ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 64, № 8, с. 789–810

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ХИМИЯ 11-ВЕРШИННЫХ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА (ОБЗОР)

© 2019 г. И. Б. Сиваев*

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**E-mail: sivaev@ineos.ac.ru*

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.
После доработки 23.01.2019 г.
Принята к публикации 15.02.2019 г.

Рассмотрено современное состояние химии 11-вершинных полиэдрических гидридов бора, включая их синтез и взаимопревращения, реакции замещения концевых атомов водорода и реакции внедрения с закрытием икосаэдрического остова.

Ключевые слова: гидриды бора, синтез, производные

DOI: 10.1134/S0044457X19080142

ВВЕДЕНИЕ

Полиэдрические гидриды бора уже более 50 лет привлекают внимание исследователей благодаря как разнообразию структурных типов и необычному характеру связывания в них, что привело к созданию концепции трехмерной ароматичности [1, 2], так и различным перспективным областям их применения [3]. Последние включают использование солей и производных полиэдрических гидридов бора в качестве компонентов ракетного топлива и различных пиротехнических смесей [4–8], потенциальных источников водорода [9, 10], твердотельных электролитов [11–16], структурных элементов жидких кристаллов [17–19], использование слабокоординирующихся анионов в катализе и для стабилизации высокореакционных комплексов и органических интермедиатов [20–23], использование в медицине, в том числе в бор-нейтронозахватной терапии рака [24–27] и как носителей радиоактивной метки в радионуклидной диагностике [28–32].

Семейство 11-вершинных гидридов бора занимает уникальное место в ряду полиэдрических гидридов бора. Несмотря на то, что они впервые синтезированы еще в 1960-х гг. [33, 34] и достаточно доступны, их химия изучена гораздо в меньшей степени [35], чем химия их соседей – *клозо*-декаборатного [36, 37] и *клозо*-додекаборатного анионов [38]. Во многом это связано со строением *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$, который представляет собой октадекаэдр, одну из вершин которого занимает атом бора с КЧ = 6 (по бору). Это приводит к ослаблению части связей бор–бор с его участием, и анион $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ часто рассматривается как квази-*клозо*-полиэдрический [39, 40]. Как результат, *клозо*-ундекаборатный анион легко раскрывается до *нидо*-ундекаборатного, который может существовать в виде нескольких протонированных форм, из которых наиболее устойчивой является тетрадекагидро-*нидо*-ундекаборат-анион $[B_{11}H_{14}]^-$ (рис. 1). Все это осложняет, а часто приводит и к непредсказуемости их химического поведения. Данный обзор представляет собой попытку обобщения известных к настоящему моменту данных по химии 11-вершинных гидридов бора.

Синтез и свойства 11-вершинных гидридов бора

Синтез тетрадекагидро-*нидо*-ундекаборатного аниона из декаборана(14), производство которого было налажено в США и СССР в 60-х гг. прошлого века, был описан еще в 1962 г. Реакция декаборана(14) $B_{10}H_{14}$ с тетрагидроборатами щелочных металлов ($LiBH_4$ или $NaBH_4$) в кипящих эфирных растворителях (1,2-диметоксиэтан, 1,4-диоксан) приводит к образованию соответствующих солей аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ с выходом ~75% [33]. Позже этот же подход был применен для синтеза неодимовой соли $Nd[B_{11}H_{14}]_3 \cdot 4(diglyme)$, которая была получена с выходом 70% по реакции декаборана(14) с $Nd[BH_4]_3 \cdot THF$ в диглиме при 85–90°C [41].

Тетрадекагидро-*нидо*-ундекаборатный анион $[B_{11}H_{14}]^-$ также может быть получен с высоким выходом взаимодействием декаборана(14) с комплексом хлорборана $ClH_2B \cdot SMe_2$ в тетрагидрофуране в присутствии 2 экв NaH или реакцией $Na[B_{10}H_{13}]$ с $ClH_2B \cdot SMe_2$ в эфире в присутствии

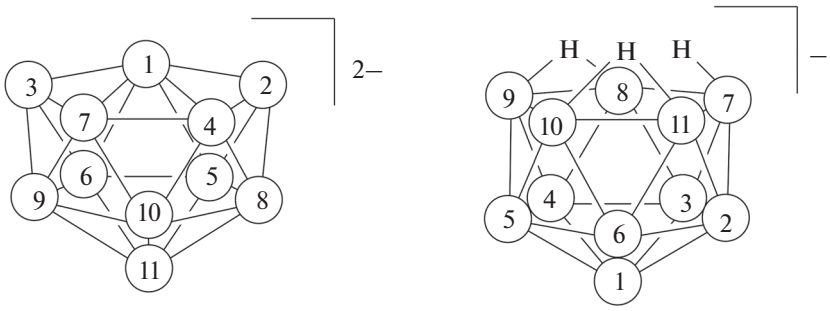


Рис. 1. Структура и порядок нумерации атомов в анионах *клозо*-$[B_{11}H_{11}]^{2-}$ и *нидо*-$[B_{11}H_{14}]^{-}$.

1,8-*бис*(диметиламино)нафталина ("протонной губки") [42]. Реакция $NaBH_4$ с дибораном B_2H_6 в 1,4-диоксане при 80°C приводит к образованию натриевой соли аниона $[B_{11}H_{14}]^{-}$, выделенной в виде сольвата $Na[B_{11}H_{14}] \cdot 2.5O(CH_2CH_2)_2O$ [43]. Калиевая соль $K[B_{11}H_{14}]$ образуется при взаимодействии $K[B_9H_{14}]$ с B_2H_6 или B_5H_9 в кипящем 1,2-диметоксиэтане [44].

Реакция пентаборана(9) B_5H_9 с гидридом натрия или калия или *t*-BuLi в кипящем 1,2-диметоксиэтане приводит к образованию соответствующих солей аниона $[B_{11}H_{14}]^{-}$ с выходом до 85% [44]. Полученные соли щелочных металлов могут быть легко переведены в малорастворимые и нерастворимые в воде соли $K[B_{11}H_{14}]$, $(Me_4N)[B_{11}H_{14}]$, $(Et_3NH)[B_{11}H_{14}]$, $(Ph_4P)[B_{11}H_{14}]$ и $(PPN)[B_{11}H_{14}]$.

Депротонирование B_5H_9 MeLi в диэтиловом эфире при –78°C с последующим добавлением Cp_2ZrCl_2 приводит к образованию неустойчивого комплекса $[2,3\text{-}\mu\text{-}(Cp_2ClZr)B_5H_8]$, попытка хроматографической очистки которого дает с низким выходом катионный цирконаборан с анионом $[B_{11}H_{14}]^{-}$ в качестве противоиона $[(Cp_2Zr)_2B_5H_8]^{+}[B_{11}H_{14}]^{-}$. Аналогичная реакция с Cp_2HfCl_2 приводит к гафнаборану $[(Cp_2Hf)_2B_5H_8]^{+}[B_{11}H_{14}]^{-}$ [45].

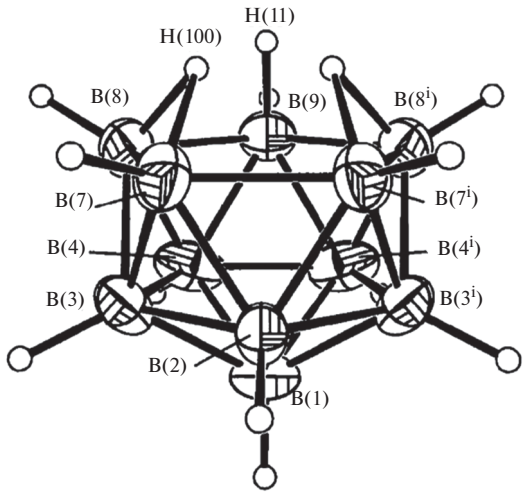


Рис. 2. Кристаллическая структура тетрадекагидро-*нидо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{14}]^{-}$ [50].

В отсутствие промышленного производства декаборана(14) и пентаборана(9) удобным способом получения аниона $[B_{11}H_{14}]^{-}$ является реакция тетрагидробората натрия $NaBH_4$ с эфиратом трехфтористого бора $F_3B \cdot OEt_2$ в диглиме при 105°C [46, 47]. Выход целевого продукта в виде тетраэтиламмониевой соли составляет 63%. Реакция протекает через образование аниона $[B_3H_8]^{-}$, поэтому использование в качестве исходного соединения $(Et_4N)[B_3H_8]$ приводит к аналогичному результату [46]. Вместо $F_3B \cdot OEt_2$ в реакции с $NaBH_4$ можно использовать также другие кислоты Льюиса (BCl_3, $SiCl_4$ и алкилгалогениды) [47]. Использованию в качестве исходного соединения тетрагидробората калия KBH_4 препятствует его низкая растворимость в диглиме, а в случае тетрагидробората лития $LiBH_4$ выделение целевого продукта осложняется сольватацией катиона Li^{+} [47].

Строение аниона $[B_{11}H_{14}]^{-}$ установлено методом рентгеноструктурного анализа (**РСА**) его солей: $(Et_3NBn)[B_{11}H_{14}]$ [48], $(Me_3PH)[B_{11}H_{14}]$ [49], $(Ph_3PH)[B_{11}H_{14}]$ [50] и $[(Cp_2Zr)_2B_5H_8][B_{11}H_{14}]$ [45]. Борный остов аниона представляет собой икосаэдр с одной отсутствующей вершиной, каждый атом бора которого связан с одним *экзо*-атомом водорода; два из трех оставшихся атомов водорода занимают положение мостиков, связывающих атомы бора открытой пентагональной грани, в то время как третий атом занимает *эндо*-положение над открытой гранью (рис. 2). Расстояния B–B в открытой грани аниона составляют 1.856–1.919 Å, в то время как длины остальных связей B–B лежат в интервале 1.741–1.784 Å.

Спектр ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ в тетрагидрофуране-d_8 содержит три сигнала при –14.1, –15.8 и –16.7 м. д. с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 5 : 5, а спектр ЯМР $^1H\{^{11}B\}$ – сигналы *экзо*-атомов водорода при 1.93, 1.72 и 1.28 м. д. (1 : 5 : 5), а также сигнал трех "дополни-

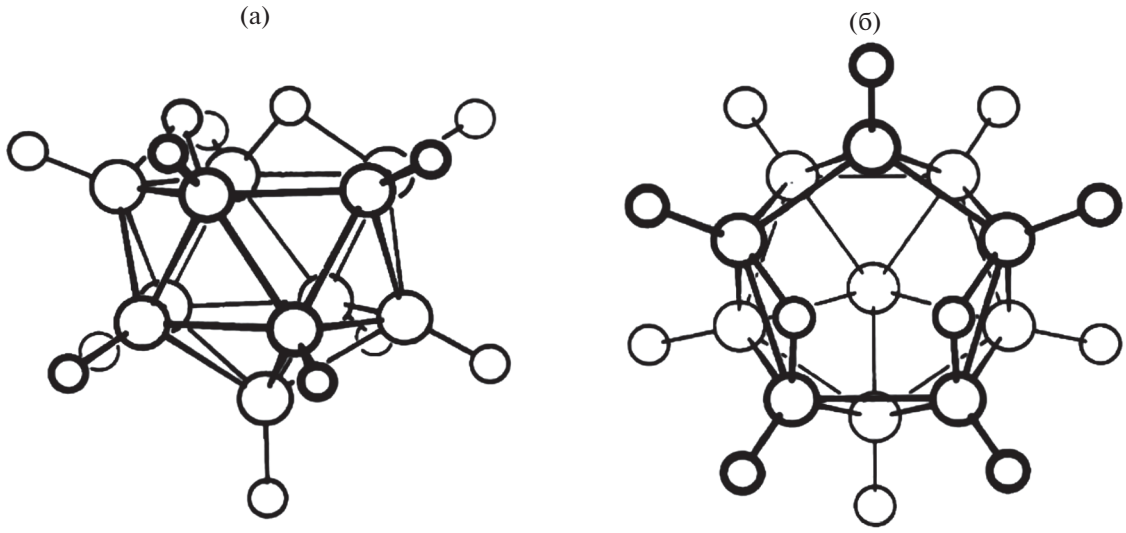


Рис. 3. Кристаллическая структура тридекагидро-*нидо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{13}]^{2-}$ – вид сбоку (а) и сверху (б) [56].

тельных" спектрально-эквивалентных атомов водорода, связанных с открытой пентагональной гранью при –3.68 м. д., что свидетельствует о быстрой миграции последних в растворе [51].

Натриевая соль $Na[B_{11}H_{14}]$ претерпевает обратимый фазовый переход из ромбической (*Pnma*) фазы в кубическую ($I\bar{4}3d$) при 353–361 K (нагревание) и 326 K (охлаждение) [52]. Ионная проводимость $Na[B_{11}H_{14}]$ при 40°C составляет 45 мСм см$^{-1}$, что меньше, чем в $Na[1\text{-}CB_9H_{10}]$ (σ = 100 мСм см$^{-1}$) и $Na[CB_{11}H_{12}]$ (σ = 62 мСм см$^{-1}$), но существенно выше, чем в $Na_2[B_{10}H_{10}]$ (σ = 7.0 мСм см$^{-1}$) [52].

Протонирование аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ безводным HCl при –78°C приводит к образованию $B_{11}H_{15}$, неустойчивого выше 0°C и разлагающегося с выделением водорода. $B_{11}H_{15}$ легко депротонируется Me_3P и Me_2O с регенерацией аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ [49].

Депротонирование $[B_{11}H_{14}]^-$ в щелочном водном растворе [42, 53] или NaH в тетрагидрофуране [54, 55] приводит к образованию аниона $[B_{11}H_{13}]^{2-}$, структура которого установлена методом РСА – $Cs(Me_4N)[B_{11}H_{13}]$ (рис. 3) [56].

Депротонирование аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ двумя эквивалентами *t*-BuLi в тетрагидрофуране или тетрагидропиране приводит к образованию аниона $[B_{11}H_{12}]^{3-}$. Обработка последнего раствором $H[BF_4]$ в диэтиловом эфире способствует регенерации $[B_{11}H_{14}]^-$ [57].

