, чем соответствующие соединения *орто*-карборана. Известно, что кислотность карборанов уменьшается в ряду *орто*->*мета*->*пара*- и их рKa в шкале органических СН-кислот равны 22.0, 25.6 и 26.8, соответственно [1]. В связи с этим представлялось интересным сравнить борилирование монолитиевых производных *орто*-карборана и *мета*-карборана. Оказалось, что в $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре реакционной смеси 1М раствора BCl_3 и монолитированного *мета*-карборана **14**, полученного по методике [58], наблюдаются сигналы атомов бора несимметрично-замещенного *мета*-карборанового ядра и фрагмента C-BCl_2 ($\delta^{11}\text{B} = 30.9$ м.д.) (рис. 8), что свидетельствует об образовании дихлорборильного производного **15** (схема 10).

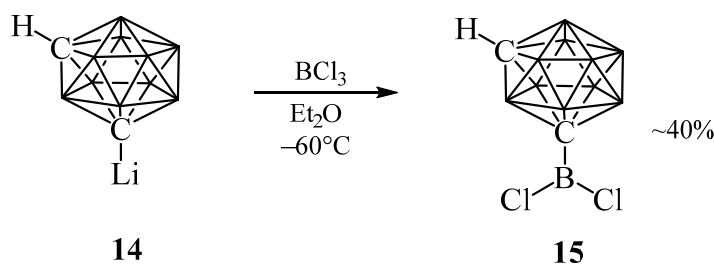


Схема 12

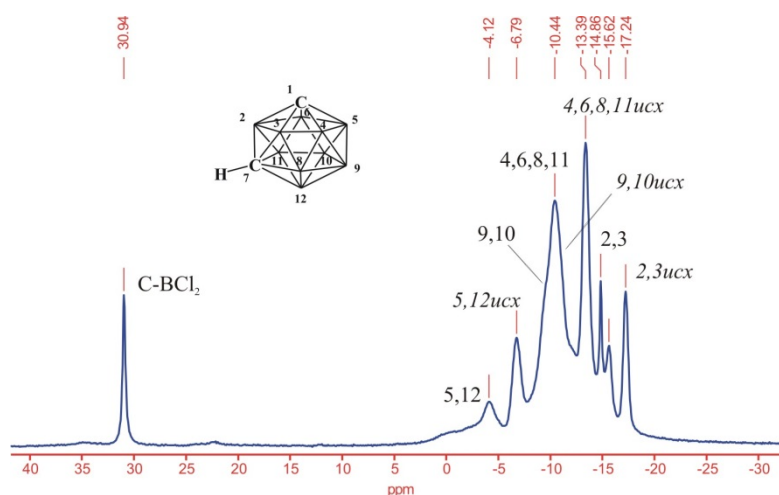


Рис. 8. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (64.21 МГц, $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_{14}$, δ , м.д.) реакционной смеси при взаимодействии *мета*-карбораниллития с трихлоридом бора.

Однако соединение **15** выделить не удалось, т.к. оно при перегонке разлагается с образованием исходного *мета*-карборана.

Реакция дилитиевого производного *мета*-карборана **16**, полученного обработкой *мета*-карборана двумя эквивалентами *n*-бутиллития в диэтиловом эфире [58], с двумя эквивалентами трихлорида бора по схеме 13 привела к 1,7-бис(дихлорборил)-*мета*-карборану **17**. По данным $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-мониторинга в смеси после обработки содержится приблизительно 65 % целевого продукта.

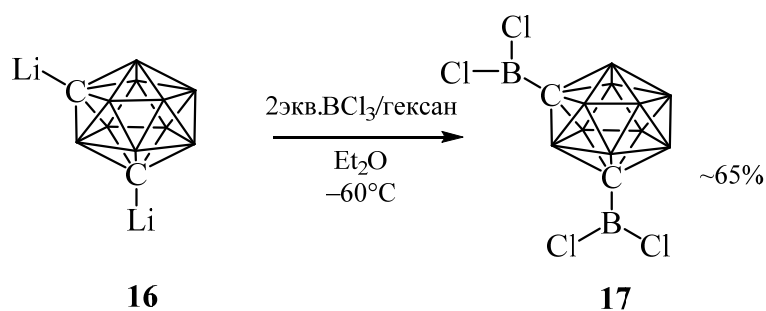


Схема 13

II.4. Реакции кросс-сочетания карборанилборанов.

Было осуществлено первое кросс-сочетание с участием производного карборанилборной кислоты: реакция полученного *in situ* орто-карборанилтриметоксибората лития **18** с 4-йодбифенилом в присутствии каталитических количеств Pd(dppf)Cl₂ и избытка йодида меди(I) привела к 4-(орто-карборан-1-ил)бифенилу **19**. Важно отметить, что в отсутствии соли меди образование целевого продукта не наблюдается даже при кипячении реакционной смеси в течение 20 часов. Возможный механизм реакции включает промежуточное образование карборанилмедного интермедиата и последующее связывание йодид-аниона ионом меди (I).

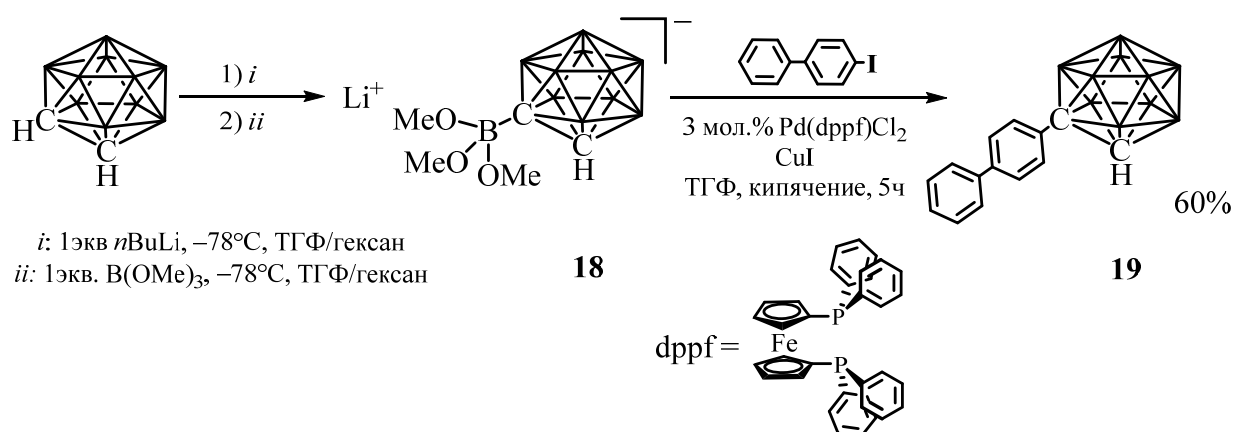


Схема 14

С использованием этого метода синтезирован первый клатрохелат **21**, содержащий реберный карборанильный фрагмент. Кросс-сочетание соли **18** с квазиароматическим дийодоклатрохелатом железа(II) **20** в ТГФ по схеме 15 протекает с высоким выходом без солей меди в присутствии только каталитических количеств Pd(dppf)Cl₂. Реакция протекает в мягких условиях при комнатной температуре в течение 1–2 ч; кипячение реакционной смеси с обратным холодильником в течение 5 часов приводит к увеличению выхода целевого продукта на 15%.

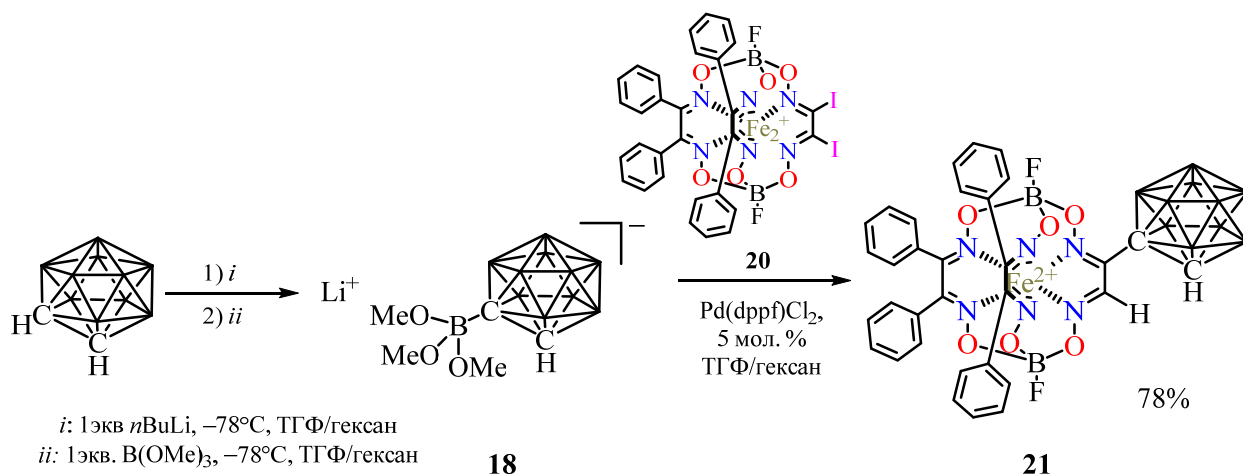


Схема 15

Представленный на схеме 16 возможный механизм этой реакции, приводящей к замещению одного из двух атомов йода на карборановый фрагмент, а другого – на атом водорода, включает либо анион-радикальное гидродейодинирование дийодклатрохелата **20** с последующим замещением йода в образующемся моноиодиде, либо замещение одного из двух атомов йода на карборанильный заместитель с последующим гидродейодинированием образующегося монокарборанилмонойодклатрохелата. Аналогичные реакции наблюдались при взаимодействии дийодклатрохелата **20** с цианидом меди(I) [59].

Образование дикарборанилклатрохелата железа(II) не наблюдалось и при использовании избытка карборанилирующего агента **18** из-за стерических затруднений, по-видимому, связанных с объемом карборанильного заместителя.

Установлено, что использование в качестве катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ не приводит к образованию целевого карборанилклатрохелата.

Молекулярная и кристаллическая структура комплекса **21** установлена методом РСА (рис. 9); основные геометрические параметры его молекулы представлены в табл. П1 (см. приложение). Наличие объемного карборанильного заместителя приводит к увеличению искажения FeN_6 -координационного полиэдра: молекула **21** имеет геометрию, промежуточную

между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, угол искажения $\varphi = 60^\circ$) со средним значением угла искажения φ равным 24.9° , в то время для дийодклатрохелатного предшественника величина φ составляет 21.6° .

Данные РСА о расстоянии Н...О, равным $2.767(4)$ Å, свидетельствуют о наличии сильного внутримолекулярного взаимодействия $C_{(карб)}-H...O$, что подтверждается высокой величиной химического сдвига протона СН-группы карборанового остова в 1H ЯМР-спектре ($\delta_H = 5.67$ м.д.).

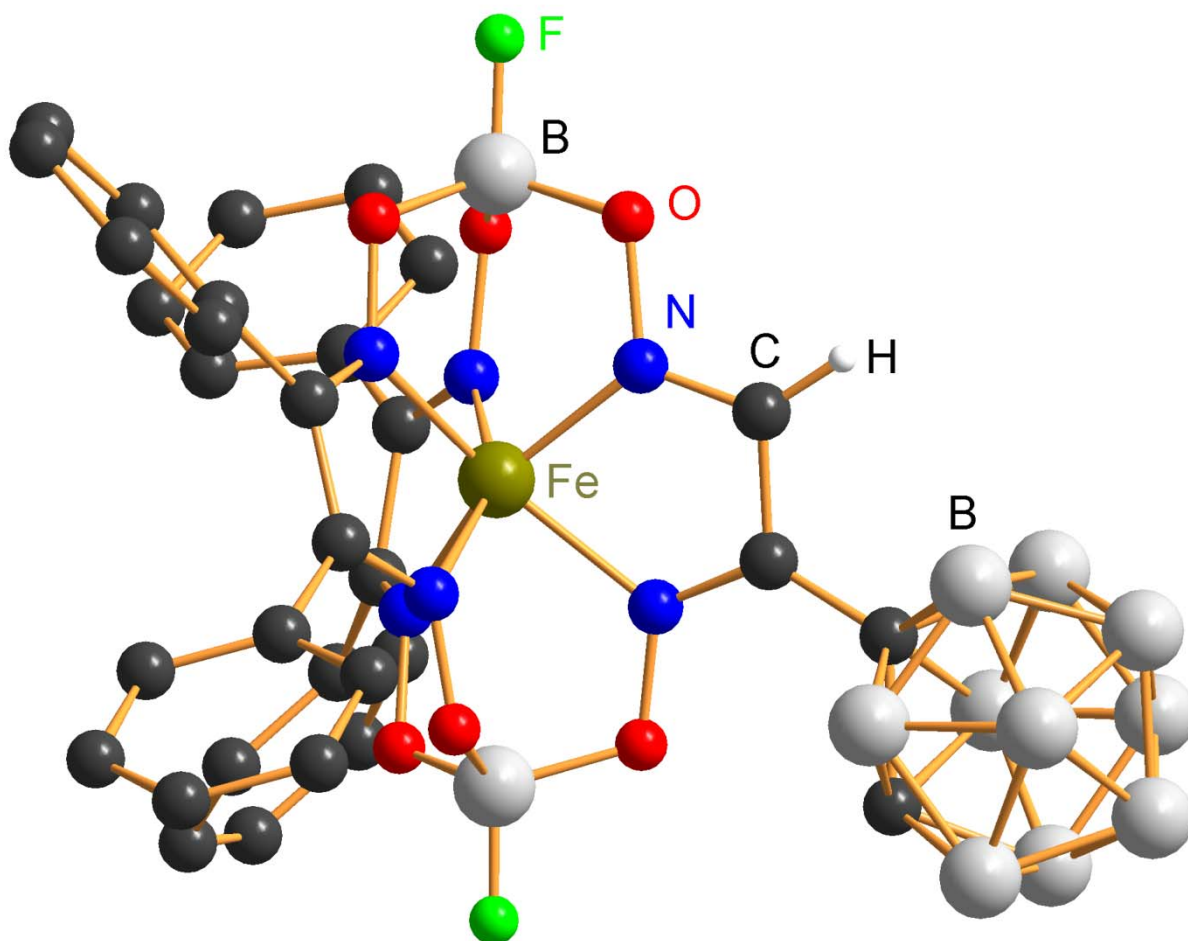


Рис. 9. Общий вид молекулы **21**. Водородные атомы не приведены для ясности.

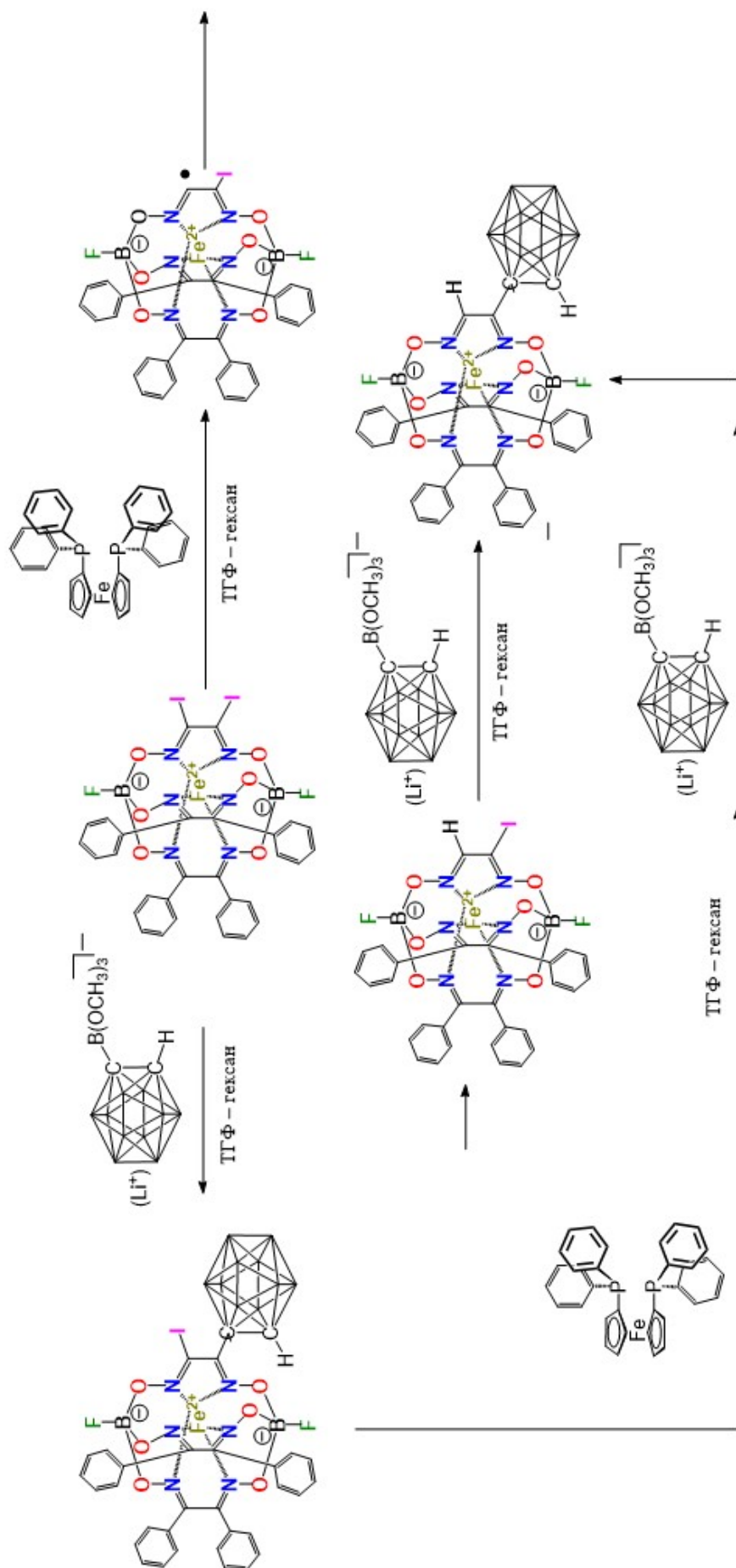


Схема 16

II.5. Клатрохелаты железа (II) с функционализирующими карборанилборными и другими органилборными апикальными заместителями.

Несомненный интерес представляло использование полученных производных карборанилборных кислот в синтезе новых типов клатрохелатов с апикальными карборанильными заместителями. Большинство известных к настоящему времени борсодержащих алифатических и ароматических клатрохелатов железа(II) получены прямой темплатной конденсацией на матрице – ионе Fe^{2+} соответствующих лигандов и борсодержащего сшивающего агента как кислоты Льюиса в полярных протонных растворителях (обычно, спиртах) [60]. Однако такие условия не подходят для синтеза целевых клатрохелатов из-за протекания реакции протолиза связи В–С в исходных С-борилкарборанах (см. литературный обзор). Поэтому в качестве растворителя для проведения реакции макробициклизации был выбран полярный апротонный ацетонитрил. Однако и в этой системе наблюдались побочные реакции протолитического расщепления связей В–С выделяющимися ионами H^+ . В связи с этим для их нейтрализации к растворам карборансодержащих производных **1a** и **22** предварительно добавляли эквимольные количества триэтиламина.

Комплекс несимметричного оксимгидразонатного клатрохелата **23**, содержащий в апикальных положениях неэквивалентные борорганические сшивающие фрагменты, был получен по схеме 17 темплатной сшивкой 2-изопропил-1-дихлорборильным производным карборана **1a** фенилборатного полуклатрохелата **22**.

