

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

НАПРАВЛЯЕМАЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ
В–Н-АКТИВАЦИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ БОРА
КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (ОБЗОР)

© 2021 г. И. Б. Сиваев*

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

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

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 29.04.2021 г.

Активация В–Н-групп полиэдрических гидридов бора (боранов и карборанов) является одним из наиболее активно развивающихся направлений химии бора и представляет значительный интерес для специалистов в области органической химии, металлоорганического катализа и координационной химии. В данном обзоре обобщены сведения по направляемым функциональными группами В–Н реакциям активации полиэдрических гидридов бора комплексами переходных металлов, начиная с ранних работ 1980-х гг. и заканчивая самыми последними достижениями в этой области. Рассмотрено образование комплексов переходных металлов со связями М...Н–В и М–В и их использование в синтезе различных органических производных (кар)боранов.

Ключевые слова: полиэдрические гидриды бора, бораны, карбораны, направляющие группы, реакции замещения

DOI: 10.31857/S0044457X21090154

ВВЕДЕНИЕ

За более чем полвека, прошедших со времени открытия полиэдрических боранов и карборанов, они продемонстрировали высокий потенциал использования в самых различных областях, начиная с создания новых материалов и заканчивая медициной [1–5]. Это во многом обусловлено интенсивным развитием их химии и разработкой методов синтеза их различных производных [3, 6–11]. При этом еще несколько лет назад казалось, что потенциал развития методов функционализации этих систем уже практически исчерпан, а химикам, работающим в этой области, остается решать лишь рутинные задачи или, наоборот, ставить перед собой весьма экзотические цели, такие как создание наномашин [12, 13] или молекулярных переключателей [14–17] на основе карборанов.

Революционный прорыв в этой области случился в 2014 г., когда было предложено использовать заранее введенные в карборан первичные функциональные группы в качестве направляющих лигандов для введения различных вторичных заместителей через катализируемую переходными металлами В–Н-активацию карборанового остова [18]. Это существенно упростило введение заместителей в те положения, которые были недоступны прямому замещению (положения 3 и 6), а

также сделало возможным введение различных заместителей в те положения, которые раньше были недоступны замещению вообще (например, положения 4 и 5). Это направление получило быстрое развитие. Уже в 2019 г. была опубликована первая обзорная статья [19], а количество публикаций, посвященных данной тематике, продолжает увеличиваться с каждым годом. При этом необходимо отметить, что реакции В–Н-активации карборанового остова с использованием заместителей в качестве вспомогательных лигандов, приводящие к образованию циклометаллированных комплексов со связью бор–металл, впервые были описаны еще в середине 70-х годов прошлого века [20] и затем активно исследовались в 1980-х годах [21]. Однако в силу разных причин эти два взаимосвязанных процесса изучались отдельно разными исследовательскими группами, одни из которых концентрировались на синтезе и изучении самих В-металлированных комплексов, а другие – на разработке методов синтеза новых производных карборанов и боранов, в которых такие комплексы играют роль промежуточных продуктов каталитического цикла.

В данном обзоре предпринята попытка дать максимально полную картину реакций В–Н-активации полиэдрических боранов и карборанов комплексами переходных металлов с использова-

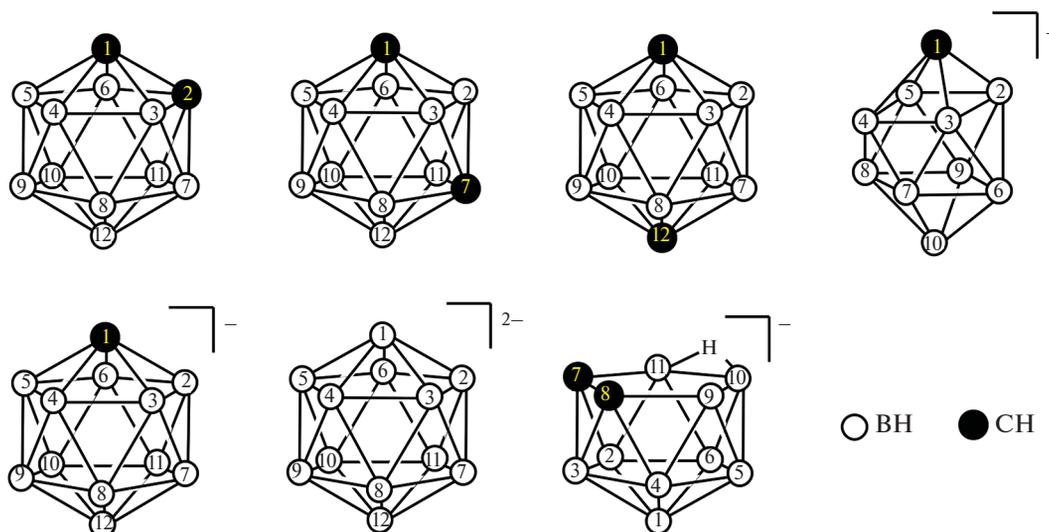


Рис. 1. Типы борных кластеров и порядок нумерации атомов в них.

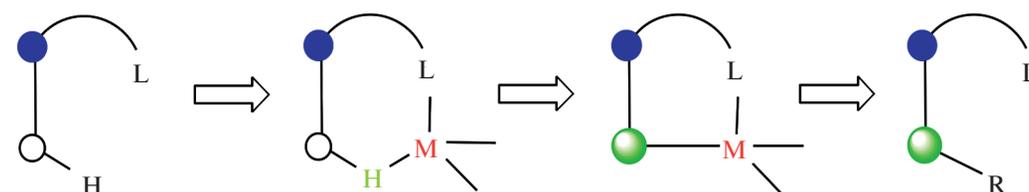


Рис. 2. Общая схема направляемой функциональными группами В–Н-активации полиэдрических гидридов бора с участием комплексов переходных металлов.

нием заместителей, содержащих различные донорные атомы, в качестве вспомогательных лигандов, включая как образование комплексов со связями В–Н...М и В–М, так и их использование в синтезе разнообразных производных боранов и карборанов. В качестве объектов В–Н-активации рассматриваются в первую очередь нейтральные икосаэдрические карбораны $C_2B_{10}H_{12}$, а также анионные борные кластеры 7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (нидо-карборан) $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$, 1-карба-клозо-декаборат $[1-CB_9H_{10}]^-$, карба-клозо-додекаборат $[CB_{11}H_{12}]^-$ и клозо-додекаборат $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ -анионы (рис. 1).

Как и в случае катализируемых переходными металлами реакций внутримолекулярной С–Н-активации [22–26], предполагаемый механизм реакций В–Н-активации включает несколько стадий, первой из которых является координация переходного металла донорным атомом первичного заместителя-лиганда с последующим замещением одного из лабильных лигандов гидридом ВН, находящимся в орто-положении к замещенному атому. Затем происходит окислительное внедрение металла в связь В–Н, восстановительное отщепление гидрида (как правило, в виде кислоты НХ) с последующей активацией связи С–Х органического реагента (вторичного заместителя) и внедрением вторичного заместителя в

связь В–М с образованием более устойчивой связи В–С (рис. 2). При этом устойчивость образующихся промежуточных комплексов зависит от целого ряда факторов, как электронных (включая природу переходного металла и его лигандного окружения, донорные свойства первичного заместителя, степень гидридности связи В–Н), так и стерических (удаленность донорного атома заместителя от (кар)боранового остова, наличие вблизи реакционного центра других заместителей и т.п.).

В данном обзоре реакции В–Н-активации полиэдрических гидридов бора рассмотрены в порядке уменьшения донорных свойств первичного заместителя в ряду $P(As) > N > O(S)$. Это дает возможность, с одной стороны, рассмотреть их в историческом развитии, а с другой – провести черту между стабильными и более реакционноспособными циклометаллированными комплексами, которые активно используются для введения в борный остов органических заместителей.

Реакции В–Н-активации с участием фосфинов как направляющих лигандов

Благодаря хорошей синтетической доступности разнообразных карборанил-фосфиновых лигандов [26] к настоящему времени получено огромное количество комплексов переходных металлов на их основе [27–30]. Следует отметить,

что присоединение фосфина к атому углерода карборанового остова приводит к значительному понижению его донорного характера вследствие сильного электроноакцепторного влияния С-карборанильной группы, которое может быть частично “погашено” внедрением метиленового слейсера между атомом фосфора и карборановым остовом. С точки зрения направляющего действия фосфинового лиганда, присоединенного к атому углерода С(1) орто-карборана, доступными для В–Н-активации являются атомы бора в положениях В(3) и В(6), а также В(4) и В(5) (рис. 1). При этом первые из них (в положениях В(3) и В(6)) характеризуются меньшей электронной плотностью, что способствует образованию связи бор–металл, однако наличие дополнительного заместителя в соседнем положении С(2) может затруднить атаку металла и сделать более предпочтительной В–Н-активацию по положениям В(4) и В(5).

Как правило, С,С'-дифосфиновые лиганды на основе орто-карборана образуют Р,Р'-хелатные комплексы, в то время как для С-монофосфиновых лигандов характерно образование Р,В-хелатных комплексов с активацией связи В–Н. Так, кипячение комплекса *транс*-[PdCl₂(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁)₂] в толуоле приводит к элиминированию HCl с образованием смеси содержащих пятичленные палладоциклы мономерного [PdCl(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3/4))(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-P)] и димерного [PdCl(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3/4))]₂ комплексов, которые могут быть разделены кристаллизацией из толуола–гексана [31, 32]. Аналогичным образом кипячение карбораниларсинового комплекса *транс*-[PdCl₂(1-Me₂AsCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁)₂] в толуоле приводит к смеси [PdCl(1-Me₂AsCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-As,В(3/4))(1-Me₂AsCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-As)] и [PdCl(1-Me₂AsCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-As,В(3/4))]₂ [32]. В то же время при кипячении *транс*-[PdCl₂(1-Ph₂PCH₂-2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀)₂] (R = H, Me) в изопропанолу образуются исключительно димерные комплексы [PdCl(1-Ph₂PCH₂-2-R-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-P,В(3/4))]₂ [32]. Последние также могут быть получены обменными реакциями циклопалладированного N,N-добензиламино комплекса [PdCl(2-Me₂NCH₂C₆H₄-κ²-N,С)]₂ с со-

ответствующими карборанилфосфиновыми лигандами в кипящем хлороформе [32, 33]. Димерные комплексы [PdX(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3/4))]₂ (X = Cl, Br, I) были получены реакцией [PdCl(η³-Allyl)]₂ с 1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁ в уксусной кислоте в присутствии соответствующих галогенидов лития [32]. При обработке пиридином они легко разрываются с образованием соответствующих мономерных комплексов [(Py)PdX(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3/4))] [31, 32]. Следует отметить, что, согласно данным ЯМР-спектроскопии, все эти реакции приводят к смеси продуктов В(3)- и В(4)-активации [32]. Аналогичным образом кипячение комплекса платины *транс*-[PtCl₂(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁)₂] в толуоле приводит к циклоплатинированному комплексу [PtCl(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В)(1-Ph₂PCH₂-1,2-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-P)] [31].

Взаимодействие карборанилфосфинов 1-R₂P-2-R'-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (R = *t*-Bu, Ph; R' = H, Me, *i*-Pr) с Na₂[PdCl₄] в метаноле или [(PhCN)₂PdCl₂] в бензоле или тетрагидрофуране приводит к содержащим четырехчленные палладоциклы мономерным [PdCl(1-Ph₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В)(1-Ph₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-P)] и димерным [PdCl(1-R₂P-2-R'-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-P,В)]₂ (R = *t*-Bu, R' = H; R = Ph, R' = H, Me, *i*-Pr) комплексам (схема 1) [32, 34]. Димерные комплексы [PdX(1-Ph₂P-2-R-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-P,В)]₂ (R = H, Me, *i*-Pr) также были получены обменными реакциями циклопалладированного N,N-добензиламино комплекса [PdCl(2-Me₂NCH₂C₆H₄-κ²-N,С)]₂ с соответствующими карборанилфосфиновыми лигандами в кипящем хлороформе [32, 33]. При этом, согласно данным ЯМР-спектроскопии, реакции с 1-Ph₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₁ и 1-Ph₂P-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ приводят к смеси продуктов В(3)- и В(4)-активации, тогда как реакции с содержащим при втором атоме углерода карборана объемный заместитель 1-Ph₂P-2-*i*-Pr-1,2-C₂B₁₀H₁₀ дают исключительно продукт В(4)-активации [32]. В свою очередь, в случае 1-*t*-Bu₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₁ реакция приводит к селективному образованию продукта В(3)-активации [PdCl(1-*t*-Bu₂P-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-P,В(3))] (рис. 3).

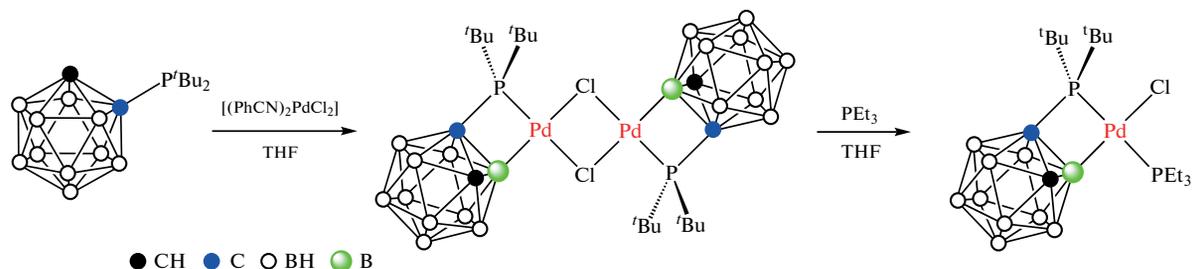


Схема 1.

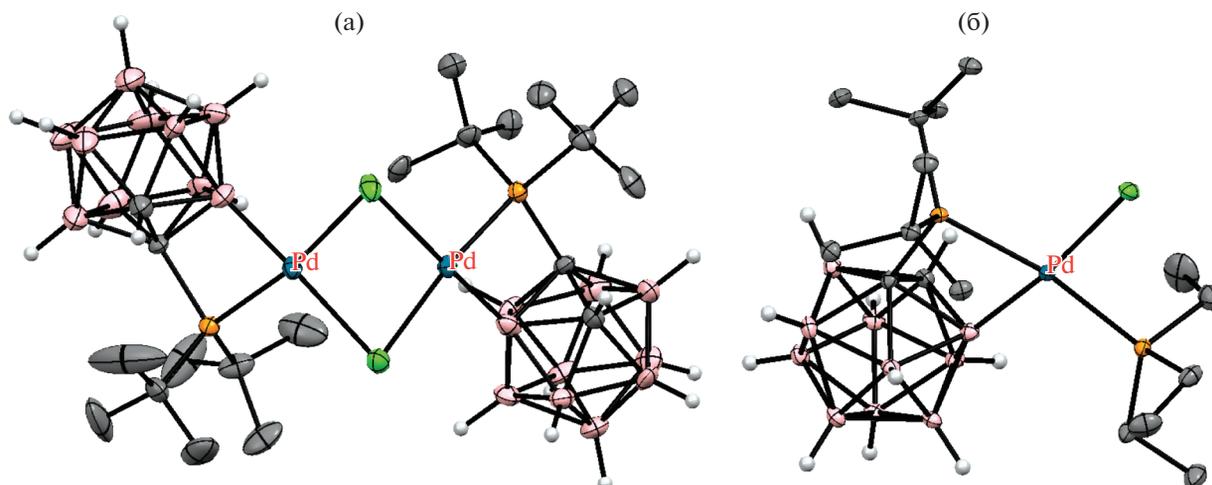


Рис. 3. Структура комплексов $[\text{PdCl}(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]_2$ (а) и $\text{trans-}[(\text{Et}_3\text{P})\text{PdCl}(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

Димерный комплекс $[\text{PdCl}(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]_2$ легко разывается при обработке триэтилфосфином в тетрагидрофуране с образованием $\text{trans-}[(\text{Et}_3\text{P})\text{PdCl}(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]$ (рис. 3, схема 1) [34]. В то же время реакция $[\text{PdCl}(1\text{-Ph}_2\text{P-2-}i\text{-Pr-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-P,B(4))}]_2$ с $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ в смеси хлороформа и уксусной кислоты приводит к замене четырехчленного палладацикла более устойчивым пятичленным $[\text{PdCl}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B})]_2$ [32, 35].

Следует отметить, что реакция 1-дифенилфосфино-*орто*-карборана с арилгалогенидами в присутствии Li_2CO_3 и каталитических количеств PdCl_2 приводит к В–Н-активации с образованием соответствующих 1-дифенилфосфино-3-галоген-*орто*-карборанов $1\text{-Ph}_2\text{P-3-X-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$), в то время как при использовании более сильного основания ($t\text{-BuOLi}$) в реакциях с арилбромидом образуются продукты С-арилрования $1\text{-Ph}_2\text{P-2-Ar1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (схема 2) [36]:

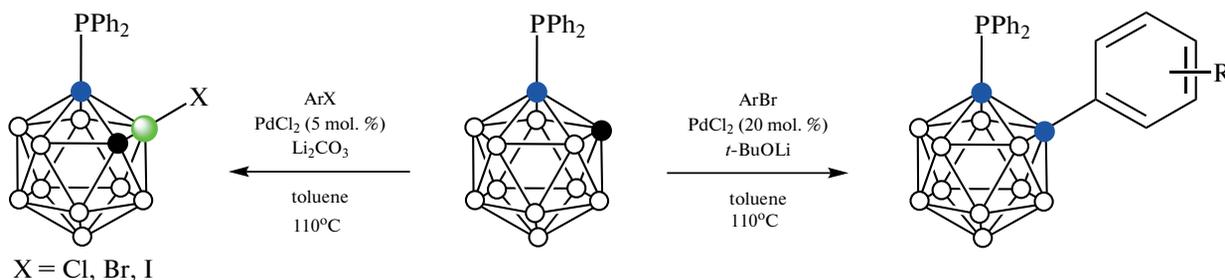


Схема 2.

Комплекс с четырехчленным платинациклом $[\text{PtCl}(1\text{-Ph}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}(1\text{-Ph}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})]$ (рис. 4) был получен при перекристаллизации хелатного комплекса $[\text{PtCl}_2(1\text{-PPh}_2\text{-2-PF}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,P'})]$ [37].

Циклометаллированные карборанилфосфиновые комплексы родия и иридия были получены на основе 1-дифенилфосфинометил-*орто*-карборана. Взаимодействие $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с комплексами родия(I) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$, $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ или $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ в кипящем гексане в присутствии пиридина или его производных приводит к соответствующим В(3)-металлированным ком-

плексам родия(III) $[\text{RhHCl}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{R})_2]$ ($\text{R} = \text{H, 3-Me, 4-Me, 4-OMe}$) (схема 3). Предполагается, что реакция протекает через образование комплекса $\text{trans-}[(\text{CO})\text{RhCl}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})_2]$, который был выделен при проведении реакции при комнатной температуре в отсутствие пиридина [38, 39]. Аналогичный иодидный комплекс $[\text{RhI}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-Me})_2]$ был получен исходя из $[(\text{COD})\text{RhI}]_2$ [38]. Реакции $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ приводят к соответствующим комплексам родия(III) и иридия(III) $[(\text{COD})\text{MnCl}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}]$ [36].

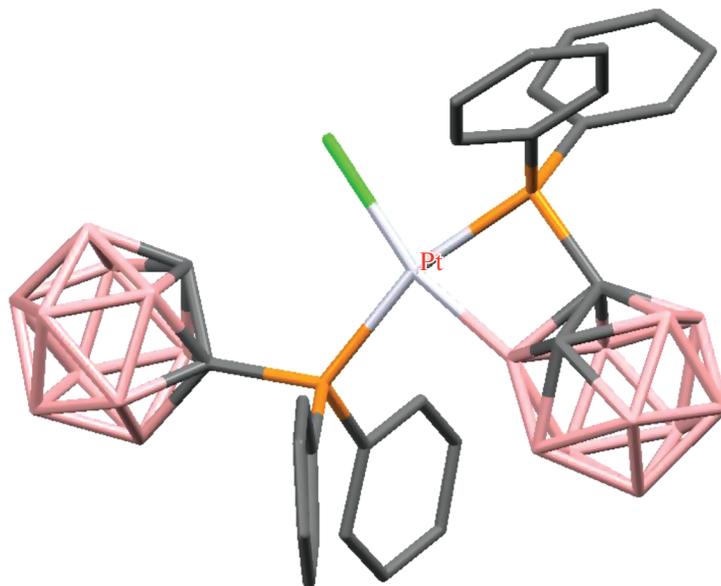


Рис. 4. Строение комплекса $[\text{PtCl}(1\text{-Ph}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3))}(1\text{-Ph}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

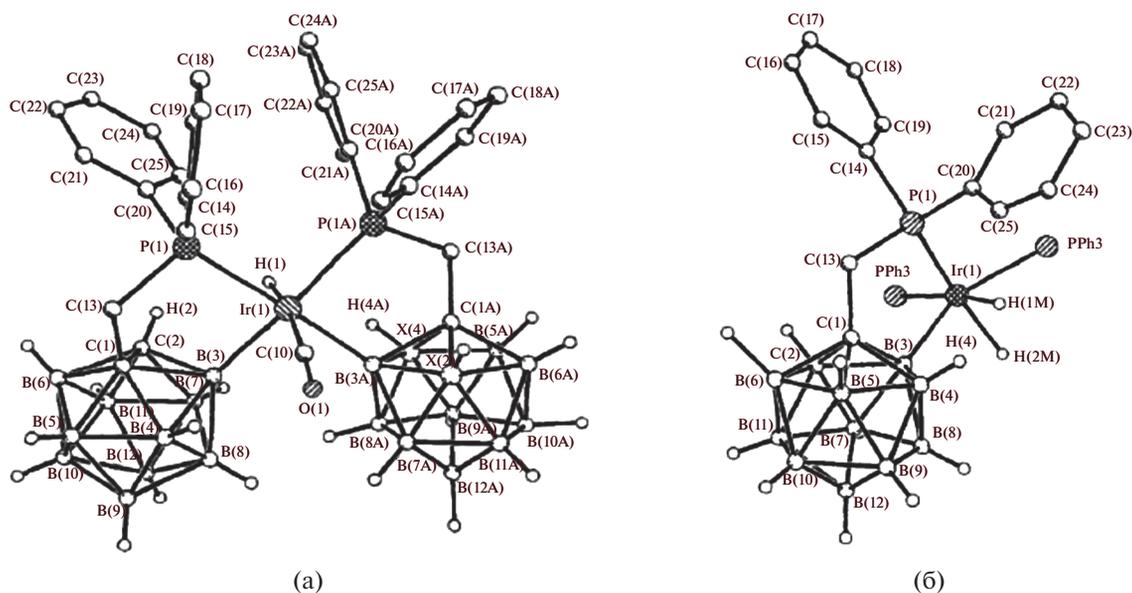


Рис. 5. Строение комплексов $[(\text{CO})\text{IrH}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})_2]$ (а) и $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrH}_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и фенильные группы лигандов не показаны для ясности.