Твердотельный пиролиз $Cs_2[B_{11}H_{13}]$ [34, 53] или $Na_2[B_{11}H_{13}]$ [55] при 270°C протекает с выделением водорода и приводит к образованию цезиевой соли *клозо*-ундекаборатного аниона $Cs_2[B_{11}H_{11}]$. В более мягких условиях пиролиз суспензии $[Li(THP)_x]_3[B_{11}H_{12}]$ в тетрагидропиране при 80°C сопровождается выделением LiH и образованием *клозо*-ундекабората $[Li(THP)_3]_2[B_{11}H_{11}]$ [57].

Клозо-ундекаборат лития $[Li(THP)_3]_2[B_{11}H_{11}]$ образуется также при взаимодействии $[B_{11}H_{13}SMe_2]$ с *t*-BuLi или *n*-BuLi в тетрагидропиране [58]. Аналогичным образом получается *клозо*-ундекаборат калия $K_2[B_{11}H_{11}]$ с выходом, близким к количественному, при обработке $[B_{11}H_{13}SMe_2]$ триэтилгидроборатом калия $K[HBEt_3]$ в тетрагидрофуране [58]. Соль $(K(18\text{-краун-}6))_2[B_{11}H_{11}]$ получена взаимодействием $K_2[B_{11}H_{11}]$ с 18-краун-6 в хлористом метилене, а соли $(PhNMe_3)_2[B_{11}H_{11}]$, $(BnNEt_3)_2[B_{11}H_{11}]$, $(Ph_3PMe)_2[B_{11}H_{11}]$, $(Ph_4As)_2[B_{11}H_{11}]$ и $(PPN)_2[B_{11}H_{11}]$ – осаждением соответствующими хлоридами из $Na_2[B_{11}H_{11}]$ или $K_2[B_{11}H_{11}]$ в водном растворе [34, 58].

Недавно был предложен удобный способ получения *клозо*-ундекаборатного аниона окислением аниона $[B_{11}H_{13}]^{2-}$ оксидом свинца(IV) PbO_2 в водном щелочном растворе [59].

Строение $[Li(THP)_3]_2[B_{11}H_{11}]$ и $(BnNEt_3)_2[B_{11}H_{11}]$ было установлено методом РСА. Структура *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ представляет собой октадекаэдр, содержащий пять различных типов атомов бора, в том числе уникальный гексакоординированный атом B(1) и тетракоординированные атомы B(2) и B(3) (рис. 4). Следует отметить, что длины связей B(1)–B(2,3) (1.744–1.747 Å) типичны для борных полиэдров, в то время как связи B(1)–B(4,5,6,7) значительно длиннее (1.988–2.026 Å), это обусловливает легкость их разрыва с последующей

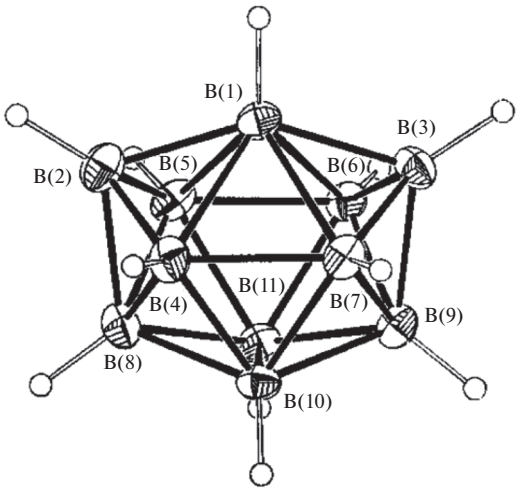


Рис. 4. Кристаллическая структура *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ [58].

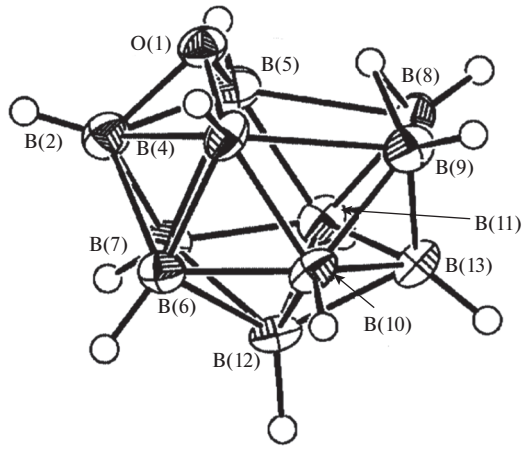


Рис. 5. Кристаллическая структура аниона $[B_{11}H_{12}O]^{-}$ [62].

перегруппировкой полиэдра. В структуре $[Li(THP)_3]_2[B_{11}H_{11}]$ катионы $[Li(THP)_3]^+$ координированы гранями полиэдра B(2)–B(5) и B(3)–B(6) [58].

Анион $[B_{11}H_{11}]^{2-}$структурно нежесткий и в растворе претерпевает быструю полиэдрическую перегруппировку, что находит отражение в спектре ЯМР ^{11}B, содержащем только один сигнал в области –17 м. д. [58].

В щелочном водном растворе анион $[B_{11}H_{14}]^-$ медленно окисляется до 1-окса-*нидо*-додекабората $[B_{11}H_{12}O]^-$ [60, 61], который также может быть получен мягким окислением *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ хлоридом железа(III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в ацетонитриле [62] или окислением депротонированной формы $[B_{11}H_{12}]^{3-}$ кислородом воздуха [57], а также окислением *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ пероксодисульфатом калия $K_2S_2O_8$ в кислом водном растворе в присутствии $AgNO_3$ [62]. Согласно данным РСА, атом кислорода в анионе $[B_{11}H_{12}O]^-$ занимает *эндо*-положение над открытой пентагональной гранью и связан с тремя ее атомами бора, а два оставшихся атома бора соединены водородным мостиком (рис. 5) [62].

Ионная проводимость $Na[B_{11}H_{12}O]$ в диапазоне 0–150°C очень низкая ($\sigma < 10^{-5}$ См см$^{-1}$), что намного меньше, чем в $Na[B_{11}H_{14}]$ [61].

Окисление аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ перманганатом калия $KMnO_4$ или бихроматом натрия в водном растворе приводит к образованию $B_{10}H_{14}$ с выходом ~50% [47], что открывает удобный путь к получению декаборана(14) в лабораторных условиях. При использовании в качестве окислителя перекиси водорода параллельно с декабораном(14) образуется макрополиэдрический анион $[B_{22}H_{22}]^{2-}$ [47], выход которого может быть увеличен до 60% [63].

Мягкое окисление аниона $[B_{11}H_{11}]^-$ хлоридом железа(III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в ацетонитриле при 0°C приводит к окислительной сшивке двух полиэдров с образованием аниона $[B_{22}H_{22}]^{2-}$ [58].

Производные со связью бор–галоген

Реакция *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ с $HgBr_2$ в хлористом метилене приводит с умеренным выходом к бромопроизводному тетрагидроундекаборатного аниона $[7\text{-}B_{11}H_{13}Br]^-$ наряду с небольшим количеством продукта окисления $[B_{22}H_{22}]^{2-}$ (схема 1). Структура $(Et_3NBn)[7\text{-}B_{11}H_{13}Br]$ установлена методом РСА (рис. 6) [48].

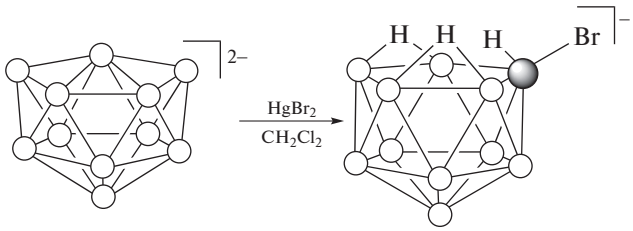


Схема 1.

Галогенирование аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ было предметом неоднократных исследований [34, 64–66]. Хлорирование *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ газообразным хлором в водном растворе при комнатной температуре приводит к полиэдрическому сжатию полиэдра с образованием перхлорированного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в качестве основного продукта [66], в то время как реакция с N-хлорсукцинимидом в во-

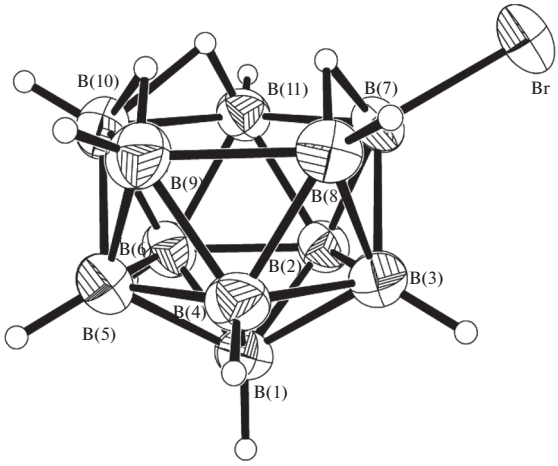


Рис. 6. Кристаллическая структура $[7\text{-}B_{11}H_{13}Br]^-$ [48].

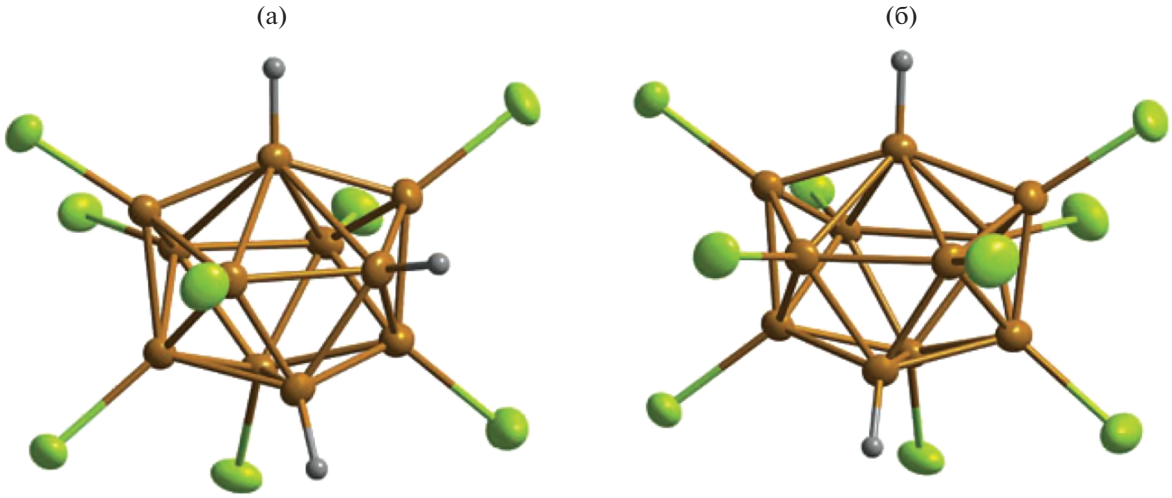


Рис. 7. Кристаллическая структура $[2,3,4,5,6,8,9,10\text{-}B_{11}H_3Cl_8]^{2-}$ (а) и $[2,3,4,5,6,7,8,9,10\text{-}B_{11}H_2Cl_9]^{2-}$ (б) [66].

де приводит к образованию 7-гидроксипроизводного *нидо*-тетрадекаундекаборатного аниона $[7\text{-}B_{11}H_{13}OH]^-$ [66]. При хлорировании аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ N-хлорсукцинимидом в хлористом метилене состав продуктов реакции зависит от соотношения реагентов и времени реакции [65, 66]. При этом получить чистый перхлорированный *клозо*-ундекаборат не удается даже при использовании 20 экв N-хлорсукцинимида – через 2 ч при комнатной температуре фиксируется смесь из 61% $[B_{11}Cl_{11}]^{2-}$, 12% $[B_{11}HCl_{10}]^{2-}$ и 27% $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, а через 24 ч единственным продуктом реакции является перхлорированый *клозо*-декаборатный анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$. Попытка хлорировать $[B_{11}HCl_{10}]^{2-}$ с использованием 2 экв *трет*-бутилгипохлорита *t*-BuOCl в ацетонитриле привела к смеси, содержащей 67% $[B_{11}Cl_{11}]^{2-}$ и 33% $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, а при использовании 4 экв *t*-BuOCl единственным продуктом реакции был анион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ [66]. Методом РСА определено строение $(Bu_4N)_2[2,3,4,5,6,8,9,10\text{-}B_{11}H_3Cl_8]_{0.5}[2,3,4,5,6,7,8,9,10\text{-}B_{11}H_2Cl_9]_{0.5} \cdot Me_2CO$ (рис. 7) [66].