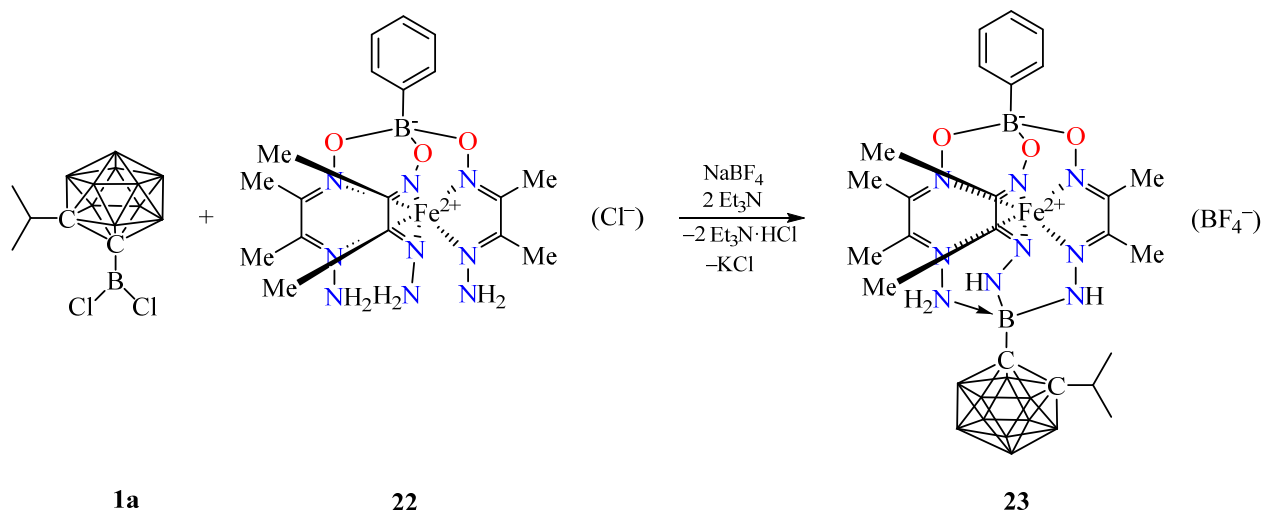
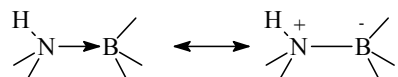
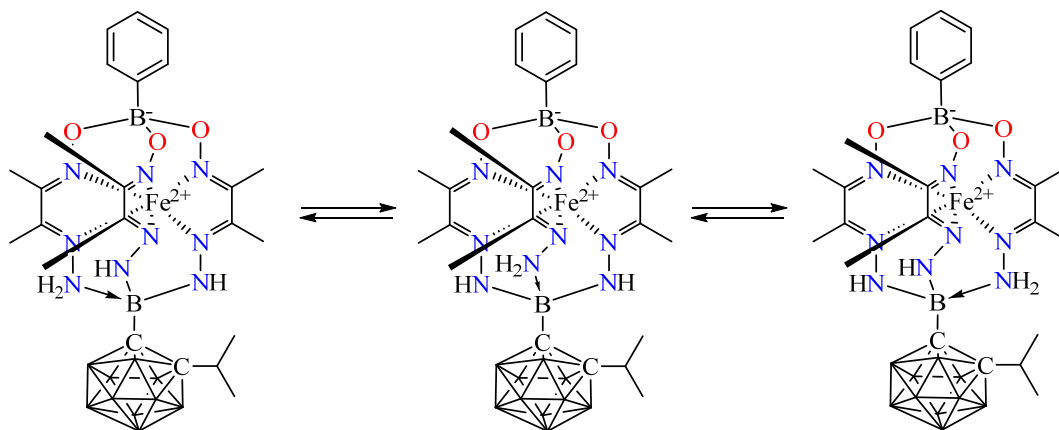


Схема 17

В ИК спектре полученного клатрохелата **23** наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1628 см^{-1} , смещенная на 200 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с деформационными колебаниями группы N–H аминов, что характерно для деформационных колебаний связи N–H в аммонийных соединениях; в качестве такой группы может рассматриваться координированный фрагмент B–NH₂ [61].



Обнаружена эквивалентность сигналов всех трех реберных хелатирующих фрагментов в ¹H и ¹³C ЯМР-спектрах этого комплекса. Этот факт свидетельствует о быстрой миграции протона между тремя атомами азота в растворе соединения **23**, приводящей к усреднению сигналов всех трех фрагментов в ЯМР-спектрах.



Планировалось также осуществить синтез бис-клеточных оксимгидразонатных комплексов железа(II) с использованием метилового эфира *орто*-карборанил-1,2-диборной кислоты **12** как сшивающего агента и последующей макроциклизации под действием активных карбонилирующих агентов; бифункциональность **12** как кислоты Льюиса предполагала образование биядерного полуклатрохелатного гекса-оксимгидразонатного комплекса железа(II) с *орто*-расположением апикальных сшивающих групп полуклатрохелатных фрагментов в карборановом остове. Однако темплатная конденсация монооксима 2,3-бутандионгидразона (гидразон диацетилмонооксима) с эфиром **12** на матрице – ионе железа (II) по схеме 18 в ацетонитриле в присутствии триэтиламина привела к моноклатрохелату **24**, а не к его бис-аналогу. Этот результат можно объяснить пространственным эффектом объемного клатрохелатного фрагмента.

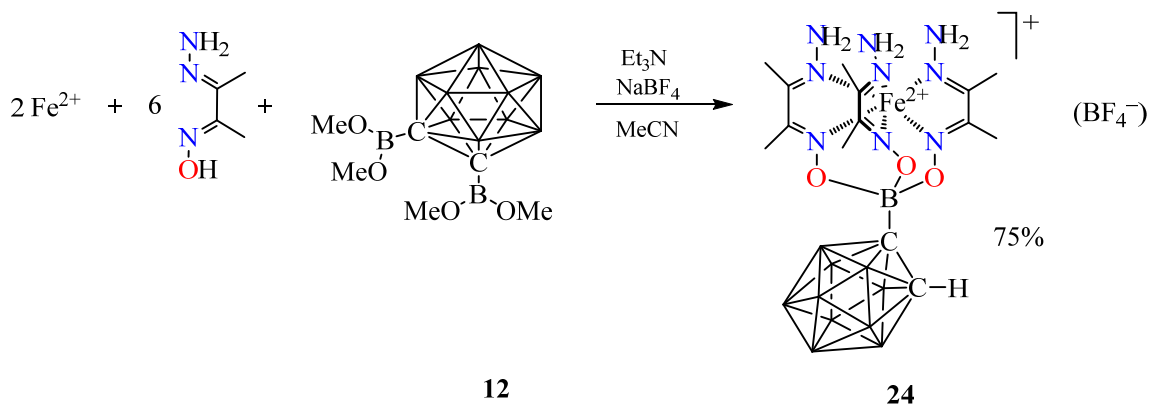


Схема 18

Кислотно катализируемая конденсация полуклатрохелатного продукта **24** с формальдегидом или триэтилортоформиатом (ТОФ) по схеме 19 привела к соответствующим оксимгидразонатным моно-клатрохелатам **25** и **26** с апикальным 1,3,5-триазаациклогексановыми фрагментами.

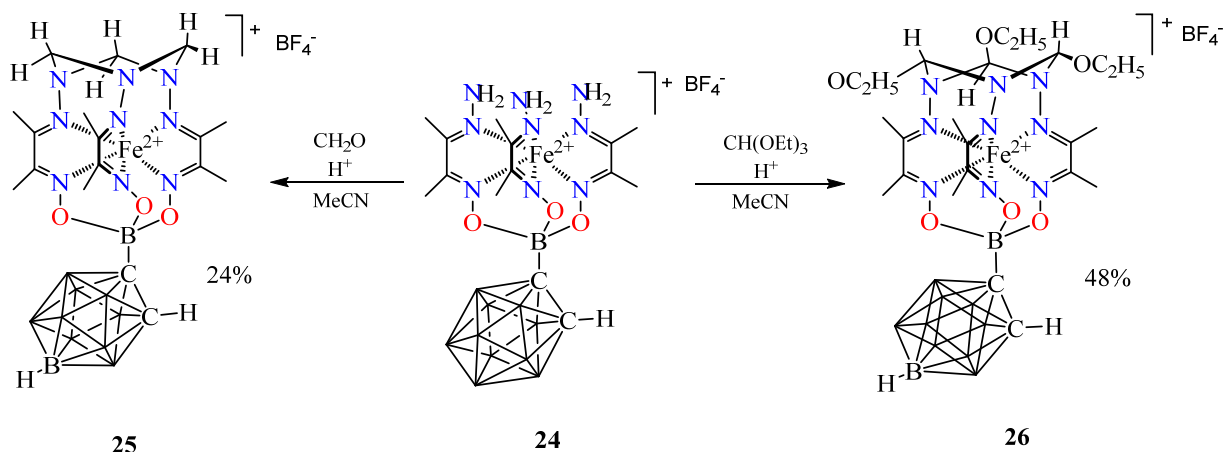


Схема 19

Строение комплексов **25** и **26** подтверждено данными ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, в частности, двойной набор сигналов метиновых и этокси-групп в этих спектрах свидетельствует о низкой симметрии молекулы клатрохелата **26** – отсутствии в ней псевдооси симметрии C_3 , проходящей через сшивающий атом бора и инкапсулированный ион железа(II).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) полученных борсодержащих оксимгидразонатных клатрохелатов содержат в видимой области две полосы близкой интенсивности ($\epsilon \sim 3 - 8 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) с максимумом в диапазоне 450 – 500 нм и менее интенсивную ($\epsilon \sim 1 - 2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) полосу с максимумом при 400 – 450 нм, отнесенные к полосам переноса заряда (ППЗ) металл-лиганд $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$, в то время как ЭСП симметричных борсодержащих трис-диоксиматов железа(II) характеризуются единственной асимметричной высоко интенсивной ($\epsilon \sim 1 - 3 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) полосой этой же природы в видимой области, разложение которой на Гауссовы компоненты позволяет выделить более интенсивную полосу с максимумом в

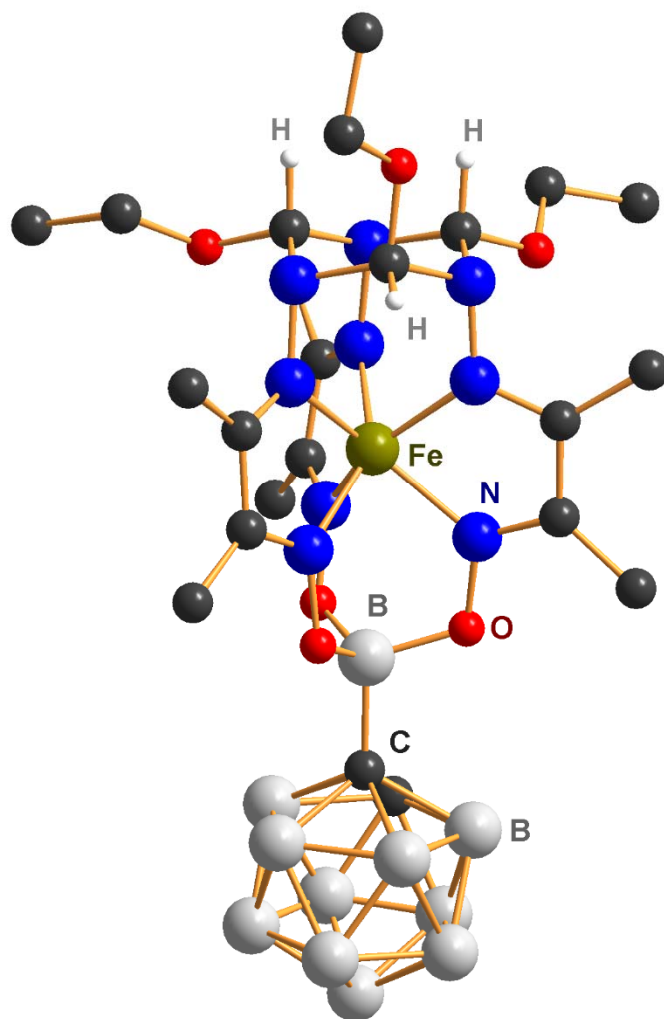
диапазоне 440-490 нм и существенно менее интенсивную ($\epsilon \sim 2 - 3 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) полосу с максимумом около 400 нм [62].

Увеличение числа ППЗ в случае оксимгидразонатных клатрохелатов может быть связано с наличием двух типов донорных групп (оксимных и гидразонатных) в их молекулах и отсутствием в последних плоскости симметрии, проходящей через середины связей С–С в хелатных циклах и инкапсулированный ион металла. Следует отметить, что в ЭСП ряда борсодержащих клатрохелатов этого типа ранее не удалось разделить полосы [63], обусловленные переносом заряда для различающихся донорных центров. Неэквивалентность азометиновых фрагментов оксимгидразонатных макробициклических лигандов отчетливо проявляется в ИК-спектрах их комплексов, в которых наблюдаются полосы валентных колебаний связей $C=N$ как в оксимных ($C=N-O$), так и в гидразонатных ($C=N-N$) группах.

Молекулярная и кристаллическая структура клатрохелатного катиона **26** установлена методом РСА кристаллов **26a** (клатрохелатный катион **26** с противоионом $FeCl_4^-$), образующихся при проведении аналогичной реакции в отсутствие $NaBF_4$ (рис. 10 и 11). Ион железа(II) находится в искаженном тригонально-призматическом окружении шести атомов азота трех хелатирующих оксимгидразонатных фрагментов; расстояния Fe–N и углы искажения φ (табл. 3) характерны для борсодержащих клатрохелатных трис-оксимгидразонатов.

Таблица 3. Основные геометрические характеристики молекулы **26**

Характеристика	26
Fe – N (1,3,5) / Å	1.92(1), 1.928(9), 1.890(9)
Fe – N(2,4,6) / Å	1.917(9), 1.906(9), 1.885(9)
h / Å	2.31
φ / °	15.5, 14.9, 16.2
C–O–C / °	170, 173, 180
N – N / Å	1.41(1), 1.44(1), 1.47(1)

**Рис. 10.** Молекулярная структура клатрохелатного катиона **26**

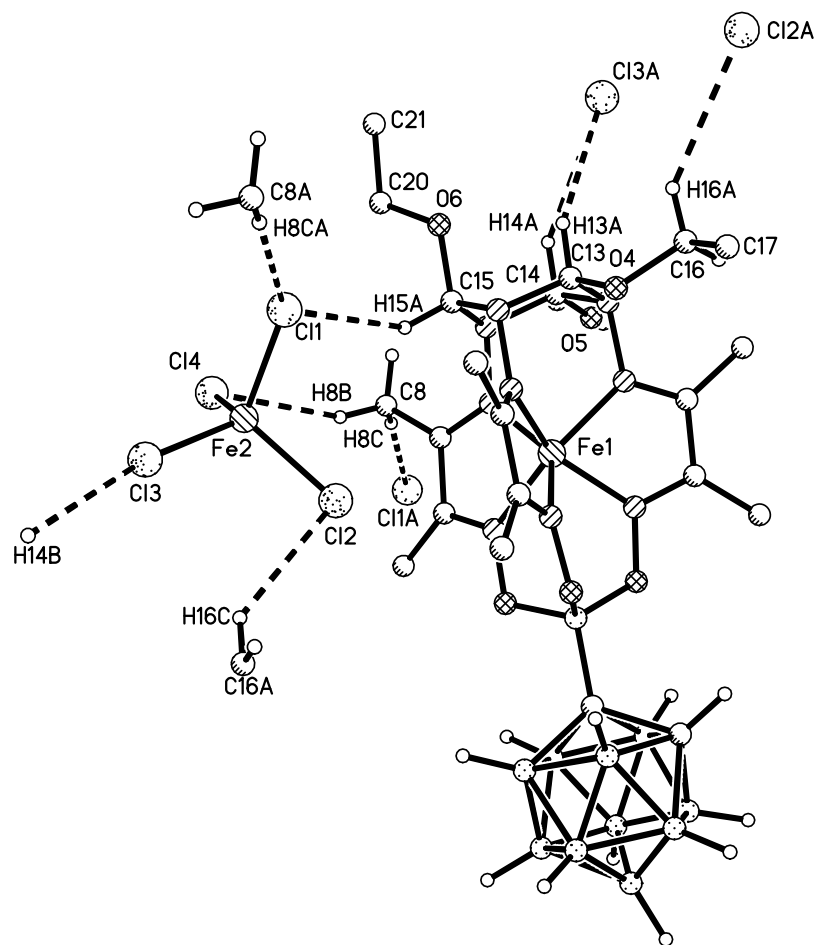


Рис.11. Водородные связи Cl...H – C в кристалле **26a**

Клатрохелатный катион **26** имеет необычную *син, син, анти*-ориентацию этоксильных групп относительно сшивающего фрагмента. В табл. 3 приведены значения торсионных углов C – O – C – C, изменяющихся в широком диапазоне (170–180°), что обусловлено значительной тепловой лабильностью этильных фрагментов. Кристалл **26a** стабилизирован за счет системы водородных связей Cl...H – C между анионом FeCl_4^- и атомами водорода клатрохелатного фрагмента (рис. 11). Контакты Cl...H, длина которых меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов (2.97 Å) [64], образуют атомы Cl(1) и Cl(4) с атомами водорода при

атомах углерода C(15) и C(8) (расстояния Cl(1)...H(8C), Cl(1)...H(15A) и Cl(4)...H(8B) равны соответственно 2.79, 2.92 и 2.85 Å). Кроме того, такие же водородные связи образуют атомы водорода при атомах углерода C(13) и C(14) апикального 1,3,5-триазациклогексанового кольца (расстояния Cl(3)...H(13A) и Cl(3)...H(14A) равны 2.78 и 2.96 Å) и атом H(16A) этоксильной группы O(4) – C(16) – C(17) (2.95 Å).

Ранее было получено большое число моно- и биядерных полуклатрохелатных трис-оксимгидразонатов железа(II) с сшивающими бор-, олово-, сурьма- и германийсодержащими апикальными группами, последующая H⁺-катализируемая макробициклизация которых под действием ТОФ привела в каждом случае к образованию единственного изомера клатрохелатного комплекса. В молекулах борсодержащих клатрохелатов с помощью метода РСА была обнаружена *син, син, син*-ориентация этоксильных групп по отношению к полуклатрохелатному фрагменту относительно плоскости 1,3,5-триазациклогексанового кольца [62], тогда как в молекулах олово-, сурьма- и германийсодержащих комплексов все этоксильные группы имели *анти, анти, анти*-ориентацию [65,66]. Такие различия были объяснены изменением геометрии полуклатрохелатного предшественника от ТП для борсодержащих соединений до ТАП для других типов сшивающих групп. Наблюдаемое образование продукта с *син,син,анти*-конформацией в случае карборанилборатных клатрохелатов **26** и **26a** связано со строением апикального заместителя, один из атомов водорода которого, располагаясь между «лепестками», образованными плоскостями оксимгидразонатных хелатирующих фрагментов, создает стерические затруднения для этоксильной группы на первой стадии макроциклизации с ТОФ, что приводит к ее *анти*-ориентации относительно объемного полуклатрохелатного фрагмента.

Использование в качестве диборной компоненты в темплатной конденсации пространственно незатрудненного дибутилового эфира пропан-1,3-диборной кислоты привело к соответствующему бис-полуклатрохелату **27**. Биядерные бис-клатрохелатные комплексы **28** и **29**, содержащие 1,3,5-триазациклогексановый фрагмент, были получены по схеме 20 кислотно-катализируемой макробициклизацией оксимгидразонатного бис-полуклатрохелатного предшественника **27** формальдегидом и ТОФ, соответственно.

Положение, число и соотношение интегральных интенсивностей сигналов в ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектрах бис-полуклатрохелата **27** и бис-клатрохелатов **28** и **29** свидетельствует о наличии в их молекулах псевдооси симметрии C_3 . В случае биядерного комплекса **29** число и положение синглетных сигналов протонов метиновых и этоксильных групп свидетельствует об образовании только *син,син,син*-изомера этого комплекса, в котором все этоксильные группы и полуклатрохелатный фрагмент имеют одинаковую ориентацию относительно 1,3,5-триазациклогексанового сшивающего фрагмента.