$1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)}]$, где $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ (схема 3) [38, 39]. Комплексы $[(\text{Py})_2\text{RhHCl}(1\text{-Me}_2\text{AsCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ и $[(\text{COD})\text{IrHCl}(1\text{-Me}_2\text{AsCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ были получены аналогичным образом исходя из 1-диметиларсинометил-орто-карборана [39].

Реакция $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с моногидридным комплексом иридия(I) $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrH}(\text{CO})]$ приводит к окислительному В(3)-циклометаллированию с образованием смеси диастереомерных дигидридных комплексов иридия(III) $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})\text{IrH}_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$.

$1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)}]$. При избытке карборанилфосфина происходит двойное циклометаллирование с образованием моногидридного комплекса $[(\text{CO})\text{IrH}(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})_2]$ (рис. 5) в виде смеси диастереомеров [40]. Реакция $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с моногидридным комплексом иридия(I) $[(\text{COD})(\text{Ph}_3\text{P})\text{IrH}]$ в гексане приводит к В(3)-циклометаллированию с образованием дигидридного комплекса иридия(III) $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{IrH}_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (рис. 5) [40].

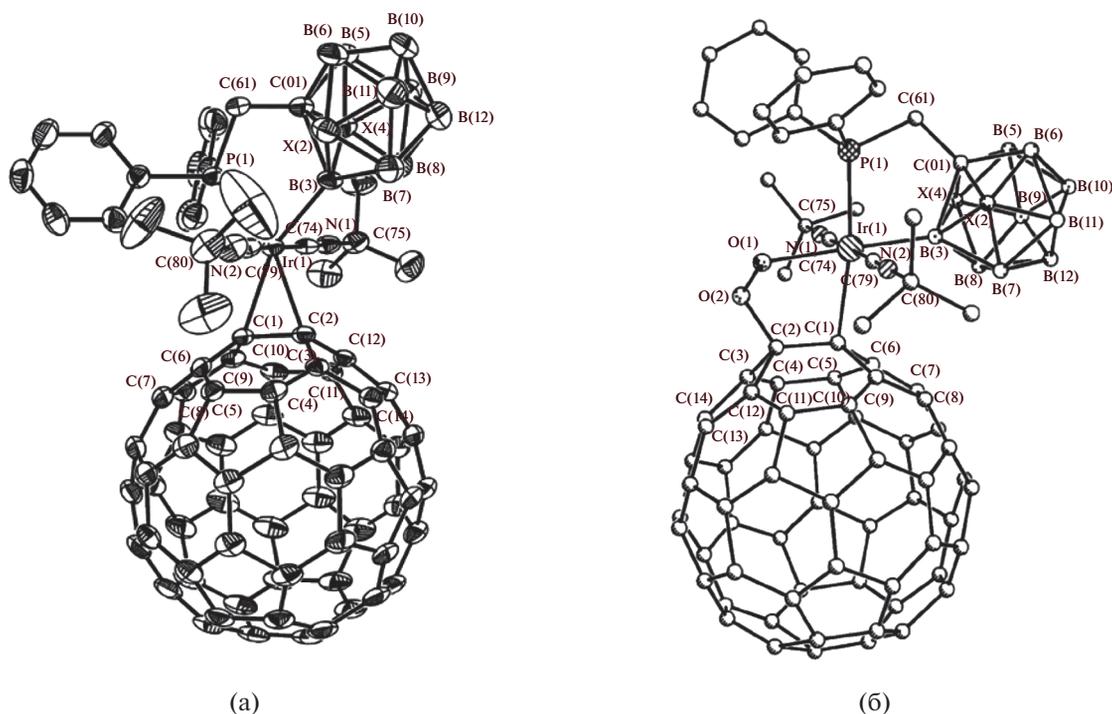


Рис. 6. Строение комплексов $[(\eta^2-C_{60})Ir(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B(3))(t-BuNC)_2]$ (а) и $[\sigma-C_{60}OO-Ir(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B(3))(t-BuNC)_2]$ (б). Атомы водорода не показаны для ясности. Воспроизводится с разрешения из работ [41] и [42]. Copyright © (2002, 2003) John Wiley & Sons, Inc.

Взаимодействие циклометаллированных дигидридных комплексов $[IrH_2(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B)(PPh_3)(L)]$ ($L = PPh_3, CO$) с фуллереном C_{60} в присутствии $t-BuNC$ в кипящем толуоле приводит к элиминированию водорода с образованием комплекса $[(\eta^2-C_{60})Ir(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B(3))(t-BuNC)_2]$, содержащего в координацион-

ной сфере металла карборанилфосфиновый и фуллереновый лиганды (рис. 6) [41]. Окисление последнего кислородом в хлороформе приводит к избирательному внедрению молекулы кислорода в связь Ir–C в *транс*-положении к атому бора карборана с образованием комплекса $[\sigma-C_{60}OO-Ir(1-Ph_2PCH_2-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-P,B)(t-BuNC)_2]$ [42].

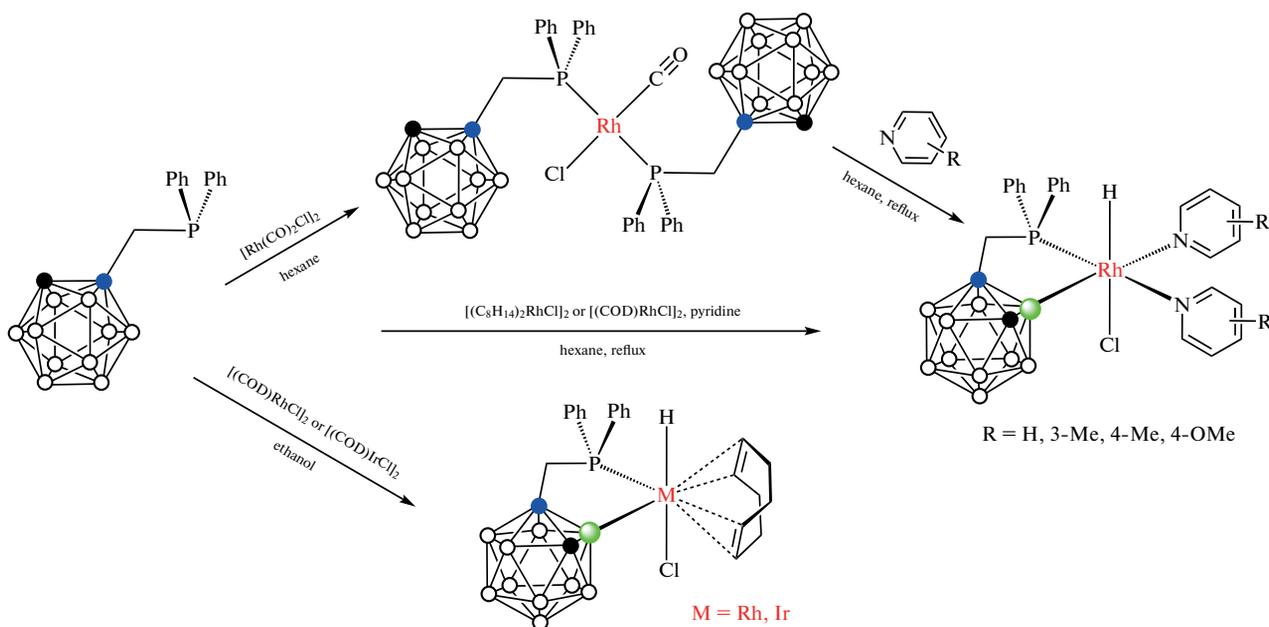


Схема 3.

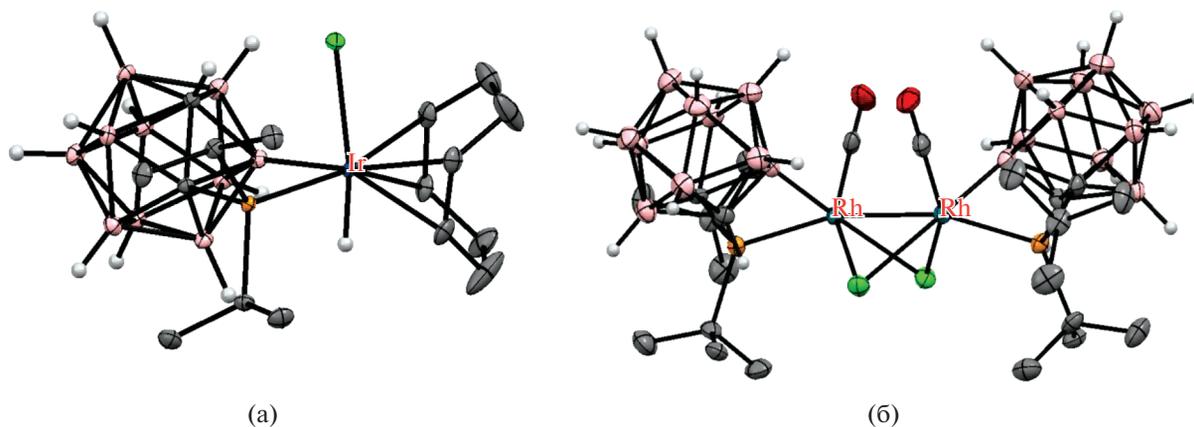


Рис. 7. Строение комплексов $[(\text{COD})\text{IrHCl}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (а) и $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]_2$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

Реакция 1-диметилфосфино-орто-карборана 1- $\text{Me}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с комплексом иридия(I) $[\text{Ir}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{IrCl}]_2$ в кипящем циклогексане приводит к окислительному внедрению металла в связь В(3)–Н с образованием комплекса иридия(III) $[\text{IrHCl}(1\text{-Me}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})_2(1\text{-Me}_2\text{P-1,2-}$

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (схема 4) [20]. Реакция 1-ди-изопропилфосфино-орто-карборана 1- $i\text{-Pr}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с $[(\text{COD})\text{IrCl}]_2$ в гексане при комнатной температуре приводит к циклометаллированному комплексу $[(\text{COD})\text{IrHCl}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]$ (схема 4, рис. 7) [43].

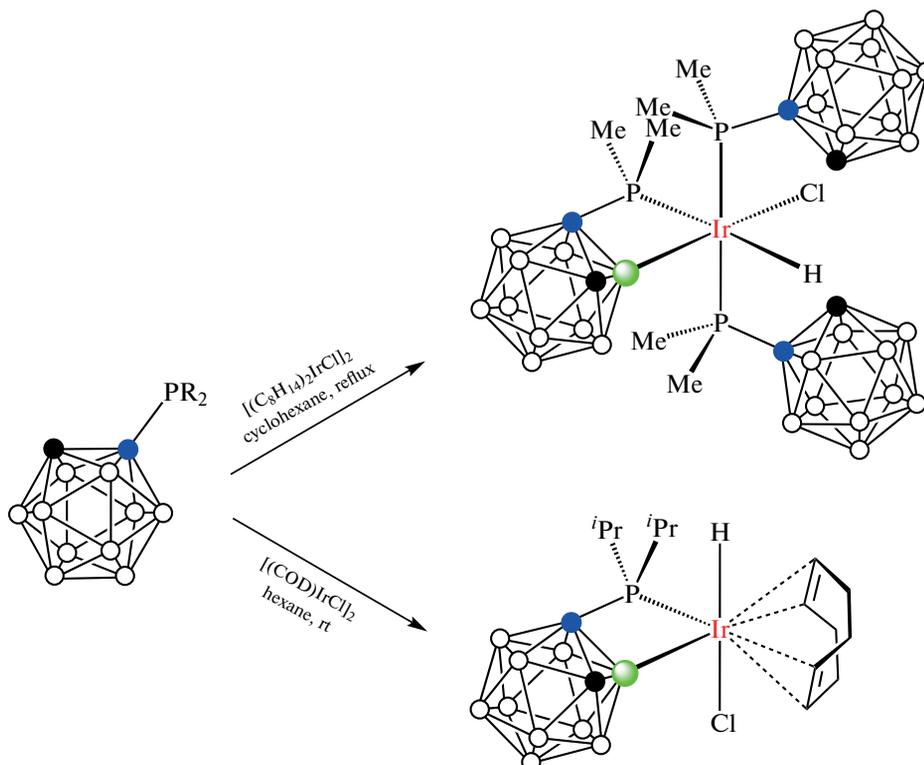


Схема 4.

Реакция 1-ди-*трет*-бутилфосфино-орто-карборана с комплексом родия(I) $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ в толуоле неожиданно привела к образованию цик-

лометаллированного диродиевого(III) комплекса $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{CO})(1-t\text{-Bu}_2\text{P-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B(3)})]_2$ (схема 5, рис. 7) [32].

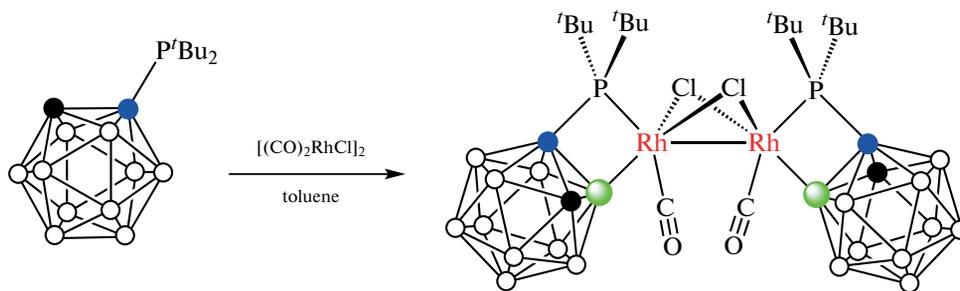


Схема 5.

Образование циклометаллированных комплексов является ключевой стадией Rh-катализируемого 3-моно- и 3,6-диариллирования 1-ди-

фенилфосфино-*орто*-карборана арилбромидами, а также 3,6-диалкилирования винил- и аллилбензолами (схема 6) [36].

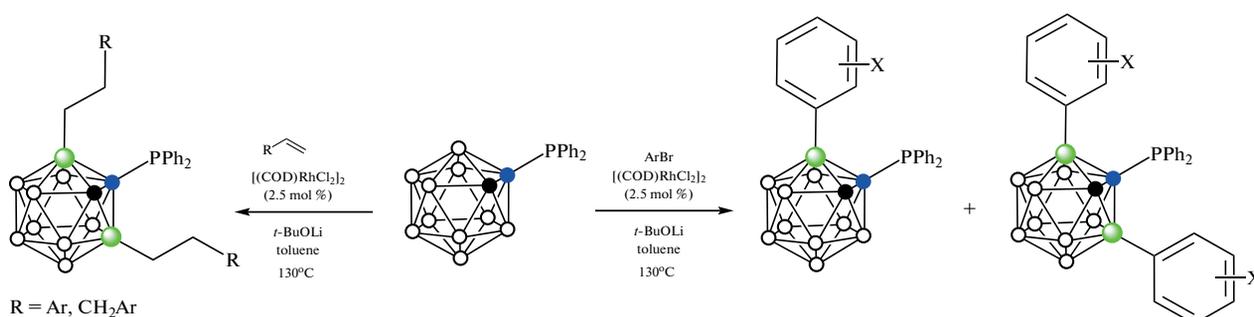


Схема 6.

Показано, что В–Н-активация может быть заблокирована введением объемных заместителей при соседнем атоме углерода карборана. Так, реакция 1-*i*-Pr₂P-2-(3',5'-(2'',4'',6''-(*i*-Pr)₃C₆H₂)₂C₆H₃)-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с [(CO)₂RhCl]₂ в бензоле при 60°C медленно (в течение 6 сут) приводит к дикарбонильно-

му комплексу родия [(CO)₂RhCl(1-*i*-Pr₂P-2-(3',5'-(2'',4'',6''-(*i*-Pr)₃C₆H₂)₂C₆H₃)-1,2-C₂B₁₀H₁₀)]₂, который обратимо теряет CO с образованием димерного комплекса с хлоридными мостиками [(CO)Rh(μ-Cl)(1-*i*-Pr₂P-2-(3',5'-(2'',4'',6''-(*i*-Pr)₃C₆H₂)₂C₆H₃)-1,2-C₂B₁₀H₁₀)]₂ (схема 7, рис. 8) [44].

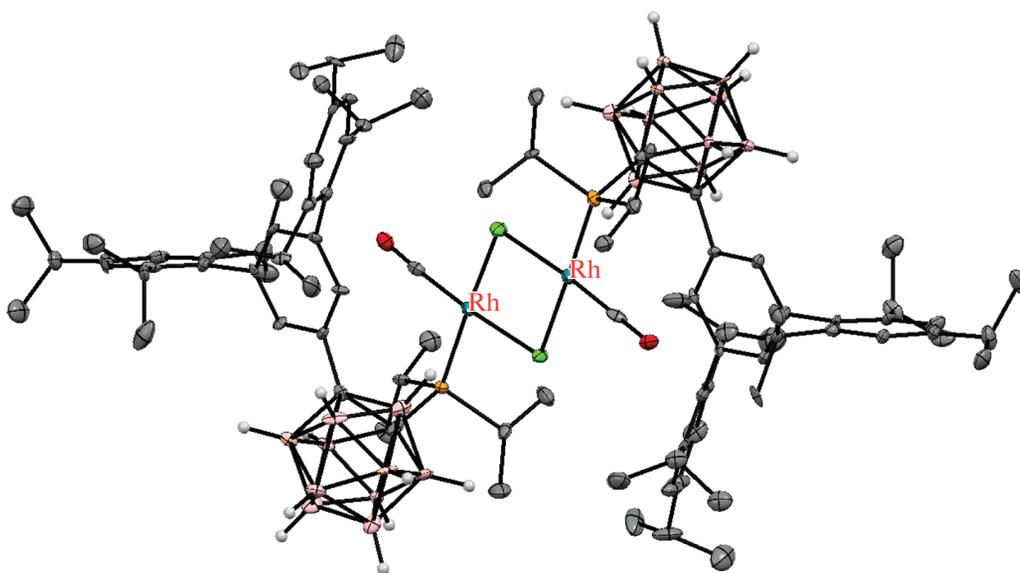


Рис. 8. Строение комплекса [(CO)Rh(μ-Cl)(1-*i*-Pr₂P-2-(3',5'-(2'',4'',6''-(*i*-Pr)₃C₆H₂)₂C₆H₃)-1,2-C₂B₁₀H₁₀)]₂ (атомы водорода заместителей не показаны для ясности).

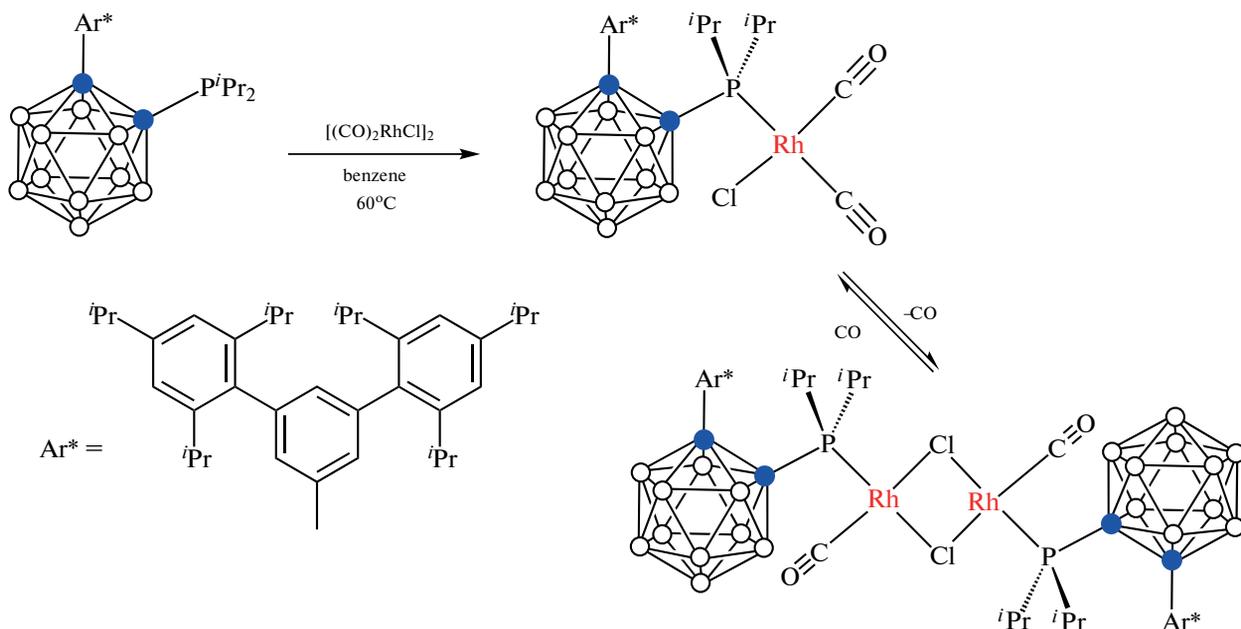


Схема 7.