Попытка получить пербромпроизводное *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ его обработкой бромом в водном растворе при 0°C привела к сжатию полиэдра с образованием смеси бромпроизводных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}Br_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Br_9OH]^{2-}$ [64, 66]. В то же время реакция материнского *клозо*-ундекаборат-аниона с бромом или иодом в хлористом метилене приводит к соответствующим пербром-$[B_{11}Br_{11}]^{2-}$ и

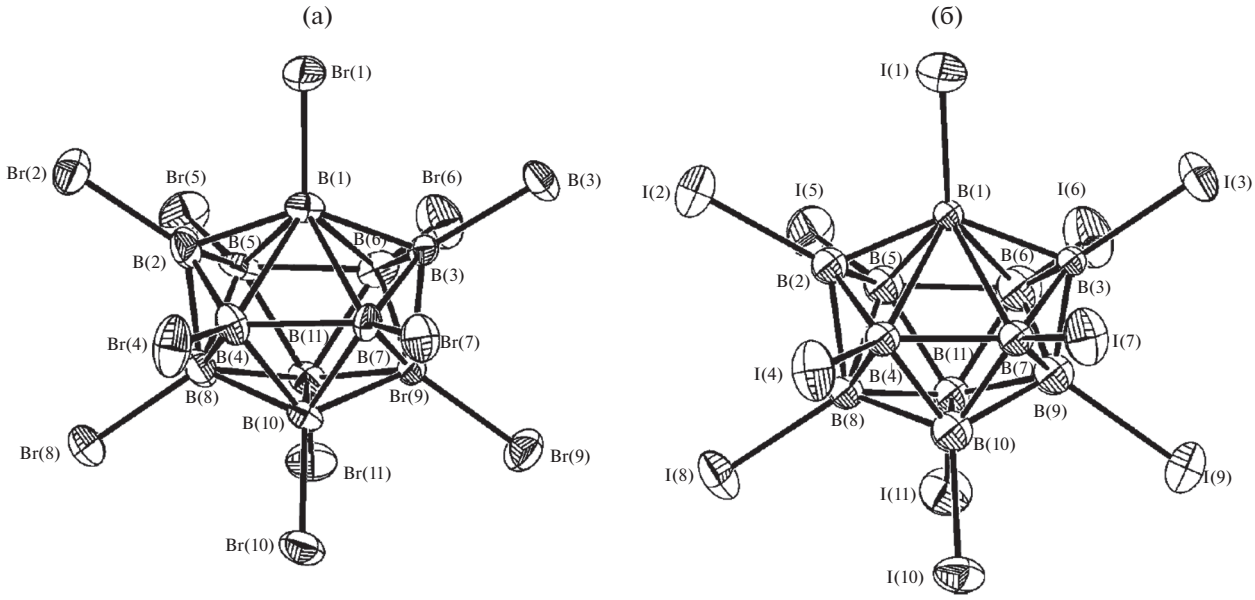


Рис. 8. Кристаллическая структура анионов $[B_{11}Br_{11}]^{2-}$ (а) и $[B_{11}I_{11}]^{2-}$ (б) [65].

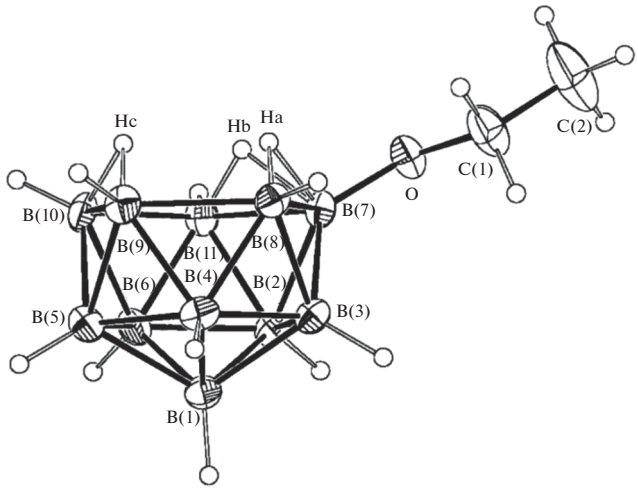


Рис. 9. Кристаллическая структура $[7\text{-}B_{11}H_{13}OEt]^{-}$ [67].

периодпроизводным $[B_{11}I_{11}]^{2-}$ [65, 66]. Строение $(Et_3NBn)_2[B_{11}Br_{11}]$ и $(Et_3NBn)_2[B_{11}I_{11}]$ определено методом РСА (рис. 8) [65].

Производные со связью бор–кислород

Реакция *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ с соляной кислотой приводит к раскрытию полиэдра с образованием гидроксипроизводного *нидо*-тетрагидроундекаборатного аниона $[7\text{-}B_{11}H_{13}OH]^{-}$ [67], а реакция $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ с трифторуксусной кислотой в чистом хлористом метилене или смеси хлористого этилена и этанола приводит к трифторацетокси- и этоксипроизводным $[7\text{-}B_{11}H_{13}OC(O)CF_3]^{-}$ [58] и $[7\text{-}B_{11}H_{13}OEt]^{-}$ [67] соответственно (схема 2). Строение $(PPN)[7\text{-}B_{11}H_{13}OEt] \cdot 0.5CH_2Cl_2$ установлено методом РСА (рис. 9) [67]. Предполагается что все эти реакции протекают через образование протонированной формы $[B_{11}H_{12}]^{-}$ с последующей нуклеофильной атакой [67].

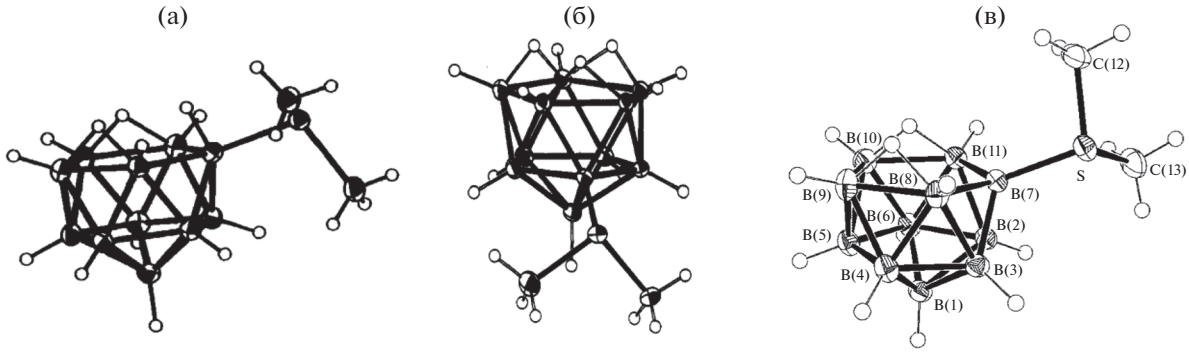


Рис. 10. Кристаллические структуры [7-$B_{11}H_{13}SMe_2$] [70] (а), [2-$B_{11}H_{13}SMe_2$] [70] (б) и [7-$B_{11}H_{12}SMe_2$]$^-$ [71] (в).

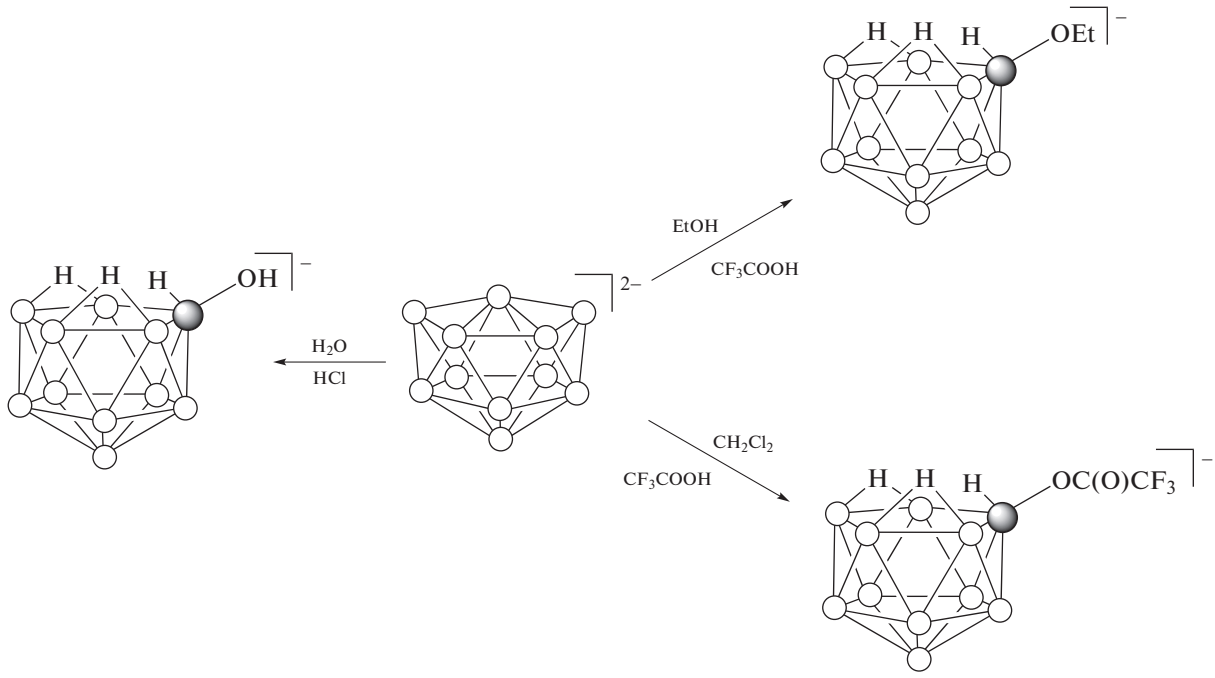


Схема 2.

Сообщалось также о взаимодействии $Na[B_{11}H_{14}]$ с тетрагидрофураном и 1,4-диоксаном в кислой среде, однако продукты этих реакций не были надежно охарактеризованы [68].

Производные со связью бор—сера

Аналогично диметилсульфониевому производному 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона [10-Me_2S-7,8-$C_2B_9H_{11}$] [69] диметилсульфониевое производное [7-$B_{11}H_{13}SMe_2$] образуется с хорошим выходом при взаимодействии аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ с диметилсульфидом в присутствии HCl или H_2SO_4 [68, 70]. Нагревание [7-$B_{11}H_{13}SMe_2$] при 110°C приводит к их изомеризации в [1-$B_{11}H_{13}SMe_2$] и [2-$B_{11}H_{13}SMe_2$] (схема 3). Строение 2- и 7-изомеров установлено методом РСА (рис. 10) [70].

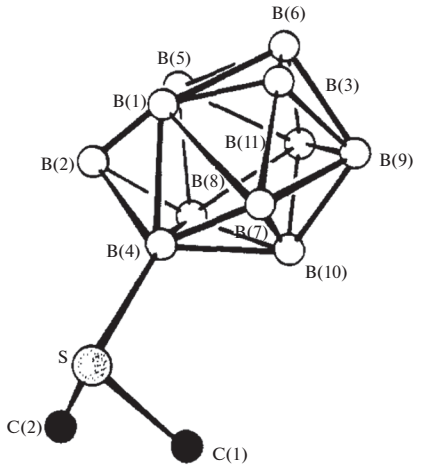


Рис. 11. Кристаллическая структура [4-$B_{11}H_{10}SMe_2$]$^-$ [74].

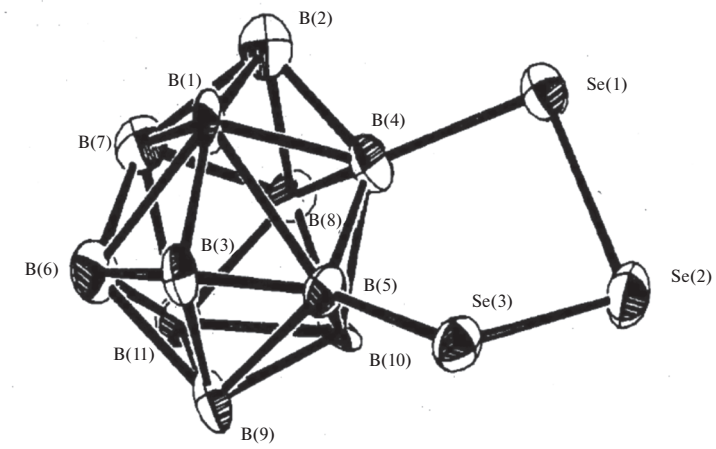


Рис. 12. Структура аниона $[\mu\text{-}4,6\text{-}Se_3\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$ [75].

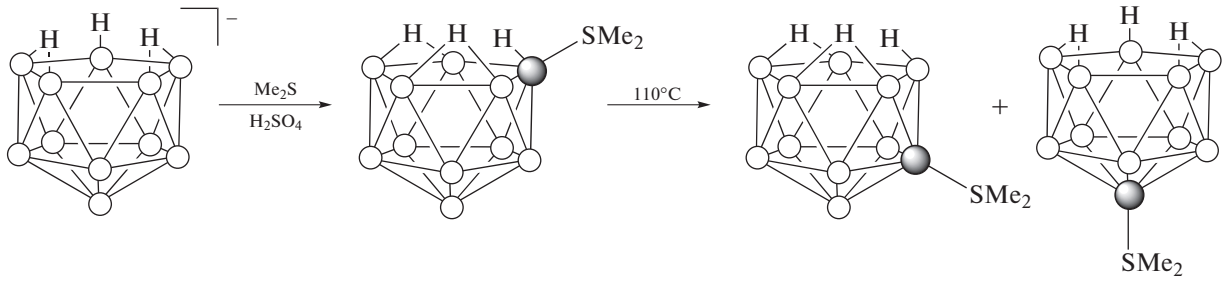


Схема 3.

7-Диметилсульфониевое производное легко депротонируется эквимольным количеством *t*-$BuNH_2$ в толуоле, *n*-BuLi в гексане, NaH или $K[HBEt_3]$ в тетрагидрофуране или пиридина в толуоле с образованием соответствующих солей аниона $[7\text{-}B_{11}H_{12}SMe_2]^-$ [71, 72]. Строение солей $(Et_4N)[7\text{-}B_{11}H_{12}SMe_2]$ [71] и $(HPy)[7\text{-}B_{11}H_{12}SMe_2]$ [72] было установлено методом РСА (рис. 10).

4-Диметилсульфониевое производное *клозо*-ундекаборатного аниона $[4\text{-}B_{11}H_{10}SMe_2]^-$ получено взаимодействием материнского аниона $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ с диметилсульфоксидом в уксусном ангидриде (схема 4) [73]. Строение $(Et_4N)[4\text{-}B_{11}H_{10}SMe_2]$ установлено методом РСА (рис. 11) [74].

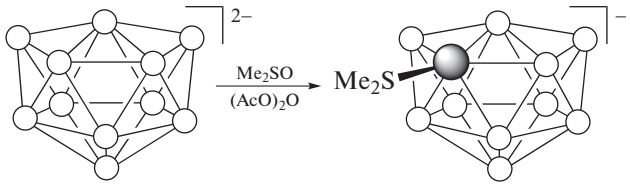


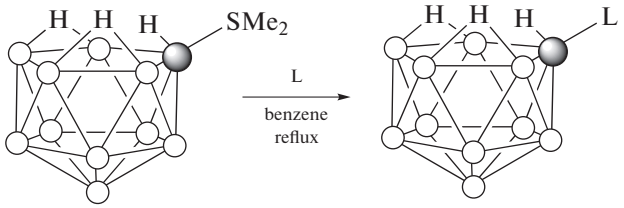
Схема 4.