MALDI-TOF масс-спектры комплексов **27–29** не содержат пиков молекулярных ионов или каких-либо их ионных ассоциатов. В положительной области ESI масс-спектров обнаружены интенсивные пики моно- и дикатионных макробициклических частиц, образовавшихся в результате отщепления одного или двух противоионов BF_4^- , соответственно. Экспериментально наблюдаемое изотопное распределение в этих спектрах находится в хорошем соответствии с расчетной моделью для соответствующих положительно-заряженных бис-полуклатрохелатных и клатрохелатных частиц.

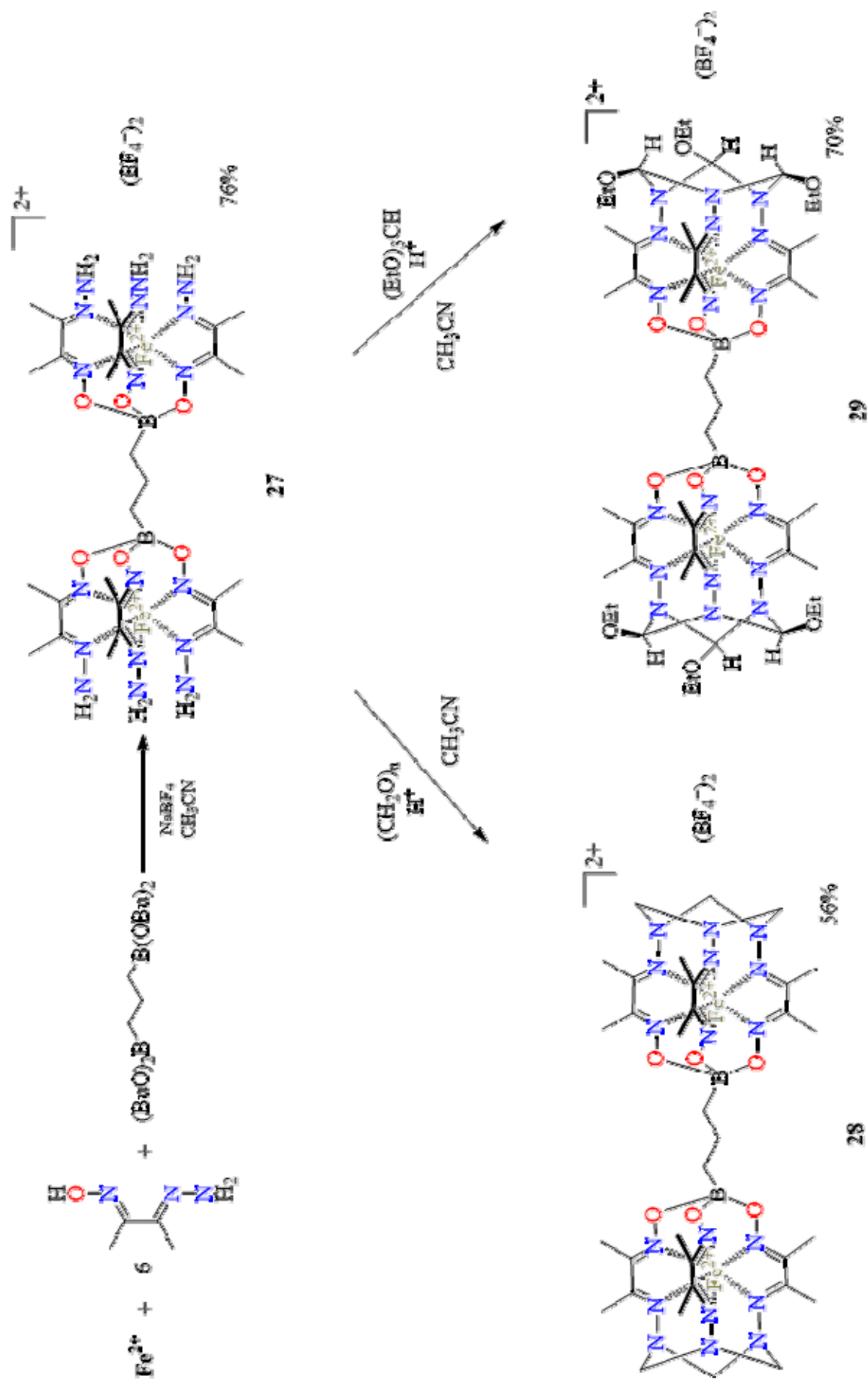


Схема 20

С использованием стратегии синтеза, основанной на переметаллировании апикально-неэквивалентных трис-диоксиматов железа(II) с сурьма- и борсодержащими сшивающими фрагментами под действием производных диборных кислот, были синтезированы диоксиматные бис-клатрохелатные комплексы железа(II) **32** и **33**. Триэтилсурьмасодержащий клатрохелатный предшественник **31**, полученный по известной методике [67] темплатной конденсацией диоксима циклогексан-1,2-дион (ниоксима) с дибромтриэтилсурьмой на матрице – ионе железа(II) с последующим переметаллированием образующегося бис-триэтилсурьма-сшитого комплекса **30** под действием одного эквивалента *n*-бутилборной кислоты, реагирует с 1,4-фенилендиборной кислотой и дибутиловым эфиром 1,3-пропандиборной кислоты по схеме 21, давая целевые бис-клатрохелатные диоксиматы железа(II) **32** и **33**. Переметаллирование комплекса **31** с использованием фенилборной кислоты в смеси дихлорметан–метанол привело к соответствующему несимметричному *n*-бутилбор-фенилбор-сшитому трис-ниоксимату железа(II) **34** с неэквивалентными борсодержащими сшивающими фрагментами. Все реакции переметаллирования проводили в присутствии силикагеля как гетерогенного катализатора.

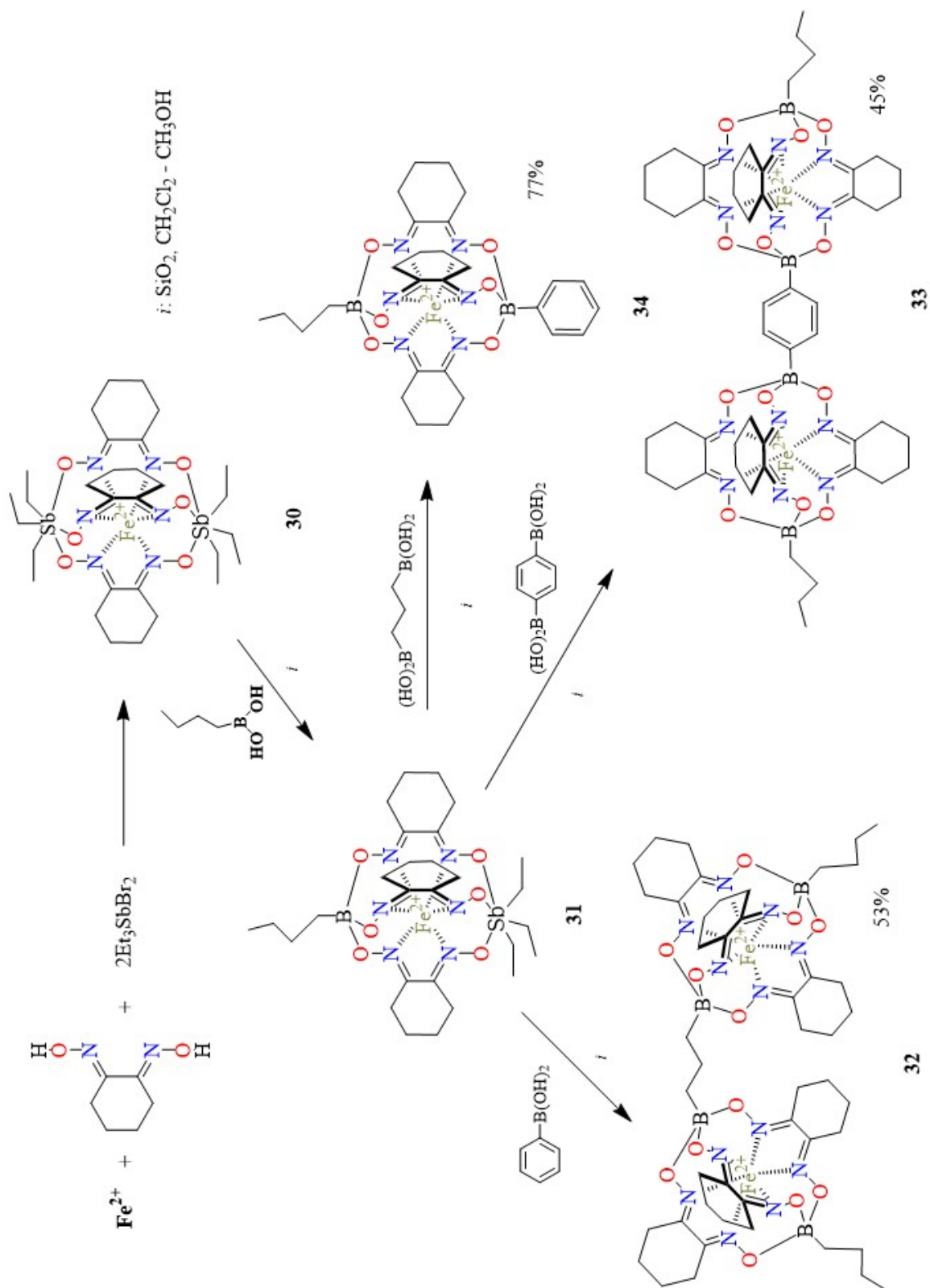


Схема 21

Соединение **33** является первым представителем ряда поликлатрохелатов с углеводородными спейсерными фрагментами, молекулярная и кристаллическая структура которого была установлена методом РСА (рис. 12). Молекула **33**, как и в случае карборанилклатрохелатов **21** и **26**, имеет геометрию, промежуточную между ТП и ТАП со средним значением угла искажения φ равным 20.4° .

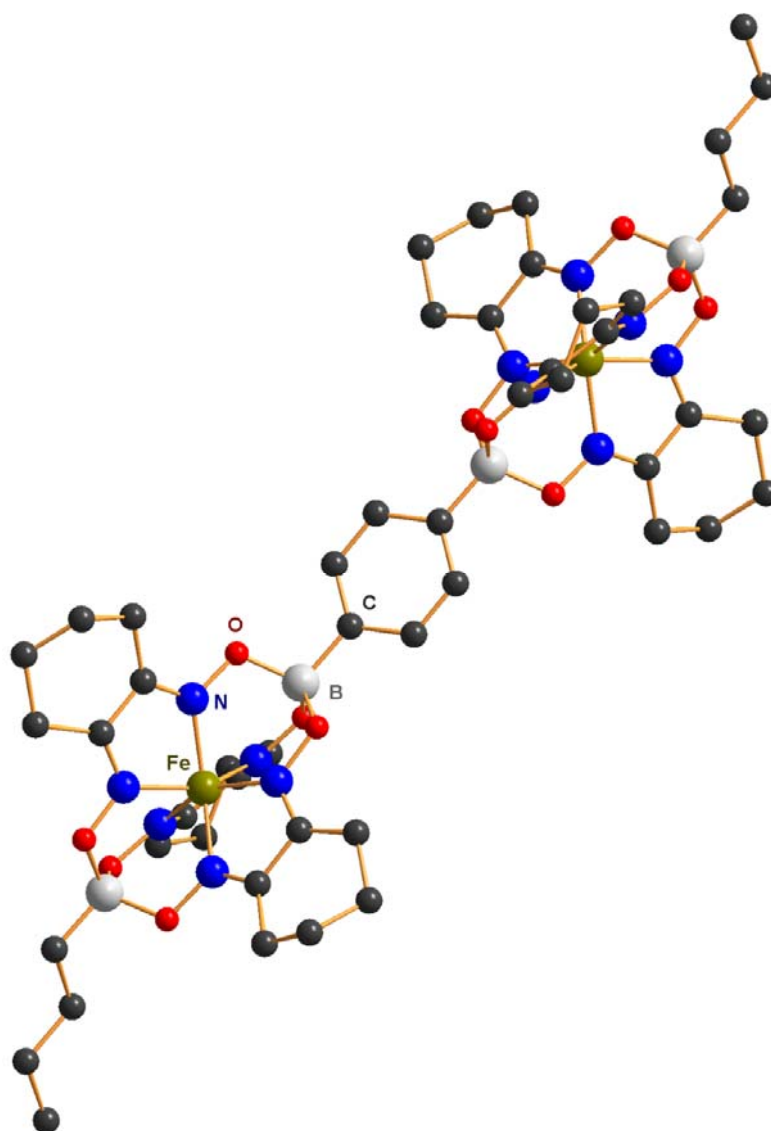


Рис. 12. Общий вид молекулы **33**. Водородные атомы не приведены для ясности.

Жесткость фениленового заместителя обуславливает наличие в молекуле **33** псевдооси симметрии C_3 $\text{B}\cdots\text{Fe}\cdots\text{B}\cdots\text{B}\cdots\text{Fe}\cdots\text{B}$, проходящей через оба макробициклических фрагмента и фениленовое кольцо; при этом расположение циклогексансодержащих лигандов соответствует заторможенной конформации молекулы **33** (рис 13).

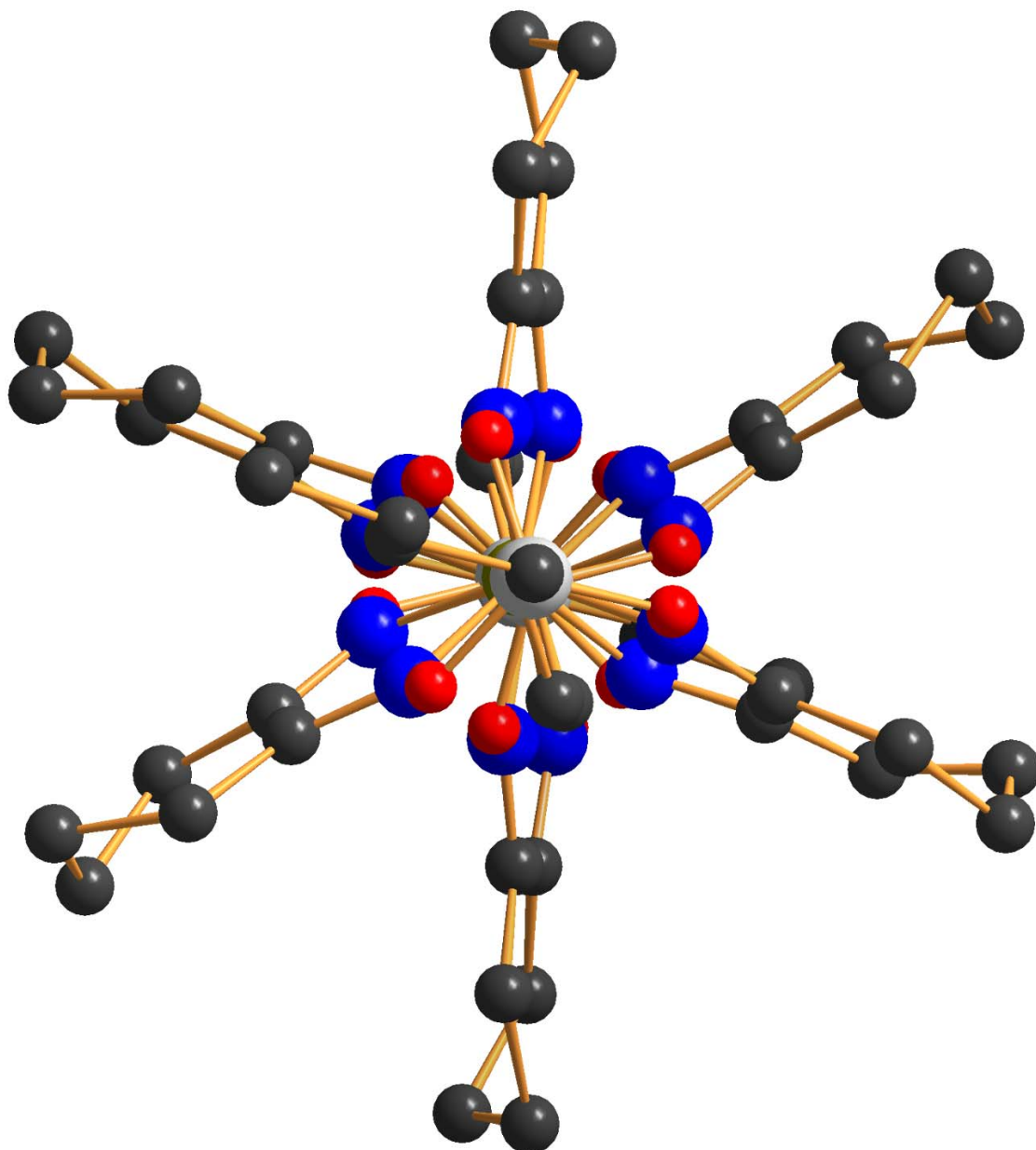


Рис. 13. Проекция молекулы **33** вдоль псевдооси симметрии C_3 .

Электрохимические характеристики синтезированных бис-полу- и -клатрохелатов железа (II) **27–29** и **32–33** и клатрохелатного комплекса **34** были изучены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов от -2000 до 2000 мВ. В этом диапазоне комплексы подвергаются как окислению, так и восстановлению; соответствующие значения потенциалов редокс-процессов E приведены в табл. 4. Все наблюдаемые на вольтамперограммах (рис. 14 и 15) пики соответствуют процессам с диффузионным ограничением тока.

Таблица 4. Потенциалы окисления и восстановления (мВ) и характеристики электрохимических процессов для бис-полу- и -клатрохелатов железа (II) **27–29** и **32–33** и клатрохелатного комплекса **34**

Соединение	Окисление				Восстановление			
	E_p^a	E_p^c	ΔE	I_c/I_a	E_p^a	E_p^c	ΔE	I_c/I_a
27	1100	необратимое			-1335	необратимое		
28	1150	необратимое			-1150	-1080	70	1
29	1280	1210	70	1	-1000	-930	70	1
32	1350	1250	100	0.65	-1170	необратимое		
33	1330	1220	110	0.80	-1150	необратимое		
34	970	880	90	1	-1230	необратимое		

В катодной области ЦВА оксимгидразонатных бис-клатрохелатов **28** и **29** содержат единственную одноэлектронную (на металлоцентр, т.е. двухэлектронную для всей молекулы) квазиобратимую волну, отнесенную к редокс-паре $Fe^{2+/+}$. Отметим, что такие редокс процессы при одном потенциале могут наблюдаться в случае полиядерных комплексов металлов с двумя и более активными удаленными редокс-центрами одинаковой природы; такая удаленность, обусловленная наличием редокс-неактивного углеводородного сшивающего фрагмента, препятствует обмену электрона между редокс-активными центрами одной [68, 69], а взаимодействие между инкапсулированными железодержащими металлоцентрами не наблюдается.