Взаимодействие $1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с RuCl_3 в 2-метоксиэтаноле в присутствии формальдегида приводит к дифосфинному комплексу $[\text{RuCl}(\text{CO})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,В(3)})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,Н})]$, в котором один карборанилфосфиновый лиганд координирован по $\kappa^2\text{-P,В}$ -типу, а второй – по $\kappa^2\text{-P,НВ}$ -типу. Реакция этого комплекса с CO в бензоле приводит к замене ВН-группы карборана в коор-

динационной сфере металла карбонилем с образованием комплекса $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,В(3)})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})]$, в котором оба фосфиновых лиганда находятся в *транс*-положении и который медленно изомеризуется в соответствующий *цис*-изомер (рис. 9, схема 8) [45, 46]. Взаимодействие $[\text{RuCl}(\text{CO})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,В(3)})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,Н})]$ с более сильными лигандами, такими как 2,2'-

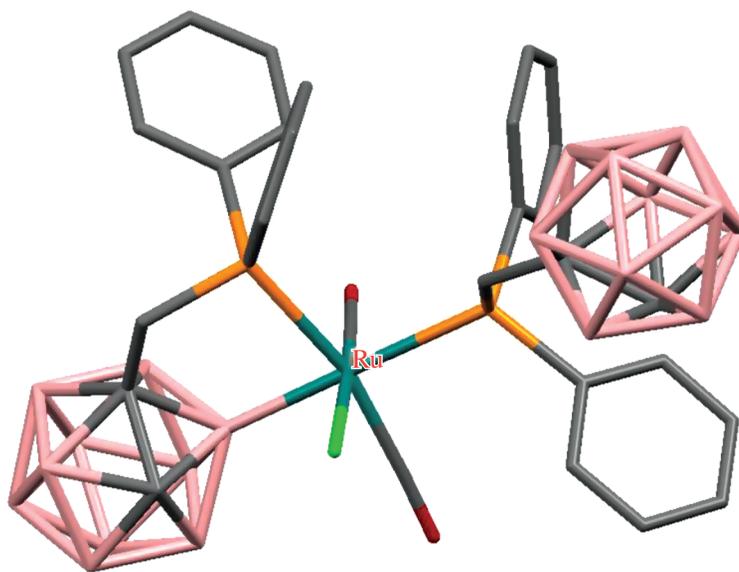


Рис. 9. Строение комплекса $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,В(3)})(1\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

бипиридин или 4-пиколин, приводит к полной потере одного из карборанилфосфиновых лигандов с образованием комплексов $[\text{RuCl}(\text{CO})(1-$

$\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{B}(3))(\text{NC}_5\text{H}_4-4-\text{Me})_2]$ и $[\text{RuCl}(\text{CO})(1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{B}(3))(2,2'-\text{Bipy})]$ соответственно (схема 8) [45].

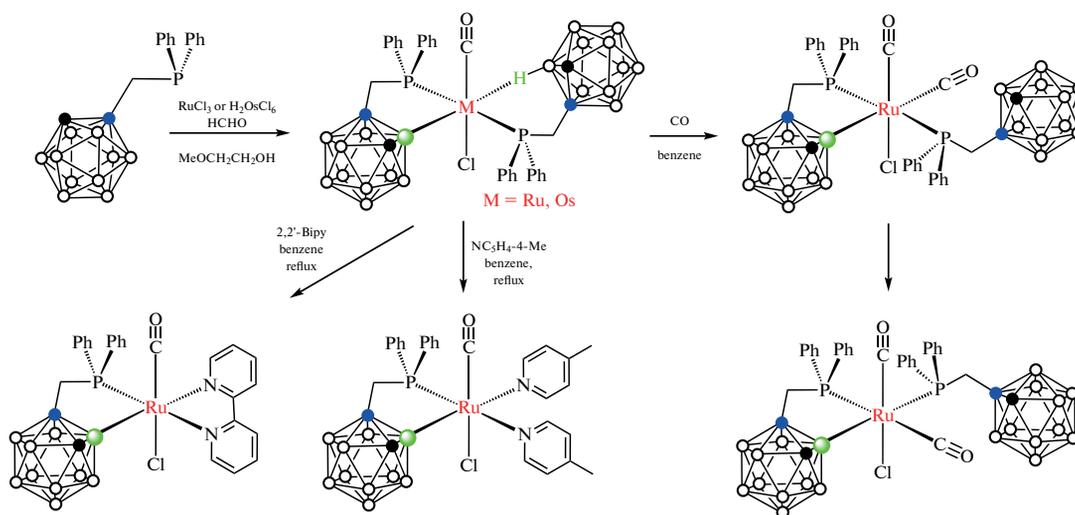


Схема 8.

Реакция $1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с H_3OsCl_6 протекает аналогичным образом, приводя к $[\text{OsCl}(\text{CO})(1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{B}(3))(1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}-\kappa^2-\text{P},\text{H})]$ (схема 8), в то время как в случае стерически затрудненного карборанилфосфина $1-\text{Ph}_2\text{PCH}_2-2-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ реакция дает смесь продуктов *B*(3)- и *B*(4)-активации [46].

В *нидо*-карборанилфосфине $[7-\text{Ph}_2\text{P}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$, образуемом при удалении одной из соседних с атомами углерода борных вершин 1-дифенилфосфино-*орто*-карборана, три соседние с замещенным атомом углерода ВН-группы (положе-

ния 2, 3 и 11) сильно отличаются по степени своей гидридности. При этом в отсутствие других лигандов наиболее гидридная из них может выступать в качестве донора при образовании комплексов с переходными металлами. Так, реакция $[7-\text{Ph}_2\text{P}-8-\text{Ph}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с циклометаллированным палладиевым комплексом $[\text{Pd}((R)-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHMeNMe}_2-\kappa^2-\text{C},\text{N})(\mu-\text{Cl})_2]$ в хлористом метиле приводит к смеси диастереомерных комплексов со связью $\text{Pd}\dots\text{H}-\text{B}$ $[\text{Pd}((R)-\text{C}_6\text{H}_4\text{CHMeNMe}_2-\kappa^2-\text{C},\text{N})((R/S)-7-\text{Ph}_2\text{P}-8-\text{Ph}-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{H})]$ (схема 9, рис. 10), которые были разделены дробной кристаллизацией [47].

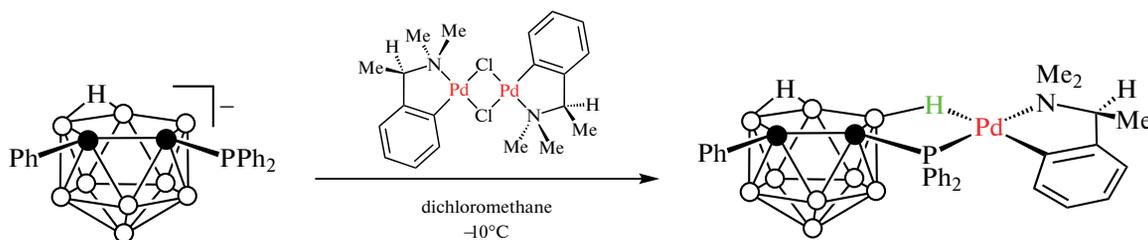


Схема 9.

Ряд плоскокватратных комплексов родия $[\text{Rh}(7-\text{R}_2\text{P}-8-\text{R}'-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{P},\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R} = i\text{-Pr}$, $\text{R}' = \text{Me}$), в которых карборанилфосфиновый лиганд координируется металлом с помощью связей $\text{P}-\text{Rh}$ и $\text{B}(11)-\text{H}\dots\text{Rh}$, был получен взаимодействием соответствующих *нидо*-карборанилфосфинов $[7-\text{R}_2\text{P}-$

$8-\text{R}'-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ в этаноле (схема 10, рис. 11) [48]. В то же время взаимодействие *нидо*-карборанилфосфинов $[7-\text{Ph}_2\text{P}-8-\text{R}'-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$) с $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ в хлористом метиле или этаноле приводит к соответствующим пятикоординационным комплексам родия $[(\text{COD})\text{Rh}(7-\text{Ph}_2\text{P}-8-\text{R}'-7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}-\kappa^3-\text{P},\text{H},\text{H})]$, в

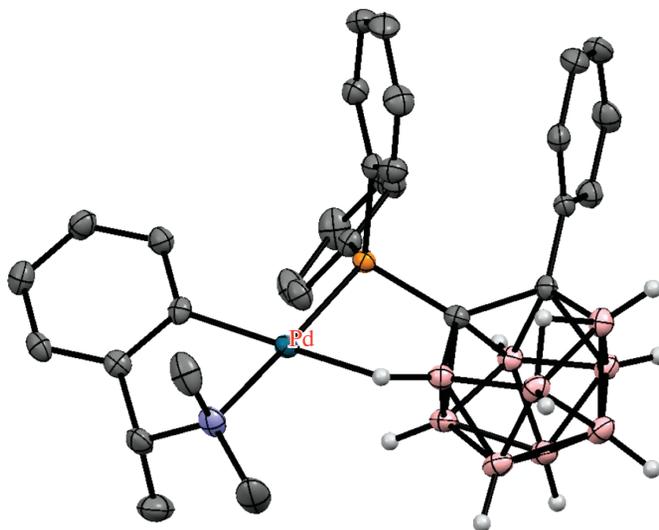


Рис. 10. Строение комплекса $[\text{Pd}((R)\text{-C}_6\text{H}_4\text{CHMeNMe}_2\text{-}\kappa^2\text{-C,N})((R)\text{-7-Ph}_2\text{P-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

которых карборанилфосфиновый лиганд координируется родием через PPh_2 -, $\text{B}(1)\text{-H}$ - и $\text{B}(2)\text{-H}$ -группы (схема 10, рис. 11) [47, 49]. Реакции рацемического или энантимерно чистого *нидо*-карборанилфосфина $[\text{7-Ph}_2\text{P-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ в присутствии хелатных лигандов *бис*(фенилфосфино) (1,1'-*бис*(дифенилфосфи-

но)ферроцен, 1,4-*бис*(дифенилфосфино)бутан, (*S,S*)-BINAP, (*R,R*)- или (*S,S*)-DIOP) в этаноле приводят к соответствующим плоскоквдратным комплексам родия $[\text{Rh}(\text{7-Ph}_2\text{P-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})\{(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Z-}\kappa^2\text{-P,P}'\}]$, где $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{Z} = \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_2)$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$, BINAP или DIOP (схема 10) [47].

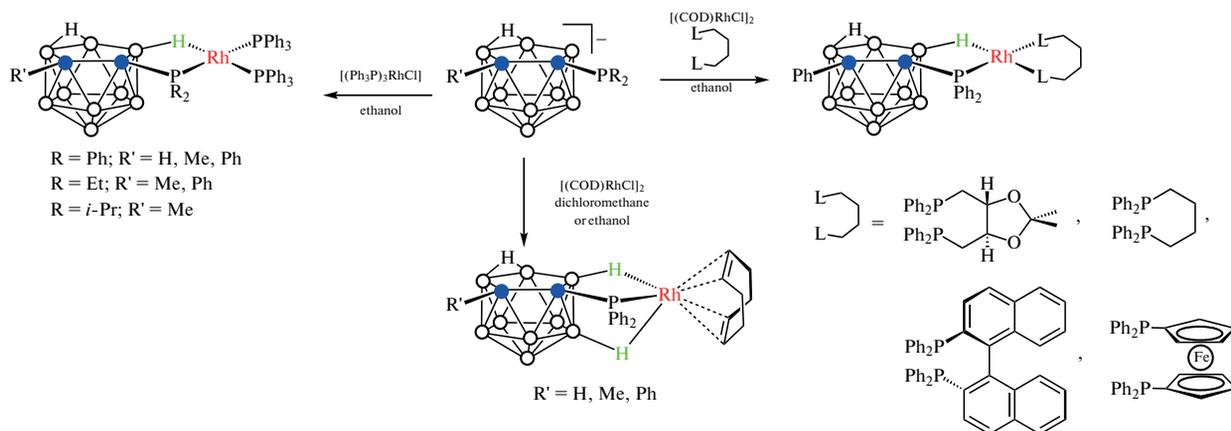


Схема 10.

Благодаря высокой лабильности связей $\text{B-H}\dots\text{Rh}$ *экзо-нидо*-карборанилфосфиновые комплексы родия проявляют высокую каталитическую активность в различных реакциях [50]. Так, комплексы $[\text{Rh}(\text{7-Ph}_2\text{P-8-R-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) катализируют реакцию гидрирования метациклина до доксициклина (антибиотика широкого спектра действия) с высоким выходом и очень высокой диастереоселективностью ($\sim 100\%$) [48]. Как $[\text{Rh}(\text{7-Ph}_2\text{P-8-R-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}$

$\kappa^2\text{-P,H})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{H, Me}$), так и $[(\text{COD})\text{Rh}(\text{7-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')]]$ являются активными катализаторами циклопропанирования олефинов диазоацетатами [51]. Комплексы $[\text{Rh}(\text{7-R}_2\text{P-8-R}'\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{Ph, R}' = \text{H, Me; R} = \text{Et, R}' = \text{Me; R} = i\text{-Pr, R}' = \text{Me}$) были изучены в качестве катализаторов реакции гидрирования 1-гексена [48], а хиральные комплексы $[(\text{COD})\text{Rh}((R)\text{- и } (S)\text{-7-Ph}_2\text{P-8-Ph-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')]]$ и $[\text{Rh}((R)\text{- и } (S)\text{-7-Ph}_2\text{P-}$

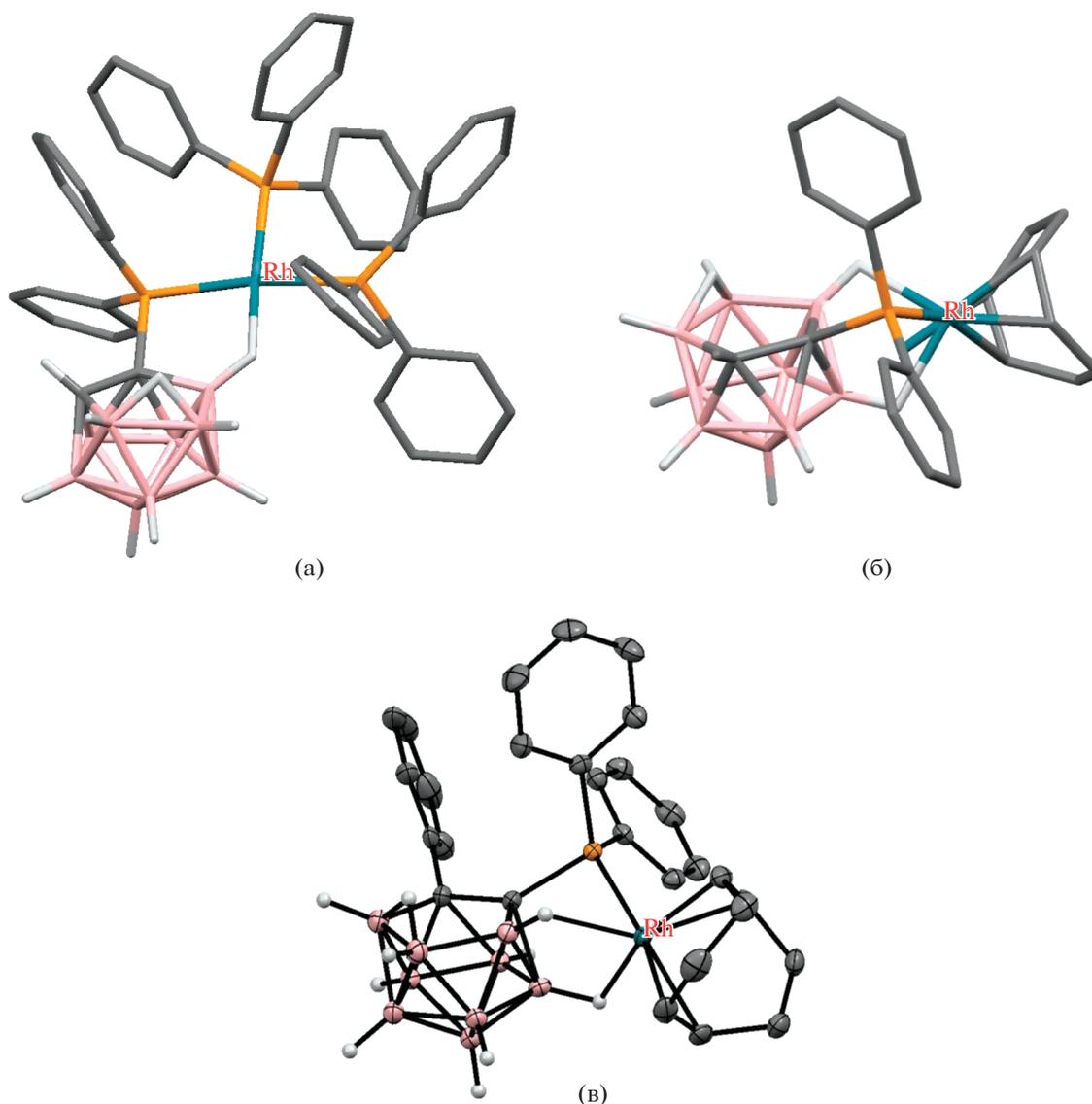


Рис. 11. Строение комплексов $[Rh(7-Ph_2P-7,8-C_2B_9H_{11}-\kappa^2-P,H)(PPh_3)_2]$ (а), $[(COD)Rh(7-Ph_2P-8-Me-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')]$ (б) и $[(COD)Rh(7-Ph_2P-8-Ph-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')]$ (в). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

$8-Ph-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^2-P,H)((R,R)-DIOP-\kappa^2-P,P')$ исследовались как катализаторы энантиоселективного гидрирования ацетамидоантарной кислоты и кетопантолактона, а также энантиоселективного гидросилилирования ацетофенона [47].

Иридиевый комплекс $[(\eta^5-C_5Me_5)IrH(7-Ph_2P-7,8-C_2B_9H_{11}-\kappa^2-P,H)]$ (рис. 12) был получен непосредственно реакцией 1-дифенилфосфино-ортокарборана с $[Cp^*IrCl_2]_2$ в метаноле в присутствии ацетата натрия (схема 11) [52].

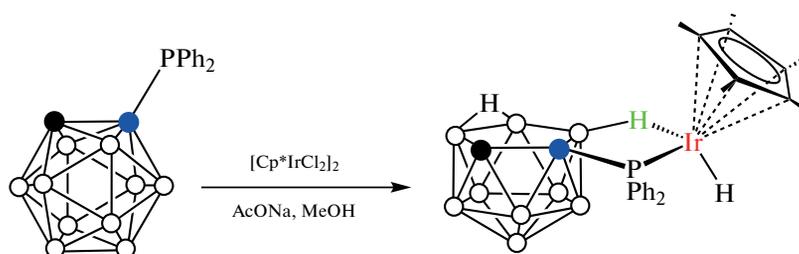


Схема 11.

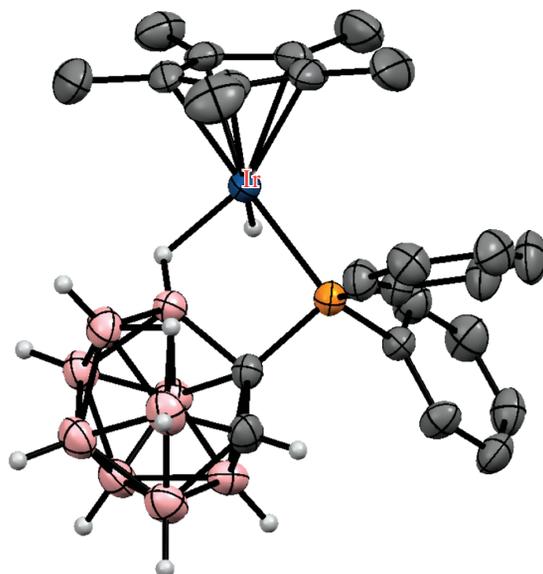


Рис. 12. Строение комплекса $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(7\text{-Ph}_2\text{P-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

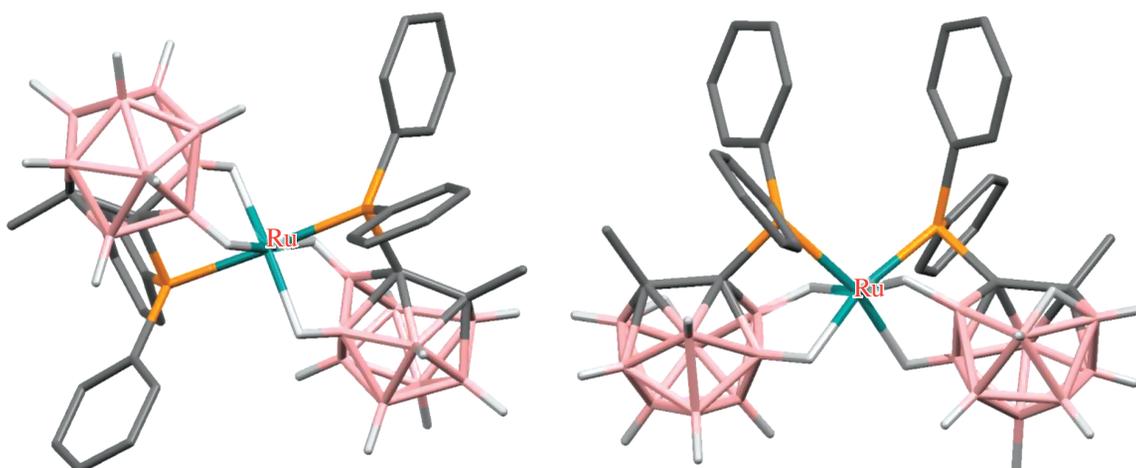


Рис. 13. Строение различных изомеров комплекса $[\text{Ru}(7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')_2]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

Взаимодействие $[7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ с $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ приводит к образованию *бис*(фосфинового) комплекса $[\text{Ru}(7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')_2]$, в котором оба *нидо*-карборанилфосфиновых лиганда координируются атомом рутения через PPh_2^- , B(11)-

H- и B(2)-H -группы (схема 12). Вследствие наличия в исходном *нидо*-карборанилфосфине двух энантиомеров такая координация может приводить к образованию шести различных изомеров, два из которых были охарактеризованы с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 13) [53].