Производные со связью бор–селен

Реакция $Na[B_{11}H_{14}]$ с полиселенидом аммония в водном растворе при комнатной температуре неожиданно привела к образованию производного с селеновым мостиком $[\mu\text{-}4,6\text{-}Se_3\text{-}B_{11}H_9]^{2-}$, выделенного в виде тетраэтиламониевой соли, строение которой установлено методом РСА (рис. 12) [75].

Производные со связью бор–азот

Взаимодействие 7-диметилсульфониевого производного тетрадекагидро-*нидо*-ундекаборатного аниона $[7\text{-}B_{11}H_{13}SMe_2]$ с эквимольным количеством амина (неопентиламин, циклогексиламин, анилин, *пара*-толуидин, пиридин, хинолин) в кипящем бензоле приводит к замещению диметилсульфидной группы аминами с образованием соответствующих производных $[7\text{-}B_{11}H_{13}L]$ (схема 5), которые могут быть депротонированы *n*-BuLi или *t*-BuLi с образованием анионов $[7\text{-}B_{11}H_{12}L]^-$. Реакция $[7\text{-}B_{11}H_{13}SMe_2]$ с 2 экв неопентиламина непосредственно приводит к образованию соли $(Me_3CCH_2NH_3)[7\text{-}B_{11}H_{12}NH_2CH_2CMe_3]$ [72].



L = $NH_2CH_2CMe_3$, NH_2Cy, NH_2Ph, $NH_2C_6H_4$-4-Me, Py, Q

Схема 5.

Пиридиниевое производное [7-$B_{11}H_{13}$Py] образуется также при взаимодействии пиридина с протонированной формой *клозо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{12}]^-$ (схема 6) [67]:

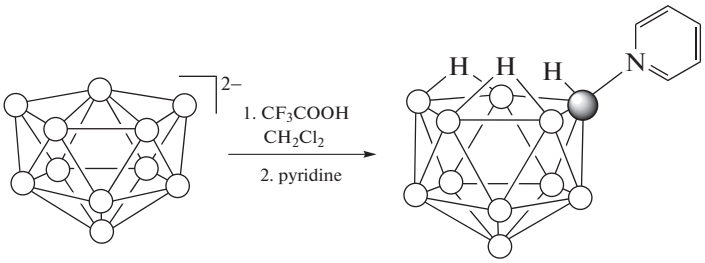


Схема 6.

Структура 7-пиридиниевого производного установлена методом РСА (рис. 13) [67].

Подобно диметилсульфониевому производному нагревание [7-$B_{11}H_{13}NH_2CH_2CMe_3$] и [7-$B_{11}H_{13}$Py] при 170°C приводит к их изомеризации в соответствующие 1- и 2-изомеры [72].

Нагревание раствора (PPN)[7-$B_{11}H_{12}SMe_2$] в ацетонитриле при 60°C приводит к образованию нитрилиевого производного (PPN)[7-$B_{11}H_{12}N{\equiv}CMe$] с хорошим выходом (схема 7) [72].

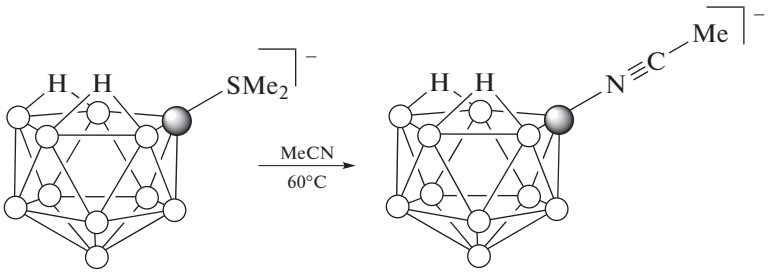
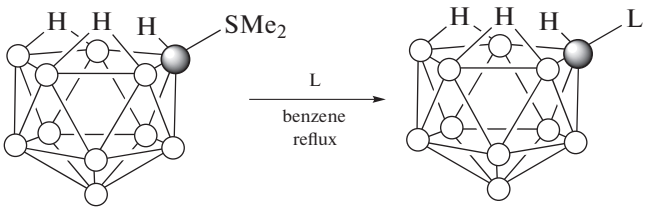


Схема 7.

Производные со связью бор–фосфор

Взаимодействие [7-$B_{11}H_{13}SMe_2$] с PPh_3 или PPh_2Me в кипящем бензоле приводит к замещению диметилсульфидной группы с образованием соответствующих фосфониевых производных [7-$B_{11}H_{13}$L] (L = PPh_3, PPh_2Me) (схема 8). Реакция (PPN)[7-$B_{11}H_{12}SMe_2$] с трифенилфосфином в хлористом метилене приводит к образованию (PPN)[7-$B_{11}H_{12}PPh_3$] с высоким выходом [72].



L = PPh_3, PPh_2Me

Схема 8.

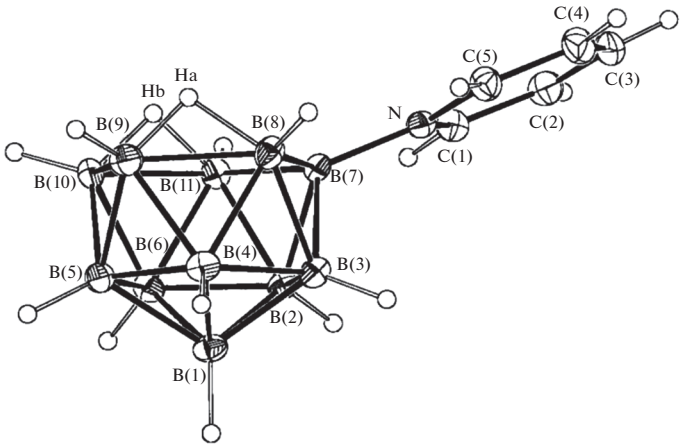


Рис. 13. Кристаллическая молекулярная структура [7-$B_{11}H_{13}$Py] [67].

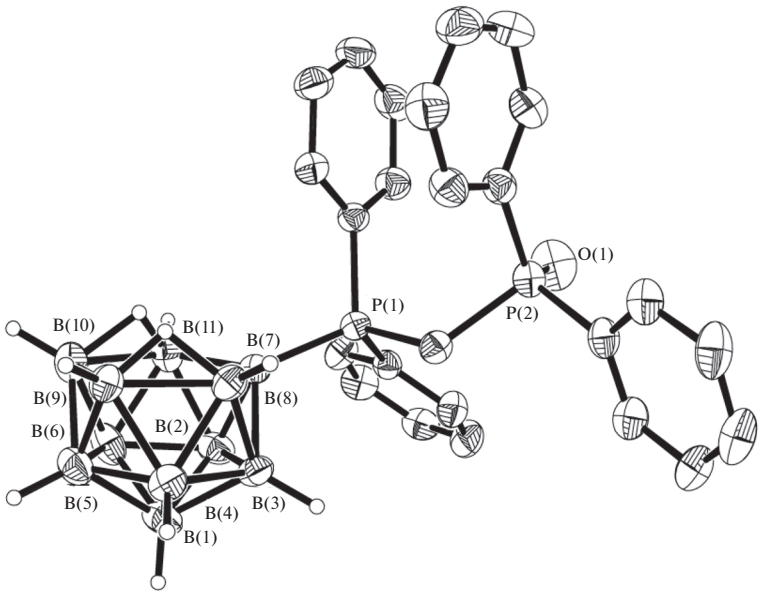


Рис. 14. Кристаллическая молекулярная структура [7-$B_{11}H_{13}PPh_2CH_2P(O)Ph_2$] [48].

В ходе реакции *клозо*-ундекабората $(Et_3NBn)_2[B_{11}H_{11}]$ с трифторуксусной кислотой в хлористом метилене с последующим добавлением *бис*(дифенилфосфино)метана образуется с высоким выходом фосфониевое производное [7-$B_{11}H_{13}PPh_2CH_2PPh_2$] (схема 9). Кристаллизацией последнего из смеси CH_2Cl_2–Et_2O был получен соответствующий фосфиноксид [7-$B_{11}H_{13}PPh_2CH_2P(O)Ph_2$], строение которого было установлено методом РСА (рис. 14) [48].

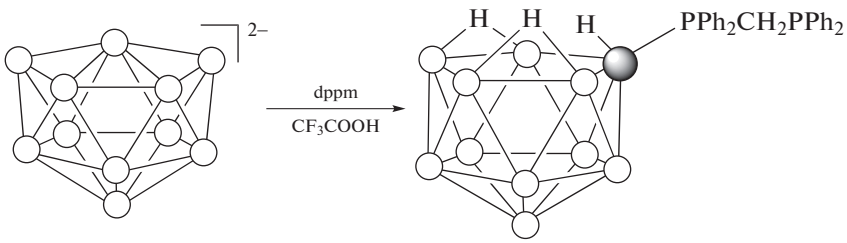
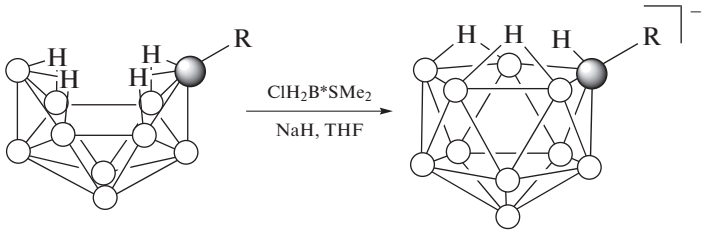


Схема 9.

Производные со связью бор—углерод

Алкильные производные тетрадекагидро-*нидо*-ундекаборатного аниона $[B_{11}H_{14}]^-$ образуются при взаимодействии соответствующих производных декаборана(14) с комплексом хлорборана $ClH_2B \cdot SMe_2$ в тетрагидрофуране в присутствии гидрида натрия (схема 10). Структура $(Ph_3PMe)[7\text{-}B_{11}H_{13}CMe_2CHMe_2]$ установлена методом РСА (рис. 15) [42].



R = Me, $CH(Me)CHMe_2$, CMe_2CHMe_2

Схема 10.

Реакция *клозо*-ундекабората $K_2[B_{11}H_{11}]$ с избытком KCN в воде при 110–140°C приводит к раскрытию борного остова с образованием цианопроизводного $[7\text{-}B_{11}H_{12}CN]^{2-}$, выделенного осаждением из водного раствора в виде цезиевой и тетрафенилфосфониевой солей. Анион $[7\text{-}B_{11}H_{12}CN]^{2-}$ легко протонируется соляной кислотой в водном растворе до $[7\text{-}B_{11}H_{13}CN]^-$, выделенного осаждением в виде тетраэтиламмониевой соли, а его окисление с помощью PbO_2 приводит цианопроизводному *клозо*-ундекабората $[2\text{-}B_{11}H_{10}CN]^{2-}$, выделенному в виде цезиевой, тетраэтиламониевой и 1-метил-3-этилимидазолиевых солей. Предполагается, что окисление протекает через промежуточное образование *клозо*-плюмбаборана $[2\text{-}NC\text{-}1\text{-}PbB_{11}H_{10}]^{2-}$, который был идентифицирован с помощью РСА (см. ниже). Взаимодействие полученного *клозо*-ундекабората $[2\text{-}B_{11}H_{10}CN]^{2-}$ с KCN при 110°C приводит к дицианопроизводному *нидо*-ундекабората $[7,9\text{-}B_{11}H_{11}(CN)_2]^{2-}$, выделенному в виде цезиевой и тетраэтиламмониевой солей. Анион $[7,9\text{-}B_{11}H_{11}(CN)_2]^{2-}$ легко протонируется соляной кислотой с образованием $[7,9\text{-}B_{11}H_{12}(CN)_2]^-$. Окисление *нидо*-ундекабората $[7,9\text{-}B_{11}H_{11}(CN)_2]^{2-}$ с помощью PbO_2, в свою очередь, приводит к дицианопроизводному *клозо*-ундекабората в виде смеси двух изомеров – $[2,3\text{-}B_{11}H_9(CN)_2]^{2-}$ и $[2,6\text{-}B_{11}H_9(CN)_2]^{2-}$, первый из которых является термодинамически более устойчивым (схема 11). Строение $(EMIm)_2[7\text{-}B_{11}H_{12}CN]$, $(Et_4N)_2[7,9\text{-}B_{11}H_{10}(CN)_2]$, $(Ph_4P)_2[2\text{-}B_{11}H_{10}CN] \cdot CH_2Cl_2$ и $(Et_4N)_2[B_{11}H_9(CN)_2]$ установлено методом РСА (рис. 16) [76].

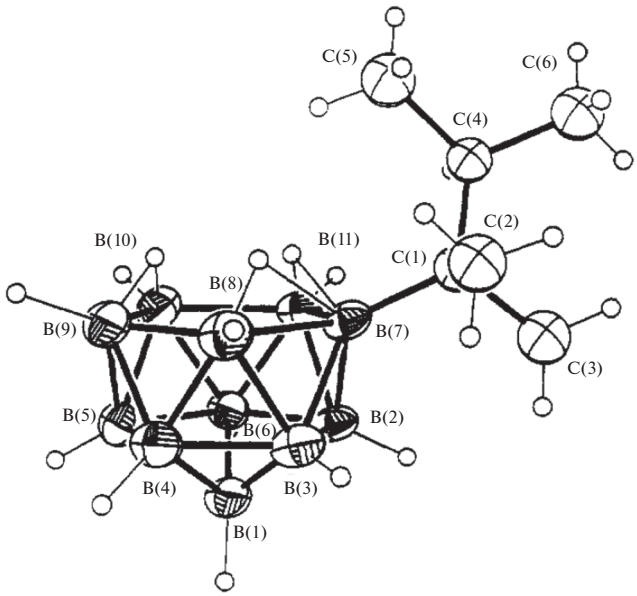


Рис. 15. Кристаллическая структура $[7\text{-}B_{11}H_{13}CMe_2CHMe_2]^-$ [42].