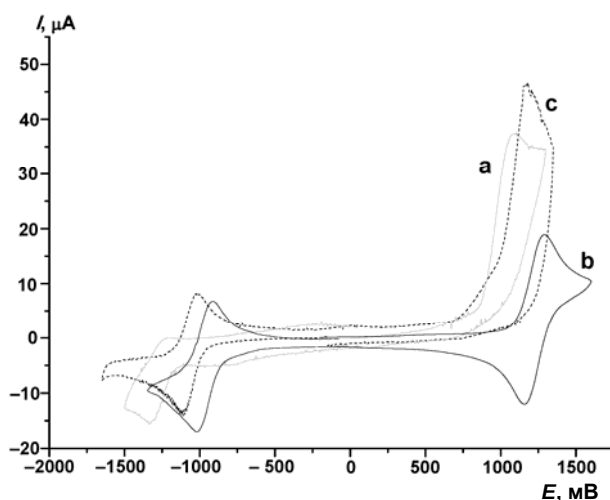


Рис. 14. Вольтамперограммы растворов
ниоксиматных полу- и -клатрохелатов
27(a), 29(b) и 28(c) в ацетонитриле

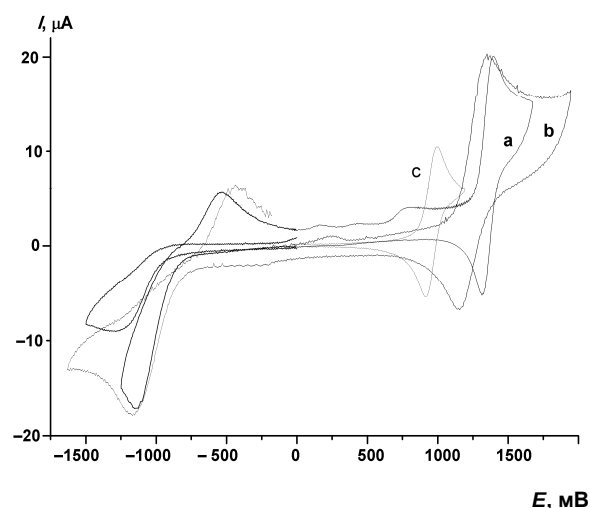


Рис. 15. Вольтамперограммы растворов
диоксиматных клатрохелатов **33(a), 32(b) и**
34(c) в ацетонитриле

Так ЦВА оксимгидразонатного бис-полуклатрохелатного предшественника **27** содержат одну одноэлектронную (т.е. двухэлектронную для молекулы в целом) необратимую волну, отнесенную к редокс-паре $\text{Fe}^{2+/+}$; необратимость этой волны может объясняется низкой химической устойчивостью биядерного железо(І)–содержащего полуклатрохелатного комплекса [70–74].

В катодной области ЦВА диоксиматных бис-клатрохелатов **32** и **33** также содержат одну одноэлектронную (двухэлектронную для молекулы в целом) необратимую волну, отнесенную к редокс-паре $\text{Fe}^{2+/+}$. Этот результат объясняется образованием в процессе восстановления неустойчивых в шкале времени ЦВА дианионных бис-макробициклических частиц. Реакционная способность этих частиц связана со структурной жесткостью клеточных трис-диоксиматных лигандов, затрудняющей оптимизацию геометрии макробициклического лиганда для инкапсулирования иона железа(І), что приводит к полному разрушению клатрохелатного остова. В то же время в случае оксимгидразонатных бис-клатрохелатов **28** и **29**, лабильность инкапсулирующих 1,3,5-триазациклогексан-содержащих

оксимгидразонатных лигандов обуславливает возможность для связывания обладающего большим ионным радиусом иона железа(II), что стабилизирует восстановленные формы бис-клатрохелатов, делая их устойчивыми в шкале времени ЦВА. В результате, в случае оксимгидразонатных клатрохелатов железа обратимость волн восстановления–ре-окисления наблюдаются даже при скорости развертки потенциала 20 мВ с^{-1} .

Потенциалы восстановления $\text{Fe}^{2+/+}$ диоксиматных бис-клатрохелатов **32** и **33** (табл. 4) отличаются незначительно из-за слабого электронного эффекта их апикальных заместителей в сшивающих тетраэрических борсодержащих фрагментах. В случае оксимгидразонатов **28** и **29** заместители в их 1,3,5-триазациклогексановых фрагментах оказывают значительное влияние на величины этих потенциалов: бис-макроциклическое производное формальдегида **32** восстанавливается при более высоком (150 мВ) значении потенциала, чем соответствующее бис-клатрохелатное производное триэтилортоформиата **33**. Это объясняется электронно-акцепторным влиянием трех этоксильных заместителей в каждом из двух его апикальных сшивающих фрагментов.

Если при восстановлении все редокс-процессы локализуются, в основном, на инкапсулированных металлоцентрах (с учетом того, что потенциалы восстановления хелатирующих α -диоксиматных и α -оксимгидразонатных фрагментов находятся в области $\sim 2000 \text{ мВ}$), то окисление этих биядерных комплексов может происходить на более широком круге их редокс-активных центров биядерных комплексов. Такие центры включают не только два инкапсулированных иона железа, но и шесть гидразонатных групп оксимгидразонатных реберных фрагментов. Действительно, в анодной области ЦВА бис-полу- и -клатрохелатов **27** и **28** содержат одну необратимую мультиэлектронную волну, отнесенную к восстановлению гидрозонатных групп, которые легко образуют реакционноспособные азот-центрированные катион-радикальные частицы,

претерпевающие побочные химические реакции. Это приводит к необратимости этих процессов окисления. ЦВА гексаэтоксильного комплекса **29**, содержит единственную одноэлектронную (т.е. двухэлектронную для молекулы в целом) обратимую волну окисления, относенную к редокс-паре $\text{Fe}^{2+/3+}$ [70–73, 75–78]. Такая значительная разница в электрохимическом поведении этих оксимгидразонатных бис-клатрохелатов объясняется электронными эффектами шести сильных электронно-акцепторных этоксильных заместителей в сшивающих фрагментах **29**, что влечет за собой сдвиг электронной плотности и редокс-деактивирует некоординированные гидразонатные группы в изученном диапазоне потенциалов.

В анодной области ЦВА диоксиматных бис-клатрохелатов **32** и **33** также содержат единственную одноэлектронную (т.е. двухэлектронную для молекулы в целом) квазиобратимую волну окисления, отнесенную к редокс-паре $\text{Fe}^{2+/3+}$. Разница между пиками прямого и обратного процессов ($\Delta E = E_p^a - E_p^c$) в этом случае, характеризующая обратимость редокс-процессов, составляет приблизительно 110 и 100 мВ, а соотношение токов I_c/I_a равно 0.80 и 0.65, соответственно. Это свидетельствует как о значительных структурных изменениях в результате редокс-процессов, так и о побочных химических реакциях. В случае оксимгидразонатного бис-клатрохелата **29**, текущее соотношение токов I_c/I_a равно 1, что свидетельствует об устойчивости окисленной катионной формы этого комплекса и отсутствии ее значительных структурных или химических превращений в шкале времени ЦВА. Разность между пиками, характеризующая обратимость процесса окисления, в случае этого комплекса составляет 65 мВ, что заметно меньше, чем для его диоксиматных аналогов $\{\text{FeN}x_3(\text{Вн}-\text{C}_4\text{H}_9)\}_2(\text{BC}_6\text{H}_4\text{В})$ и $\{\text{FeN}x_3(\text{Вн}-\text{C}_4\text{H}_9)\}_2(\text{В}(\text{CH}_2)_3\text{В})$. Таким образом, лабильность инкапсулирующего оксимгидразонатного макробициклического лиганда

позволяет стабилизировать такие клеточные комплексы железа(III), в отличие от жестких диоксиматных клатрохелатных остовов.

III. Экспериментальная часть

Коммерческие 1.6М раствор BuLi (в гексане), 1М раствор BCl₃ (в гексане), B(OMe)₃, C₆F₅Br, C₆F₅OH, BH₃·S(CH₃)₂, Pd(dppf)Cl₂, CuI, (CF₃CO)₂O, NaBF₄, CH₂Cl₂, MgSO₄, CH₃CN, FeCl₂·4H₂O, ДМСО, ДМАП, гексен-1, фенилацетилен, пинакол, толуол, тетрагидрофуран, дибромэтан, бромбензол, гексан, йодбифенил, параформальдегид, триэтилортоформиат, метанол, хлороформ, диацетилмонооксим гидразон (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Орто- и *мета*-карборан (ФГУП ГНЦ ГНИИХТЭОС) очищали возгонкой, а изопропил-*орто*-карборан и этил-*орто*-карборан – перегонкой в вакууме.

С-Изопропил-*орто*-карборанилдихлорборан **1a** [47], диметоксихлорборан [79], пинаколатохлорборан [80], C₆F₅MgBr [81], BH₃·ТГФ [82], дийодклатрохелат **19** [83], полуклатрохелат **22** [84], пропан-1,3-диборная кислота [85], фенилборная кислота [86], сурьма-содержащий клатрохелат **32** [67] и триаллилборан [87] были получены по опубликованным ранее методикам.

Анализ на содержание углерода, водорода, азота проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106. Содержание железа определяли спектрофотометрически.

Спектры ЯМР ¹H, ¹¹B и ¹³C для растворов соединений в CDCl₃ регистрировали на спектрометре Bruker AC-200P.

Инфракрасные спектры растворов соединений в дихлорметане в области 400–4000 см⁻¹ записаны на ИК-Фурье спектрометре (Bruker Alpha).

Масс-спектры регистрировали на приборе «Finnigan MAT DSQII» (ЭУ, 70 эВ).

Масс-спектры MALDI-TOF регистрировали на времяпролетном масс-спектрометре "MALDI-TOF-MS Autoflex Bruker" в режиме работы

«reflecto-mol». Ионизацию частиц вызывали УФ-лазером с длиной волны 336 нм. В качестве мишени служила никелевая пластинка, в качестве матрицы использована 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Точность измерения составляла 0.1 %.

Мессбауэровские ^{57}Fe спектры получали на спектрометре ЯГРС-4М при постоянном ускорении источника с регистрацией 256-канальным амплитудным анализатором. Изомерные сдвиги измеряли относительно нитропрусида натрия, фольгу $\alpha\text{-Fe}$ использовали для калибровки шкалы скоростей. В качестве источника излучения применяли ^{57}Co в хромовой матрице при температуре 298К. Минимальная ширина линии поглощения в спектре стандартного образца нитропрусида натрия составляет 0.24 мм/с.

Электронные спектры поглощения растворов в CH_2Cl_2 в диапазоне 230–800 нм записывали на спектрофотометре «Perkin–Elmer Lambda 9». Разложение на гауссовы компоненты проводили с помощью программы «SPECTRA».

Все операции с борорганическими соединениями проводили в среде сухого аргона с использованием тщательно высушенных растворителей.

1-Дихлорборил-2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборан (1a). В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, термометром, магнитной мешалкой и обратным холодильником с аргоновым затвором, поместили 1-изопропил-орто-карборан (10.3 г, 0.055 моль) в тетрагидрофуране (80 мл). Полученный раствор охладили до -78°C и прибавили по каплям 1.6 М раствор бутиллития в гексане (29 мл, 0.055 моля). После добавления всего $n\text{BuLi}$, реакционную смесь нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение 1 ч, а затем охладили до -78°C . Добавили 1М раствор трихлорборана (55 мл, 0.055 моля) в гексане. После добавления всего бора реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали 10 ч. Выпавший белый осадок LiCl

отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме водоструйного насоса. Фракционной перегонкой маслообразного остатка (110–112°C/ 2 мм рт. ст.) получили 11.9 г 1-изопропил-2-дихлорборил-1,2-дикарба-клозо-додекаборана (**1a**) (Выход 81%). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.75–3.8 (уш. м, 10H, B–H); 1.28 (д, 6H, CH_3 , $J = 5.8$ Гц); 5.8 (м, 1H, CH, $J = 5.8$ Гц). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ м.д.): 21.4 (с, CH_3); 35.3 (с, CH). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): –13.7 (уш. с, B-3,6); –10.8 (уш. с, B-4,5,8,10); –7.7 (уш. с, B-7,11); –3.9 (уш. с, B-12); –0.4 (уш. с, B-9); 53.6 (уш. с, C- BCl_2). Найдено (%): C, 22.40; H, 6.32. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{11}\text{Cl}_2$ (%): C, 22.49; H, 6.42. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 267 (31) $[\text{M}]^+$, 185 (100) $[\text{M}-\text{BCl}_2]^+$. ИК-спектр (CH_2Cl_2), ν/cm^{-1} : 2980, 2960 (C–H), 2575 (B–H).

1-Диметоксиборил-2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборан (16). В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, термометром, магнитной мешалкой и обратным холодильником с аргоновым затвором, поместили 1-изопропил-орто-карборан (10.3 г, 0.055 моль) в диэтиловом эфире (80 мл). Полученный раствор охладили до –78°C и прибавили по каплям 1.6 М раствор бутиллития в гексане (29 мл, 0.055 моля). После добавления всего $n\text{BuLi}$, реакционную смесь нагрели до комнатной температуры, перемешивали в течение 1 ч, а затем охладили до –60°C. Добавили раствор диметоксихлорборана (6 г, 0.055 моля) в диэтиловом эфире (10 мл) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше –65°C. После добавления всего борана реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали 10 ч. Выпавший белый осадок LiCl отфильтровали, фильтрат упарили в вакууме водоструйного насоса. Фракционной перегонкой маслообразного остатка (139–140°C/ 2 мм рт. ст.) получили 12.5 г 1-изопропил-2-диметоксиборил-1,2-дикарба-клозо-додекаборана (**16**) (Выход 92%). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.45–3.5 (уш. м, 10H, B–H); 1.29 (д, 6H, CH_3 , $J = 5.8$ Гц); 2.38 (м, 1H, CH, $J = 5.8$

Гц); 3.46 (с, 6Н, OCH₃). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ м.д.): 21.5 (с, CH₃); 35.2 (с, CH); 53.4 (с, OCH₃). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): –13.9 (уш. с, В-3,6); –10.7 (уш. с, В-4,5,8,10); –7.5 (уш. с, В-7,11); –3.3 (уш. с, В-12); –0.8 (уш. с, В-9); 22.8 (уш. с, С-В(OCH₃)₂). Найдено (%): С, 32.50; Н, 9.00. Вычислено для C₇H₂₃B₁₁O₂ (%): С, 32.57; Н, 8.98. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 259 (31) [M]⁺, 185 (100) [M–B(OCH₃)₂]⁺. ИК-спектр (CH₂Cl₂), ν/см^{–1}: 2985, 2950 (С–Н), 2580 (В–Н), 1108 (В–О).

2-(1-Изопропил-1,2-дикарба-κлозо-додекаборан-2-ил)-4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-диоксаборолан (1в). К раствору изопропил-орто-карборанил лития (полученному в соответствии с методикой синтеза **1б**) (0.05 моля) в ТГФ (50 мл) добавили по каплям пинаколатохлорборан (8.1 г, 0.05 моля) при –60°С. Содержимое колбы нагрели до комнатной температуры и оставили на 10 ч. Отогнали растворитель в вакууме (10 мм рт. ст.) и добавили диэтиловый эфир, образовавшийся осадок отфильтровали. Фильтрат упарили досуха. Низкотемпературной кристаллизацией из толуола получено **1в** в виде бесцветных мелких кристаллов (8.9 г, 58 %). ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.75–4.20 (уш. м, 10Н, В–Н); 1.17 (т, 3Н, CH₃ (^{iso}Pr); J = 5.9 Гц); 1.22 (с, 12Н, CH₃ (Pin)); 2.34 (септ, 1Н, CH, J = 5.9 Гц). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 14.4 (с, CH₃ (*i*Pr)); 24.1 (с, CH₃ (Pin)); 31.4 (с, CH); 86.3 (с, С–О). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): –10.3 (уш. с., В-3,6,4,5,8,10); –8.1 (уш. с., В-7,11); –4.9 (уш. с., В-12), –0.9 (уш. с., В-9), 23.4 (уш. с, С-ВО₂). Найдено (%): С, 42.25; Н, 9.42. Вычислено для C₁₁H₂₉B₁₁O₂ (%): С, 42.31; Н, 9.36. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 312 (40) [M]⁺, 185 (100) [M–BPin]⁺. ИК-спектр (CH₂Cl₂), ν/см^{–1}: 2977, 2963 (С–Н), 2572 (В–Н), 1102 (В–О).

1-дихлорборил-2-этил-1,2-дикарба-клозо-додекаборан (1г)

Синтез проводили аналогично 1-изопропил-2-дихлорборил-1,2-дикарба-клозо-додекаборану реакцией этил-орто-карбораниллития (полученного аналогично изопропил-орто-карбораниллитию из 9.5 г (0.055 моль) этил-орто-карборана в 40мл ТГФ и 34.3 мл 1М раствора BuLi в гексане) с 55мл 1 М раствора BCl₃ в гексане. Продукт выделили перегонкой (T_{кип} 90-93 °C/ 2 торр) в виде светлокорицневой вязкой жидкости. Выход составил 10.3 г (74% от теоретического). ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 0.75-4.20 (уш. м, 10H, B-H), 1.17 (т, 3H, Me, J = 7.5), 2.34 (кв, 1H, CH, J = 7.5). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 14.4 (Me), 31.4 (CH₂). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): -10.3 (6B, B-3,6,4,5,8,10), -8.1 (2B, B-7,11), -4.9 (1B, B-12), -0.9 (1B, B-9), 53.8 (1B, C-BCl₂). Найдено (%): C, 18.99; H, 5.98; Вычислено для C₄H₁₅B₁₁Cl₂ (%): C, 18.90; H, 6.05. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 252 (40) [M]⁺. ИК-спектр (CH₂Cl₂), ν/см⁻¹: 2970 (C-H), 2577 (B-H).

1-Дипентафторфенилборил-2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборан

(2). В трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой, обратным холодильником и магнитной мешалкой, поместили магниевую стружку (0.42 г, 0.0175 моль) в диэтиловом эфире (50 мл). Смесь активировали несколькими каплями дибромэтана и к реакционной смеси прибавили по каплям при перемешивании бромпентафторбензол (2.2 мл, 0.0175 моля). Реакционную смесь кипятили в течение 1 ч. Полученный пентафторфенилмагниибромид прибавили по каплям к раствору изопропил-дихлорборил-орто-карборан **1a** (2.3 г, 8.75 ммоль) в бензоле (30 мл). Затем из реакционной смеси отогнали растворитель в вакууме (10 мм рт. ст.), добавили пентан и отфильтровали выпавший осадок, который далее перекристаллизовали из толуола (Выход 4.1 г, 88%). ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.11 (д, 6H, CH₃, J = 5.3), 2.12 (септ, 1H, CH, J = 5.3). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 22.7 (с, CH₃); 34.8 (с, CH). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр

(CDCl₃, δ, м.д.): –10.7 (уш. с, В-3,6; 4,5; 8,10); –6.3 (уш. с, В-7, 11); –3.2 (уш. с, В-12); 3.0 (уш. с, В-9); 73.4 (уш. с, ВС₆F₅). ¹⁹F ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): –126.5 (м, *орто*-F); –145.9 (м, *пара*-F); –158.3 (м, *мета*-F). Найдено (%): С, 38.24; Н, 3.18. Вычислено для C₁₇H₁₇B₁₁F₁₀ (%): С, 38.33; Н, 3.22. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 530 (37) [M]⁺, 185 (100) [M – B(C₆F₅)₂]⁺. ИК-спектр (CH₂Cl₂), (ν/см^{–1}): 2988, 2944, 2918 (C–H); 2610, 2569 (B–H).

Бис(С-изопропил-орто-карборанил(пентафторфенокси)борил)оксид (3).

В колбе, снабженной капельной воронкой с аргоновым затвором и магнитной мешалкой растворили карборанилдихлорборан **1a** (0.78 г, 2.9 ммоль) в дихлорметане (5 мл), и при перемешивании по каплям прибавляли раствор пентафторфенола (1.07 г, 5.8 ммоль) в дихлорметане (5мл). Все летучие компоненты удалили в вакууме (10 мм рт. ст.). К полученному маслу темно-коричневого цвета прибавили гексан (2 мл). Выпавший светло-желтый осадок отфильтровали и продукт перекристаллизовали из гексана. Выход: 1.02 г (90%). ¹H ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 1.30 (д., 6H, CH₃, J = 5.5); 2.50 (септ, 1H, CH, J = 5.5). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): 24.4 (с, CH₃); 35.6 (с, CH). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д.): –11,3 (уш. с, В-3, 4, 5, 6, 8, 10); –7,8 (уш. с, В-7, 11); –4,0 (уш. с, В-12); 0,5 (уш. с, В-9); 23,1 (уш. с, В–О). ¹⁹F ЯМР-спектр (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): –156.3 (м, 4F, *орто*-F); –159.6 (м, 2F, *пара*- F), –161.9 (м, 4F, *мета*- F). Найдено (%): С, 34.29; Н, 4.38. Вычислено для C₂₂H₃₄B₂₂F₁₀O₃ (%): С, 34.12; Н, 4.43. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 774 (100) [M]⁺. ИК-спектр (CH₂Cl₂), (ν/см^{–1}): 2944, 2918, 2853 (C–H); 2578 (B–H); 1536, 1520 (C=C); 1015 (B–O).