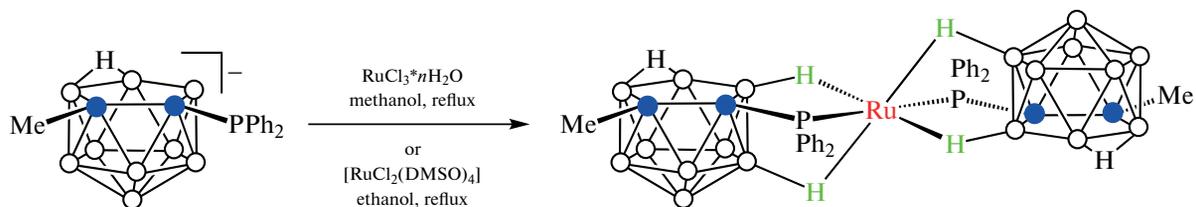
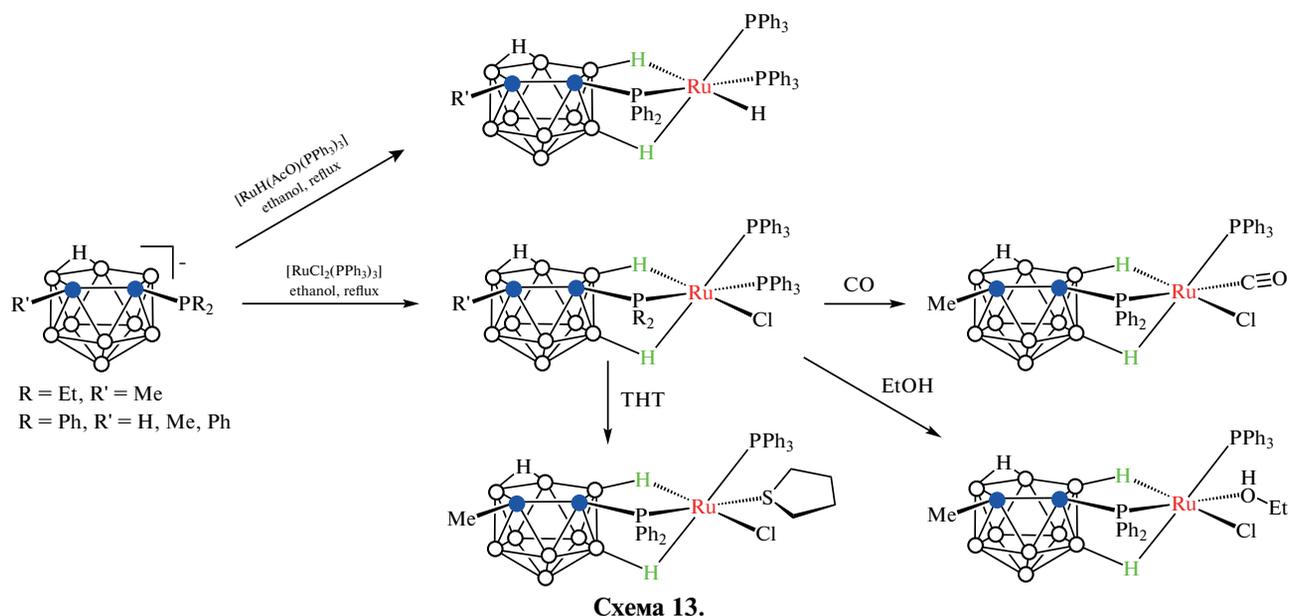


Схема 12.

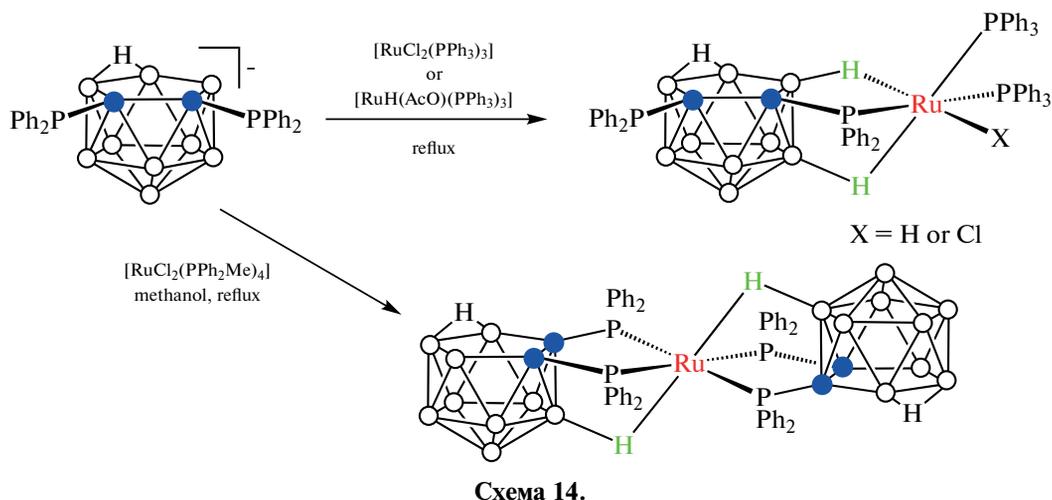
Взаимодействие *нидо*-карборанилфосфинов $[7-R_2P-8-R'-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ ($R = Et, R' = Et; R = Ph, R' = H, Me, Ph$) с $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ в кипящем этаноле приводит к соответствующим октаэдрическим комплексам рутения $[RuCl(7-R_2P-8-R'-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')(PPh_3)_2]$, в которых карборанилфосфиновый лиганд координируется к атому рутения через PR_{H_2} -, $V(11)-H$ - и $V(2)-H$ -группы (схема 13, рис. 14). Трифенилфосфиновый лиганд в *транс*-положении к PR_{H_2} -группе может быть легко замещен молекулой этанола, тетрагидропиофена или оксида углерода с образованием соответствующих комплексов $[RuCl(7-R_2P-8-R'$

$7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')(PPh_3)(L)]$ ($L = CO, THT, EtOH$) (схема 13, рис. 14). Аналогичным образом реакции *нидо*-карборанилфосфинов $[7-Ph_2P-8-R-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ ($R = H, Me, Ph$) с $[RuH(AcO)Cl_2(PPh_3)_3]$ в кипящем этаноле приводят к соответствующим гидридным комплексам $[RuH(7-Ph_2P-8-R'-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')(PPh_3)_2]$ (схема 13) [54]. Обнаружено, что гидридные комплексы $[RuH(7-Ph_2P-8-R-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,H,H')(PPh_3)_2]$ ($R = H, Me$) являются эффективными катализаторами циклопропанирования олефинов этилдиозацетатом [55].



Интересно, что взаимодействие *бис*(дифенилфосфино) *нидо*-карборана $[7,8-(Ph_2P)_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ с $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ или $[RuH(AcO)Cl_2(PPh_3)_3]$ в кипящем метаноле вместо ожидаемых κ^2-P,P' -комплексов приводит к аналогичным κ^3-P,H,H' -комплексам, тогда как реакция с $[RuCl_2(PPh_2Me)_4]$ дает κ^3-P,P',H -комплекс $[Ru(7,8-(Ph_2P)_2-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,P',H)_2]$ (схема 14) [56].

Интересно, что взаимодействие *бис*(дифенилфосфино) *нидо*-карборана $[7,8-(Ph_2P)_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$ с $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ или $[RuH(AcO)Cl_2(PPh_3)_3]$ в кипящем метаноле вместо ожидаемых κ^2-P,P' -комплексов приводит к аналогичным κ^3-P,H,H' -комплексам, тогда как реакция с $[RuCl_2(PPh_2Me)_4]$ дает κ^3-P,P',H -комплекс $[Ru(7,8-(Ph_2P)_2-7,8-C_2B_9H_{10}-\kappa^3-P,P',H)_2]$ (схема 14) [56].



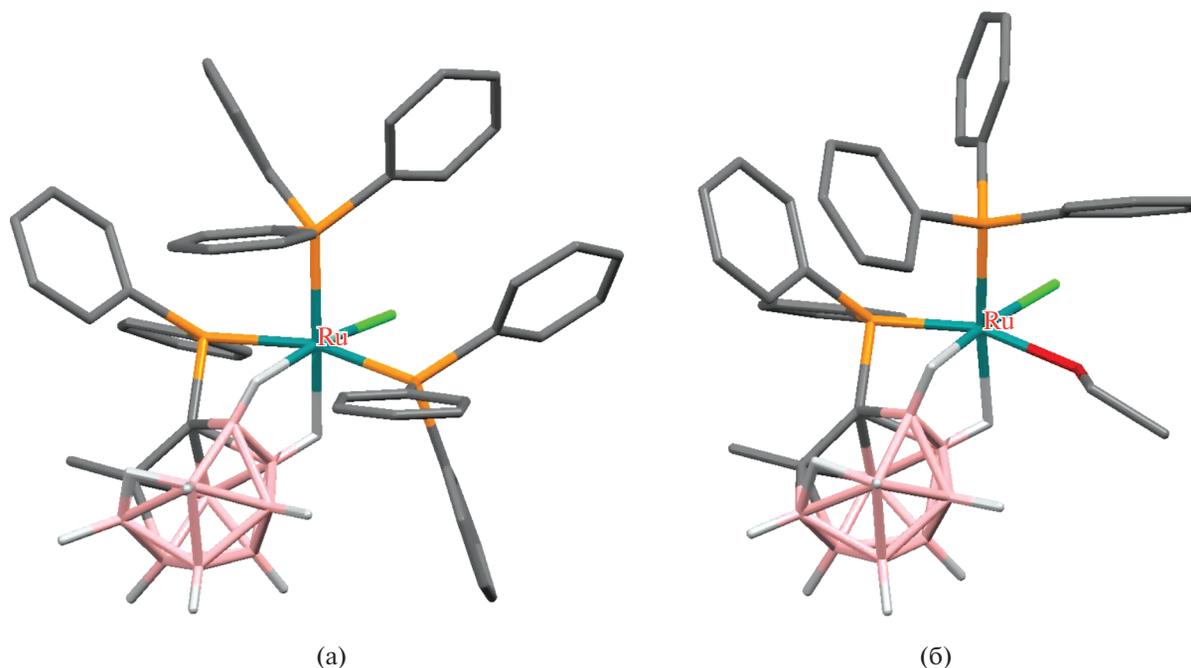


Рис. 14. Строение комплексов $[\text{RuCl}(7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')(\text{PPh}_3)_2]$ (а) и $[\text{RuCl}(7\text{-Ph}_2\text{P-8-Me-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H}')(\text{PPh}_3)(\text{EtOH})]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

Полученные рутениевые комплексы являются эффективными катализаторами присоединения четыреххлористого углерода к олефинам и радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола [57].

Особый интерес представляют $\text{C,C}'$ -дифосфины на основе *мета*-карборана, отличающиеся от $\text{C,C}'$ -дифосфинов на основе *орто*-карборана, которые обычно образуют $\text{P,P}'$ -хелатные комплексы. Для дифосфинов на основе *мета*-карборана положения В(2) и В(3) доступны для активации с участием обоих фосфиновых групп, что позволяет получать карборановые аналоги C -пинцетных комплексов переходных металлов. Так, реакция 1,7-бис(фосфинит)карборана 1,7-(*i*- Pr_2PO)₂-1,7-

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с NiCl_2 в смеси тетрагидрофурана и толуола при 90°C приводит к селективной В(2)–Н-активации карборанового остова с образованием (РОВОП)NiCl комплекса $[\text{NiCl}(1,7\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-P,V,P}')]]$. Попытка окисления этого комплекса 1 экв. иода в тетрагидрофуране наряду с замещением хлорида иодидом приводит к активации связи В(3)–Н с образованием комплекса $[\text{NiI}(1,7\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-3-I-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^3\text{-P,V,P}')]]$ (схема 15, рис. 15). Реакция с избытком иода приводит к окислению фосфинитных заместителей с деструкцией комплекса и образованием $[1,7\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{P}(\text{I})\text{O})_2\text{-2,3-I}_2\text{-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8](\text{I}_3)_2$ [58].

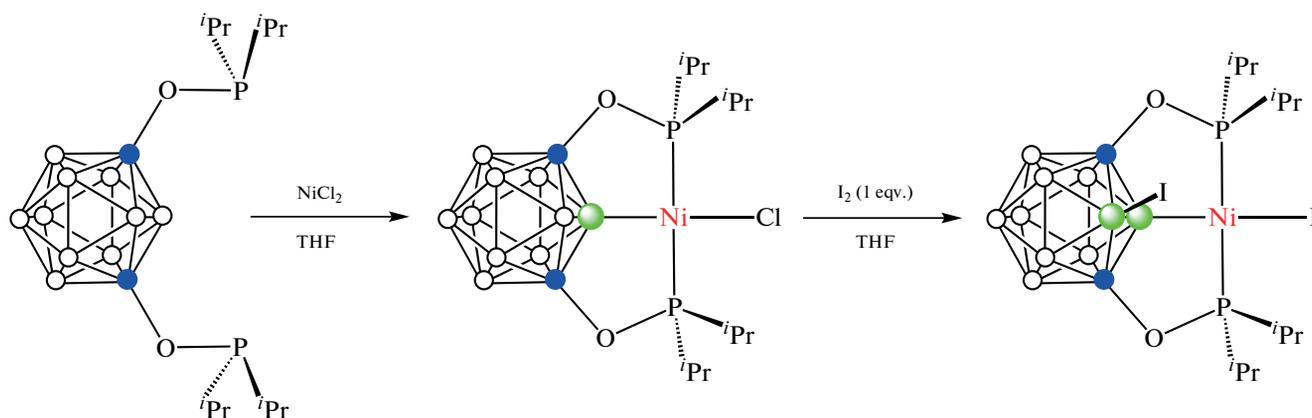


Схема 15.

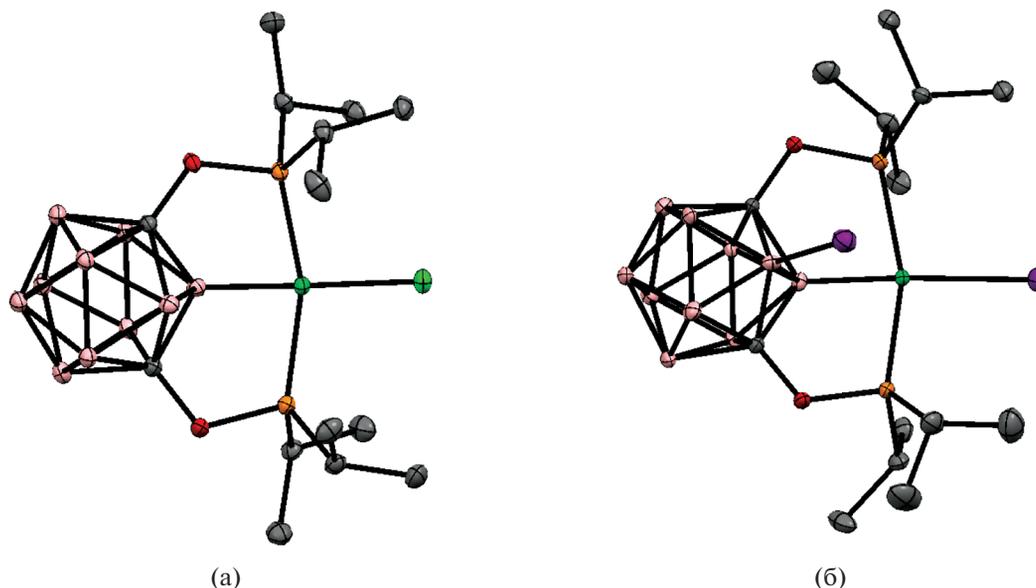


Рис. 15. Строение комплексов $[\text{NiCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,В,Р}')]$ (а) и $[\text{NiI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-I-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^3\text{-P,В,Р}')]$ (б). Атомы водорода не показаны для ясности.

Реакция $1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}]$ в тетрагидрофуране при комнатной температуре приводит к получению РОВОР пинцетного комплекса родия(III) $[\text{RhHCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,В,Р}')(\text{PPh}_3)]$, который при обработке Et_3N претерпевает восстановительное элиминирование HCl с образованием 16-электронного комплекса родия(I) $[\text{RhHCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,В,Р}')(\text{PPh}_3)]$. Последний при обра-

ботке иодбензолом в тетрагидрофуране вступает в реакцию окислительного присоединения с образованием $[\text{Rh}(\text{Ph})\text{I}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,В,Р}')]$, который, в свою очередь, при нагревании с ацетонитрилом в бензоле подвергается $\text{В}(3)\text{-H}$ -активации с миграцией фенильной группы и образованием гидридного комплекса $[\text{Rh}\text{-HI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-Ph-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^3\text{-P,В,Р}')(\text{MeCN})]$ (схема 16, рис. 16) [59].

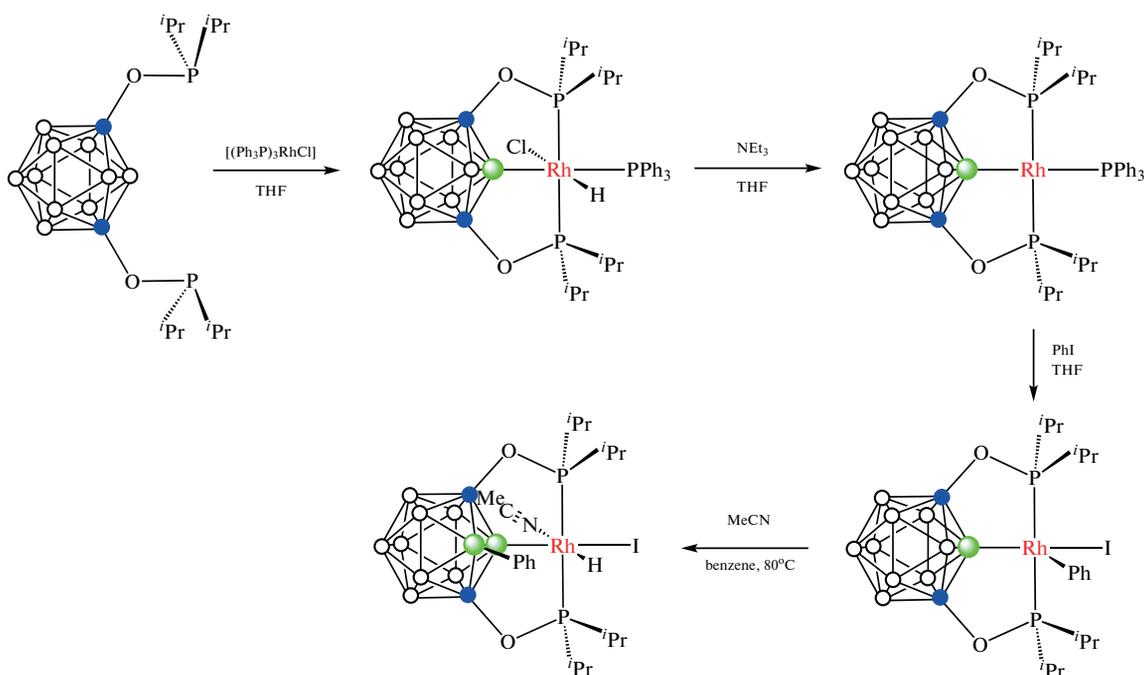


Схема 16.