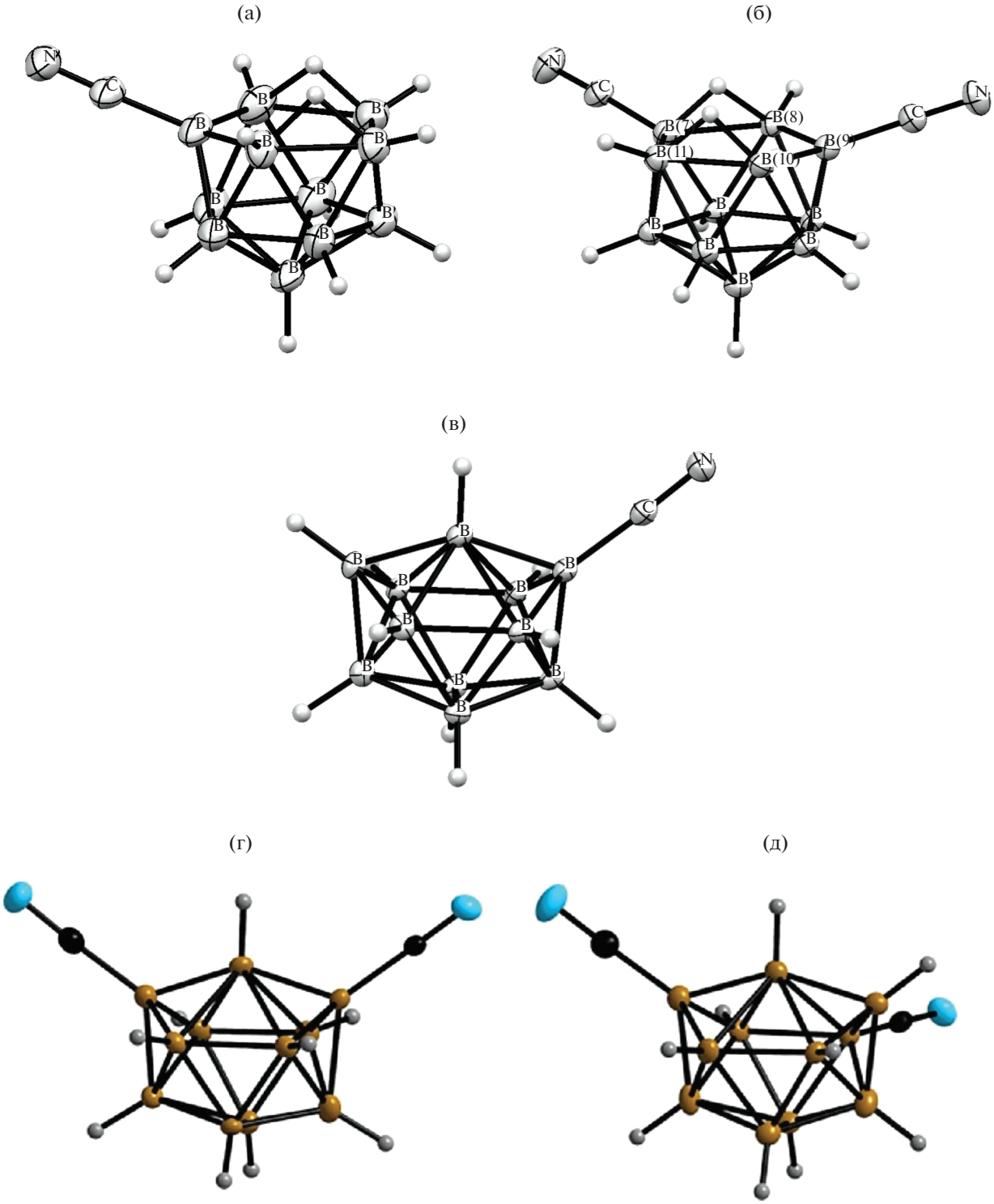


Рис. 16. Кристаллические структуры анионов *нидо*-[7-$B_{11}H_{12}CN]^{2-}$ (а), *нидо*-[7,9-$B_{11}H_{10}(CN)_2]^{2-}$ (б), *клозо*-[2-$B_{11}H_{10}CN]^{2-}$ (в), *клозо*-[2,3-$B_{11}H_9(CN)_2]^{2-}$ (г) и *клозо*-[2,6-$B_{11}H_9(CN)_2]^{2-}$ (д) [76].

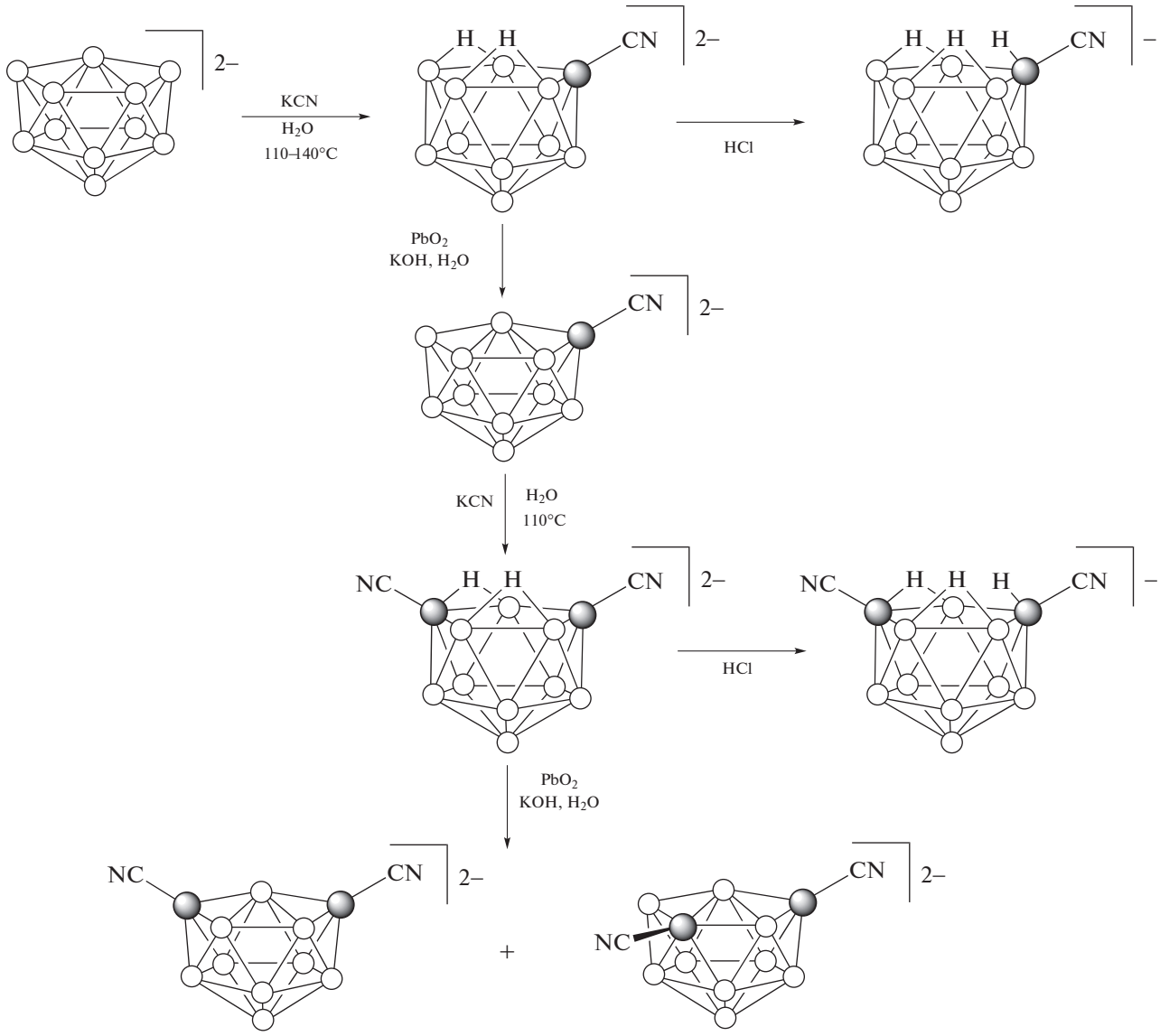


Схема 11.

Цианоапроизводное фторированного *клозо*-ундекабората $[2\text{-}B_{11}F_{10}CN]^{2-}$ получено необычной реакцией полиэдрического сжатия при обработке 1-аминопроизводного ундекафтор-карба-*клозо*-додекаборатного аниона $[1\text{-}H_2N\text{-}1\text{-}CB_{11}F_{11}]^-$ 2 экв диизопропиламида лития в тетрагидрофуране (схема 12). Аналогичная реакция протекает и при взаимодействии $[1\text{-}H_2N\text{-}1\text{-}CB_{11}F_{11}]^-$ с алкиллитиевыми реагентами, однако избыток алкиллития приводит к продуктам частичного замещения атомов фтора алкильными группами. Так, в случае MeLi происходит замещение до семи атомов фтора с образованием *клозо*-$[B_{11}F_3Me_7CN]^-$, идентифицированного методом масс-спектрометрии. Строение $K_2[2\text{-}B_{11}F_{10}CN]$ установлено методом РСА (рис. 17) [77].

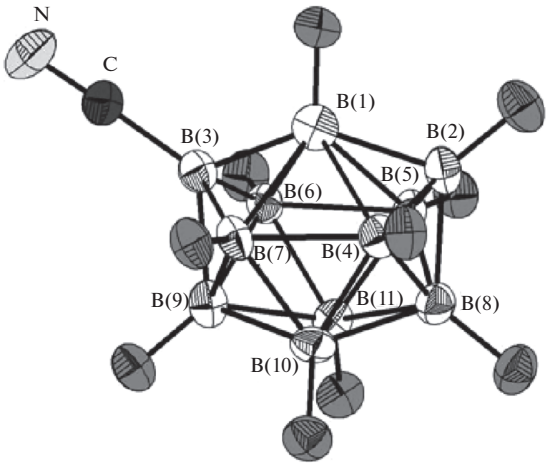


Рис. 17. Кристаллическая структура аниона $[2\text{-}B_{11}F_{10}CN]^{2-}$ [77].

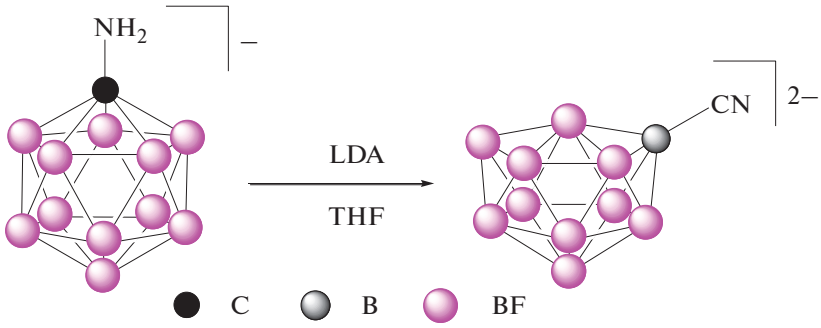


Схема 12.

Следует отметить, что подобно материнскому *клозо*-ундекаборатному аниону $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ его замещенные производные обладают структурной нежесткостью, поэтому установить их строение можно только с помощью РСА.

Внедрение атомов непереходных элементов

Подобно 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатному аниону $[7,8\text{-}C_2B_9H_{12}]^-$ анион $[B_{11}H_{14}]^-$ вступает в реакции внедрения атомов металлов и неметаллов с закрытием икосаэдрического остова. Простейшим примером такой реакции является достройка до *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Так, взаимодействие $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с триэтиламинбораном при 150°C или $Na[B_{11}H_{14}] \cdot 2.5O(CH_2CH_2)_2O$ с $NaBH_4$ в кипящем диглиме приводит с хорошим выходом к образованию *клозо*-додекаборатного аниона, выделенного в виде триэтиламмониевой соли $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$ (схема 13) [43].

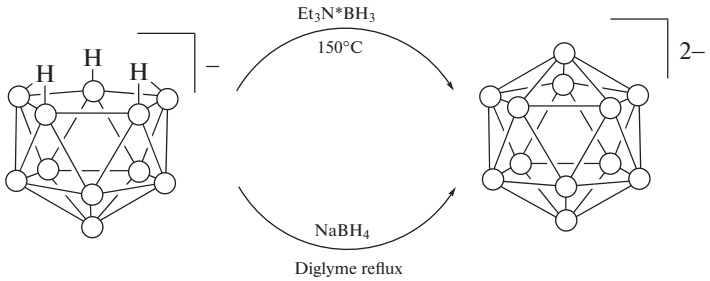


Схема 13.

Клозо-додекаборатный анион также может быть получен непосредственно реакцией полиэдрического расширения при нагревании суспензии $(Et_3NBn)_2[B_{11}H_{11}]$ в триэтиламинборане $Et_3N \cdot BH_3$ при 130°C [58].

Внедрение атома углерода в тетрадекагидро-*нидо*-ундекаборат анион $[B_{11}H_{14}]^-$ широко используется для синтеза карба-*клозо*-додекаборат аниона $[CB_{11}H_{12}]^-$ и его производных [78, 79]. Так, реакция $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с хлороформом в щелочном водном растворе приводит к образованию карба-*клозо*-додекаборатного аниона $[CB_{11}H_{12}]^-$ [80], а депротонирование $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с помощью NaH в тетрагидрофуране с последующим добавлением бензальхлорида или его производных — к образованию соответствующих 1-арилпроизводных $[1\text{-Ar-}1\text{-}CB_{11}H_{11}]^-$ [81] (схема 14).