1-(ТГФ-борил)-2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборан) (4a).

В трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешалкой растворили изопропилдиметоксиборил-

орто-карборан **16** (0.97 г, 4 ммоль) в ТГФ (50 мл). К раствору прибавили по каплям 1.85 М раствор BH_3 в ТГФ (2.1 мл) и перемешивали реакционную смесь в течение 2 часов. Затем растворитель отогнали в вакууме (10 мм рт. ст.) и полученный твердый остаток перекристаллизовывали из пентана. Выход белого мелкокристаллического продукта составил 1.1 г (96%). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.75-4.1 (уш. м, 12H, B-H), 1.1 (д, 6H, CH_3 , $J = 5.0$), 2.18 (м, 4H, CH_2), 2.42 (септ, 1H, CH, $J = 5.0$), 4.25 (т, 4H, CH_2O , $J = 5.0$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ м.д.): 24.4 (с, CH_3), 25.3 (с, CH_2), 31.9 (с, CH), 79.5 (с, C-O). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): -10.92 (уш. с, B-3,4,5,6,8,10); -9.4 (уш. с, B-7,11); -4.2 (уш. с, B-9,12); 2.88 (уш. с, BH_2). Найдено (%): C, 39.91; H, 9.98. Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{B}_{11}\text{O}$ (%): C, 40.00; H, 10.07. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 199 (100) $[\text{M}-\text{ТГФ}]^+$. ИК-спектр (CH_2Cl_2), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2984, 2952, 2944, 2896 (C-H); 2576 (B-H), 2448 (B-H (BH_2)).

Комплекс 2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборанил-1 борана с диметилсульфидом (46). В трехгорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, термометром и капельной воронкой и охлажденной до 0°C , растворили 2-изопропил-1-диметоксиборил-1,2-дикарба-клозо-додекаборана **16** (7.3 г, 0.028 моля) в диэтиловом эфире (50 мл). К полученной смеси при комнатной температуре добавили раствор $\text{BH}_3\cdot\text{S}(\text{CH}_3)_2$ (5 мл, 0.053 моля) в диэтиловом эфире (10 мл). Реакционную смесь перемешивали 1 ч и затем упарили в вакууме. Остаток сушили в вакууме (1–2 мм рт. ст.), получив 7.16 г (96%) целевого соединения **46** в виде прозрачной маслянистой жидкости, чувствительной к кислороду и влаге воздуха. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.8–3.6 (уш. м, 12H, B-H); 1.15 (д, 6H, CCH_3 , $J = 6.9$); 2.33 (с, 6H, SCH_3), 2.48 (септ, 1H, C-H, $J = 6.9$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 24.5 (с, CCH_3), 32.1 (с, CH), 25.1 (с, SCH_3). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ ,

м.д.): -10.4 ; -9.4 ; -4.14 (все уш. с, карб+ВН₂). Найдено (%): С, 32.21; Н, 9.58. Вычислено для C₇H₂₅B₁₁S (%): С, 32.31; Н, 9.68. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 260 (100) [M]⁺. ИК-спектр (CH₂Cl₂), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2977, 2943, 2932, 2878 (С–Н); 2573 (В–Н); 2409 (В–Н (ВН₂)).

1-(4-(Диметиламино)пиридин-борил)-2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборан (4в). К борану **4а** (0.8 г, 3 ммоль) гексане (50 мл) прибавили 1 экв. ДМАП. Реакционную смесь кипятили в течение 2 ч. Низкотемпературной кристаллизацией получили **4в** в виде бесцветного кристаллического вещества (Выход: 0.7 г, 81%). ¹Н ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.70–3.70 (уш. м, 12Н, В–Н); 1.15 (д, 6Н, ССН₃, $J = 6.9$); 2.71 (септ, 1Н, СН^{изопр}, $J = 6.9$); 3.14 (с, 6Н, NCH₃); 6.55 (д, 2Н, С–Н^{аром}, $J = 7.5$), 7.90 (д, 2Н, С–Н^{аром}, $J = 7.5$). ¹³С{¹Н} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ м.д.): 24.5 (с, ССН₃); 31.6 (с, СН^{изопр}); 39.7 (с, NCH₃); 106.5 (с, С^{мета}); 147 (с, С^{орто}); 155.6 (с, С^{пара}). ¹¹В{¹Н} ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д.): -10.0 ; -8.4 ; -5.3 ; -3.8 (все уш. с, карб+ВН₂). Найдено (%): С, 45.11; Н, 9.19. Вычислено для C₁₂H₂₉B₁₁N₂ (%): С, 45.00; Н, 9.13. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 320 (100) [M]⁺.

1-Ди(н-гексил)борил-2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборана (5). К раствору 1-изопропил-2-(диметилсульфид-борил)-1,2-дикарба-клозо-додекаборана (**4б**) (5 мл, 0.004 моля) в диэтиловом эфире (10 мл) при охлаждении до 0°C прибавили по каплям гексен-1 (1.2 мл, 0.010 моля) в диэтиловом эфире (5 мл) и перемешивали в течение 48 ч при комнатной температуре. Упарили реакционную смесь в вакууме (10 мм рт. ст.). Фракционной перегонкой маслообразного остатка (130–132°C/ 0.5 мм рт. ст.) получили 1.3 г (92%) 1-изопропил-2-ди(н-гексил)борил-1,2-дикарба-клозо-додекаборана (**3**) в виде бесцветной жидкости. ¹Н ЯМР-спектр (CDCl₃, δ , м.д., J/Гц): 0.70–3.70 (уш. м, гексил + В–Н + СН₃^{изопр}); 2.22 (септ, С–Н, $J = 6.9$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д): 14.1, 15.8, 21.8, 22.6, 24.8, 34.9, 38.1 (все с). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д): -11.4; -8.3; -4.5; -1.50 (все уш. с, В-Н), 69.2 (уш. с, В(*n*- C_6H_{13})₂). Найдено (%): С 55.81; Н, 11.91. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{43}\text{B}_{11}$ (%): С, 55.72; Н, 11.83. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 366 $[\text{M}]^+$ (100). ИК-спектр (CH_2Cl_2), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2981, 2975, 2944, 2956 (С-Н); 2576 (В-Н).

1-Ди(фенилэтиленил)борил-2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборан (6). К раствору 1-изопропил-2-(диметилсульфид-борил)-1,2-дикарба-клозо-додекаборана **46** (1.1 г, 4 ммоль) в диэтиловом эфире (10 мл) при 0°C прибавили по каплям фенилацетилен (1.0 г, 0.010 моля) и оставили перемешиваться на 72 ч (ход реакции контролировали ЯМР ^1H спектроскопией). Реакционную смесь упарили досуха. Кристаллизацией из гексана (30 мл) получили целевой продукт **6** (1.43 г, 94%) в виде светло-желтого кристаллического вещества, чрезвычайно чувствительного к кислороду и влаге воздуха. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.80–3.50 м.д. (уш. м, 10H, В-Н), 1.11 (д, 6H, CH_3 , $J = 6.9$); 2.19 (септ, 1H, CH , $J = 6.9$); 7.15 (д, 2H, BCH , $J = 17.7$); 7.5 (д, 2H, CHPh , $J = 17.7$); 7.39–7.50, 7.60–7.68 (оба м, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (50.32 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д): 24.7 (с, CH_3); 34.8 (с, CH); 128.5, 129.1, 130.8 (все с, Ph); 132.1 (уш. с, BCH=), 136.9 (с, C^{unco} (Ph), 156.8 (с, PhCH=). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д): -11.2, -8.3, -4.2, -0.9 (все уш. с, карб); 59.4 (оч. уш. с, $\text{B}(\text{HC=CHPh})_2$). Найдено (%): С 62.55; Н, 7.81. Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{B}_{11}$ (%): С, 62.68; Н, 7.77. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 402 (100) $[\text{M}]^+$. ИК-спектр (CH_2Cl_2), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 3050 ($\text{C-H}^{\text{аром}}$); 2975, 2953 (С-Н); 2573 (В-Н); 1560 (C=C).

1-аллилметоксиборил-2-изопропил-1,2-дикарба-κлозо-додекаборан (7). В двугорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, обратным холодильником с аргоновым затвором поместили 1-изопропил-2-диметоксиборил-1,2-дикарба-κлозо-додекаборан **16** (0.8 г, 3 ммоль) и триаллилборан (0.84 мл, 5 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, затем отогнали легколетучие компоненты в вакууме (10 мм рт. ст.), получив целевой продукт (0.86 г, 98%) в виде прозрачной маслянистой жидкости. ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 0.8–3.5 (уш. м, 10H, B-H); 1.13 (д, 6H, CH_3 , $J = 6.9$); 2.15 (д, 2H, CH_2 , $J = 7.4$); 2.28 (септ, 1H, CH, $J = 6.9$); 3.91 (с, 3H, OCH_3); 5.04–5.87 (м, 2H, CH_2); 5.77 (ддт, 1H, $=\text{CH}$, $J_{\text{транс}} = 17.3$, $J_{\text{цис}} = 9.8$, $J = 7.4$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (50.32 МГц; CDCl_3 ; δ , м.д): 24.4 (с, CH_3), 33.1 (уш. с, CH_2) 34.3 (с, CH) 55.5 (с, CH_3), 117.9 (с, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 130.4 (с, $\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): –11.4, –8.4, –4.4, –0.9 (все уш. с, карб.); 43.3 (уш. с, $\text{B}(\text{OCH}_3)\text{Все}$). Найдено (%): C 40.15; H, 9.47. Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{25}\text{B}_{11}\text{O}$ (%): C, 40.30; H, 9.40. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 269 (100) $[\text{M}]^+$. ИК-спектр (CH_2Cl_2), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 2981, 2944 (C–H); 2575 (B–H).

Реакция *орто*-карбораниллития с трихлоридом бора

К раствору 0.06 моль *орто*-карбораниллития **8** (полученному из 8.640 г *орто*-карборана и 60 мл 1М $n\text{BuLi}$ в 90 мл диэтилового эфира **Ошибка! Закладка не определена.**) при -70°C добавили по каплям 60 мл 1М раствора трихлорида бора (0.06 моль) в гексане с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше -60°C . После добавления всего трихлорида бора раствор нагрели до комнатной температуры. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): –14.9 (2В, В-3,6), –13.9 (4В, В-4,5,7,11), –9.5 (2В, В-8,10), –2.7 (2В, В-9,12). Образование 1-дихлорборил-1,2-дикарба-κлозо-додекаборана (**8**) не наблюдается.

1-Диметоксиборил-1,2-дикарба-кклозо-додекаборан (10).

К раствору 5.87 мл (0.06 моль) диметоксихлорборана в 50 мл диэтилового эфира прибавили 0.06 моль *орто*-карбораниллития **8** (полученного из 8.640 г *орто*-карборана и 60 мл 1М *n*BuLi в 90 мл диэтилового эфира) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше -78°C . После добавления всего *орто*-карбораниллития раствор нагрели до комнатной температуры. Наблюдали образование белого осадка. Перемешивали в течение часа. По данным ^{11}B ЯМР спектроскопии смесь содержит 50 % 1-диметокси-1,2-дикарба-кклозо-додекаборана (**10**). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (Et_2O , δ , м.д.): -12.3 (2В, В-3,6), -8.4 (4В, В-4,5,8,10), -4.13 (2В, В-7,11), -0.23 (1В, В-12), 2.2 (1В, В-9), 23.5 (С-В(ОМе) $_2$). Осадок отделили фильтрованием. Фильтрат упарили. Фракционной перегонкой остатка получено 7.3 г *орто*-карборана. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.9 (2В, В-3,6), -13.9 (4В, В-4,5,7,11), -9.5 (2В, В-8,10), -2.7 (2В, В-9,12).

1,2-Бис(диметоксиборил)-1,2-дикарба-кклозо-додекаборан (12)

К раствору диметоксихлорборана (5.9 мл, 0.06 моль) в ТГФ (50 мл) в атмосфере аргона прибавили раствор *орто*-карборанилдилития **11** (0.03 моль; получен взаимодействием *орто*-карборана (4.3 г) и 2.5 М раствора *n*BuLi в гексане (24 мл) в 50 мл ТГФ при -78°C) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше -78°C . Реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение 1 ч. Осадок LiCl отфильтровали и растворитель отогнали в вакууме, получив маслообразную жидкость. Кристаллизацией из гексана получено 4.47 г продукта в виде прозрачных кристаллов (56% от теоретического). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): $0.4\text{--}3.1$ (уш. м, 10H, В-Н), 3.32 (с, 12H, ОМе); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 53.1 (ОМе). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): -13.1 (2В, В-3,6), -10.1 (4В, В-4,5,7,11), -8.7 (2В, В-8,10), -2.9 (2В, В-9,12), 23.8 (2В,

$\text{B}(\text{OMe})_2$). Найдено (%): C, 25.07; H, 7.71; B, 44.92. Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{B}_{12}\text{O}_4$ (%): C, 25.03; H, 7.70; B 45.05. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 288 (30) $[\text{M}]^+$. ИК-спектр (CH_2Cl_2), (ν/cm^{-1}): 2975, 2953 (C–H); 2573 (B–H); 1110 (B–O).

1-Дихлорборил-1,7-дикарба-клозо-додекаборан (15)

К раствору 0.06 моль *мета*-карбораниллития **14** (полученному из 8.640 г *мета*-карборана и 60 мл 1М *n*BuLi в 90 мл диэтилового эфира) при -70°C добавили по каплям 60 мл 1М (0.06 моль) раствора трихлорида бора в гексане с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше -60°C . После добавления всего трихлорида бора раствор нагрели до комнатной температуры. Наблюдали образование белого осадка. Перемешивали в течение часа. По данным ЯМР спектроскопии смесь содержит 40 % 1-дихлорборил-1,7-дикарба-клозо-додекаборана **15**. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (Et_2O , δ , м.д.): -14.9 (B-2,3), -10.4 (B-4,6,8,11), -10.1 (B-9,10), -4.1 (B-5,12), 30.9 (CVC_2). Осадок отделили фильтрованием. Фильтрат упарили. Фракционной перегонкой остатка получено 7.7 г *мета*-карборана. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): -17.3 (2B, B-3,3), -13.6 (4B, B-4,6,8,11), -10.8 (2B, B-9,10), -7.0 (2B, B-5,12).

1,7-Бис-(дихлорборил)-1,7-дикарба-клозо-додекаборан (17)

К раствору 0.06 моль дилитий-*мета*-карборана **16** (полученному из 8.640 г *мета*-карборана и 120 мл 1М раствора *n*BuLi в гексане в 120 мл диэтилового эфира с охлаждением реакционной массы до -60°C) при -60°C добавили по каплям 120 мл 1М раствора трихлорида бора в гексане (0.12 моля) с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше -60°C . После добавления всего трихлорида бора, реакционную смесь нагрели до комнатной температуры и перемешивали в течение часа. Образовавшийся

белый осадок отделили фильтрованием, фильтрат упарили. По данным ЯМР спектроскопии остаток содержит 65% бисдихлорборилкаборана. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (Et_2O , δ , м.д.): -13.8 (2В, В-2,3), -11.4 (4В, В-4,6,8,11), -8.9 (2В, В-9,10), (2В, В-5,12); 30.2 (1В, BCl_2). Фракционной перегонкой остатка получено 5.6 г *мета*-карборана. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): -17.3 (2В, В-3,3), -13.6 (4В, В-4,6,8,11), -10.8 (2В, В-9,10), -7.0 (2В, В-5,12).

(*орто*-Карборанил–1)триметоксиборат лития (18). К раствору *орто*-карборана (0.78 г, 0.54 ммоль) в ТГФ (7 мл) прибавили 1.6 М раствор BuLi (0.33 мл, 0.54 ммоль) в гексане при -78°C , и реакционную смесь перемешивали 1 ч при этой температуре. Затем к реакционной массе прибавляют триметоксиборат (0.60 мл, 0.54 ммоль) и перемешивают 1 ч при -78°C и 1 ч при 20°C . Полученный раствор (1-*орто*-карборанил)триметоксибората в смеси ТГФ–гексан использовали без дополнительной очистки. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (ТГФ/гексан, δ , м.д.): 2.9 (уш. с, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$), -2.2 , -6.8 , -9.4 , -12.2 (все уш. с, *орто*-карборан).

***орто*-Карборанилклатрохелат $\text{FeBd}_2(\text{HGm}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}))(\text{BF})_2$ (20).** К смеси комплекса $\text{FeBd}_2(\text{I}_2\text{Gm})(\text{BF})_2$ (0.50 г, 0.54 ммоль) и ТГФ (5 мл) добавили раствор (1-*орто*-карборанил)триметоксибората (0.54 ммоль) в смеси ТГФ–гексан и $\text{Pd}(\text{DPPF})\text{Cl}_2$ (0.010 г, 3 моль%). Реакционную смесь перемешивали 5 ч при комнатной температуре и отфильтровали. Фильтрат упарили досуха в вакууме и твердый остаток экстрагировали дихлорметаном (10 мл). Экстракт промыли водой (3x30 мл) и сушили над безводным MgSO_4 . Целевой *орто*-карборанилоклатрохелат железа(II) выделили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь дихлорметан–гексан 2:1). Выход: 0.34 г (78 %). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 1.80 – 3.05 (все уш. с, 10H, HB), 5.67 (с, 1H, $\text{HC}(\text{орто-карборан})$), 7.25 – 7.50 (м, 20H, Ph), 8.22 (с, 1H, $\text{HC}=\text{N}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-

спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 60.1 (с, $\text{CH}(\text{орто-карборан})$), 67.5 (с, $\text{C}(\text{орто-карборан})$), 128.1, 128.2, 128.6, 128.7, 130.5, 130.6, 130.7 (все с, Ph), 143.1, 145.1 (оба с, $\text{HC}=\text{N} + \text{орто-карборан}-\text{C}=\text{N}$), 157.4, 157.5 (оба с, $\text{PhC}=\text{N}$). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): -14.1, -13.1, -9.7, -3.1, -2.1 (все уш. с, $\text{орто-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$), 3.6, 3.8 (оба д, $J^{11}\text{B}-^{19}\text{F} \approx 15$, $\text{O}_3\text{B}^1\text{F} + \text{O}_3\text{B}^2\text{F}$). ^{19}F NMR (CD_2Cl_2) -110.26 (кв, $J^{11}\text{B}-^{19}\text{F} = 14.4$, $\text{O}_3\text{B}^1\text{F}$), -110.05 (кв, $J^{11}\text{B}-^{19}\text{F} = 16.2$, $\text{O}_3\text{B}^2\text{F}$). ИК-спектр (KBr), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 936, 1052, 1066, 1103, 1117, 1136, 1152 $\nu(\text{N}-\text{O})$, 1217 $\nu(\text{B}-\text{O})+\nu(\text{B}-\text{F})$, 1553, 1580 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 772 (каркасные колебания), 2587 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 3108 $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{орто-карборан})$. Найдено (%): С, 46.57; Н, 4.09; N, 10.08; В, 15.88. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6\text{B}_{12}\text{F}_2\text{Fe}$ (%): С, 46.72; Н, 3.89; N, 10.22; В, 16.06. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 843 (100) $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$. Raman ($\nu/\text{см}^{-1}$): 938, 965, 1065, 1108, 1140 $\nu(\text{N}-\text{O})$, 1545, 1601 $\nu(\text{C}=\text{N})$, 770 (каркасные колебания), 2590 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 3074 $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{орто-карборан})$. ЭСП (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ 257, 306, 409, 448, 476, 539.