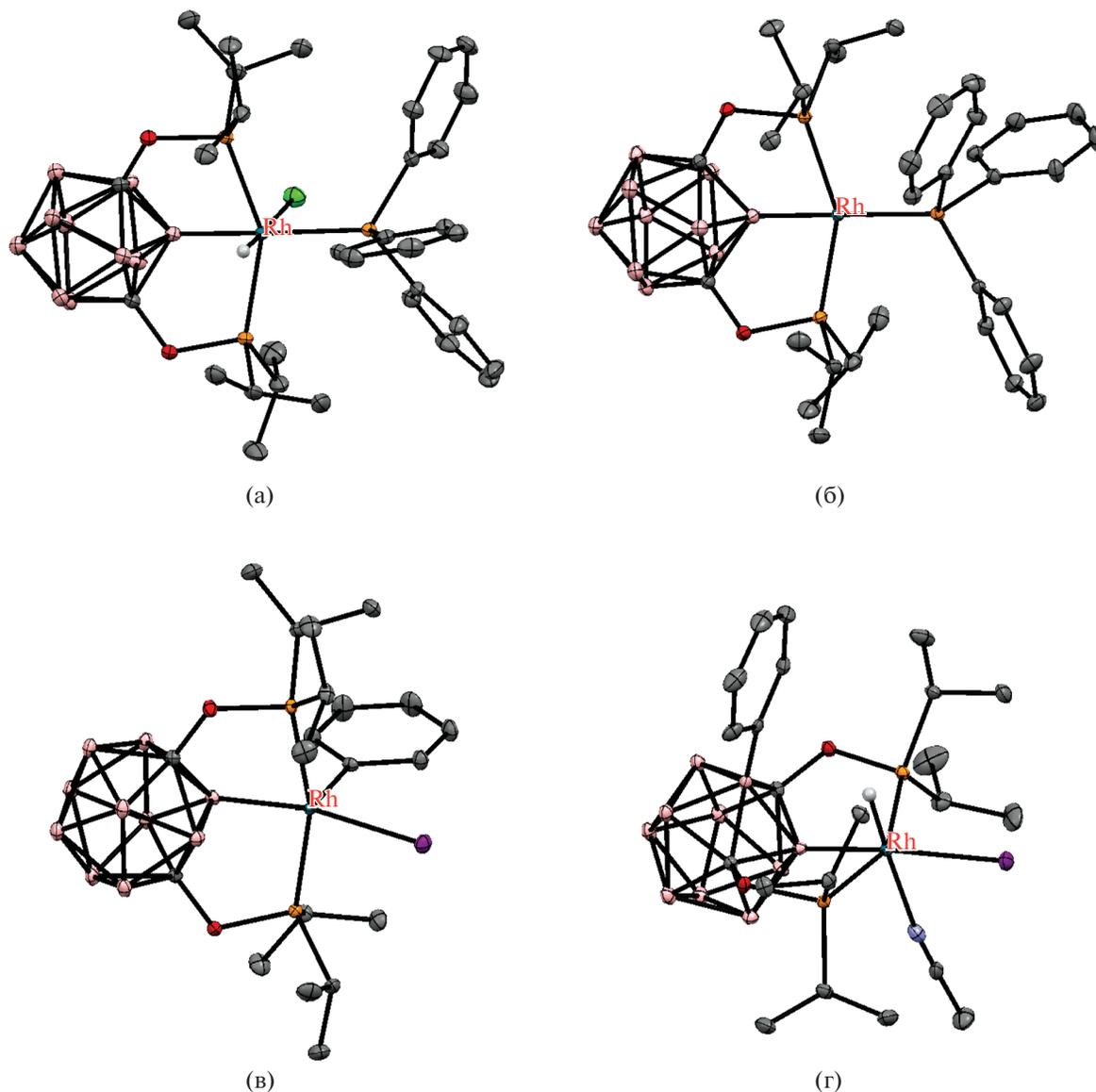


Рис. 16. Строение комплексов $[\text{RhHCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{PPh}_3)]$ (а), $[\text{Rh}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{PPh}_3)]$ (б), $[\text{Rh}(\text{Ph})\text{I}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')]$ (в) и $[\text{RhHI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-Ph-1,7-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{MeCN})]$ (г). Атомы водорода не показаны для ясности.

Реакция $1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ в кипящем бензоле приводит к образованию РОВОР комплекса рутения(II) $[\text{RuCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})_2]$, обработка которого Et_3N дает (BB)-карбориновый комплекс рутения(0) $[\text{Ru}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,V,P}')(\text{CO})_2]$ как продукт двойной В–Н-активации (рис. 17). Полученный металлоцикл (BB)>Ru может рассматриваться как неорганический аналог циклопропана с двумя сильно напряженными ($2c-2e$) σ -связями В–Ru. Значительное искажение экзополедирических связей карборана приводит к повышенной реакционной способности этих изогнутых связей В–Ru, кото-

рые могут выступать в качестве нуклеофильных центров. Поэтому реакция образования (BB)-карборинового комплекса обратима и добавление HCl приводит к разрыву одной из связей Ru–В с образованием хлоридного комплекса рутения(II) (схема 17). Аналогичным образом реакция (BB)-карборинового комплекса рутения(0) с терминальным ацетиленом приводит к формальному окислительному присоединению с образованием В-карборанилацетилидного комплекса рутения(II) $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})_2]$, тогда как реакция с 3-гексином при УФ-облучении приводит к циклоприсоединению последнего с образованием комплекса рутения(II) с В–C(Et)=C(Et)–Ru мостиком

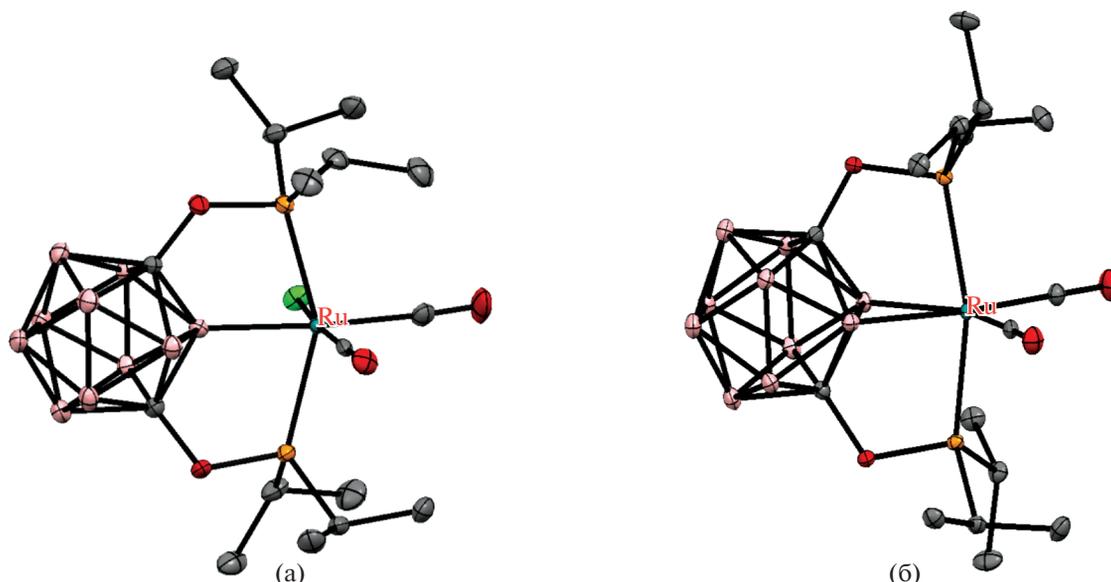


Рис. 17. Строение комплексов $[\text{RuCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})_2]$ (а) и $[\text{Ru}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,B,B',P}')(\text{CO})_2]$ (б). Атомы водорода не показаны для ясности.

$[\text{Ru}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,C,P}')(\text{CO})_2]$ (схема 17, рис. 18). При взаимодействии (ВВ)-карборинового комплекса рутения(0) с иодом образуется комплекс рутения(II) $[\text{RuI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-I}-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})]$, в котором связанный с соседним атомом бора атом иода дополняет координационную сферу рутения до октаэдра (схема 17, рис. 19).

Реакция (ВВ)-карборинового комплекса с избытком $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{SMe}_2$ в смеси тетрагидрофурана и бензола при 80°C приводит к комплексу $[\text{RuI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-BH}_3-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,B,H,P}')(\text{CO})_2]$, содержащему экзополлиэдрическую BH_3 -группу, которая участвует в $\text{B}(3)\text{-BH}_2\text{-H} \cdots \text{Ru}$ -взаимодействии с атомом металла (схема 17, рис. 19) [60].

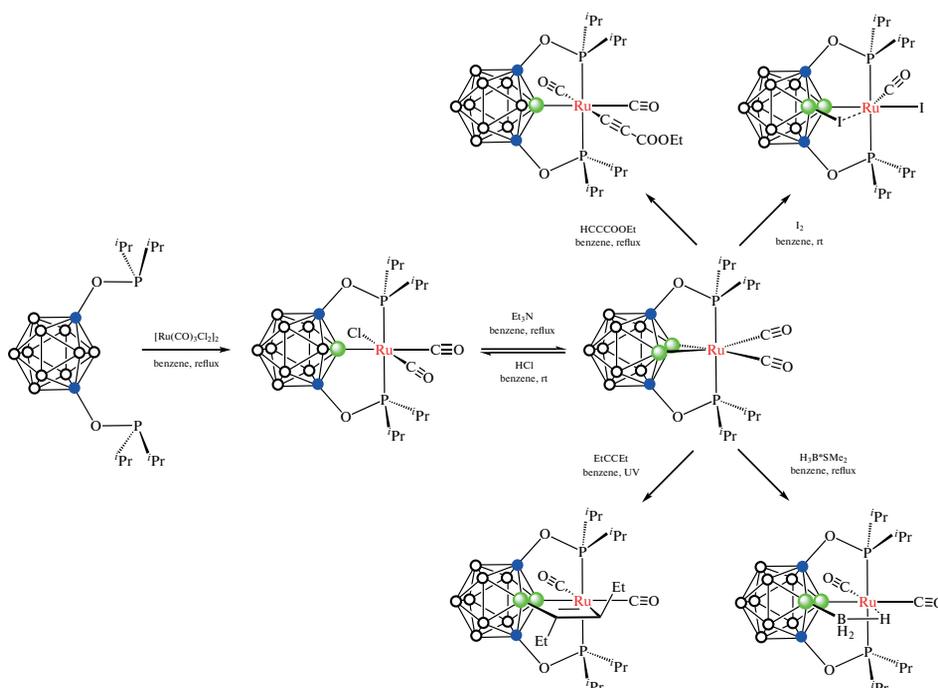


Схема 17.

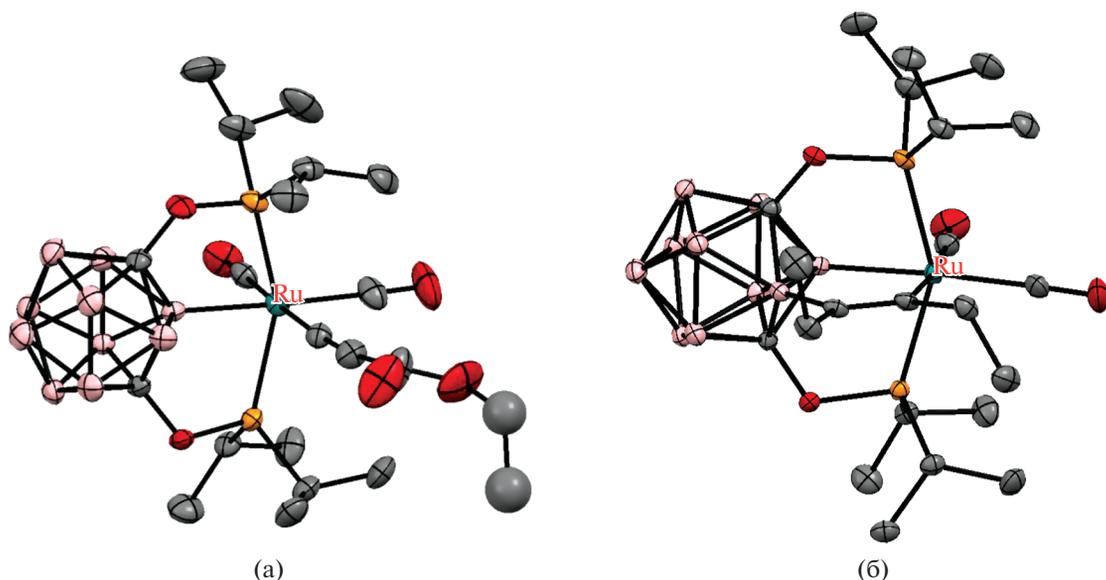


Рис. 18. Строение комплексов $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{CCO}_2\text{Et})(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})_2]$ (а) и $[\text{Ru}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^4\text{-P,B,C,P}')(\text{CO})_2]$ (б). Атомы водорода не показаны для ясности.

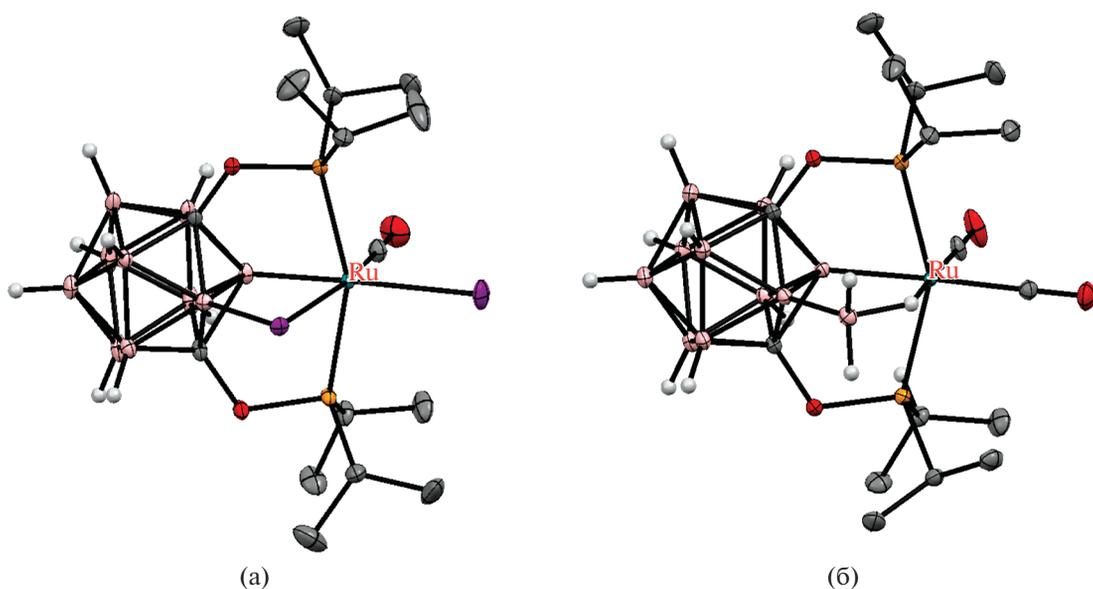


Рис. 19. Строение комплексов $[\text{RuI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-I}-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^3\text{-P,B,P}')(\text{CO})]$ (а) и $[\text{RuI}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-3\text{-BH}_3-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,H,P}')(\text{CO})_2]$ (б). Атомы водорода органических заместителей не показаны для ясности.

Карбориновый комплекс рутения также может взаимодействовать с неорганическими электрофилами, такими как катионы металлов подгруппы меди. Так, его реакция с CuCl в кипящей смеси тетрагидрофурана и бензола приводит к димерному комплексу $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,V',P}')_2]$ с четырехчленным металлоциклом $\text{B}-\text{Cu}-\text{Ru}-\text{B}$ (рис. 20). Аналогичный комплекс с $\text{B}-\text{Au}-\text{Ru}-\text{B}$ -металлоциклом $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Au}(\mu\text{-Cl})(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,V',P}')_2]$ (рис. 20) был получен реакцией с $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$ в хлористом метиле при комнат-

ной температуре. В обоих комплексах катионы Cu^+ и Au^+ находятся в необычном плоскокватратном окружении. Реакция карборинового комплекса с AgNO_3 в смеси хлористого метилена и бензола после кристаллизации из ацетонитрила дает мономерный биметаллический комплекс $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Ag}(\text{MeCN})(\eta^2\text{-NO}_3)(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8-\kappa^4\text{-P,B,V',P}')]$ (рис. 20) [61].

Взаимодействие $1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ в кипящем тетрагидрофуране приводит к образованию РОВОР пинцетного ком-

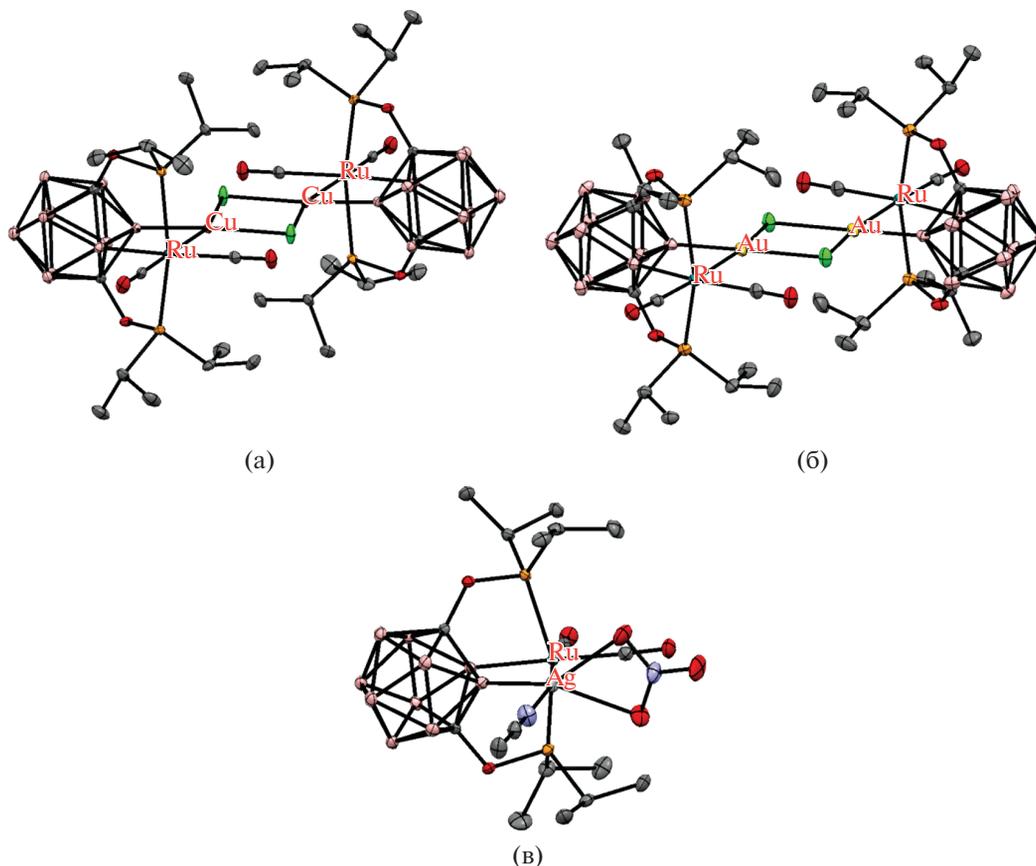


Рис. 20. Строение комплексов $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,B,B',P'})]_2$ (а), $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Au}(\mu\text{-Cl})(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,B,B',P'})]_2$ (б) и $[(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{Ag}(\text{MeCN})(\eta^2\text{-NO}_3)(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-P,B,B',P'})]$ (в). Атомы водорода не показаны для ясности.

плекса рутения(II) $[\text{RuCl}(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P',H}](\text{PPh}_3)]$, который при обработке NaH в тетрагидрофуране дает соответствующий гидридный комплекс $[\text{RuH}(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P',H}](\text{PPh}_3)]$, в котором имеются связи В–Ru, В–Н...Ru и Ru–H (схема 18, рис. 21). В этом комплексе наблюдается быстрый обмен между атомами водорода карборана и концевого гидрида вследствие миграции атома металла меж-

ду положениями В(2) и В(3) карборанового остова с барьером активации 12.2 ккал/моль. Образующая контакт В–Н...Ru группа В(3)H играет роль полулабильного лиганда, защищающего вакантное координационное место в комплексе $[\text{RuH}(1,7\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO})_2\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P',H}](\text{PPh}_3)]$, который является хорошим катализатором дегидрирования циклооктана [62].

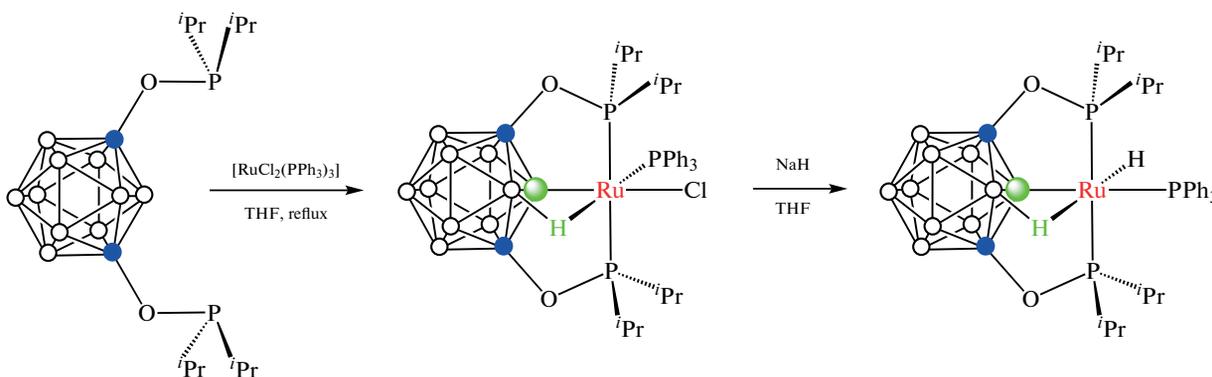


Схема 18.