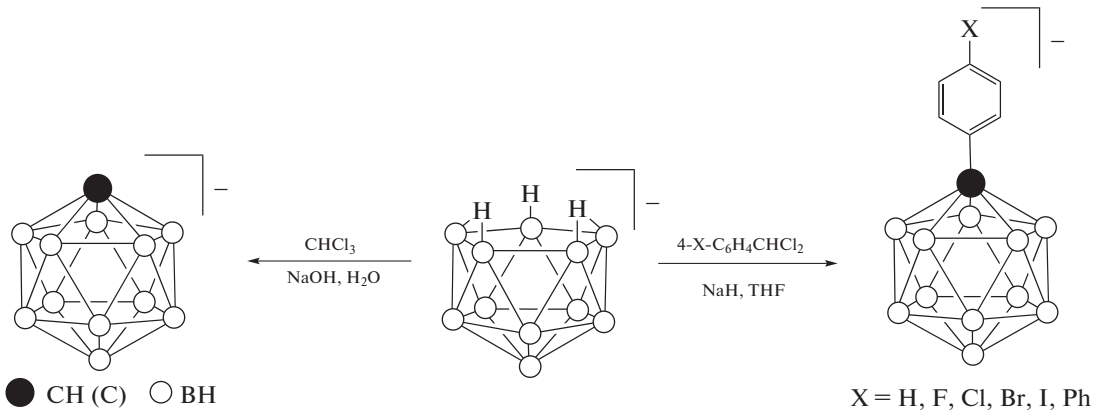


Схема 14.

Аналогичным образом получены гетероборан с атомами V группы (схема 15). Депротонирование $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с *n*-BuLi в тетрагидрофуране с последующим удалением триметиламина и реакцией с PCl_3 приводит к образованию с низким выходом фосфа-*клозо*-додекабората $[PB_{11}H_{11}]$, выделенного в виде триметиламмониевой соли, а аналогичная реакция без удаления триметиламина – к 1-триметиламин-1-фосфа-*клозо*-додекаборану $[1\text{-Me-1-}PB_{11}H_{11}]$ [82]. Аналогичным образом депротонирование $Na[B_{11}H_{14}]$ с NaH в тетрагидрофуране и последующая реакция с $MePCl_2$ приводят к 1-метил-1-фосфа-*клозо*-додекаборану $[1\text{-Me-1-}PB_{11}H_{11}]$ [54]. При взаимодействии $(Et_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с As_2O_3 в щелочном водном растворе с умеренным выходом образуется арса-*клозо*-додекаборат $[AsB_{11}H_{11}]^-$, выделенный в виде триэтиламмониевой соли [55, 83]. В результате реакции $(Et_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с триэтиламином в тетрагидрофуране с последующим добавлением $SbCl_3$ с низким выходом образуется стиба-*клозо*-додекаборат $[SbB_{11}H_{11}]^-$, выделенный в виде тетраметиламмониевой соли [84]. Депротонирование $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ *н*-бутиллитием в тетрагидрофуране с последующим добавлением $BiCl_3$ приводит с умеренным выходом к висма-*клозо*-додекаборату $[BiB_{11}H_{11}]^-$, выделенному в виде тетраметиламмониевой соли [55, 85].

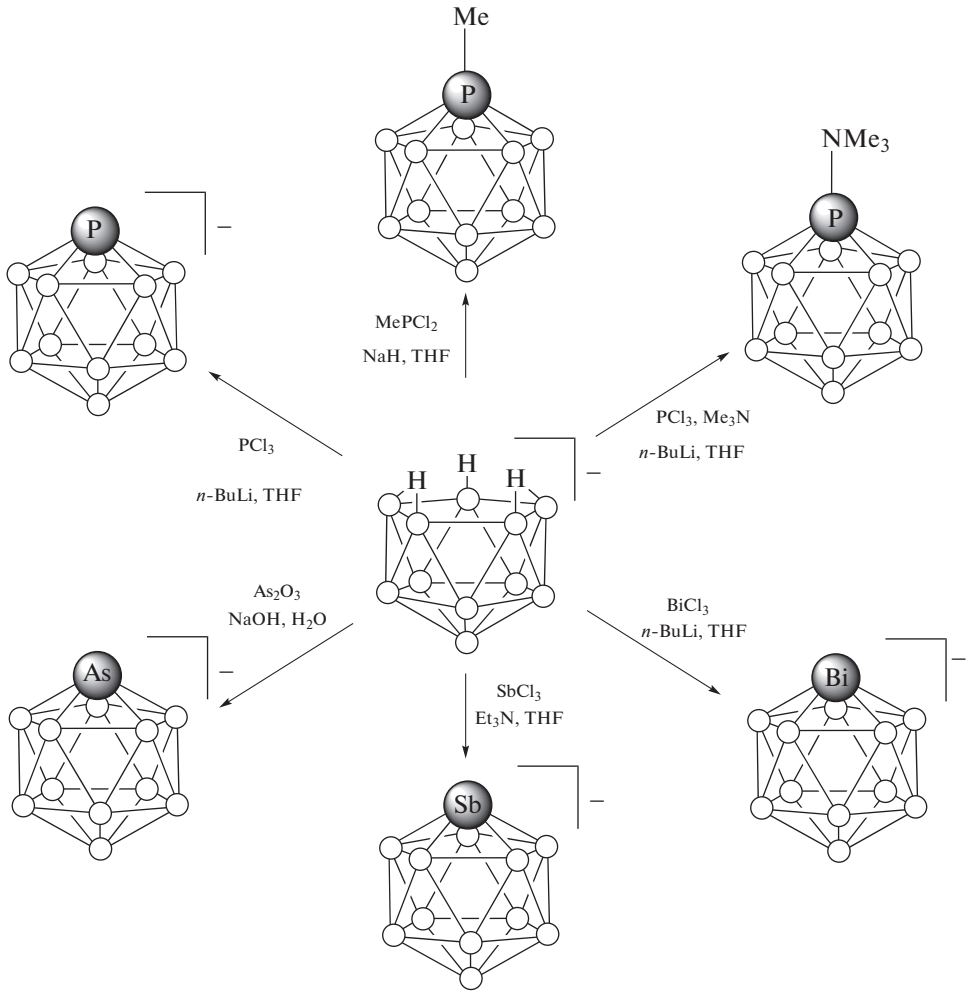


Схема 15.

Селена- и теллура-*клозо*-додекабораны $[SeB_{11}H_{11}]$ и $[TeB_{11}H_{11}]$ получены с низким выходом реакцией $Na[B_{11}H_{14}]$ с $NaHSeO_3$ и TeO_2 соответственно в смеси вода–гептан (схема 16) [86].

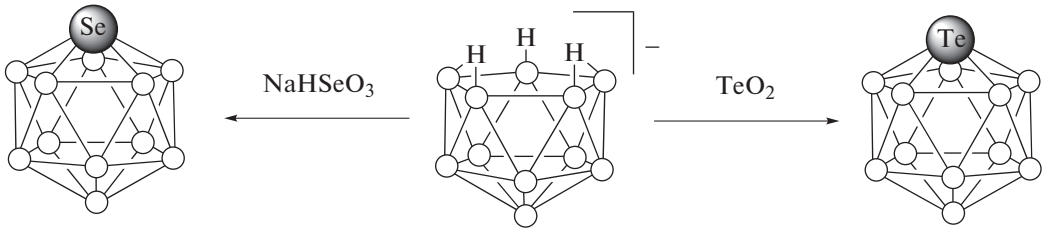


Схема 16.

Ряд икосаэдрических металлоборанов был получен реакциями внедрения в *нидо*-ундекаборатный анион атомов непереходных металлов. Так, реакция $Na_2[B_{11}H_{13}]$ с $AlMe_3$ в кипящем 1,2-диметоксиэтане приводит с высоким выходом к 1-метил-1-алюма-*клозо*-додекаборат-аниону $[1\text{-Me-1-}AlB_{11}H_{11}]^{2-}$ (схема 17), структура трифениларсониевой соли которого была установлена методом РСА (рис. 18) [87].

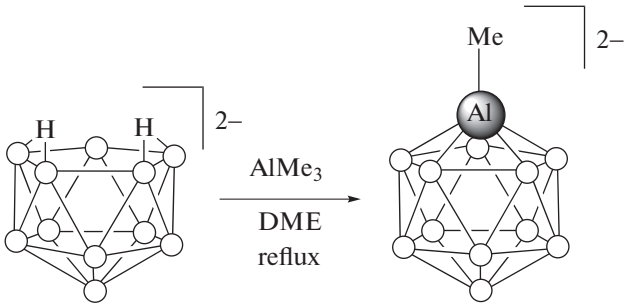


Схема 17.

Депротонированием $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ *н*-бутиллитием в тетрагидрофуране с последующей реакцией с $GeCl_2$ или $SnCl_2$ с высоким выходом были получены герма- и станна-*клозо*-додекаборат-анионы $[GeB_{11}H_{11}]^{2-}$ и $[SnB_{11}H_{11}]^{2-}$ (схема 18) [88]. Химия станна-*клозо*-додекаборатного аниона [89] (рис. 19) подробно изучена в [90]; оказалось, что он является хорошим лигандом для образования различных комплексов со связью олово–металл [91–98]. Герма-*клозо*-додекаборатный анион также может выступать в качестве лиганда, образуя комплексы со связью германий–металл [99–101].

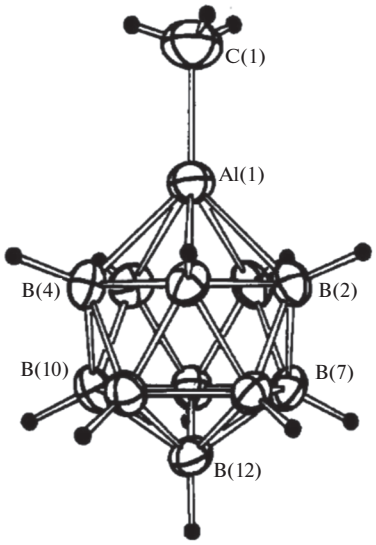


Рис. 18. Кристаллическая структура аниона $[1\text{-Me-1-}AlB_{11}H_{11}]^{2-}$ [87].

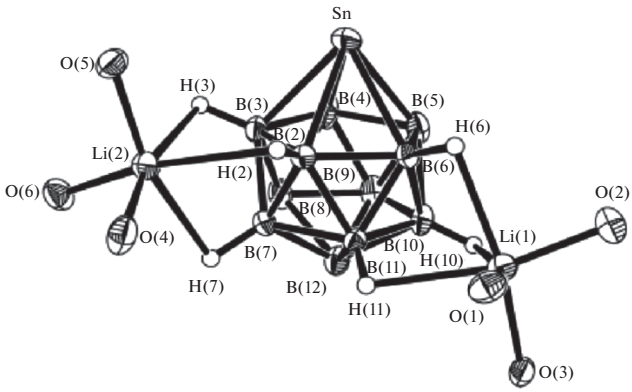


Рис. 19. Фрагмент структуры $[Li(THF)_3]_2[SnB_{11}H_{11}]$ (атомы углерода тетрагидрофурановых лигандов опущены для ясности [89].

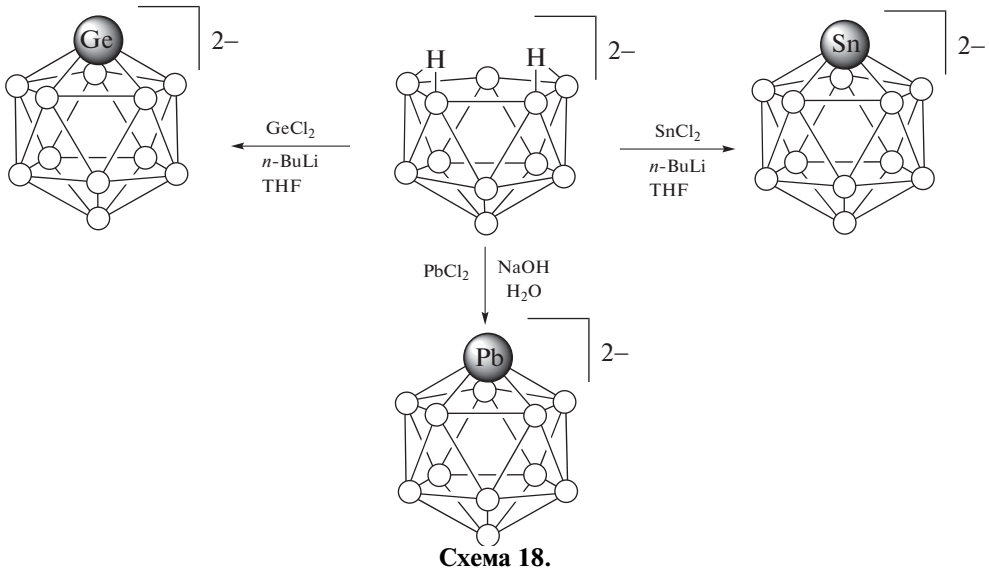


Схема 18.

Взаимодействие $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с $PbCl_2$ в щелочном водном растворе приводит с хорошим выходом к плюмба-*клозо*-додекаборат-аниону $[PbB_{11}H_{11}]^{2-}$, выделенному в виде тетраметиламмониевой соли (схема 19) [88].

Внедрение атомов переходных металлов

Металлобораны переходных металлов на основе ундекаборатного аниона изучены в гораздо меньшей степени, чем другие гетеробораны и аналогичные металлокарбораны [102]. В реакции $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 2.5 М водном растворе NaOH с высоким выходом образуется диамагнитный желтый сэндвичевый комплекс никеля(IV) $[1,1'\text{-}Ni(B_{11}H_{11})_2]^{4-}$, выделенный в виде цезиевой и трифенилметилфосфониевой солей (схема 19) [103].

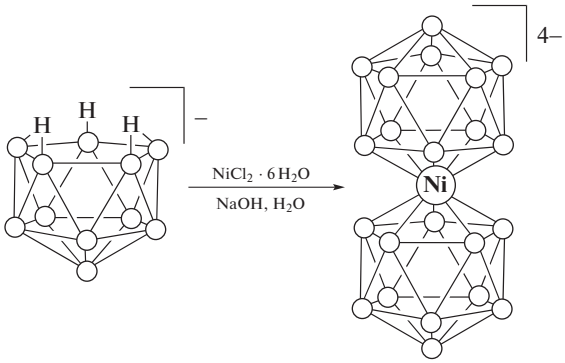


Схема 19.