4-(орто-Карборанил-1)бифенил (21). К раствору (1-орто-карборанил)триметоксибората (0.54 ммоль) в смеси ТГФ-гексан добавили 4-иодобифенил (0.15 г, 0.54 ммоль), $\text{Pd}(\text{DPPF})\text{Cl}_2$ (0.010 г, 0.03 экв.) и избыток CuI (0.23 г, 1.18 ммоль). Реакционную смесь кипятили 5 ч, затем отфильтровали и упарили досуха в вакууме. Твердый остаток экстрагировали дихлорметаном (10 мл). Экстракт промыли водой (3x30 мл) и сушили над безводным MgSO_4 . Полученный раствор упарили досуха в вакууме и твердый остаток делили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (элюент: смесь дихлорметан-гексан 2:1). Основную фракцию упарили досуха и кристаллизовали из гексана. Выход: 0.96 г (60 %). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.65–3.60 (все уш. с, 10H, HB), 4.02 (с, 1H, $\text{HC}(\text{орто-карборан})$), 7.30 – 7.85 (м, 9H, Ar+Ph).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 60.1 (с, $\text{CH}(\text{орто-карборан})$), 68.6 (с, $\text{C}(\text{орто-карборан})$), 127.0, 127.2, 127.5, 127.8, 128.2, 129.0, 129.1, 137.9 (все с, Ar+Ph). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): – 12.9, – 11.2, – 9.4, – 4.6, – 2.5 (все уш. с, *орто-карборан*). Найдено (%): С, 56.23; Н, 6.65. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{B}_{10}$ (%): С, 56.38; Н, 6.71. HRMS (ESI): m/z : $[\text{M} - \text{H}^+]^-$: вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{B}_{10}$: 295.2502; найдено: 295.2488. ИК-спектр (KBr), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 756 (каркасные колебания), 2589 $\nu(\text{B-H})$, 3069 $\nu(\text{C-H, орто-карборан})$, 1388, 1476 $\nu(\text{C-H, Ar+Ph})$. Raman ($\nu/\text{см}^{-1}$): 745 (каркасные колебания), 1275, 1584, 1598 $\nu(\text{C-H, Ar+Ph})$, 3068 $\nu(\text{C-H, орто-карборан})$.

Тетрафторборат цикло(B9-N)-2,3-бутандионгидразон-О-[5,6,12,13-тетраметил-2-фенил-9-(2-изопропил-1,2-дикарба-клозо-додекаборан-1-ил)-1,3-диокса-4,7,8,10,11,14-гексааза-2,9-диборациклотетрадека-4,6,11,13-тетраен]оксим(1-)железа(II) $\text{FeDxO}_3\text{H}(\text{BPh})(\text{BC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}^i\text{Pr})\text{BF}_4$ (23)

В 3-х горлую колбу, объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником с аргоновым затвором, поместили 356.7 мг (0.734 ммоль) полу-клатрохелата **22** в 2 мл хлористого метилена и при перемешивании по каплям добавили раствор 2.1 г (4.85 ммоль) 1-изопропил-2-дихлорборил-1,2-дикарба-клозо-додекаборана и 0.895 мл (6.4 ммоль) триэтиламина в 5 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивали в течение 4-х часов. Добавили 10 мл воды. Органический слой отделили на делительной воронке и высушили над сульфатом натрия. Раствор упарили досуха. Добавили 10 мл метанола. Осадок отделили фильтрованием, промыли метанолом (4 x 5 мл), а затем растворили в ацетонитриле и пропустили через 5 см слой силикагеля. Получили 0,202 г продукта (39,7 % от теоретического). ^1H ЯМР-спектр

(CD₂Cl₂, δ , м.д., J/Гц): 0.7–3.2 (м, 10H, B-H), 1.01 (д, 6H, Me(*i*Pr), $J = 6.6$ Гц), 1.21 (уш. с, 9H, Me-2), 2.31 (уш. с, 9H, Me-1), 2.49 (м, 1H, CH, $J = 6.6$ Гц), 3.05 (уш. с, 4H, N-H), 7.20 (м, 3H, H-*м*, H-*р*), 7.55 (м, 2H, H-*о*). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 23.2 (Me - ¹Pr), 33.9 (CH - ¹Pr), 14.3 (Me-2), 16.8 (Me-1), 126.4 (C-*р*), 126.9 (C-*м*), 130.6 (C-*о*), 152.7 (C=N-2), 159.1 (C=N-1). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ , м.д.): -11.4 (B-3,6,7,11), -10.2 (B-4,5,8,10), -4.5 (B-9,12), -1.4 (BF₄⁻), -0.2 и 0.4 (BR₄). Найдено (%): C, 35.83; H, 5.78; B, 18.20; N, 18.50; F, 9.60; Fe, 7.25. Вычислено для C₂₃H₄₄B₁₃F₄FeN₉O₃ (%): C, 35.87; H, 5.76; B, 18.60; N, 16.38; F, 9.88; Fe, 7.27. MS, m/z : 605 [M-BF₄-Ph-H]⁺. ИК-спектр (KBr), ($\nu/\text{см}^{-1}$): 1628 (NH₂, δ), 2568 (B-H), 3368 (NH).

Тетрафторборат 1-(1,2-дикамба-клозо-додекаборан-1-ил)-4,5,13,14,19,20-гексаметил-2,16,17-триокса-3,6,7,9,11,12,15,19,21-нонааза-1-боратрицикло[7.7.5.1^{7,11}]докоза-3,5,12,14,17,19-гексаен(-1) железа(II) [FeDXO₃(CH₂)₃(Bo-carb)](BF₄) (25)

К раствору/суспензии FeCl₂·4H₂O (1.31 г, 7 ммоль) и HDXO (2.43 г, 20 ммоль) в ацетонитриле (5 мл) при перемешивании в токе аргона прибавили по каплям раствор метилового эфира *о*-карборанилдиборной кислоты **12** (0.95 г, 3.5 ммоль) и триэтиламина (2 мл, 14 ммоль) в ацетонитриле (2 мл). Темно-оранжевую реакционную смесь перемешивали 15 мин и прибавили избыток NaBF₄ (0.75 г). Продолжали перемешивание еще 2 часа, реакционную смесь оставили на 12 ч при 4°C и затем отфильтровали. Осадок промыли ацетонитрилом (3 мл), Et₂O (2x15 мл), гексаном (2x15 мл) и высушили в вакууме. Выход промежуточного продукта **24** составил 1.9 г (~ 75 %). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ , м.д.): -13.1 (2B, B-3,6), -10.1 (4B, B-

4,5,7,11), -8.7 (2В, В-8,10), -2.9 (2В, В-9,12), 23.8 (1В, В(ОМе)₂).
Масс-спектр m/z : 552 $[M - BF_4]^{-}$.

Через раствор полуклатрохелатного продукта **24** (0.65 г) в ацетонитриле (10 мл) пропускали в течение 5 мин пары формальдегида, полученные нагреванием избытка параформальдегида (2 г), и затем прибавили ангидрид трифторуксусной кислоты (5 мкл). Реакционную смесь оставили на 72 ч, отфильтровали, фильтрат упарили до небольшого объема и осадили Et₂O. Осадок переосадили из CH₂Cl₂ избытком Et₂O и высушили в вакууме. Продукт переосадили из ДМСО водой, полученный осадок растворили в минимальном количестве ацетонитрила и осадили насыщенным водным раствором NaBF₄. Красно-оранжевый осадок высушили в вакууме и переосадили из CHCl₃–ацетонитрил (5:1) гексаном. Выход **25** составил 0.15 г (24 %). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 2.52 (уш. с, 6H, CH₂), 3.48 (с, 9H, DXO), 5.22 (с, 9H, DXO). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 15.0 (CH₃(DXO)), 18.7 (CH₃(DXO)), 76.3 (CH₂N), 155.1 (C = N – O), 169.0 (C = N – N). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): -12.0 (В-3,6), -9.9 (В-4,5,7,8,10,11), -4.7 (В-9,12), -0.7 (BF₄[–]), 4.5 (RBO₃). ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 940, 976, 1000, 1036 ν (N – O), 1104 ν (B – O), 1578 ν (C = N – O), 1627 ν (C = N – N), 2592 ν (B – H). Найдено (%): C, 30.01; H, 5.14; N, 18.30; Fe, 8.60. Вычислено для C₁₇H₃₅N₉O₃B₁₂F₄Fe (%): C, 30.24; H, 5.24; N, 18.68; Fe, 8.27. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 588 (100) $[M - BF_4]^{-}$. ЭСП (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}}/\text{нм}$ ($\epsilon \cdot 10^{-3}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) 212 (3.4), 262 (5.8), 276 (7.4), 311 (4.5), 350 (2.1), 433 (1.7), 483 (7.7), 496 (5.3).

Тетрафторборат 1-(1,2-дикарба-клозо-додекаборан-1-ил)-4,5,13,14,19,20-гексаметил-8-син,10-син,22-анти-триэтокси-2,16,17-триокса-

**3,6,7,9,11,12,15,18,21-нонааза-1-боратрицикло[7.7.5.1^{7,11}]докоза-
3,5,12,14,17,19-гексаен(-1)железа(II) [FeDXO₃(HCOEt)₃(*o*-carb)](BF₄) (26)**

К раствору промежуточного продукта **23** (0.5 г) в ацетонитриле (5 мл) прибавили избыток ТОФ (2 мл) и ангидрид трифторуксусной кислоты (5 мкл). Реакционную смесь оставили на 72 ч, затем темно-оранжевый раствор отфильтровали, фильтрат упарили до небольшого объема (3 мл) и осадили Et₂O. Маслообразный осадок растворили в хлористом метиле (2 мл) и осадили гексаном. Осадок промыли гексаном и высушили в вакууме. Твердый остаток переосадили из минимального объема ацетонитрила (2 мл) водой. Осадок промыли водой, Et₂O, высушили в вакууме и переосадили из CH₂Cl₂ гексаном. Темно-оранжевый осадок промыли гексаном и высушили в вакууме. Выход: 0.27 г (48 %). ¹H ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 0.98 (т, 6H, CH₃(*син*-OEt)), 1.27 (т, 3H, CH₃(*анти*-OEt)), 2.35 (с, 9H, CH₃(DXO)), 2.41 (с, 9H, CH₃(DXO)), 3.59 (кв, 6H, CH₂(*син*-OEt)), 3.90 (т, 3H, CH₃(*анти*-OEt)), 5.73 (с, 1H, HC(*син*)), 5.88 (с, 2H, HC(*анти*)). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ, м.д.): 14.1, 14.8 (CH₃(DXO)), 18.3 (CH₃(*анти*-OEt)), 18.6 (CH₃(*син*-OEt)), 66.0 (CH₂ (*син*-OEt)), 66.7 (CH₂ (*анти*-OEt)), 95.4 (HC(*анти*)), 97.4 (HC(*син*)), 153.3 (C = N – O (*син*)), 154.2 (C = N – O (*анти*)), 170.9 (C = N – N). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ, м.д.): – 11.5 (B-3,6,7,11), – 10.3 (B-4,5,8,10), – 5.0 (B-9,12), – 1.3 (BF₄[–]), 4.0 (RBO₃). Найдено (%): C, 34.11; H, 5.69; N, 15.81; Fe, 7.15. Вычислено для C₂₃H₄₇N₉O₆B₁₂F₄Fe (%): C, 34.22; H, 5.88; N, 15.62; Fe, 6.92. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (I_{отн} (%)): 720 (100) [M – BF₄[–]]⁺. ИК-спектр (KBr), ν/см^{–1}: 927, 997, 1070 ν(N – O), 1100 ν(B – O), 1583 ν(C = N – O), 1620 ν(C = N – N), 2592 ν(B – H). ЭСП (CHCl₃): λ_{max}/нм (ε · 10^{–3}/л·моль^{–1}·см^{–1}) 259 (8.9), 280 (5.6), 304 (3.6), 343 (2.3), 421 (1.8), 463 (5.7), 504 (6.4).

Бис-полуклатрохелат [{Fe(DXO)₃}]₂(B(CH₂)₃B)](BF₄)₂ (27). К смеси FeCl₂ · 4H₂O (0.9 г, 5.9 ммоль) и гидразона диацетилмонооксима в

ацетонитриле (7 мл) добавили по каплям раствор бутилового эфира 1,3-пропандиборной кислоты (1 г, 2.8 ммоль) и триэтиламина (1.54 мл, 11 ммоль) в ацетонитриле (2 мл) при перемешивании. Темно-красную реакционную массу перемешивали 10 мин, и добавили избыток NaBF_4 (0.5 г). Реакционную смесь перемешивали 3 ч, далее выдерживали при 4°C в течение 48 ч и отфильтровали. Фильтрат концентрировали упариванием до небольшого объема и высадили насыщенным водным раствором NaBF_4 (50 мл). Полученный осадок отфильтровали, промыли водой (3x15 мл), диэтиловым эфиром (3x30 мл), гексаном (2x10 мл) и высушили в вакууме. Выход: 2.2 г (76 %). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д., J/Гц): 0.56 (т, $J = 12$, 4H, CH_2B), 1.48 (м, 2H, CH_2), 2.33 (с, 36H, CH_3), 6.37 (с, 12H, NH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 13.32, 13.82 (оба с, CH_3), 19.21 (с, CH_2), 21.99 (с, CH_2B), 153.38 (с, $\text{C}=\text{N}$ (оксим)), 159.28 (с, $\text{C}=\text{N}$ (гидразон)). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): - 1.21 (с, BF_4^-), 8.70 (с, O_3BC). Найдено (%): C, 31.28; H, 5.41; N, 24.32. Вычислено для $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{N}_{18}\text{O}_6\text{B}_4\text{Fe}_2\text{F}_8$ (%): C, 31.37; H, 5.27; N, 24.39. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 876, 1009, 1037, 1082m $\nu(\text{N}-\text{O})$, 1200m $\nu(\text{B}-\text{O}) + \nu(\text{B}-\text{F})$, 1590 $\nu(\text{C}=\text{N}$ (оксим)), 1633m $\nu(\text{C}=\text{N}$ (гидразон)) + $\delta(\text{N}-\text{H})$. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 430 (100) $[\text{M} - 2 \text{BF}_4^-]^{2+}$, 947 (50) $[\text{M} - \text{BF}_4^-]^+$. ЭСП (CH_3CN): λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 219(29), 249(12), 277(22), 300(13), 326(4.0), 414(3.8), 444(7.5), 478(13), 482(6.0).

Бис-клатрохелат $[\{\text{Fe}(\text{DXO})_3(\text{CH}_2)_3\}_2(\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{B})](\text{BF}_4)_2$ (28).

Газообразный формальдегид, полученный нагреванием избытка параформальдегида (2 г), пропускали в течение 5 мин через раствор полуклатрохелата $[\{\text{Fe}(\text{DXO})_3\}_2(\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{B})](\text{BF}_4)_2$ (0.20 г, 0.2 ммоль) в ацетонитриле (5 мл). Затем ангидрид трифторуксусной кислоты (5 мкл) добавили к реакционной смеси. Раствор оставили на ночь и отфильтровали. Фильтрат концентрировали упариванием до небольшого

объема и высадили диэтиловым эфиром. Осадок отфильтровали, промыли диэтиловым эфиром и гексаном и высушили в вакууме. Выход: 0.12 г (56 %). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д., J/Гц): 0.93 (т, $J = 8$, 4H, CH_2B), 1.14 (м, 2H, $\text{CH}_2(\text{мост.})$), 2.46, 2.53 (оба с, 36H, $\text{CH}_3(\text{DXO})$), 3.52, 5.25 (оба д, $J = 12$, 12H, CH_2N). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 12.99, 16.64 (оба с, $\text{CH}_3(\text{DXO})$), 14.68 (с, $\text{CH}_2(\text{мост.})$), 18.59 (с, CH_2B), 74.56 (с, CH_2N), 152.59 (с, $\text{C}=\text{N}$ (оксим)), 167.58 (с, $\text{C}=\text{N}$ (гидразон)). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): - 1.24 (с, BF_4^-), 8.15 (с, O_3BC). Найдено (%): C, 35.94; H, 5.01; N, 22.77. Вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{N}_{18}\text{O}_6\text{B}_4\text{Fe}_2\text{F}_8$ (%): C, 35.84; H, 4.92; N, 22.80. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 910, 937, 974, 992, 1005, 1064 $\nu(\text{N}-\text{O})$, 1187 $\nu(\text{B}-\text{O}) + \nu(\text{B}-\text{F})$, 1580 $\nu(\text{C}=\text{N}$ (оксим)), 1614 $\nu(\text{C}=\text{N}$ (гидразон)). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 466 (100) [$\text{M} - 2\text{BF}_4^-$] $^{2+}$, 1019 (20) [$\text{M} - \text{BF}_4^-$] $^+$. ЭСП (CH_3CN): λ_{max} , нм ($\varepsilon \cdot 10^{-3}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 222(43), 242(4.5), 260(17), 285(8.2), 311(5.8), 347(4.7), 416(3.8), 460(7.0), 496(13), 513(7.0).

Бис-клатрохелат $[\{\text{Fe}(\text{DXO})_3(\text{HCOC}_2\text{H}_5)_3\}_2(\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{B})](\text{BF}_4)_2$ (29). К смеси комплекса $[\{\text{Fe}(\text{DXO})_3\}_2(\text{B}(\text{CH}_2)_3\text{B})](\text{BF}_4)_2$ (0.30 г, 0.3 ммоль) и ацетонитрила (3 мл) прибавили ангидрид трифторуксусной кислоты (5 мкл) и избыток триэтил ортоформиата (1 мл). Реакционную массу выдержали 72 ч, затем упарили до небольшого объема и высадили насыщенным водным раствором NaBF_4 . Осадок отфильтровали и высушили на воздухе. Твердый остаток растворили в хлороформе, высадили и промыли гексаном и высушили в вакууме. Выход: 0.28 г (70 %). ^1H ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.88 (с, 4H, CH_2B), 1.15 (с, 2H, $\text{CH}_2(\text{мост.})$), 1.26 (с, 18H, $\text{CH}_3(\text{Et})$), 2.50, 2.53 (оба с, 36H, $\text{CH}_3(\text{DXO})$), 3.79 (с, 6H, $\text{CH}_2(\text{Et})$), 5.97 (с, 6H, HC). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): 14.42, 15.32 (оба с, CH_3), 18.48 (с, $\text{CH}_2(\text{мост.})$), 18.97 (с, $\text{CH}_3(\text{Et})$), 20.91 (с, CH_2B), 66.22 (с, OCH_2), 97.84 (с, HC), 151.24 (с, $\text{C}=\text{N}$ (оксим)), 169.85 (с, $\text{C}=\text{N}$ (гидразон)). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CDCl_3 , δ , м.д.): - 0.96 (с, BF_4^-), 9.02 (с, O_3BC). Найдено (%): C, 39.39; H, 5.57; N, 18.31.

Вычислено для $C_{45}H_{78}N_{18}O_{12}B_4Fe_2F_8$ (%): C, 39.45; H, 5.74; N, 18.40. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 889, 925, 995, 1035, 1061 $\nu(N-O)$, 1099m $\nu(B-O) + \nu(B-F)$, 1577 $\nu(C=N \text{ (оксим)})$, 1618 $\nu(C=N \text{ (гидразон)})$. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{отн}$ (%)): 598 (100) $[M - 2 BF_4^-]^{2+}$, 1283 (15) $[M - BF_4^-]^+$. ЭСП (CH_2Cl_2): λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}/л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$): 260(6.3), 273(4.4), 297(11), 420(3.3), 460(6.6), 497(14), 517(3.8).