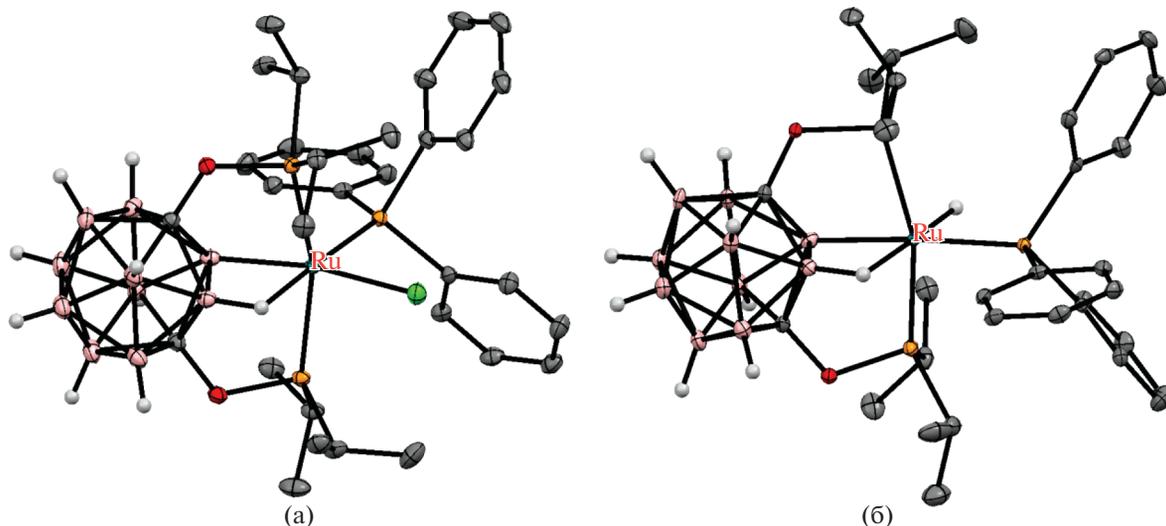


Рис. 21. Структура комплексов $[\text{RuCl}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P,H})(\text{PPh}_3)]$ (а) и $[\text{RuH}(1,7-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2-1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^4\text{-P,B,P,H})(\text{PPh}_3)]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

Карборанилфосфины на основе карба-κлозо-додекаборатного аниона $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ ведут себя во многом аналогично карборанилфосфинам на основе *орто*-карборана. Так, реакция $[\text{Li}(\text{THF})_3][1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ с $[(\text{COD})\text{Pd}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$ в бензоле приводит к 14-электронному комплексу палладия(0) $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\text{Pd}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_2]$, который при комнатной температуре реагирует с хлорбензолом с образованием комплекса пал-

ладия(II) $[\text{Li}(\text{THF})(\text{Et}_2\text{O})_3][\text{Pd}(\text{Ph})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})]$, в котором ВН-группа играет роль одного из лигандов в плоскоквадратном окружении палладия (рис. 22). Реакция с хлорбензолом при 80°C приводит к элиминированию бензола с образованием циклометаллированного комплекса $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Pd}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-P,B})]$ (схема 19, рис. 22) [63, 64].

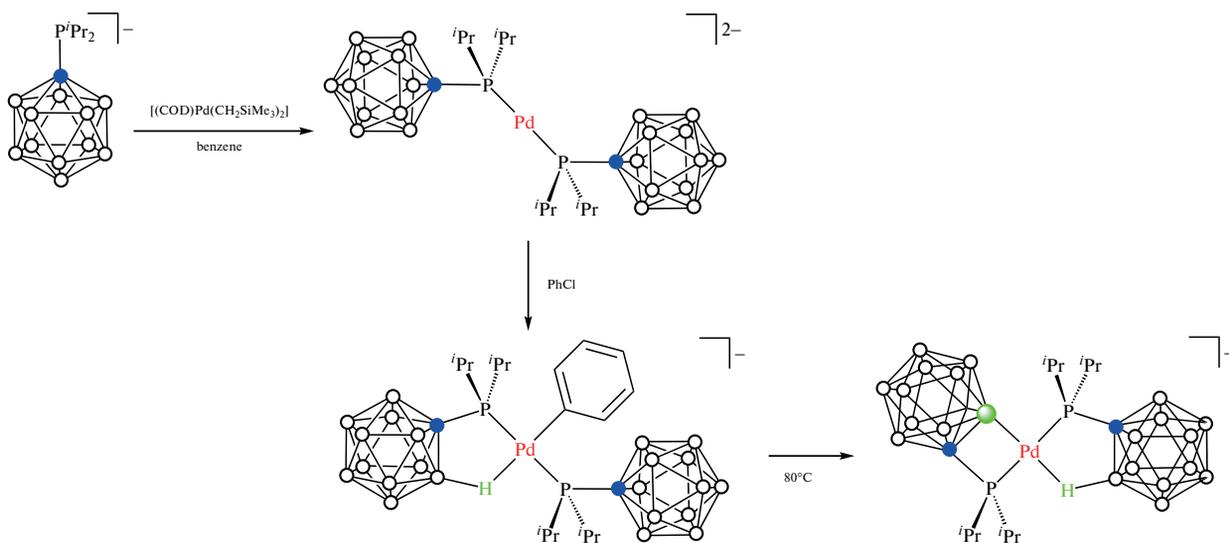


Схема 19.

Реакция $[\text{Li}(\text{THF})_3][1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ с $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ и AgBF_4 в хлористом метиле приводит к нестабильному комплексу $\text{Li}[\text{Rh}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11})_2(\text{CO})_2]$, который легко отщепляет один лиганд CO с образованием ком-

плекса $\text{Li}[\text{Rh}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^1\text{-P})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^2\text{-P,H})(\text{CO})]$, в котором одна из ВН-групп карборана играет роль лиганда в плоскоквадратном окружении родия (схема 20, рис. 23).

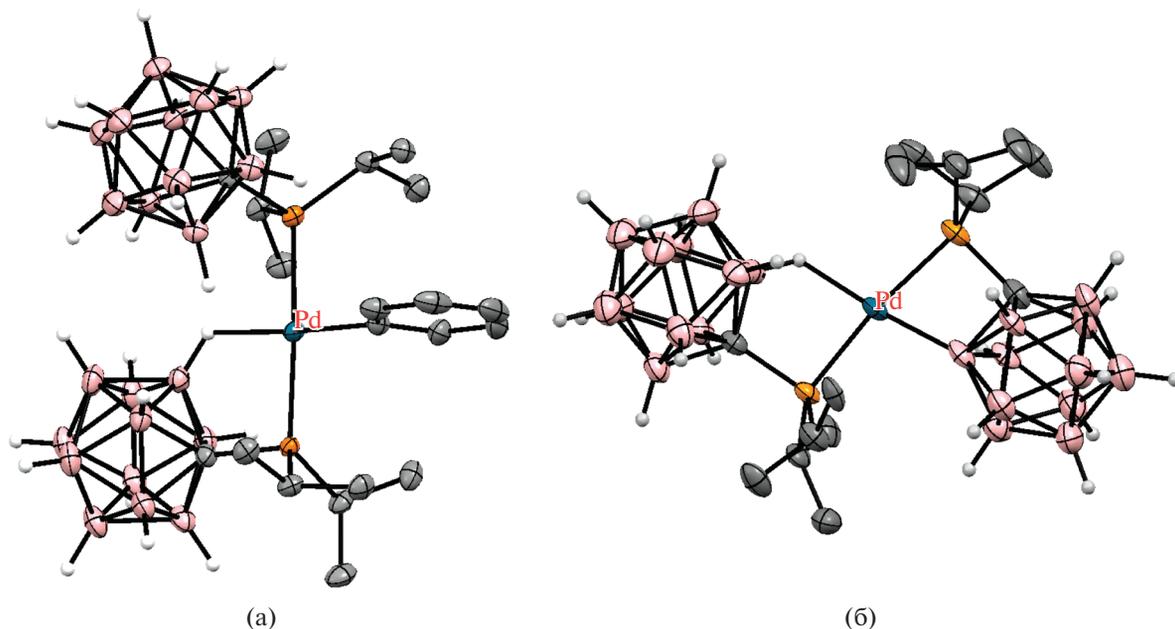


Рис. 22. Структура комплексов $[\text{Pd}(\text{Ph})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^1}\text{-P})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^2}\text{-P,H})]^-$ (а) и $[\text{Pd}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^2}\text{-P,H})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{10-\kappa^2}\text{-P,B})]^-$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

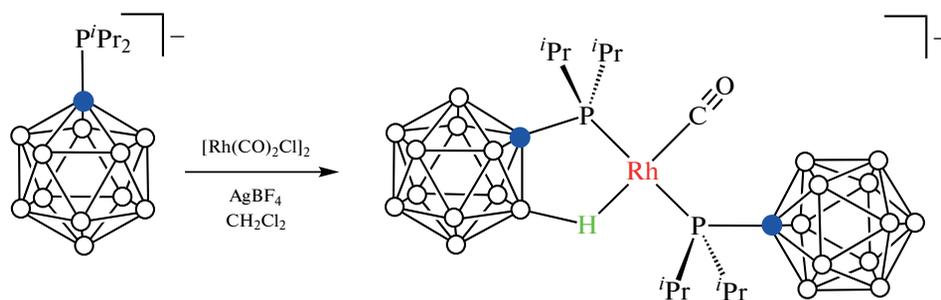


Схема 20.

Реакция $[\text{Li}(\text{THF})_3][1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]$ с $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ в бензоле приводит к образованию комплекса $[(\text{COD})\text{Ir}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^3}\text{-P,H,H})]$, в котором атом иридия дополнительно координируется двумя ВН-группами карборанового остова (рис. 24) [65].

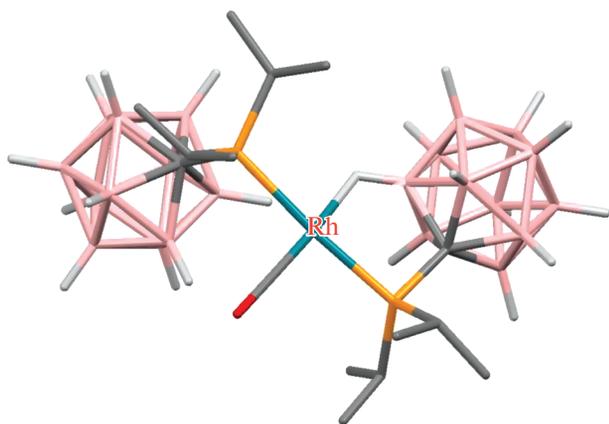


Рис. 23. Структура комплекса $[\text{Rh}(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^1}\text{-P})(1-i\text{-Pr}_2\text{P-1-CB}_{11}\text{H}_{11-\kappa^2}\text{-P,H})(\text{CO})]^-$ (атомы водорода органических заместителей не показаны для ясности).

Реакции В–Н-активации с участием азотсодержащих направляющих лигандов

Благодаря разнообразию азотсодержащих заместителей, которые могут выступать в качестве направляющих лигандов, реакции В–Н-активации с их участием являются одними из наиболее изученных. Первыми из них были описаны реакции 1- Me_2NCH_2 -2-Ph-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с метилпентакарбонилмарганцем $[(\text{CO})_5\text{MnMe}]$ и метилпентакарбонилренийем $[(\text{CO})_5\text{ReMe}]$ при нагревании в углеводородных растворителях, приводящие к

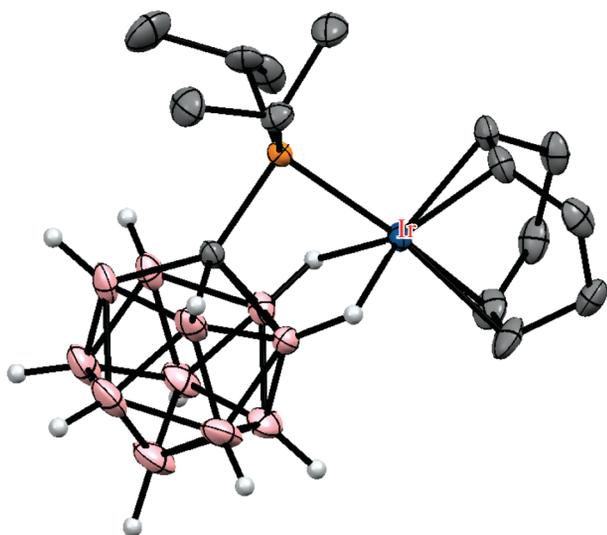


Рис. 24. Строение комплекса $[(\text{COD})\text{Ir}(1\text{-}i\text{-Pr}_2\text{P}\text{-}1\text{-CB}_{11}\text{H}_{11}\text{-}\kappa^3\text{-P,H,H})]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

продуктам циклометаллирования со связью бор–металл $[\text{M}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}2\text{-Ph}\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) [66, 67]. Положение В–Н-активации при этом не установлено.

Реакции 1-диметиламинометил-7-фенил-*мета*-карборана $1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[(\text{CO})_5\text{MMe}]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) протекают аналогично, приводя к циклометаллированным комплексам $[(\text{CO})_4\text{M}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})]$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) [66, 67]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа $[(\text{CO})_4\text{Re}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B}(4))]$ (рис. 25), В–Н-активация протекает по положению 4, что объясняется затрудненностью замещения по по-

ложению 2, вызванной фенильным заместителем при соседнем атоме углерода [68].

Взаимодействие $1\text{-R}_2\text{NCH}_2\text{-}2\text{-R}'\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{R} = \text{Me, R}' = \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Et, R}' = \text{H}$) с $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ в бензоле при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих циклопалладированных димерных комплексов $[\text{PdCl}(1\text{-R}_2\text{NCH}_2\text{-}2\text{-R}'\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})]_2$, обработка которых 4-метилпиридином протекает с разрывом дихлоридного мостика и образованием комплексов $[\text{PdCl}(1\text{-R}_2\text{NCH}_2\text{-}2\text{-R}'\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-}4\text{-Me})]$. Связь В–Pd в этих комплексах легко разрывается под действием кислот. Реакция как $[\text{PdCl}(1\text{-Et}_2\text{NCH}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N,B})]_2$, так и $[\text{PdCl}(1\text{-Et}_2\text{NCH}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N,B})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-}4\text{-Me})]$ с дифенилацетиленом приводит к внедрению двух молекул в связь бор–металл с образованием пятичленного металлоцикла, в котором атом палладия координирован двойной связью бутадиенового фрагмента $[\text{PdCl}(1\text{-Et}_2\text{NCH}_2\text{-X-C(Ph)=C(Ph)-C(Ph)=C(Ph)-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\eta^2\text{-C(C(1')=C(2'))-\kappa^2\text{-N,C(4')})]$ [69].

Аналогичным образом реакция $1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2]$ дает соответствующий циклопалладированный димер $[\text{PdCl}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})]_2$, взаимодействие которого с 4-метилпиридином приводит к $[\text{PdCl}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B})(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-}4\text{-Me})]$ [69].

Реакция 1-аминометил-2-фенил-*орто*-карборана $1\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{-}2\text{-Ph}\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с арилидидами в присутствии 10 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 20 мол. % глиоксалевого кислоты, CF_3COOAg и уксусной кислоты в гексафторизопропанол при 60°C приводит к образованию В(4,5)-диарилпроизводных $1\text{-NH}_2\text{CH}_2\text{-}2\text{-Ph}\text{-}4,5\text{-Ar}_2\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ (схема 21). Наличие электроноакцепторных или электроно-

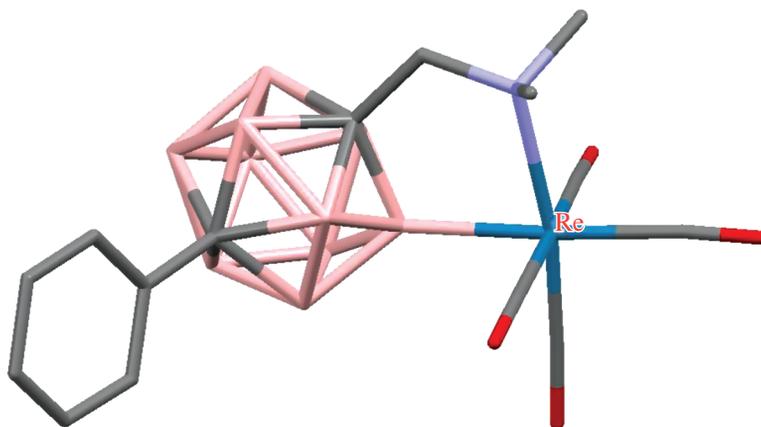


Рис. 25. Строение комплекса $[(\text{CO})_4\text{Re}(1\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{-}7\text{-Ph}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B}(4))]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

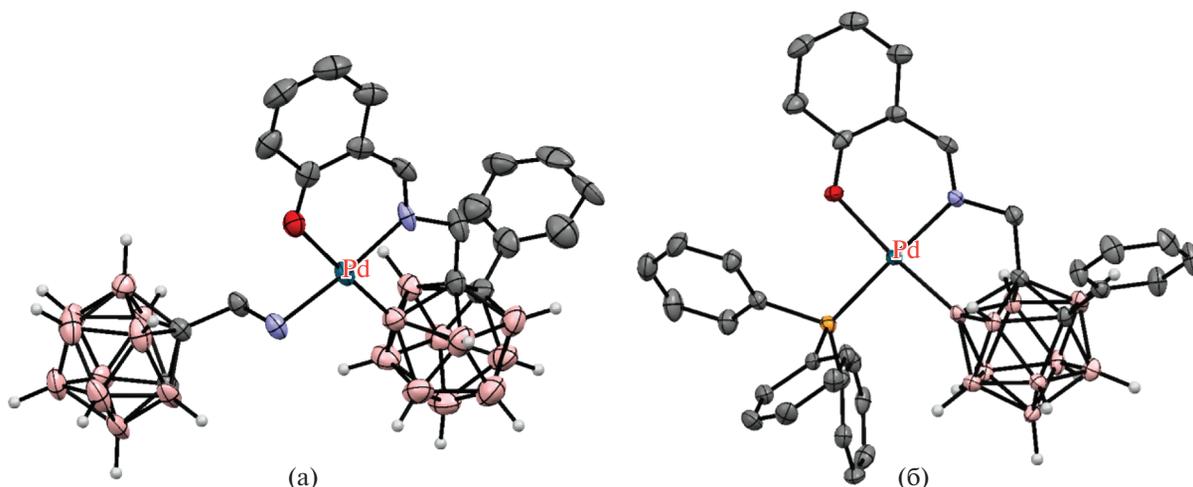


Рис. 26. Строение комплексов $[Pd(1-NH_2CH_2-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa-N)(1-(O-2'-C_6H_4CH=NCH_2)-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_9-\kappa^3-O,N,B(4))]$ (а) и $[Pd(PPh_3)(1-(O-2'-C_6H_4CH=NCH_2)-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_9-\kappa^3-O,N,B(4))]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

донорных заместителей не оказывает большого влияния на выход арилпроизводных, который колеблется от 50 до 87%. Вместо фенильной группы второй атом углерода в карборане также может нести замещенные арильные или алкильные группы. В качестве направляющих также могут использоваться 1-NH₂CHMe- и 1-NH₂CMe₂-группы, а вместо глиоксальной кислоты – салицилальдегид, 2-кетопропионовая или фенилглиоксилиевая кислота. Изучение механизма реакции показало, что взаимодействие 1-аминометил-2-фенил-*орто*-карборана с салицилальдегидом при комнатной температуре в присутствии Pd(OAc)₂ протекает через образование основания Шиффа и приводит к образованию В(4)-циклометаллиро-

ванного хелатного комплекса $[Pd(1-NH_2CH_2-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa-N)(1-(O-2'-C_6H_4CH=NCH_2)-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_9-\kappa^3-O,N,B(4))]$ (рис. 26), реакция которого с иодбензолом в присутствии CF₃COOAg в гексафторизопропанолe при 80°C приводит к смеси 1-(HO-2'-C₆H₄CH=NCH₂)-2,4,5-Ph₃-1,2-C₂B₁₀H₈ и 1-CF₃CONHCH₂-2,4,5-Ph₃-1,2-C₂B₁₀H₈. Кроме того, было установлено, что этот комплекс, а также его аналог $[Pd(PPh_3)(1-(O-2'-C_6H_4CH=NCH_2)-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_9-\kappa^3-O,N,B(4))]$ (рис. 26), образующийся при замещении карбораниламина трифенилфосфином, способны выступать в качестве катализаторов арирования [70].

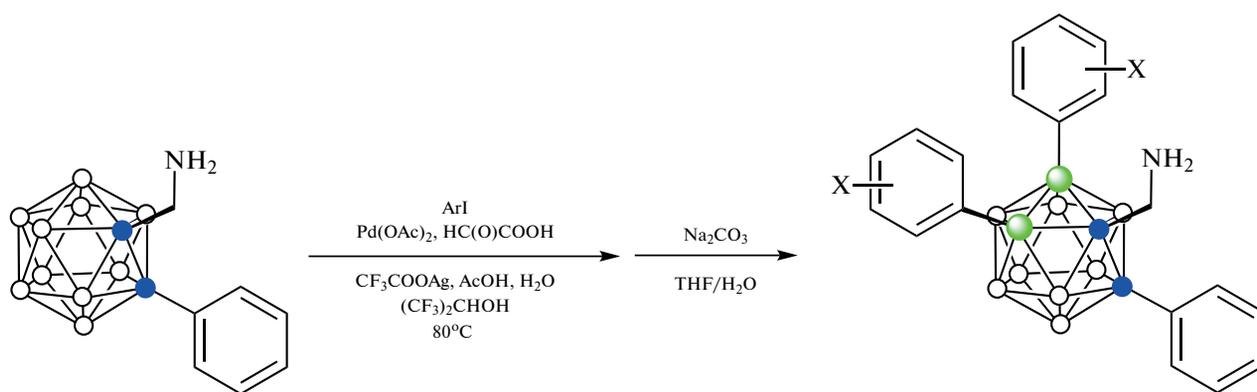


Схема 21.