Восстановление $Na_2[B_{11}H_{13}]$ амальгамой натрия в ацетонитриле с последующим добавлением Cp_2Ni и осаждением Me_4NCl приводит к желтому комплексу никеля(IV) $[Me_4N]^+[1\text{-}Cp\text{-}1\text{-}NiB_{11}H_{11}]^-$. Аналогичный продукт – $[Bu_4N]^+[1\text{-}Cp\text{-}1\text{-}NiB_{11}H_{11}]^-$ – образуется при взаимодействии *клозо*-ундекабората $(Bu_4N)_2[B_{11}H_{11}]$ с $[CpNi(CO)]_2$ в кипящем тетрагидрофуране (схема 20) [104].

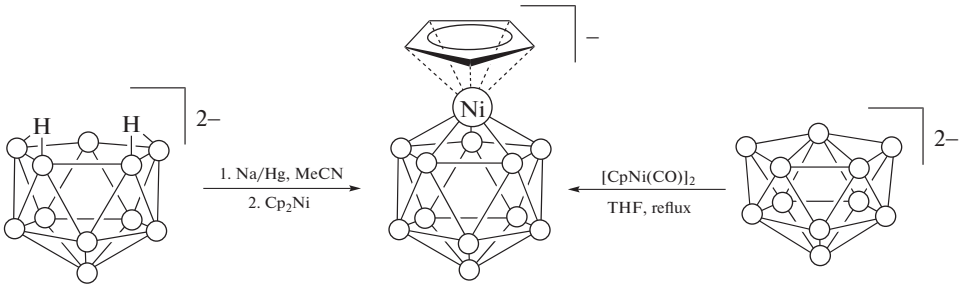


Схема 20.

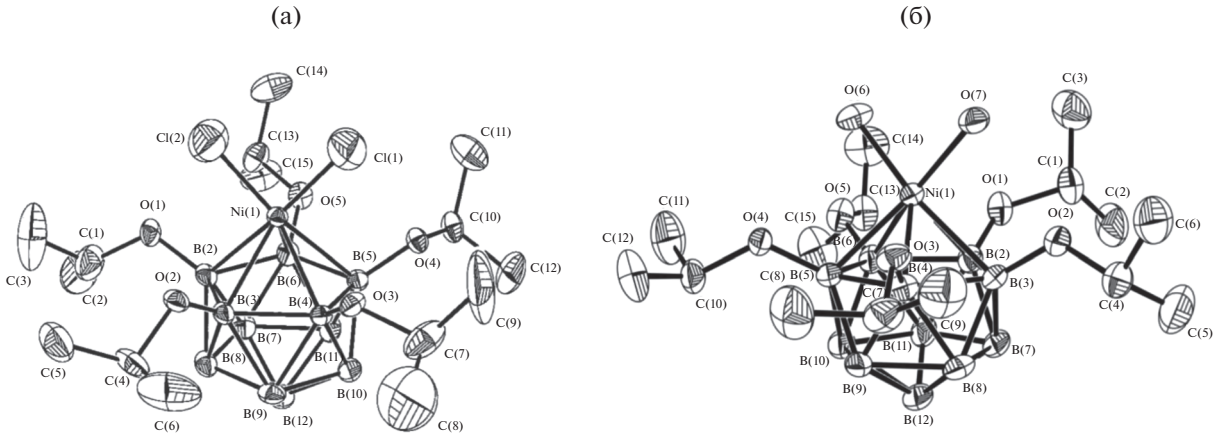


Рис. 20. Кристаллическая структура никелаборанов $[1,1\text{-}Cl_2\text{-}2,3,4,5,6\text{-}(O\textit{i}Pr)_5NiB_{11}H_6]^{2-}$ [105] (а) и $[1,1\text{-}(OH_2)_2\text{-}2,3,4,5,6\text{-}(O\textit{i}Pr)_5NiB_{11}H_6]$ [106] (б).

Нагревание $(Et_3NH)[B_{11}H_{14}]$ и $[(Ph_3P)_2NiCl_2]$ в изопропаноле в автоклаве при 170°C в течение 96 ч приводит к внедрению атома никеля и замещению всех атомов водорода в ближайшем к атому металла поясе борного остова изопропоксигруппами с образованием комплексов никеля(IV) $H_2[1,1\text{-}Cl_2\text{-}2,3,4,5,6\text{-}(O\textit{i}Pr)_5NiB_{11}H_6]$ [105] и $[1,1\text{-}(OH_2)_2\text{-}2,3,4,5,6\text{-}(O\textit{i}Pr)_5NiB_{11}H_6]$ [106], которые были разделены колоночной хроматографией и идентифицированы с помощью РСА (рис. 20).

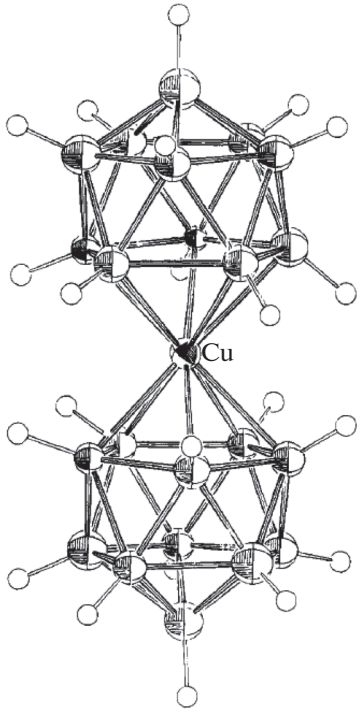


Рис. 21. Кристаллическая структура купраборана $[3,3'\text{-}Ni(B_{11}H_{11})_2]^{3-}$ [103].

Взаимодействие $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ с соединениями меди(I) (Cu_2O или CuCl) или меди(II) (CuO или $CuCl_2$) в водном щелочном растворе приводит к образованию диамагнитного оранжевого сэндвичевого комплекса меди(V) $[1,1'\text{-}Cu(B_{11}H_{11})_2]^{3-}$, выделенного с умеренным выходом в виде тетраметиламмониевой и тетрабутиламмониевой солей (схема 21) [103]. Строение $(Bu_4N)_3[1,1'\text{-}Cu(B_{11}H_{11})_2]$ было установлено методом РСА (рис. 21).

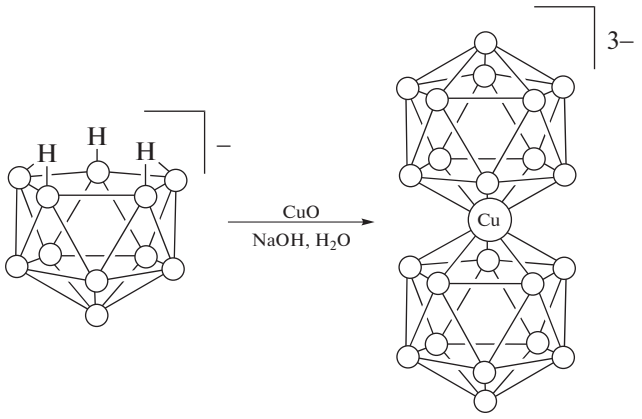


Схема 21.

Обработка $(Me_3NH)[B_{11}H_{14}]$ 4 экв MeLi в тетрагидрофуране при 0°C с последующим добавлением $[(PhMe_2P)_2PdBr_2]$ в THF–CH_2Cl_2 приводит к нейтральному рыжему комплексу палладия(III) $[1,4\text{-}Br_2\text{-}1,2,5\text{-}(PhMe_2P)\text{-}1\text{-}PdB_{11}H_8]$ (схема 22), строение которого установлено методом РСА (рис. 22) [107].

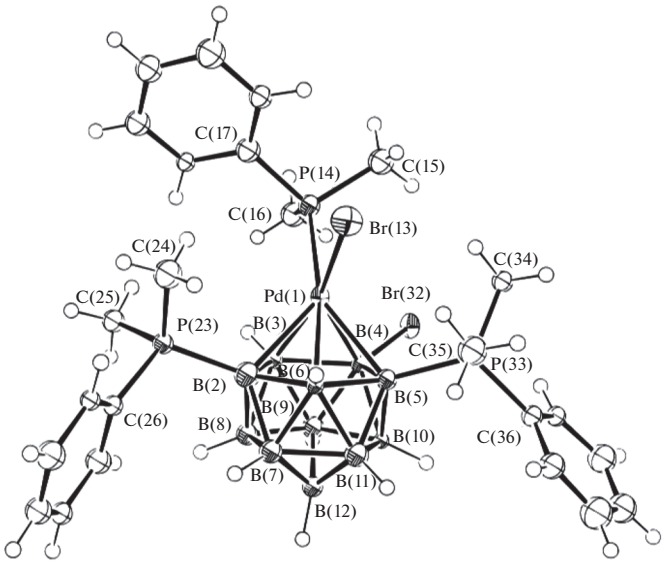


Рис. 22. Кристаллическая структура [1,4-Br_2-1,2,5-($PhMe_2P$)-*клозо*-1-$PdB_{11}H_8$] [107].

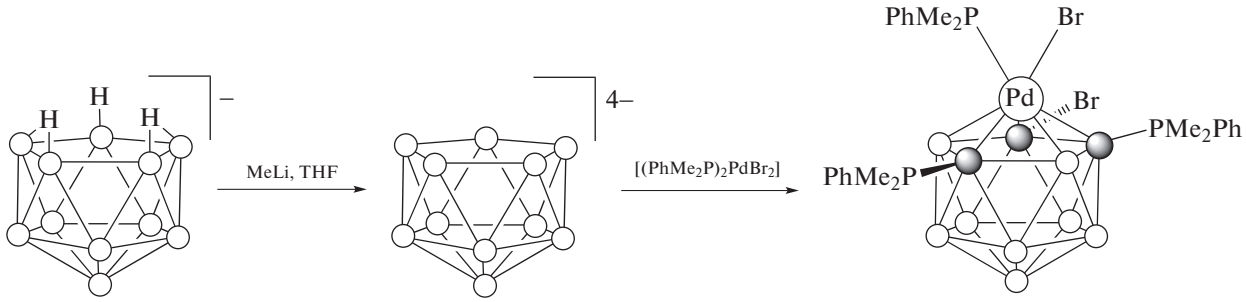


Схема 22.

Реакция $[Li(THF)_x]_3[B_{11}H_{12}]$, полученного обработкой $[Me_3NH][B_{11}H_{14}]$ двумя эквивалентами *t*-BuLi в тетрагидрофуране, с $[(Ph_3P)_3RhCl]$ в тетрагидрофуране приводит к соответствующему красному икосаэдрическому родаборану $[Li(THF)_x]_2^+[Ph_3PH]^+[1,1\text{-}(Ph_3P)_2\text{-}1\text{-}RhB_{11}H_{11}]^-$ (схема 23) [57].