Бис-клатрохелат $\{FeNx_3(Bn-C_4H_9)\}_2(B(CH_2)_3B)$ (32). К раствору комплекса $FeNx_3(Bn-C_4H_9)(Sb(C_2H_5)_3)$ (0.2 г, 0.26 ммоль) в смеси дихлорметан – метанол 5:1 (6 мл) добавили раствор бутилового эфира 1,3-пропандибороновой кислоты (0.047 г, 0.13 ммоль) в дихлорметане (1 мл) и трифторуксусную кислоту (5 мкл); ход реакции контролировали с помощью ТСХ (элюент: хлороформ). Реакционную массу перемешивали 48 ч и добавили силикагель Silasorb SPH-300 (0.2 г). Реакционную смесь перемешивали 15 ч и отфильтровали. Фильтрат упарили досуха, экстрагировали дихлорметаном (5 мл), полученный экстракт пропустили через 15 см слой силикагеля Silasorb SPH-300 (элюент: хлороформ). Полученный раствор упарили досуха, твердый остаток промыли гексаном (10 мл, в две порции) и высушили в вакууме. Выход: 0.8 г (53 %). 1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д., J/Гц): 0.36 (т, $J = 12$, 4H, $CH_2B(Bu)$), 0.43 (т, $J = 12$, 4H, $CH_2B(\text{мост.})$), 0.78 (м, 6H, CH_3), 1.22 (м, 8H, $CH_2(Bu)$), 1.31 (м, 2H, $CH_2(\text{мост.})$), 1.65 (с, 24H, $\beta, \beta'-CH_2(Nx)$), 2.70, 2.72 (оба уш. с, 24H, $\alpha, \alpha'-CH_2(Nx)$). $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 16.01 (с, CH_3), 19.32 (с, CH_2B), 21.01 (с, $CH_2(\text{мост.})$), 23.65, 23.67 (оба с, $\beta, \beta'-CH_2(Nx)$), 27.96, 28.01 (оба с, $\alpha, \alpha'-CH_2(Nx)$), 28.70 (с, $CH_2(Bu)$), 152.64, 152.74 (оба с, $C=N$). $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 8.39 (с, O_3BR). Найдено (%): C, 48.84; H, 6.29; N, 14.54. Вычислено для $C_{47}H_{72}N_{12}O_{12}B_4Fe_2$ (%): C, 49.00; H, 6.30; N, 14.59. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 931, 971, 1062, 1162 $\nu(N-O)$, 1093m $\nu(B-O)$, 1575 $\nu(C=N)$. Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z ($I_{отн}$ (%)): 1152 (90) $[M]^+$, 1175 (100) $[M + Na^+]$, 1191 (60) $[M + K^+]$. ЭСП

(CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 246(17), 282(12), 294(5.2), 378(5.3), 421(9.2), 451(29), 488(5.2).

Бис-клатрохелат $\{\text{FeNx}_3(\text{Bn-C}_4\text{H}_9)\}_2(\text{BC}_6\text{H}_4\text{B})$. (33) К раствору комплекса $\text{FeNx}_3(\text{Bn-C}_4\text{H}_9)(\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ **32** (0.2 г, 0.26 ммоль) в смеси дихлорметан – метанол 5:1 (12 мл) добавили *para*-фенилдибороновую кислоту (0.022 г, 0.13 ммоль); ход реакции контролировали с помощью ТСХ (элюент: хлороформ). Реакционную массу перемешивали 48 ч и добавили силикагель Silasorb SPH-300 (0.2 г). Реакционную смесь перемешивали 15 ч и отфильтровали. Фильтрат упарили досуха, экстрагировали дихлорметаном (5 мл), полученный экстракт пропустили через 15 см слой силикагеля Silasorb SPH-300 (элюент: хлороформ). Полученный раствор упарили досуха, твердый остаток промыли гексаном (10 мл, в две порции) и высушили в вакууме. Выход: 0.070 г (45 %). ¹H ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 0.39 (с, 4H, CH₂B), 0.79 (м, 6H, CH₃), 1.24 (м, 8H, CH₂(Bu)), 1.68 (с, 24H, β, β' -CH₂(Nx)), 2.73, 2.77 (оба уш. с, 24H, α, α' -CH₂(Nx)), 7.45 (с, 4H, Ar). ¹³C{¹H} ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 16.01 (с, CH₃), 23.61 (с, β, β' -CH₂(Nx)), 28.05 (с, α, α' -CH₂(Nx)), 28.67 (с, CH₂(Bu)), 132.50 (с, C₆H₄), 152.96, 153.49 (оба с, C=N). ¹¹B{¹H} ЯМР-спектр (CD₂Cl₂, δ , м.д.): 6.11 (с, O₃BC). Найдено (%): C, 50.77; H, 6.06; N, 13.98. Вычислено для C₅₀H₇₀N₁₂O₁₂B₄Fe₂ (%): C, 50.63; H, 5.95; N, 14.17. ИК-спектр (KBr), $\nu/\text{см}^{-1}$: 938, 955, 1061, 1133 $\nu(\text{N-O})$, 1090m $\nu(\text{B-O})$ [O₃BBu], 1204m $\nu(\text{B-O})$ [O₃BAr], 1576 $\nu(\text{C=N})$. Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z (I_{отн} (%)): 1186 [M]⁺⁺ (100), 1209 (25) [M + Na⁺]⁺, 1225 (40) [M + K⁺]⁺. ЭСП (CH₂Cl₂): $\lambda_{\max}$, нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 249(21), 283(21), 302(6.7), 357(2.9), 422(2.0), 443(18), 451(19).

Клатрохелат $\text{FeNx}_3(\text{Bn-C}_4\text{H}_9)(\text{BC}_6\text{H}_5)$ (34). К смеси комплекса $\text{FeNx}_3(\text{Bn-C}_4\text{H}_9)(\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$ (0.1 г, 0.13 mmol) и силикагеля Silasorb SPH-300 (0.2 г) в смеси дихлорметан – метанол 3:1 (12 мл) добавили фенилбороновую кислоту

(0.016 г, 0.13 ммоль); ход реакции контролировали с помощью ТСХ (элюент: дихлорметан). Реакционную массу перемешивали 48 ч и пропустили через 30 мм слой силикагеля Silasorb SPH-300 (элюент: дихлорметан). Полученный раствор упарили досуха, остаток промыли гексаном (10 мл, в две порции) и высушили в вакууме. Выход: 0.065 г (77 %). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д., J/Гц): 0.40 (с, 2H, CH_2B), 0.80 (т, $J = 9.0$, 3H, CH_3), 1.25 (м, 4H, $\text{CH}_2(\text{Bu})$), 1.68 (м, 12H, β, β' - $\text{CH}_2(\text{Nx})$), 2.75 (м, 12H, α, α' - $\text{CH}_2(\text{Nx})$), 7.19 (м, 3H, Ph), 7.52 (м, 2H, Ph). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 16.01 (с, CH_3), 19.18 (с, CH_2B), 23.56, 23.57 (оба с, β, β' - $\text{CH}_2(\text{Nx})$), 28.02, 28.05 (оба с, α, α' - $\text{CH}_2(\text{Nx})$), 28.65 (с, $\text{CH}_2(\text{Bu})$), 129.18 (с, *мета*-Ph), 129.56 (с, *пара*-Ph), 133.52 (с, *орто*-Ph), 152.97, 153.60 (оба с, C=N). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 7.04, 8.62 (оба уш. с, O_3BC). Найдено (%): C, 52.97; H, 5.91; N, 13.09; Fe, 8.73. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_6\text{B}_2\text{Fe}$ (%): C, 53.07; H, 6.06; N, 13.29; Fe, 8.84. ИК-спектр (KBr), ν/cm^{-1} : 939, 959, 1062, 1162 $\nu(\text{N} - \text{O})$, 1091m $\nu(\text{B} - \text{O})$ [O_3BBu], 1204m $\nu(\text{B} - \text{O})$ [O_3BPh], 1578 $\nu(\text{C} = \text{N})$. Масс-спектр (MALDI-TOF), m/z : 632 [M] $^{+*}$. ЭСП (CH_2Cl_2): λ_{max} , нм ($\epsilon \cdot 10^{-3}/\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): 247(11), 281(6.9), 297(3.0), 377(2.4), 432(5.4), 455(13).

Рентгенодифракционные исследования соединений 1a, 1b и 2 проведены на дифрактометре SMART 1000 CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование), а структуры **3** и **4b** решены с использованием дифрактометра APEX II CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Все структуры расшифрованы прямым методом и уточнены МНК в анизотропном полноматричном приближении по F^2_{hkl} . В кристалле **1a** молекула расположена на кристаллографической плоскости m , что приводит к наложению $i\text{-Pr}$ и BCl_2 групп. При этом суперпозиция указанных групп сохраняется и в случае нецентросимметричной группы $\text{Pna}2_1$, что указывает на независимость статического разупорядочения от симметрии кристалла: по-видимому,

разупорядочение связано с отсутствием для указанных заместителей прочных невалентных взаимодействий, способных дискриминировать эти функциональные группы при образовании кристалла. Позиции атомов водорода при атомах бора карборанильной группы локализованы из разностных Фурье-синтезов электронной плотности и уточнены в изотропном приближении, тогда как остальные атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 1. Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXTL PLUS[88].

Таблица 1. Основные кристаллографические параметры и параметры уточнения для изученных С-борилкарб

	1a	1б	2	3	4в
Брутто формула	$C_5H_{17}B_{11}Cl_2$	$C_7H_{23}B_{11}O_2$	$C_{17}H_{17}B_{11}F_{10}$	$C_{22}H_{34}B_{22}F_{10}O$ 3	$C_{12}H_{29}B_{11}N_2$
Молекулярная масса	267.00	258.16	530.22	774.31	320.28
T, К	120	120	120	100	100
Кристаллическая система	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	Pnma	P2 ₁	P2 ₁ /n	C2/c	P-1
Z	4	2	4	4	2
a, Å	12.7950(9)	6.9154(7)	9.6555(9)	18.7905(13)	9.6043(9)
b, Å	14.1447(10)	13.1723(13)	13.1802(13)	8.7596(6)	10.4412(10)
c, Å	7.7724(5)	8.3087(8)	17.6533(17)	22.3636(14)	10.9318(10)
α , °	90.00	90.00	90.00	90.00	107.689(2)
β , °	90.00	95.860(2)	93.641(2)	97.8193(16)	109.329(2)
γ , °	90.00	90.00	90.00	90.00	96.875(2)
V, Å ³	1406.66(17)	752.90(13)	2242.0(4)	3646.8(4)	955.50(16)
$d_{\text{выч}}$, г·см ⁻³	1.261	1.139	1.571	1.410	1.113
μ , см ⁻¹	4.26	0.62	1.42	1.13	0.56
F(000)	544	272	1056	1560	340
$2\theta_{\text{max}}$, °	58	57	58	58	58
Число измеренных отражений	11199	5212	24281	10150	11305
Число независимых отражений	2031	2085	5951	4791	5046
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	1513	1998	4150	3489	3511
Количество уточняемых параметров	145	225	385	300	278
R1	0.0313	0.0320	0.0518	0.0402	0.0499
wR2	0.0873	0.0862	0.1331	0.1111	0.1451
GOF	1.014	1.048	1.003	1.029	1.028

Остаточная электронная плотность, $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ ($d_{\min}/d_{\max}$)	0.308/-0.210	0.238/-0.184	0.421/-0.244	0.374/-0.224	0.294/-0.207
---	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Полные данные РСА доступны в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCDC 1010870–1010874, www.ccdc.ac.uk).

ВЫВОДЫ

1. Разработана стратегия использования производных карборанил-, алкил- и арилборных и -дигборных кислот в качестве кислот Льюиса и карборанилирующих агентов для синтеза клеточных комплексов металлов, на основе которой впервые получены новые типы моно- и бис-клатрохелатов железа(II) с карборанильными, алкильными и ароматическими апикальными и реберными заместителями.
2. Предложен новый эффективный метод синтеза карборансодержащих гидридов бора, включающий обменную реакцию метиловых эфиров карборанилборной кислоты с комплексами борана ($\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$ и $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$). Полученные гидриды впервые использованы в качестве региоспецифичных гидроборирующих агентов в реакциях с терминальными алкенами и ацетиленами.
3. Реакцией дихлорборилкарборана с перфторфенилсодержащими соединениями впервые получены перфторфенилборильные производные карборана, молекулярная и кристаллическая структура которых была установлена методом РСА.
4. Выявлена необычная реакционная способность диметилового эфира карборанилборной кислоты по отношению к триаллилборану, заключающаяся в замещении только одной из двух метоксильных групп на аллильную.
5. Впервые осуществлена реакция кросс-сочетания с участием производных карборанилборных кислот: получены первый гибридный карборанилоклатрохелат железа(II) с реберным карборанильным заместителем и его ароматический аналог 1-*n*-бифенил-*орто*-карборан.
6. С использованием производных карборанил-, фенил- и алкилборных кислот в качестве сшивающих агентов – кислот Льюиса – впервые получены новые типы оксимгидразонатных клатрохелатов железа(II) с неэквивалентными апикальными фрагментами.
7. Темплатной конденсацией на матрице – ионе железа(II) шести молекул монооксима 2,3-бутандионгидразона с бутиловым эфиром 1,3-пропандигборной кислоты получены первые оксимгидразонатные бис-полуклатрохелаты и бис-клатрохелаты железа(II) с алифатическими спейсерными заместителями.
8. Переметаллированием сурьмасодержащих макробициклических предшественников с инкапсулированным ионом железа(II) под действием производных алкил- и арилдигборных кислот синтезированы новые диоксиматные бис-клатрохелаты железа(II) с апикальными 1,3-пропандигборным и 1,4-фенилендигборными спейсерными фрагментами; впервые для соединений этого типа методом РСА решена структура апикально-сшитого бис-клатрохелата.

Список литературы

- [1] Grimes R. N. Carboranes, 2nd Edition. – N.Y.: Academic Press (Elsevier). – 2011.
- [2] Boone J. L. o-Carboranyl Derivatives of Boron Compounds / J. L. Boone, R. J. Brotherton, L. L. Petterson // Inorganic Chemistry. – 1965. – Vol. 4, Issue6. – P. 910–912.
- [3] Onak T. Organoborane chemistry. – N.Y.: Academic Press (Elsevier). – 1975.
- [4] Михайлов Б. М. Борогранические соединения карборанового ряда / Б. М. Михайлов, Э. А. Шагова, Т. В. Потапова // Изв. АН СССР, Сер. Хим. – 1970. – Вып. 9. – С. 2048–2052.
- [5] Nie Y. Syntheses and Characterization of o-Carboranes Containing Fused exo Polyhedral Di and Triboraheterocycles / Y. Nie, J. Miao, H. Wadepohl, H. Pritzkow, T. Oeser, W. Siebert // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2013. – Vol. 639., Issue 7. – P. 1188–1193.
- [6] Siebert W. 2,3-Dihydro-1,3-diborole-Metal Complexes with Activated C H Bonds: Building Blocks for Multilayered Sandwich Compounds // Angewandte Chemie Int. Ed. Eng. – 1985. – Vol. 24, Issue 11. – P. 943–958.
- [7] Davidson M. G. Definitive crystal structures of ortho-, meta- and para-carboranes: supramolecular structures directed solely by C-HO hydrogen bonding to hmpa (hmpa = hexamethylphosphoramide) / M. G. Davidson, T. G. Hibbert, J. A. K. Howard, A. Mackinnon, K. Wade // Chemical Communications. – 1996. – P. 2285–2286.
- [8] Hildenbrand M. 1,2-Bis(diisopropylamino)-1,2-dihydro-1,2-diborete / M. Hildenbrand, H. Pritzkow, W. Siebert, // Angewandte Chemie Int. Ed. Eng. – 1985. – Vol. 24, Issue9. – P. 759–760.
- [9] Nie Y. Weak intramolecular C-H...H-B and C-H...Cl interactions in C-aminoboryl-o-carboranes / Y. Nie, J. Miao, H. Pritzkow, H. Wadepohl, W. Siebert // J. Organomet. Chem. – 2013. – Vol. 747. – P. 174–177.

- [10] Weber L. Electrochemical and spectroelectrochemical studies of C-benzodiazaborolyl-ortho-carboranes / L. Weber, J. Kahlert, L. Bohling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. A. Harder, P. J. Low, M. A. Fox // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42, Issue 6. – P. 2266–2281.
- [11] Weber L. Luminescence Properties of C-Diazaborolyl-ortho-Carboranes as Donor–Acceptor Systems / L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Bohling, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, R. A. Harder, M. A. Fox // Chemistry – A European Journal. – 2012. – Vol. 18, Issue 27. – P. 8347–8357.
- [12] Weber L. C,C'-Bis(benzodiazaborolyl)dicarba-closo-dodecaboranes: Synthesis, structures, photophysics and electrochemistry / L. Weber, J. Kahlert, R. Brockhinke, L. Bohling, J. Halama, A. Brockhinke, H.-G. Stammler, B. Neumann, C. Nervi, R. A. Harder, M. A. Fox // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42, Issue 30. – P. 10982–10996.
- [13] Fox A. Trends in ortho-carboranes 1-X-2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (R = Ph, Me) bearing an exo-CN-bonded substituent group (X = NO, NNR' or NHR'') / M. A. Fox, R. J. Peace, W. Clegg, M. R. J. Elsegood, K. Wade // Polyhedron. – 2009. – Vol. 28, Issue 12. – P. 2359–2370.
- [14] Fox M. A. Cage C·H...X interactions in solid-state structures of icosahedral carboranes / M. A. Fox, A. K. Hughes // Coord. Chem. Rev. – 2004. – P. 457–476.
- [15] Arnold T. Tin-Bridged ansa-Metallocenes of the Late Transition Metals Cobalt and Nickel: Preparation, Molecular and Electronic Structures, and Redox Chemistry / T. Arnold, H. Braunschweig, A. Damme, C. Hörl, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mager // Organometallics. – 2014. – Vol. 33, Issue 7. – P. 1659–1664.
- [16] Zi G. Synthesis, Structural Characterization, and Catalytic Property of Group 4 Metal Carborane Compounds with a iPr₂NB-Bridged Constrained-Geometry Ligand / G. Zi, H.-W. Li, Z. Xie // Organometallics. – 2002. – Vol. 21, N19. – P. 3850–3855.

- [17] Zi G. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Organolanthanide Complexes Derived from a New, Versatile Boron-Bridged Ligand, $i\text{Pr}_2\text{NB}(\text{C}_9\text{H}_7)(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})$ / G. Zi, H.-W. Li, Z. Xie // *Organometallics*. – 2002. – Vol. 21, N6. – P. 1136–1145.
- [18] Brown D. A. Polymers and ceramics based on icosahedral carboranes. Model studies of the formation and hydrolytic stability of aryl ether, ketone, amide and borane linkages between carborane units / D. A. Brown, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, J. A. H. MacBride, I. R. Stephenson, K. Wade // *Journal of Materials Chemistry*. – 1992. – Vol. 2, Issue 8. – P. 793–804.
- [19] Михайлов Б. М. Дикарбонильные соединения бора / Б. М. Михайлов, Е. А. Шагова // *Известия АН СССР, Сер. Хим.* – 1972. – № 5. – С. 1221–1222.
- [20] Михайлов Б. М. 1,2-(3'-борапентано)- и 1,2-(3'-борапентено)-о-карбораны / Б. М. Михайлов, Е. А. Шагова // *Ж. Общ. Хим.* – 1975. – Т. 45, № 5. – С. 1052–1060.
- [21] Михайлов Б. М. 1-Изопропилкарборанил-2-ди-н.бутилборан и некоторые его превращения / Б. М. Михайлов, Е. А. Шагова // *Известия АН СССР, Сер. Хим.* – 1972. – № 5. – С. 1222–1223.
- [22] Rai D. N. The Preparation and Reaction Chemistry of Carboranyl Borane Adducts Derived from Trimethylamine Iodoborane / D. N. Rai, C. R. Venkatachalam, R. W. Rudolph // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. – 1973. – Vol. 3., Issue 2. – P. 129–136.
- [23] Dunks G. B. Chemical and structural studies of the dodecahydrodicarbocloso-dodecarborate(2-) ions produced from icosahedral dicarbocloso-dodecarborane(12) / G. B. Dunks, R. J. Wiersema, M. F. Hawthorne // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95, Issue 10. – P. 3174–3179.
- [24] Dunks G. B. Isomeric tridecahydrodicarbododecaborate(1-) derived from the direct reduction of 1,2-dicarbododecaborane(12) / G. B. Dunks, R. J. Wiersema and M. F. Hawthorne // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1972. – Issue 15. – P. 899–900.