Реакция 1-арилимино-*орто*-карборанов 1-ArN=CH-1,2-C₂B₁₀H₁₁ (Ar = C₆H₄-4-F, C₆H₄-4-Cl, C₆H₂-2,4,6-Me₃) с различными *N*-ацилглутар- и сукцинимидами RC(O)N(CO)₂(CH₂)_{*n*} (*n* = 2, 3) в присутствии 5 мол. % $[(COD)RhCl_2]_2$ в толуоле при 150°C приводит к смеси соответствующих

В(3)-моно- и В(3),В(6)-дизамещенных производных 1-ArN=CH-3-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀ и 1-ArN=CH-3,6-R₂-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 22). Реакция может быть использована для введения в карборановый остов арильных заместителей, содержащих различные функциональные группы, а также гетеро-

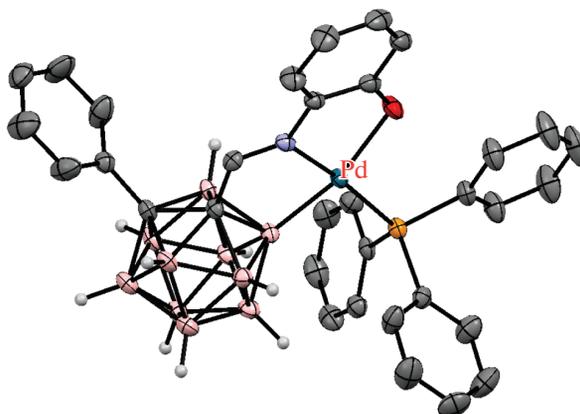


Рис. 27. Строение комплекса $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(1-(2'-\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH})-2-\text{Ph}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3-\text{O},\text{N},\text{B}(4))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

арильных, винильных и алкильных заместителей. Следует отметить, что направляющая арилиминогруппа может быть удалена в две стадии, включая кислотный гидролиз до альдегида с последу-

ющим отрывом формильной группы при обработке перманганатом калия, что делает привлекательным ее использование в синтезе производных *орто*-карборана [71].

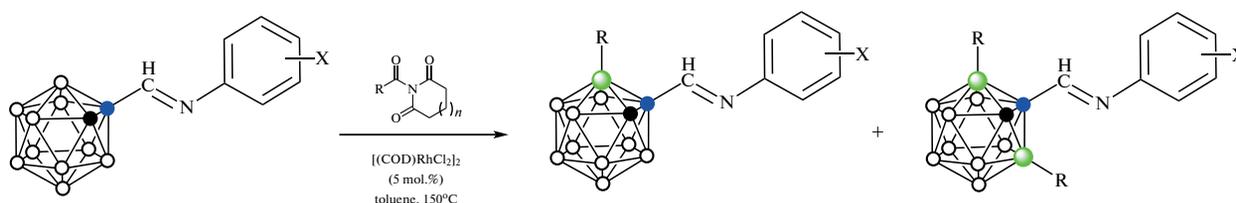


Схема 22.

Направляющая арилиминогруппа может также генерироваться *in situ* при взаимодействии карборанилальдегидов с аминами. Так, реакция 1-формил-2-фенил-*орто*-карборана 1-Н(О)С-2-Ph-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с *орто*-аминофенолом и Pd(OAc)₂ в толуоле в присутствии трифенилфосфина дает В(4)-циклометаллированный комплекс $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pd}(1-(2'-\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CH})-2-\text{Ph}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^3-\text{O},\text{N},\text{B}(4))]$ (рис. 27). Реакция последнего с метил-*пара*-иодобензоатом 4-IC₆H₄COOMe, CF₃COOAg и трифторуксусной кислотой в гексафторизопропанол с последующим кислотным гидролизом дает смесь соответствующих В(4)-моно- и В(4,5)-диарилзамещенных карборанов 1-

Н(О)С-2-Ph-4-(4'-MeO(O)CC₆H₄)-1,2-С₂В₁₀Н₉ и 1-Н(О)С-2-Ph-4,5-(4'-MeO(O)CC₆H₄)₂-1,2-С₂В₁₀Н₈. *Орто*-аминофенол в этой реакции с успехом может быть заменен глицином, а избыток арилиодида приводит к продуктам В(4,5)-диарилрования (схема 23). Реакция хорошо протекает с арилидидами, содержащими как донорные, так и акцепторные заместители, при этом выход продуктов колеблется от 55 до 86%. Фенильная группа при втором атоме углерода карборана может быть заменена как другими арильными (С₆H₄-*p*-Me, С₆H₄-*p*-OMe), так и бензильными (СН₂Ph, СHPh₂) или алкильными (Me, *i*-Pr) группам, однако в отсутствие заместителя реакция приводит к образованию неразделимой смеси продуктов [72].

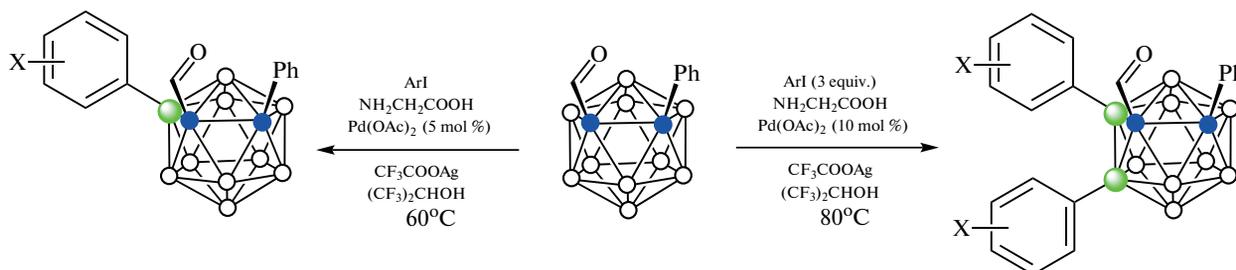


Схема 23.

Роль направляющего лиганда может также играть арилазогруппа. Так, взаимодействие фенолазопроизводного 1-PhN=N-2-*i*-Pr-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с [(CO)₅MMe] (M = Mn, Re) в углеводородных растворителях приводит к образованию соответствующих продуктов В(4)-циклометаллирования [(CO)₄M(1-PhN=N-2-*i*-Pr-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-N(2),В(4))] (рис. 28) [66, 67, 73].

Реакция арилазопроизводных 1-(4'-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с [Cp*IrCl₂]₂ в хлористом метиле в присутствии NaOAc приводит к образованию соответствующих В(3)-циклометаллированных комплексов [Cp*IrCl(1-(4'-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] (R = F, MeO) с выходом 90–94% (схема 24, рис. 29). Аналогичная реакция с [Cp*RhCl₂]₂ требует использования в качестве основания *n*-BuLi, приводя с низким выходом к [Cp*RhCl(1-(4'-FC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] (рис. 29) [74].

При обработке PhXLi (X = S, Se) хлоридный лиганд в комплексе [Cp*IrCl(1-(MeO-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] может быть легко заменен фенилтиолом или фенилселенолатом с образованием соответствующих

комплексов [Cp*Ir(XPh)(1-(MeO-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] с почти количественным выходом. Реакция [Cp*IrCl(1-(MeO-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] с AgOTf с последующим добавлением *орто*-карборанил-карбоксилата приводит к [Cp*Ir(1'-OOC-1',2'-C₂B₁₀H₁₁-κ¹-O)(1-(MeO-RC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ²-N(2),В(3))] (схема 24) [74].

Реакция 1-(4'-MeOC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с 1 экв. [Cp*IrCl₂]₂ и 2 экв. AgOTf в присутствии NaOAc в хлористом метиле приводит к образованию продукта одновременно С–Н- и В–Н-активации – синему комплексу [(Cp*IrCl)₂(1-(4'-MeOC₆H₄N=N)-1,2-C₂B₁₀H₁₀-κ⁴-N(2),В(3);N(1),C(2'))] (рис. 30) с выходом 80%, а аналогичная реакция с 2 экв. [Cp*IrCl₂]₂ и 4 экв. AgOTf дает с выходом 85% продукт С–Н- и двойной В–Н-активации – коричневый катионный комплекс [(Cp*Ir)₃(μ-Cl)₂(1-(4'-MeOC₆H₃N=N)-1,2-C₂B₁₀H₉-κ⁵-N(2),В(3);N(1),C(2');В(4))]OTf, в котором третий фрагмент Cp*Ir координирован атомом бора в положении 4 и двумя мостиковыми хлоридными лигандами (схема 24) [75].

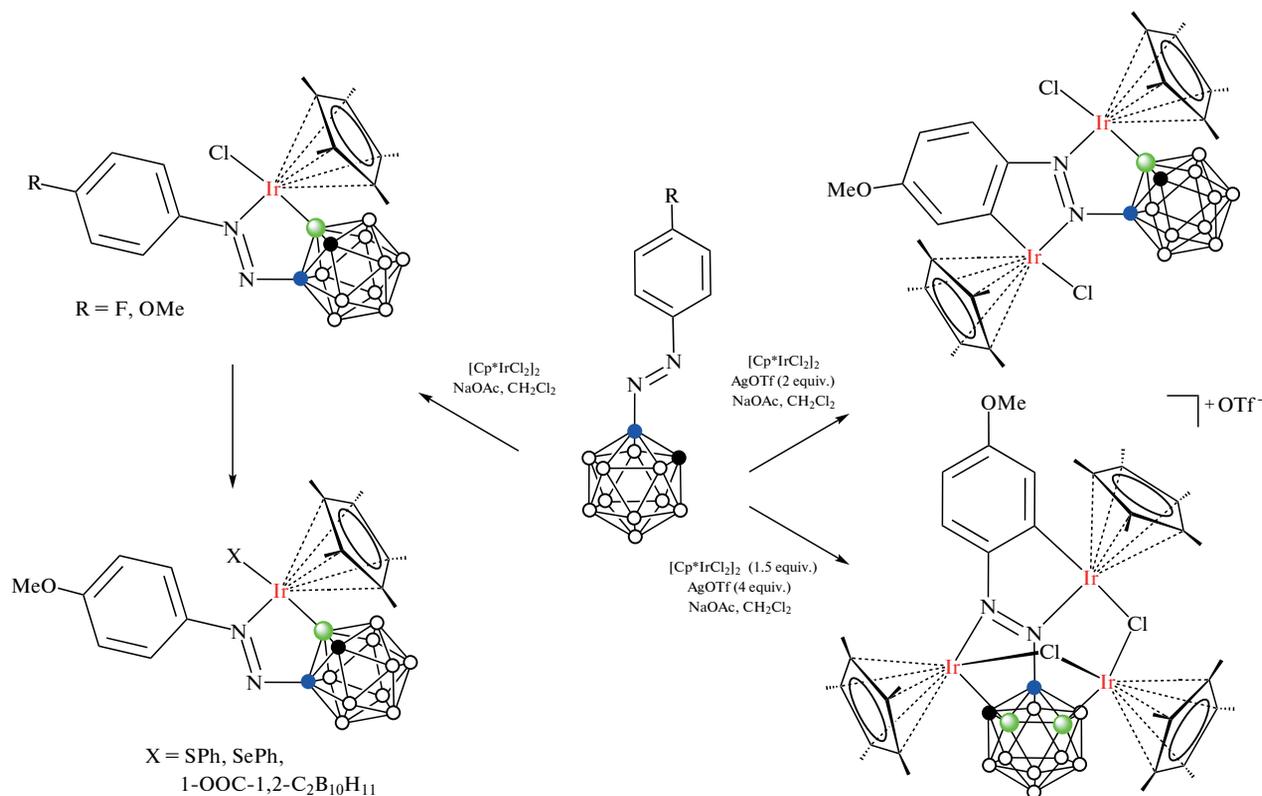


Схема 24.

Реакция 1,2-бис(арилазо)производного *орто*-карборана 1,2-(4'-MeOC₆H₄N=N)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с 0.5 экв. [Cp*IrCl₂]₂ и Et₃N в хлористом метиле

приводит с выходом 75% к комплексу [Cp*IrCl(1-(4'-MeOC₆H₄N=N)₂-1,2-C₂B₁₀H₉-κ²-N(2),В(4))], а реакция с 1 экв. [Cp*IrCl₂]₂ – к биядерному ком-

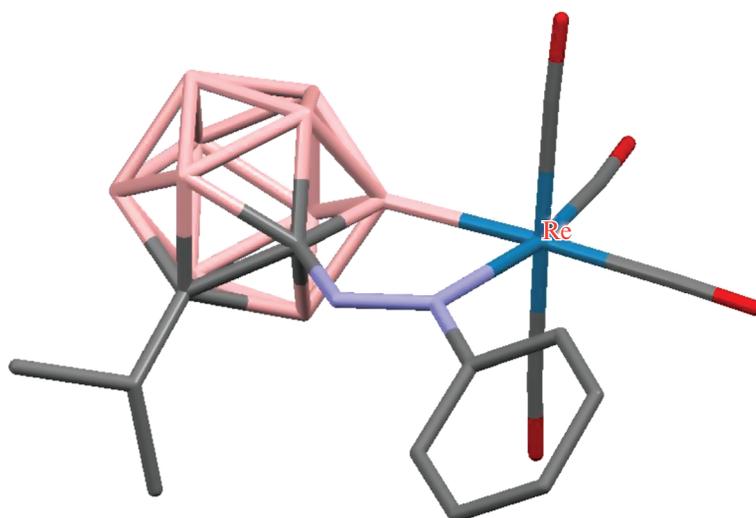


Рис. 28. Строение комплекса $[(\text{CO})_4\text{Re}(1\text{-PhN}=\text{N}-1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(4))]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

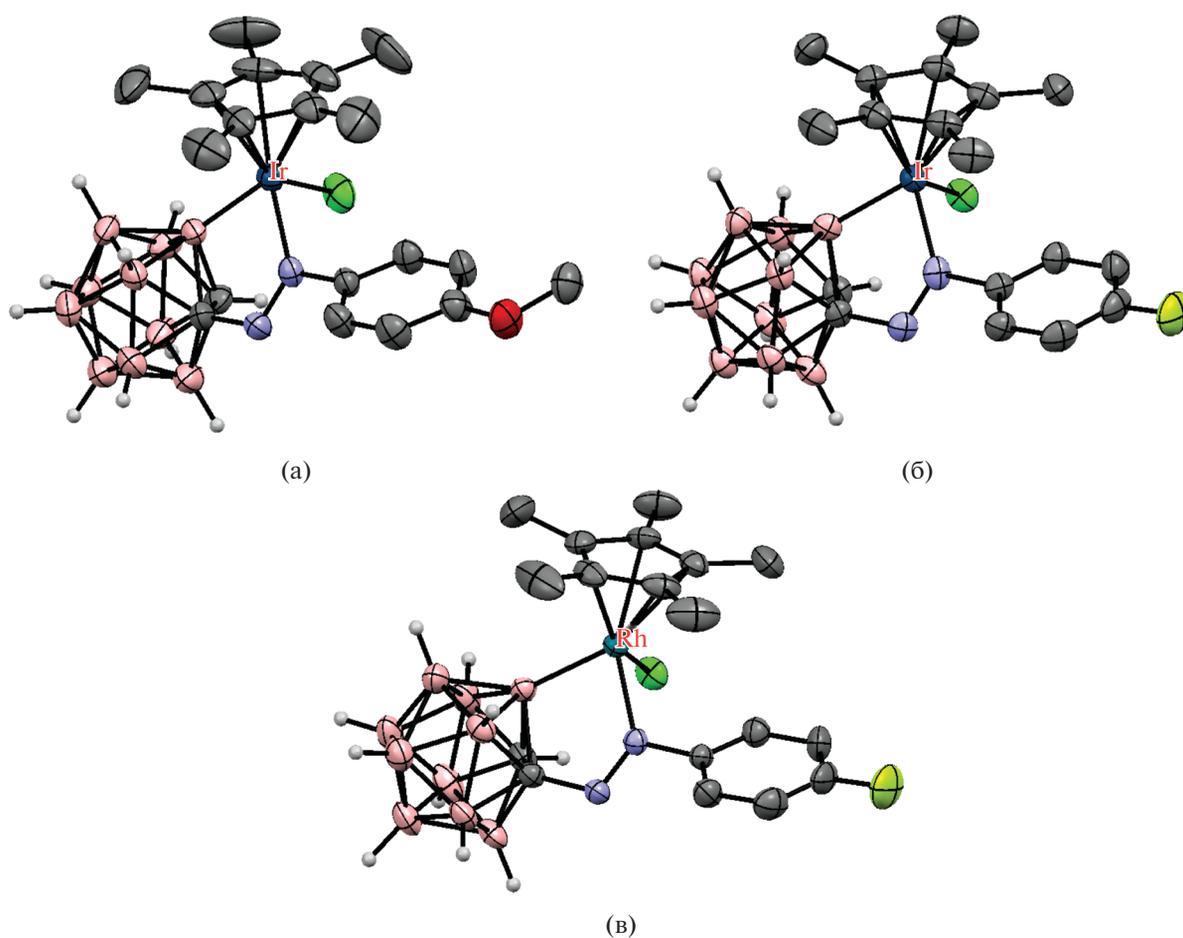


Рис. 29. Строение комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1\text{-}(4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(3))]$ (а), $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1\text{-}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(3))]$ (б) и $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1\text{-}(4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(3))]$ (в). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

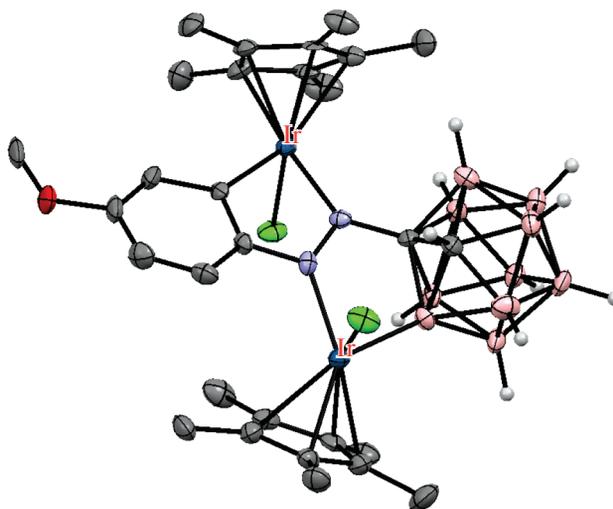


Рис. 30. Строение комплекса $[(\text{Cp}^*\text{IrCl})_2(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^4\text{-N}(2),\text{B}(3);\text{N}(1),\text{C}(2'))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

плексу $[(\text{Cp}^*\text{IrCl})_2(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-N}(2),\text{B}(4);\text{N}(2'),\text{B}(7))]$ с выходом 65% [76].

Фенилазопроизводное *мета*-карборана $1\text{-PhN}=\text{N}\text{-}7\text{-Me}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ реагирует с $[(\text{CO})_5\text{MnMe}]$ и $[(\text{CO})_5\text{ReMe}]$ аналогично фенилазопроизводному *орто*-карборана с образованием соответствующих циклометаллированных комплексов $[(\text{CO})_4\text{M}(1\text{-PhN}=\text{N}\text{-}7\text{-Me}\text{-}1,7\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N},\text{B})]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) [66, 67].

Реакция арилазопроизводного *пара*-карборана $1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в хлористом метиле в присутствии NaOAc приводит к образованию соответствующего В(2)-циклометаллированного комплекса $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(2))]$ (рис. 31) с выходом 92%, а реакция с избытком $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в присутствии AgOTf дает с выходом 90% продукт С–Н- и двойной В–Н-активации – катионный комплекс $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_3(\mu\text{-Cl})_2(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^5\text{-N}(2),\text{B}(2);\text{N}(1),\text{C}(2');\text{B}(3))]\text{OTf}$ (рис. 31, схема 25) [75].

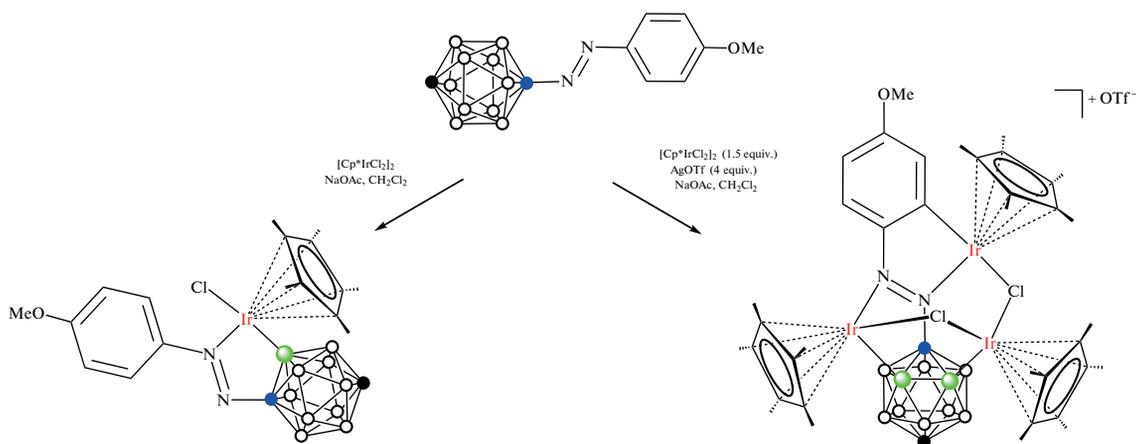


Схема 25.