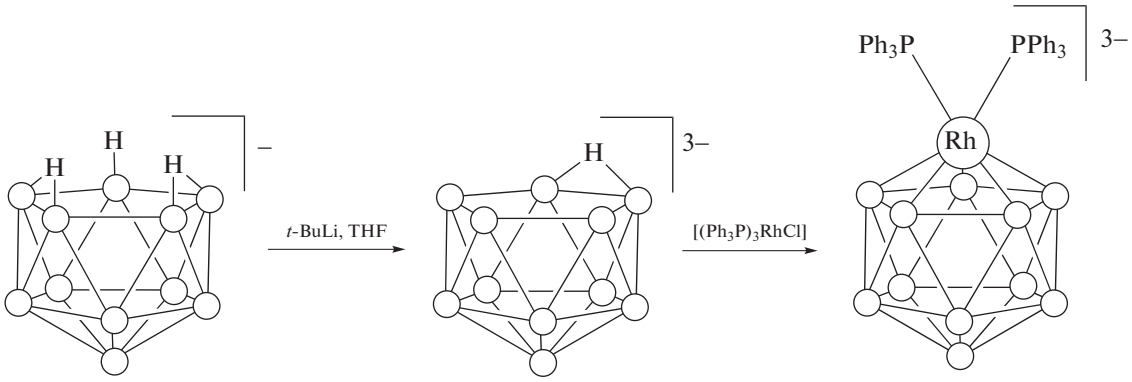


Схема 23.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00951).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *King R.B.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 5. P. 1119. https://doi.org/10.1021/cr000442t
2. *Chen Z., King R.B.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 10. P. 3613. https://doi.org/10.1021/cr0300892
3. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* Polyhedral Boron Hydrides in Use: Current Status and Perspectives. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2009. 85 p.
4. *Sivaev I.B.* // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. V. 53. № 6/7. P. 638. [*Сиваев И.Б.* // Химия гетероцикл. соединений. 2017. Т. 53. № 6/7. С. 638.] https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9
5. *Shan Z.-X., Sheng L.-L., Yang R.-J.* // Chin. J. Explos. Propellants. 2017. V. 40. № 3. P. 1. https://doi.org/10.14077/j.issn.1007-7812.2017.03.001
6. *Skachkova V.K., Goeva L.V., Gracheva A.V. et al.*// Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 1. P. 84. [*Скачкова В.К., Гоева Л.В., Грачева А.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 84.] https://doi.org/10.1134/S0036023617010211
7. *Sheng L., Shan Z., Guo X., Yang R.* // Chin. J. Org. Chem. 2018. V. 38. № 8. P. 2093. https://doi.org/10.6023/cjoc201712022
8. *Sharon P., Afri M., Mitlin S. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 157. P. 71. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055
9. *Stavila V., Her J.H., Zhou W. et al.* // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. № 5. P. 1133. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.026
10. *Safronov A.V., Jalisatgi S.S., Lee H.B. et al.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. № 1. P. 234. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.120
11. *Udovic T.J., Matsuo M., Unemoto A. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 28. P. 3750. https://doi.org/10.1039/C3CC49805K
12. *Udovic T.J., Matsuo M., Tang W.S. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 45. P. 7622. https://doi.org/10.1002/adma.201403157
13. *Sadikin Y., Brighi M., Schouwink P. et al.* // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. № 21. P. 1501016. https://doi.org/10.1002/aenm.201501016
14. *Sadikin Y., Schouwink P., Brighi M. et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 9. P. 5006. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00013
15. *Kweon K.E., Varley J.B., Shea P. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 21. P. 9142. https://doi.org/0.1021/acs.chemmater.7b02902
16. *Brighi M., Murgia F., Łodziana Z. et al.* // J. Power Sources. 2018. V. 404. P. 7. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.085
17. *Kaszynski P.* // Handbook of Boron Science with Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine. V. 3. Boron in Materials Chemistry / Eds. Hosmane N.S., Eagling R. London: World Scientific Publishing Europe, 2018. P. 57.
18. *Ali M.O., Pociecha D., Wojciechowski J. et al.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 865. P. 226. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.04.003
19. *Kaszynski P., Ali M.O., Lasseter J.C. et al.* // Chem. Eur. J. 2019. https://doi.org/10.1002/chem.201805392
20. *Knapp C.* // Comprehensive Inorganic Chemistry II. V. 1. Amsterdam: Elsevier, 2013. P. 651.
21. *Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Handbook of Boron Science with Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine. V. 1. Boron in Organometallic Chemistry / Eds. Hosmane N.S., Eagling R. London: World Scientific Publishing Europe, 2018. P. 147.
22. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // Crystals. 2016. V. 6. P. 60. https://doi.org/10.3390/cryst6050060
23. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673. https://doi.org/10.1134/S0036023617130022
24. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T.* // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. № 8. P. 1362. [*Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2002. № 8. С. 1256.] https://doi.org/10.1023/A:1020942418765
25. *Prikaznov A.V., Laskova Yu.N., Semioshkin A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 12. P. 2550. [*Приказнов А.В., Ласькова Ю.Н., Семиошкин А.А. и др.* // Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2501.] https://doi.org/10.1007/s11172-011-0392-4
26. *Kikuchi S., Kanoh D., Sato S. et al.* // J. Control. Release. 2016. V. 237. P. 160. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.017
27. *Tachikawa S., Miyoshi T., Koganei H. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 82. P. 12325. https://doi.org/10.1039/C4CC04344H
28. *Bruskin A., Sivaev I., Persson M. et al.* // Nucl. Med. Biol. 2004. V. 31. № 2. P. 205. https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2003.08.005
29. *Orlova A., Bruskin A., Sivaev I. et al.* // Anticancer Res. 2006. V. 26. № 2A. P. 1217.
30. *Tolmachev V., Sjöberg S.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 7. P. 913. https://doi.org/10.1135/cccc20020913
31. *Wilbur D.S., Chyan M.-K., Hamlin D.K. et al.* // Bioconjugate Chem. 2011. V. 22. № 6. P. 1089. https://doi.org/10.1021/bc1005625
32. *Wilbur D.S., Chyan M.-K., Nakamae H. et al.* // Bioconjugate Chem. 2012. V. 23. № 3. P. 409. https://doi.org/10.1021/bc200401b
33. *Aftandilian V.D., Miller H.C., Parshall G.W. et al.* // Inorg. Chem. 1962. V. 1. № 4. P. 734. https://doi.org/10.1021/ic50004a003
34. *Klanberg F., Muetterties E.L.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 11. P. 1955. https://doi.org/10.1021/ic50045a027
35. *Volkov V., Paetzold P.* // J. Organomet. Chem. 2003. V. 680. № 1–2. P. 301. https://doi.org/10.1016/S0022-328X(03)00460-1

36. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. https://doi.org/10.1135/cccc2010054

37. *Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. https://doi.org/10.1134/S0036023610140019

38. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679. https://doi.org/10.1135/cccc20020679

39. *Kononova E.G., Leites L.A., Bukalov S.S. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2007. № 31. P. 4911. https://doi.org/10.1002/ejic.200700461

40. *Leites L.A., Aysin R.R., Kononova E.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 8. P. 1340. [*Лейтес Л.А., Айсин Р.Р., Кононова Е.Г. и др.* // Изв. Акад наук. Сер. хим. 2018. № 8. С. 1340.] https://doi.org/10.1007/s11172-018-2223-3

41. *Titov L.V., Gavrilova L.A., Petrovskii P.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 4. P. 565. [*Титов Л.В., Гаврилова Л.А., Петровский П.В.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 4. С. 621.] https://doi.org/10.1134/S0036023608040141

42. *Gaines D.F., Bridges A.N., Hayashi R.K.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 7. P. 1243. https://doi.org/10.1021/ic00085a002

43. *Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L.* // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 10. P. 1456. https://doi.org/10.1021/ic50020a026

44. *Hosmane N.S., Wermer J.R., Hong Z. et al.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 21. P. 3638. https://doi.org/10.1021/ic00268a045

45. *Thomas R.L., Rath N.P., Barton L.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 1. P. 67. https://doi.org/10.1021/ic010665h

46. *Dunks G.B., Ordonez K.P.* // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 6. P. 1514. https://doi.org/10.1021/ic50184a025

47. *Dunks G.B., Barker K., Hedaya E. et al.* // Inorg. Chem. 1981. V. 20. № 6. P. 1692. https://doi.org/10.1021/ic50220a015

48. *Volkov O., Radacki K., Thomas R.L. et al.* // J. Organomet. Chem. 2005. V. 690. № 11. P. 2736. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.02.029

49. *Getman T.G., Krause J.A., Shore S.G.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 14. P. 2398. https://doi.org/10.1021/ic00287a006

50. *McGrath T.D., Welch A.J.* // Acta Crystallogr. C. 1997. V. 53. № 2. P. 229. https://doi.org/10.1107/S0108270196013303

51. *Hepp A., Labbow R., Reiß F. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. № 25. P. 2905. https://doi.org/10.1002/ejic.201800219

52. *Tang W.S., Dimitrievska M., Stavila V. et al.* // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 24. P. 10496. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04332

53. *Klanberg F., Muetterties E.L.* // Inorg. Synth. 1968. V. 11. P. 24. https://doi.org/10.1002/9780470132425.ch6

54. *Getman T.D., Deng H.-B., Hsu L.-Y. et al.* // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 18. P. 3612. https://doi.org/10.1021/ic00317a046

55. *Ouassas A., R'Kha C., Mongeot H. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 1991. V. 180. № 2. P. 257. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84941-5

56. *Fritchie C.J.* // Inorg. Chem. 1967. V. 6. № 6. P. 1199. https://doi.org/10.1021/ic50052a029

57. *Dirk W., Paetzold P., Radacki K.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. № 12. P. 2615. https://doi.org/10.1002/1521-3749(200112)627:12<2615::AID-ZAAC2615>3.0.CO;2-M

58. *Volkov O., Dirk W., Englert U. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1999. V. 625. № 7. P. 1193. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3749(199907)625:7<1193::AID-ZAAC1193>3.0.CO;2-L

59. *Bernhardt E., Willner H.* Verfahren zur Herstellung von *closo*-Boranaten. DE102008004530A1, 2009.

60. *Ouassas A., Fenet R., Mongeot H. et al.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. № 16. P. 1663. https://doi.org/10.1039/C39950001663

61. *Ould-Amara S., Petit E., Devautour-Vinot S. et al.* // ACS Omega. 2018. V. 3. № 10. P. 12878. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02192

62. *Volkov O., Paetzold P., Hu C.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. № 6. P. 945. https://doi.org/10.1002/zaac.200500451

63. *Hosmane N.S., Franken A., Zhang G. et al.*// Main Group Met. Chem. 1998. V. 21. № 6. P. 319. https://doi.org/10.1515/MGMC.1998.21.6.319

64. *Tolpin E.I., Lipscomb W.N.* // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 7. P. 2384. https://doi.org/10.1021/ja00788a058

65. *Volkov O., Paetzold P., Hu C. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. № 5. P. 1029. https://doi.org/10.1002/1521-3749(200105)627:5<1029::AID-ZAAC1029>3.0.CO;2-B

66. *Warneke J., Konieczka S.Z., Hou G.-L. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. https://doi.org/10.1039/C8CP05313H

67. *Volkov O., Radacki K., Paetzold P. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2001. V. 627. № 6. P. 1185. https://doi.org/10.1002/1521-3749(200106)627:6<1185::AID-ZAAC1185>3.0.CO;2-F

68. *Edwards L.J., Makhlouf J.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 20. P. 4728. https://doi.org/10.1021/ja00972a040

69. *Anufriev S.A., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 38–39. P. 4436. https://doi.org/10.1002/ejic.201700785

70. *Keller D.L., Kester J.G., Huffman J.C. et al.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 23. P. 5067. https://doi.org/10.1021/ic00075a020

71. *Bould J., Kivekäs R., Sillanpää R. et al.* // Acta Crystallogr. C. 2003. V. 59. № 5. P. o271. https://doi.org/10.1107/S010827010300698X

72. *Dirk W., Paetzold P., Hu C. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. № 15. P. 2652. https://doi.org/10.1002/zaac.200400335

73. *Wong E.H., Gatter M.G.* // Inorg. Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 95. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)89124-0

74. *Wong E.H., Prasad L., Gabe E.J. et al.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 7. P. 1143. https://doi.org/10.1021/ic00149a029
75. *Friesen G.D., Little J.L., Huffman J.C., Todd L.J.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 3. P. 755. https://doi.org/10.1021/ic50193a044
76. *Konieczka S.Z., Schlüter F., Sindorf C. et al.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 14. P. 3528. https://doi.org/10.1002/chem.201704860
77. *Finze M.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. № 46. P. 8880. https://doi.org/10.1002/anie.200703385
78. *Körbe S., Schreiber P.J., Michl J.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5208. https://doi.org/10.1021/cr050548u
79. *Douvris C., Michl J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. PR179. https://doi.org/10.1021/cr400059k
80. *Franken A., King B.T., Rudolph J. et al.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2001. V. 66. № 8. P. 1238. https://doi.org/10.1135/cccc20011238
81. *Körbe S., Sowers D.B., Franken A. et al.* // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 25. P. 8158. https://doi.org/10.1021/ic049255u
82. *Little J.L., Whitesell M.A., Chapman R.W. et al.* // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 15. P. 3369. https://doi.org/10.1021/ic00067a030
83. *Hanusa T.P., de Parisi N.R., Kester J.G. et al.* // Inorg. Chem. 1987. V. 26. № 24. P. 4100. https://doi.org/10.1021/ic00271a026
84. *Little J.L.* // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 6. P. 1598. https://doi.org/10.1021/ic50196a042
85. *Little J.L., Whitesell M.A., Kester J.G. et al.* // Inorg. Chem. 1990. V. 29. № 4. P. 804. https://doi.org/10.1021/ic00329a046
86. *Friessen G.D., Todd L.J.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1978. № 8. P. 349. https://doi.org/10.1039/C39780000349
87. *Getman T.D., Shore S.G.* // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 20. P. 3439. https://doi.org/10.1021/ic00293a002
88. *Chapman R.W., Kester J.G., Folting K. et al.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 6. P. 979. https://doi.org/10.1021/ic00032a011
89. *Gädt T., Wesemann L.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. V. 633. № 5–6. P. 693. https://doi.org/10.1002/zaac.200600348
90. *Gädt T., Wesemann L.* // Organometalics. 2007. V. 26. № 10. P. 2474. https://doi.org/10.102/om061042k
91. *Hagen S., Schubert H., Maichle-Mössmer C. et al.* // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 16. P. 6775. https://doi.org/10.1021/ic700464d
92. *Kirchmann M., Fleischhauer S., Wesemann L.* // Organometallics. 2008. V. 27. № 12. P. 2803. https://doi.org/10.102/om8001679
93. *Kirchmann M., Eichele K., Wesemann L.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 13. P. 5988. https://doi.org/10.1021/ic800357z
94. *Kirchmann M., Eichele K., Schappacher F.M. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. № 5. P. 963. https://doi.org/10.1002/anie.200704814
95. *Kirchmann M., Eichele K., Wesemann L.* // Organometallics. 2008. V. 27. № 22. P. 6029. https://doi.org/10.1021/om8006536
96. *Schubert H., Wesemann L.* // Organometallics. 2010. V. 29. № 21. P. 4906. https://doi.org/10.1021/om1001556
97. *Schubert H., Küchle F.-R., Wesemann L.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 9. P. 963. https://doi.org/10.1135/cccc20110040
98. *Dimmer J.-A., Hornung M., Wütz T., Wesemann L.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 31. P. 7044. https://doi.org/10.1021/om300438x
99. *Dimmer J.-A., Schubert H., Wesemann L.* // Chem. Eur. J. 2009. V. 15. № 40. P. 10613. https://doi.org/10.1002/chem.200901308
100. *Dimmer J.-A., Wesemann L.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. № 2. P. 235. https://doi.org/10.1002/ejic.201000857
101. *Dimmer J.-A., Wesemann L.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2011. V. 636. № 6. P. 643. https://doi.org/10.1002/zaac.201100054
102. *Grimes R.N.* // Carboranes. 3d Ed. London: Academic Press, 2016. P.711–903.
103. *Kester J.C., Keller D., Huffman J.C. et al.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 24. P. 5438. https://doi.org/10.1021/ic00102a015
104. *Sullivan B.P., Leyden R.N., Hawthorne M.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 2. P. 455. https://doi.org/10.1021/ja00835a058
105. *Wu L., Dou J., Guo Q. et al.* // J. Coord. Chem. 2006. V. 59. № 14. P. 1603. https://doi.org/10.1080/00958970600572834
106. *Wu L.-B., Dou J.-M., Guo Q.-L. et al.* // Acta Crystallogr. E. 2005. V. 61. № 12. P. m2585. https://doi.org/10.1107/S1600536805036470
107. *Jasper S.A., Huffman J.C., Todd L.J.* // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 23. P. 6060. https://doi.org/10.1021/ic980681n