- [25] Plešek J. Synthesis and reactions of 1,2-dicarba-closo-dodecarborane-1-yl tetrahydroborate(1-) / J. Plešek, T. Jelínek, S. Heřmánek, B. Štíbr // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1986. – Vol. 51. – P. 81–89.
- [26] Endo Y. Potent estrogen agonists based on carborane as a hydrophobic skeletal structure: A new medicinal application of boron clusters / Y. Endo, T. Iijima, Y. Yamakoshi, H. Fukasawa, C. Miyaura, M. Inada, A. Kubo, A. Itai // Chemistry & Biology. – 2001. - Vol. 8, Issue 4. – P. 341–355.
- [27] Boron science: New technologies and applications. – Ed. N.S. Hosmane. – CRC Print (Taylor and Francis Group). – 2012.
- [28] Barth R. Current status of boron neutron capture therapy of high grade gliomas and recurrent head and neck cancer / R. Barth, M. G. H Vicente, O. Harling, W. Kiger, K. Riley, P. Binns, F. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato and S. Kawabata // Radiation Oncology. – 2012. – Vol. 7, Issue 1. – P. 146–167.
- [29] Yinghuai Z. Substituted Carborane-Appended Water-Soluble Single-Wall Carbon Nanotubes: New Approach to Boron Neutron Capture Therapy Drug Delivery / Z. Yinghuai, A. T. Peng, K. Carpenter, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, M. Takagaki // Journal of the American Chemical Society. – 2005. – Vol. 127, Issue 27. – P. 9875–9880.
- [30] Reddy V. J. Synthesis of Functionalized Carboranes as Potential Anticancer and BNCT Agents / V. J. Reddy, M. M. Roforth, C. Tan, M. V. R. Reddy // Inorganic Chemistry. – 2006. – Vol. 46, Issue 2. – P. 381–383.
- [31] Di Meo C. Hyaluronan as Carrier of Carboranes for Tumor Targeting in Boron Neutron Capture Therapy / C. Di Meo, L. Panza, D. Capitani, L. Mannina, A. Banzato, M. Rondina, D. Renier, A. Rosato, V. Crescenzi // Biomacromolecules. – 2007. – Vol. 8, Issue 2. – P. 552–559.
- [32] Spielvogel B. F. A novel approach to the syntheses of functionalized, water-soluble icosahedral carboranyl anions. Crystal structure of methyl N-[(trimethylamineboryl) carbonyl]-l-tyrosinate: A synthon for novel carboranylpeptides / B. F. Spielvogel, G. Rana, K. Vyakaranam, K. Grelck, K. E.

- Dicke, B. D. Dolash, S.-J. Li, C. Zheng, J. A. Maguire and M. Takagaki // Collection of Czechoslovak chemical communications. – 2002. – Vol. 67., Issue 7. – P. 1095–1108.
- [33] Mikhailov B. M. Organoboron Compounds in Organic Synthesis / B. M. Mikhailov, Yu. N. Bubnov // Harwood Acad. Sci. Publishers: Glasgow – 1984. – P. 668.
- [34] Toporcer L. H. A Kinetic and Mechanistic Study on the Cleavage of the Carbon-Boron Bond. The Importance of Coordination / L. H. Toporcer, R.E. Dessy, S. I. E. Green // J. Am. Chem. Soc. – 1965 – Vol.87, Issue 6. – P. 1236–1240.
- [35] Михайлов Б. М. О протолизе (1-изопропил-о-карборанил-2)-ди-н.бутилборана / Б. М. Михайлов, Е. А. Шагова, В. Г. Киселев // Известия АН СССР Сер. Хим. – 1979. - № 3. – С. 589–594.
- [36] Green K. Improved metalation of 2,4,6-tribromoanisole: synthesis of 2-methoxyresorcinol // The Journal of Organic Chemistry. – 1991. – Vol. 56, Issue 13. – P. 4325–4326.
- [37] Malan C. Synthesis of unsymmetrical C-disubstituted para-carboranes: Access to functionalized carboranyl-boronic acid and carboranol / C. Malan, C. Morin // Tetrahedron Letters. – 1997. – Vol. 38, Issue 7. – P. 6599–6602.
- [38] Борорганические соединения в органическом синтезе / Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов. – М.: «Наука». – 1977.
- [39] Borane Reagents / A. Pelter, K. Smith, H. C. Brown. – N.Y.: Academic Press (Elsevier). – 1988.
- [40] Михайлов Б. М. Эфиры тиоборорганических кислот и некоторые их превращения / Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Н. С. Федотов, В. А. Дорохов // Докл. АН СССР – 1959. – Т. 127. – № 5. – С. 1023–1026.
- [41] Михайлов Б. М. О реакции (1-изопропил-о-карборанил-2)-ди-н.бутилборана с альдегидами / Б. М. Михайлов, Е. А. Шагова // Известия АН СССР, Сер. Хим. – 1979. – № 3. – С. 595–598.

- [42] Михайлов Б. М. О реакции (1-изопропил-о-карборанил-2)-ди-
н.бутилборана с ароматическими нитрилами / Б. М. Михайлов, Е. А. Шагова
// Известия АН СССР, Сер. Хим. – 1979. – № 6. – С. 1337–1339.
- [43] Михайлов Б. М. 1,2-(1'-Бутил-4'-метилборациклопентано-2',3')-карборан
/ Б. М. Михайлов, Е. А. Шагова // Известия АН СССР Сер. Хим. – 1972. – №
6. – С. 1450.
- [44] Михайлов Б. М. Получение α -олефинов из бортриалкилов / Б. М.
Михайлов, В. Г. Кисилев, Ю. Н. Бубнов // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1965. –
№5. – С. 898–900.
- [45] Eppinger J. C2-Symmetric ansa-Lanthanidocene Complexes. Synthesis via
Silylamine Elimination and β -SiH Agostic Rigidity / J. Eppinger, M. Spiegler, W.
Hieringer, W. A. Herrmann, R. Anwender // Journal of the American Chemical
Society. – 2000. – Vol. 122, Issue 13. – P. 3080–3096.
- [46] Lin C.-H. 2-[(Diphenylphosphino)methyl]-6-methylpyridine (PN)
coordination chemistry at triosmium clusters: Regiospecific ligand activation and
DFT evaluation of the isomeric $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PN})$ clusters / C.-H. Lin, V. N.
Nesterov, M. G. Richmond // Journal of Organometallic Chemistry. – 2013. – Vol.
744. – P. 24–34.
- [47] Erdyakov S. Y. New o-carboranyl-containing capping agents for d-metal tris-
dioximates and first bis-C-carboranyl-boron-capped iron(II) clathrochelates:
Synthesis and X-ray structure / S. Y. Erdyakov, Y. Z. Voloshin, I. G. Makarenko,
E. G. Lebed, T. V. Potapova, A. V. Ignatenko, A. V. Vologzhanina, M. E. Gurskii,
Y. N. Bubnov, // Inorg. Chem. Commun. – 2009. – Vol. 12, № 2. – P. 135–139.
- [48] Feigl A. Metal-Free Polymerization of Phenylsilane:
Tris(pentafluorophenyl)borane-Catalyzed Synthesis of Branched Polysilanes at
Elevated Temperatures / A. Feigl, I. Chiorescu, K. Deller, S. U. H. Heidsieck, M.
R. Buchner, V. Karttunen, A. Bockholt, A. Genest, N. Rösch, B. Rieger // *Chemistry – A European Journal*. – 2013. – Vol. 19, Issue 37. – P. 12526–12536.

- [49] Fuhrmann, H. / Octahedral Group 4 Metal Complexes That Contain Amine, Amido, and Aminopyridinato Ligands: Synthesis, Structure, and Application in α -Olefin Oligo- and Polymerization // S. Brenner, P. Arndt, R. Kempe // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – P. 6742–6745.
- [50] Welch G. C. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation / R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan // *Science.* – 2006. – Vol. 314, № 5802. – P. 1124–1126.
- [51] Houghton A. Y., Hydrogen activation with perfluorinated organoboranes: 1,2,3-tris(pentafluorophenyl)-4,5,6,7-tetrafluoro-1-boraindene / V. A. Karttunen, W. E. Piers, H. M. Tuononen // *Chemical Communications.* – 2014. – Vol. 50, № 11. – P. 1295–1298.
- [52] Denney D. B. Attempted preparations phosphoranes containing perfluorophenyl groups / D. B. Denney, D. Z. Denney, L.-T. Liu // *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements.* – 1982. – Vol. 13, № 1. – P. 1–7.
- [53] Glukhov I. V. Carboranes: chemical concepts derived from the AIM study of the experimental and theoretical electron density distribution functions / I. V. Glukhov, K. A. Lyssenko, A. A. Korlyukov and M. Y. Antipin // *Faraday Discussions.* – 2007. – Vol. 135 – P. 203–215.
- [54] Popescu A.-R., Influential Role of Ethereal Solvent on Organolithium Compounds: The Case of Carboranylithium / A.-R. Popescu, A. D. Musteti, A. Ferrer-Ugalde, C. Viñas, R. Núñez, F. Teixidor // *Chemistry – A European Journal.* – 2012. – Vol 18, № 11. – P. 3174–3184.
- [55] Xie Z., A New Versatile Ligand: Its Synthesis and Applications in Organolanthanide Chemistry / Z. Xie, S. Wang, Z.-Y. Zhou, F. Xue, T. C. W. Mak // *Organometallics.* – 1998. – Vol. 17, № 4. – P. 489–491.
- [56] Hong E. A Neutral Group 4 Poly(methyl methacrylate) Catalyst Derived from o-Carborane / E. Hong, Y. Kim, Y. Do // *Organometallics.* – 1998. – Vol. 17, № 14. – P. 2933–2935.

- [57] Lee M. H. Synthesis and Characterization of Group 4 Constrained Geometry Complexes Containing a Linked Cyclopentadienyl-*o*-Carboranyl Ligand / M. H. Lee, J.-W. Hwang, Y. Kim, Y. Han, Y. Do // *Organometallics*. – 2000. – Vol. 19, № 25. – P. 5514–5517
- [58] Jiang W. Carboracycles: Macrocyclic Compounds Composed of Carborane Icosahedra Linked by Organic Bridging Groups / W. Jiang, I. T. Chizhevsky, M. D. Mortimer, W. Chen, C. B. Knobler, S. E. Johnson, F. A. Gomez and M. F. Hawthorne // *Inorganic Chemistry*. – 1996. – Vol. 35, № 19. – P. 5417–5426.
- [59] Voloshin Y. Z. Synthesis and structure of the first clathrochelate iron(ii) trisdioximates with inherent nitrile substituent(s) and new dehalogenation - reduction reaction at a quasi-aromatic macrobicyclic framework / Y. Z. Voloshin, A. S. Belov, O. A. Varzatskii, S. V. Shul'ga, P. A. Stuzhin, Z. A. Starikova, E. G. Lebed and Y. N. Bubnov // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41, № 3. – P. 921–928.
- [60] Clathrochelates: synthesis, structure and properties / Y. Z. Voloshin, N. A. Kostromina, R. Krämer – Elsevier. – 2002.
- [61] Химия боразотных соединений / К. Ниденцу, Дж. Даусон. – Москва, Мир. – 1968. – 238 с.
- [62] Voloshin Y. Z. Template synthesis, structure and unusual series of phase transitions in clathrochelate iron(II) α -dioximates and oximehydrazonates formed by capping with functionalized boron-containing agents/ Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. I. Stash, V. K. Belsky, Y. N. Bubnov, I. I. Vorontsov, K. A. Potekhin, M. Y. Antipin, E. V. Polshin // *Polyhedron*. – 2001. – Vol. 20, № 21. – P. 2721-2733.
- [63] Voloshin Y. Z. New capping agents for oximehydrazonate clathrochelates: sterically controlled synthesis, structural characterization and intramolecular reactions / Y. Z. Voloshin, A. I. Stash, O. A. Varzatskii, V. K. Belsky, Y. A. Maletin and N. G. Strizhakova // *Inorganica Chimica Acta*. – 1999. – Vol. 284, № 2. – P. 180–190.

- [64] Зефирюв Ю.В. Новые применения ван-дер-ваальсовых радиусов в химии / Ю. В. Зефирюв, П. М. Зоркий // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – С. 446.
- [65] Voloshin Y. Z. Tris(trifluoromethyl)germanium iodide as a new cross-linking agent in the synthesis of clathrochelates: monomeric mono- and binuclear iron(II) complexes formed by capping with germanium(IV) / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, N. G. Strizhakova, E. Y. Tkachenko // *Inorganica Chimica Acta*. – 2000. – Vol. 299, № 1. – P. 104-111.
- [66] Voloshin Y. Z. Macrobicyclic iron (II) oximehydrazonates and α -dioximates formed by capping with antimony (V) triorganyles: the first synthesis of antimony-containing clathrochelates / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, S. V. Korobko, Y. A. Maletin // *Inorganic Chemistry Communications*. – 1998. – Vol. 1, № 9. – P. 328–331.
- [67] Voloshin, Y. Z. / Voloshin, Y. Z., M. I. Terekhova, Y. G. Noskov, V. E. Zavodnik, V. K. Belsky // *Anal. Quimica. Int. Ed.* – 1998. – Vol. 94. – P. 142.
- [68] *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed / A. J. Bard and L. R. Faulkner. – Wiley, New York. – 2001
- [69] *Inorganic Electrochemistry: Theory, Practice and Application* / P. Zanello. – Royal Society of Chemistry, Cambridge. – 2003.
- [70] Jackels S. C. Encapsulation reactions. Synthesis and characterization of clathro chelates derived from iron(II), dimethylglyoxime and boron compounds / S. C. Jackels, N. J. Rose // *Inorganic Chemistry*. – 1973. – Vol. 12, № 6. – P. 1232–1237.
- [71] Boston D. R., Encapsulation reactions. Synthesis and study of clathro chelates derived from dimethylglyoxime, cobalt, and Lewis acids / D. R. Boston, N. J. Rose // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95, № 13. – P. 4163-4168.
- [72] Robbins M. Synthesis and Electrochemistry of Iron(II) Clathrochelates / M. Robbins, D. Naser, J. Heiland, J. Grzybowski // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – T. 24, № 21. – C. 3381–3387.

- [73] Clathrochelates: synthesis, structure and properties / Y. Z. Voloshin, N. A. Kostromina, R. Krämer. – Elsevier, Amsterdam. – 2002.
- [74] Varzatskii O. A. Cage Metal Complexes: Synthesis, X-ray Structure, and Spectral and Redox Behavior of the First Hybrid Iron(II) Clathrochelatoscorpionate and Its Pyrazoloxime-Armed Macrocyclic Intermediate / O. A. Varzatskii, S. V. Kats, L. V. Penkova, S. V. Volkov, A. V. Dolganov, A. V. Vologzhanina, Y. N. Bubnov, Y. Z. Voloshin // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013, № 12. – P. 1987–1992.
- [75] Thompson D. W. Synthesis, electrochemistry, and kinetic investigations of low-spin ferrous bis(difluoroboryl)bis(dioximate) complexes / D. W. Thompson, D. V. Stynes // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – Vol. 29, № 19. – P. 3815–3822.
- [76] Engtrakul C., Synthesis of a Clathrochelate Complex with an Appended Pyridine and Its Coordination to a Cobaloxime Complex / C. Engtrakul, W. J. Shoemaker, J. J. Grzybowski, I. Guzei, A. Rheingold // *Inorganic Chemistry*. – 2000. – Vol. 39, № 22. – P. 5161–5163.
- [77] Rose M. J. Hydrogen Generation Catalyzed by Fluorinated Diglyoxime–Iron Complexes at Low Overpotentials / M. J. Rose, H. B. Gray and J. R. Winkler // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134, № 20. – P. 8310–8313.
- [78] Liu W. Layer-by-Layer Synthesis of Metal-Containing Conducting Polymers: Caged Metal Centers for Interlayer Charge Transport / W. Liu, W. Huang, M. Pink, D. Lee // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, № 34. – P. 11844–11846.
- [79] Castle R. B. Methanetetraaboronic ester / R. B. Castle, D. S. Matteson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1968. – Vol. 90, № 8. – P. 2194–2194.
- [80] Herberich G. E. Borylcyclopentadienides / G. E. Herberich, A. Fischer // *Organometallics*. – 1996. – Vol. 15, № 1. – P. 58-67.

- [81] Nield E. Aromatic polyfluoro-compounds. Part I. The synthesis of aromatic polyfluoro-compounds from pentafluorobenzene / E. Nield, R. Stephens, J. C. Tatlow // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1959. – P. 166–171.
- [82] Lippert W. Preparation and Structural Characterization of Lithium Silylborates / W. Lippert, H. Nöth, W. Ponikwar, T. Seifert // European Journal of Inorganic Chemistry. – 1999. – P. 817-823.
- [83] Voloshin Y.Z. Synthesis and structure of the first clathrochelate iron(II) trisdioximate with inherent nitrile substituent(s) and new dehalogenation – reduction reaction at a *quasi*-aromatic macrobicyclic framework / Y.Z. Voloshin, A.S. Belov, O. A. Varzatskii, S. V. Shul'ga, P. A. Stuzhin, Z. A. Starikova, E. G. Lebed, Y. N. Bubnov. 2012.Vol.41. – P.921–928
- [84] Belinski J. A. The synthesis and characterization of mononuclear and binuclear iron(II) clathrochelate complexes derived from 2,3-butanedione oxime hydrozon / J. A. Belinski, M. E. Squires, J. M. Kuchna, B. A. Bennett, J. J. Grzybowski // J. Coord. Chem. – 1988. – Vol. 19. – P. 159–169.
- [85] Михайлов Б.М. Метилловый эфир ди-(3диметоксиборил)пропилборной кислоты / Б.М.Михайлов, В.Ф.Позднев // Изв. АН СССР. – 1962. – Т. 8. – С. 1475.
- [86] Hawthorne M. F. Amine Boranes. I. The Preparation of Pyridine Arylboranes // Journal of the American Chemical Society. – 1958. – Vol. 80, № 16. – P. 4291-4293.
- [87] Захаркин Л.И. Простой синтез триаллилбора и его некоторые превращения/ Л.И. Захаркин, В.И. Станко // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1960. – 1896.
- [88] Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Acta Cryst. – 2008. – Vol. A64. – P. 112-122.

Приложения

Таблица П1. Основные геометрические характеристики молекулы клатрохелата **20**.

Характеристика	Значение
Fe(1) – N(1) (Å)	1.921(2) ^b
Fe(1) – N(2) (Å)	1.889(2)
Fe(1) – N(3) (Å)	1.911(2)
Fe(1) – N(4) (Å)	1.916(2)
Fe(1) – N(5) (Å)	1.896(4)
Fe(1) – N(6) (Å)	1.918(2)
<i>av.</i> Fe – N (Å)	1.909
N – O (Å)	1.370(3)–1.380(4) <i>av.</i> 1.374
B – O (Å)	1.475(4)–1.499(4) <i>av.</i> 1.485
C=N (Å)	1.293(4)–1.316(6) <i>av.</i> 1.303
C – C (Å)	1.444(4)–1.461(5) <i>av.</i> 1.452
N=C – C=N (°)	4.6(3) – 11.8(4) <i>av.</i> 8.4
φ (°)	24.9
α (°)	39.1
h (Å)	2.32