Реакция $1,12\text{-бис(арилазо)производного пара-карборана } 1,12-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с 1 экв. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ и NaOAc в хлористом метиле дает с выходом 70% синий комплекс $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(2))]$,

а реакция с 3 экв. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ и 8 экв. AgOTf приводит с выходом 82% к темно-коричневому четырехъядерному катионному комплексу $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_4(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}(1,12-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^7\text{-N}(2),\text{B}(2);\text{N}(1),\text{C}(2');\text{B}(3);\text{N}(1'),\text{C}(2''))]$

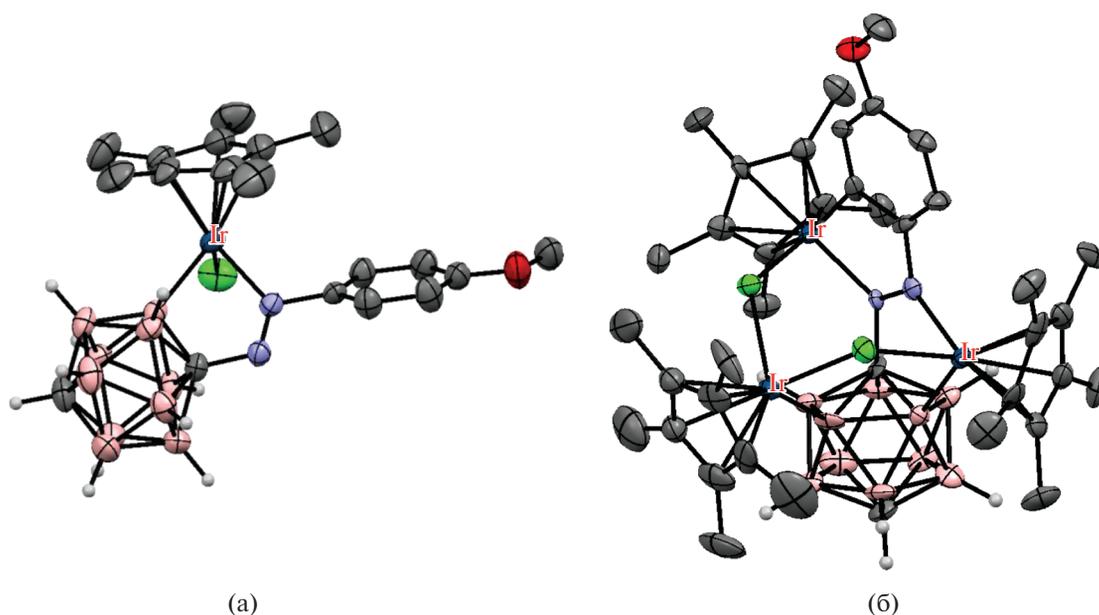


Рис. 31. Строение комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})-1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(2))]$ (а) и $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_3(\mu\text{-Cl})_2(1-(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})-1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^5\text{-N}(2),\text{B}(2); \text{N}(1), \text{C}(2'); \text{B}(3)))^+]$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

OTf – продукту С–Н- и двойной В–Н-активации по одной арилазогруппе и С–Н-активации по второй (рис. 32). Последний также может быть

получен обработкой синего комплекса 2.5 экв. $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ и 7 экв. AgOTf (схема 26) [75].

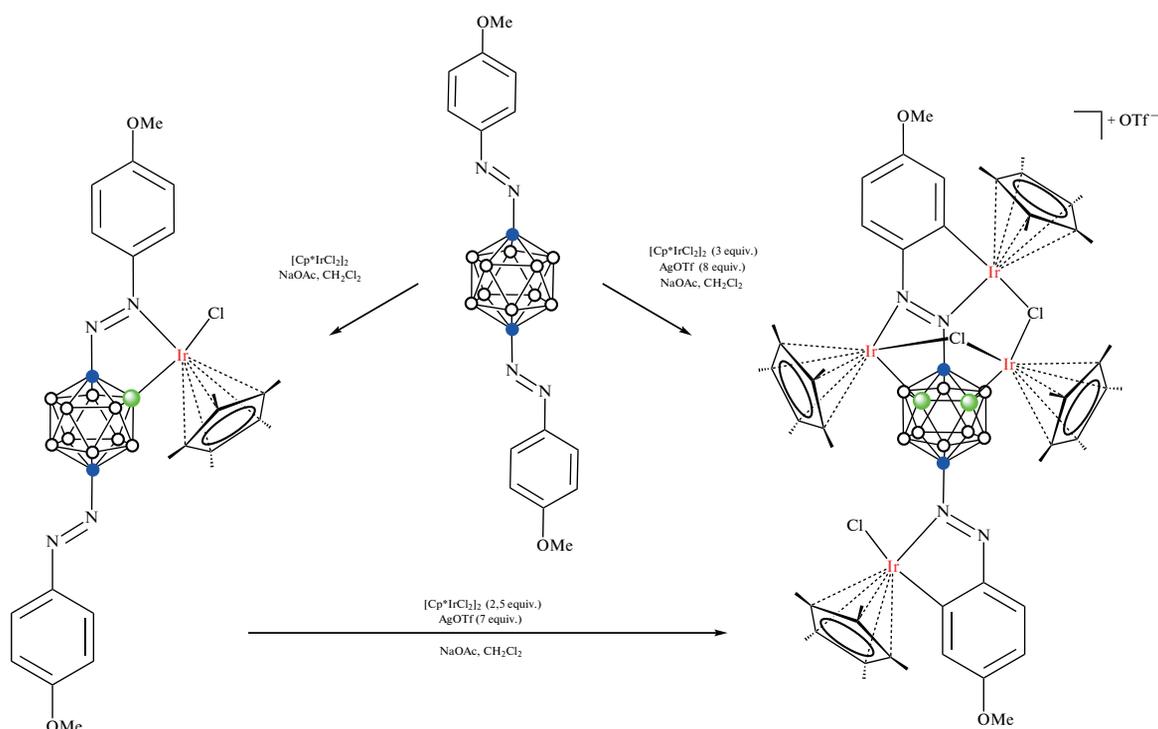


Схема 26.

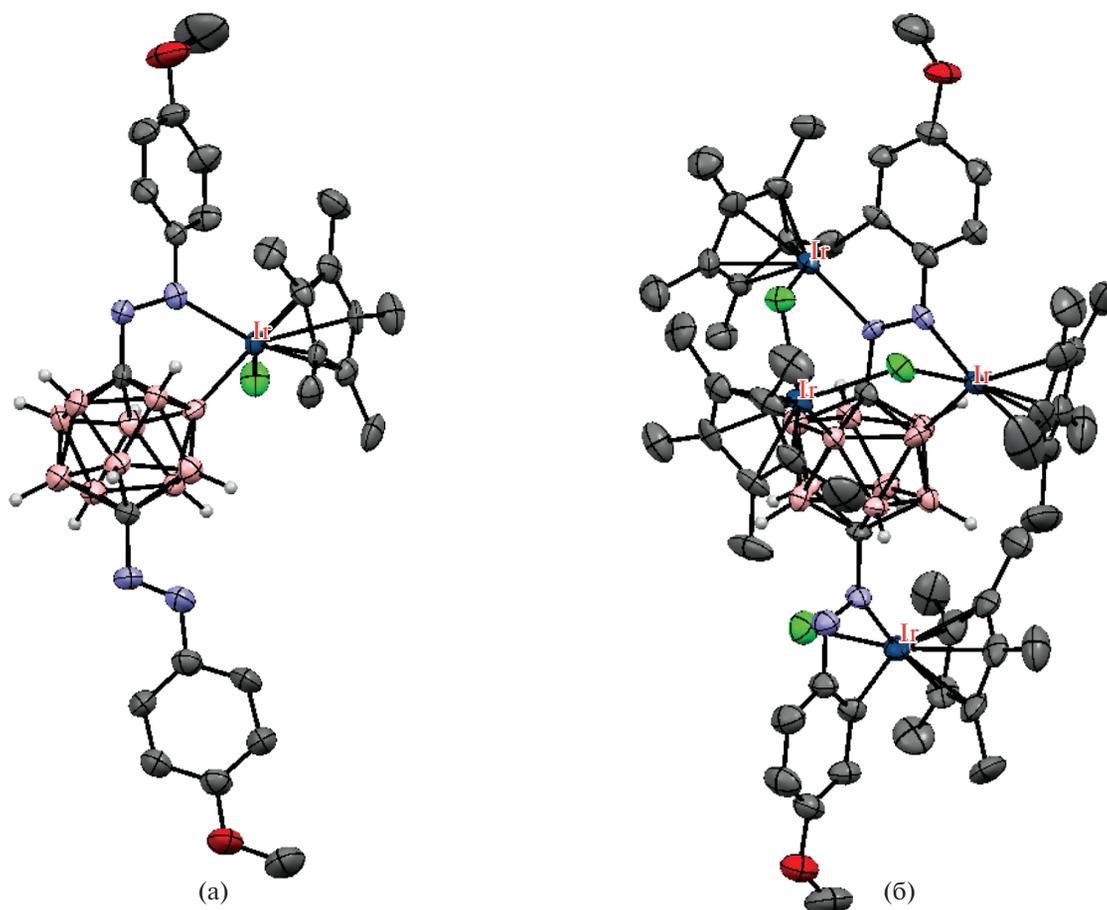


Рис. 32. Строение комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1,12\text{-}(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(2))]$ (а) и $[(\text{Cp}^*\text{Ir})_4(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}(1,12\text{-}(4'\text{-MeOC}_6\text{H}_3\text{N}=\text{N})_2\text{-}1,12\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^7\text{-N}(2),\text{B}(2); \text{N}(1), \text{C}(2'); \text{B}(3); \text{N}(1'), \text{C}(2'')))]^+$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

В качестве направляющего лиганда также может выступать пиридинильная группа. Так, реакция 1-(2'-пиридил)-2-метил-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄)-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с ароматическими N-ацилглутаримидами ArC(O)N(CO)₂(CH₂)₃ в присутствии 5 мол. % $[(\text{COD})\text{RhCl}_2]_2$ в толуоле при 150°C приводит к образованию соответствующих В(3), В(5)-диарилпроизводных 1-(2-NC₅H₄)-2-Me-3,5-Ar₂-1,2-C₂B₁₀H₈. Аналогичная реакция с третичными алифатическими N-ацилглутаримидами MeR₂C(O)N(CO)₂(CH₂)₃ протекает с перегруппировкой алкильного заместителя и приво-

дит к продуктам В(4)-алкилирования 1-(2'-NC₅H₄)-2-Me-4-R₂CHCH₂-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 27). Можно предположить, что в первом случае образованию В(3), В(6)-диарилпроизводных препятствует невозможность необходимого поворота направляющей группы после введения первого заместителя в положение 3, а во втором случае замещению в положение 3 препятствует большой объем третичной алкильной группы в сочетании с метильной группой в положении 2 карборанового остова [77].

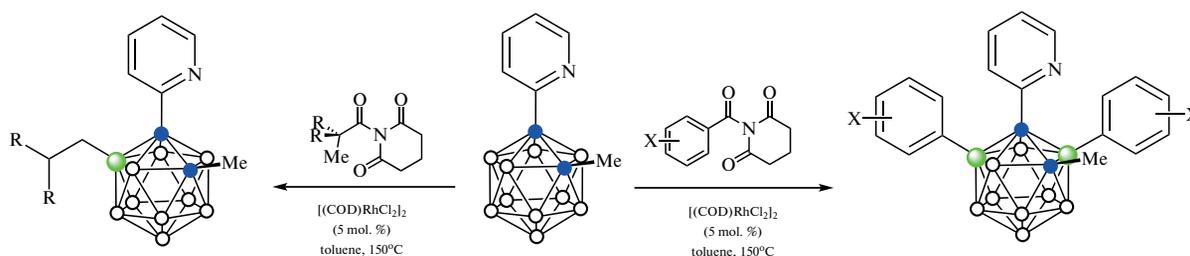


Схема 27.

Реакция 1-(2'-пиридил)-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с арилбороновыми кислотами ArB(OH)₂ в присутствии Ag₂O и 10 мол. % Pd(OAc)₂ в диметилформамиде при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих 3-арилпроизводных 1-(2-NC₅H₄)-3-Ar-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (схема 28). Реакция хорошо протекает с бороновыми кислотами, содержащими как электроноакцепторные (Ar = C₆H₄-4-F, C₆H₄-3-F, C₆H₃-3,5-F₂, C₆H₄-4-Cl, C₆H₄-4-Br, C₆H₄-4-CF₃, C₆H₄-3-NO₂, C₆H₄-4-CHO, C₆H₄-4-COMe,

C₆H₄-4-COOMe, C₆H₄-4-CN), так и электронодонорные (C₆H₄-4-Me, C₆H₄-3-Me, C₆H₄-2-Me, C₆H₃-3,4-Me₂, C₆H₄-4-Et, C₆H₄-4-*i*-Pr, C₆H₄-4-*t*-Bu, C₆H₄-4-OCH₂Ph) заместители, а также с 4-бифенил-, 2-нафтил- и 1-пиренилбороновыми кислотами. Показано, что замещению в положение 3 также не препятствует наличие *n*-Bu- и Ph-заместителей при соседнем атоме углерода. Этот подход также может быть использован для последовательного введения арильных групп с различными заместителями в положения 3 и 6 *орто*-карборанового остова [78].

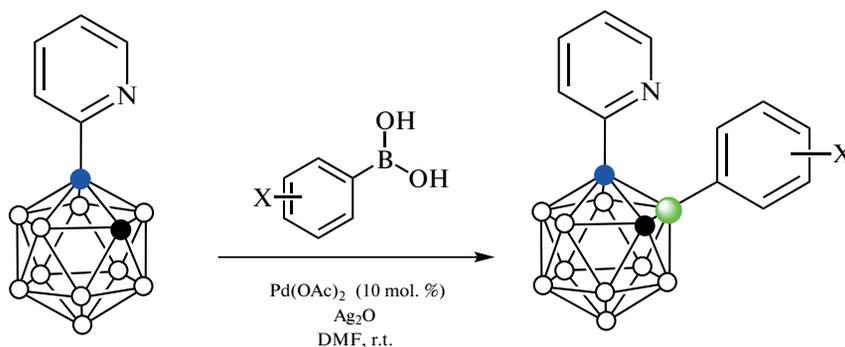


Схема 28.

Реакция 1-(2'-пиридил)-2-метил-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄)-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с карбоновыми кислотами RCOOH в присутствии Cu(OH)₂, оксона, 5 мол. % [Cp*RhCl₂]₂ и 20 мол. % AgOAc в 1,2-дихлорэтане при 120°C приводит к образованию соответствующих B(3)-ацилоксипроизводных 1-(2-NC₅H₄)-2-Me-3-RCOO-1,2-C₂B₁₀H₉ и B(3,6)-диацилоксипроизводных 1-(2-NC₅H₄)-2-Me-3,6-(RCOO)₂-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 29). В качестве

кислот могут выступать как алифатические (первичные, вторичные и третичные), так и ароматические и гетероароматические кислоты. Аналогичные реакции протекают также с 1-(2'-пиридил)карборанами, как содержащими при втором атоме углерода другие заместители (например, бензильную группу), так и не содержащими их вовсе, а в качестве направляющей группы может выступать 2-пиримидил [79].

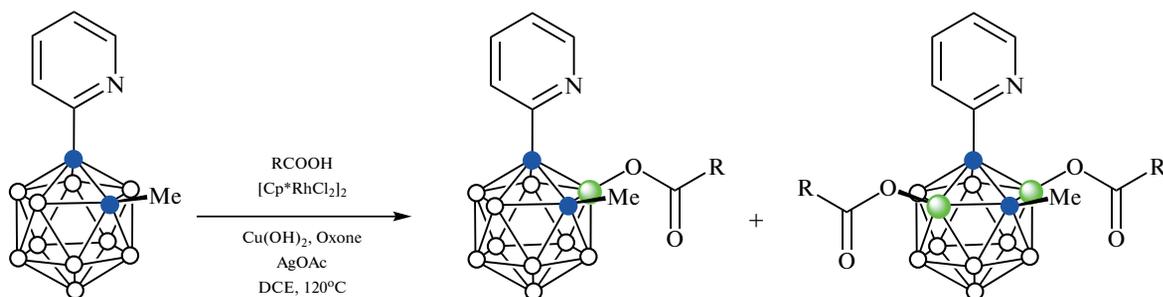


Схема 29.

Следует отметить, что 2-пиридильная группа также может использоваться для направленного селективного окислительного сочетания двух карборановых остовов. Так, реакция 1-(2'-пиридил)-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с AgNO₃ и 10 мол. % [(MeCN)₄Pd](BF₄)₂ в толуоле при 60°C

приводит к B(3)-H-активации *орто*-карборана с образованием смеси диастереомерных 3,3'- и 3,6'-*бис*(1-(2'-пиридил)-*орто*-карборанов), которые могут быть разделены колоночной хроматографией [80].

Реакция 1-(2'-пиридилсульфенил)-*орто*-карборана 1-(2'-NC₅H₄S)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ с [Cp*IrCl₂]₂ в

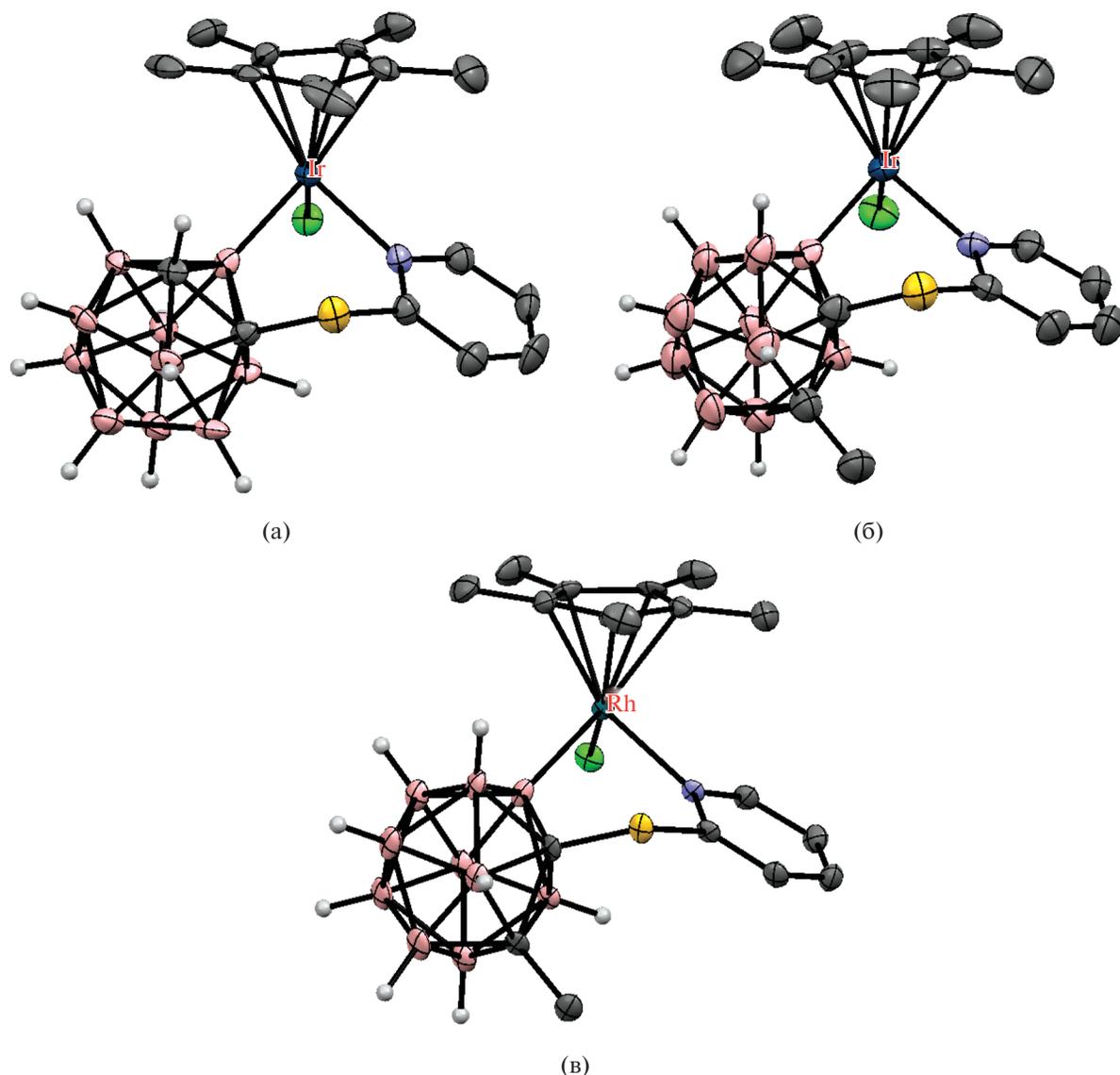


Рис. 33. Строение комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N,B(3)})]$ (а), $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-2\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B(4)})]$ (б) и $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-2\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B(4)})]$ (в). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

хлористом метиле в присутствии KOAc и AgOTf приводит к образованию В(3)-циклометаллированного комплекса $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N,B(3)})]$ (рис. 33) с выходом 69%, тогда как аналогичная реакция с 1-(2'-пиридилсульфенил)-2-метил-*орто*-карбораном 1-(2'-NC₅H₄S)-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀, в котором связанный со вторым атомом углерода атом водорода заменен на метильную группу, приводит с выходом 73% к образованию В(4)-циклометаллированного комплекса $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-2\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B(4)})]$ (рис. 33), это связано с пространственными затруднениями атаки по положению 3, вызванны-

ми близлежащей метильной группой (схема 30). Интересно, что реакция 1-(2'-NC₅H₄S)-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в аналогичных условиях также дает продукт В(4)-циклометаллирования $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4\text{S})-2\text{-Me-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-N,B(4)})]$ (рис. 33) (выход 73%), в то время как реакция с не содержащим метильной группы 1-(2'-NC₅H₄S)-1,2-C₂B₁₀H₁₁ приводит к внедрению металла в карборановый остов с образованием родакарборана $[3\text{-Cp}^*-2-(2'\text{-NC}_5\text{H}_4)-3,1,2\text{-RhC}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$ с выходом 39% (схема 30). Необходимо отметить, что в данном случае замещению подвергается атом бора в положении 3 [81].

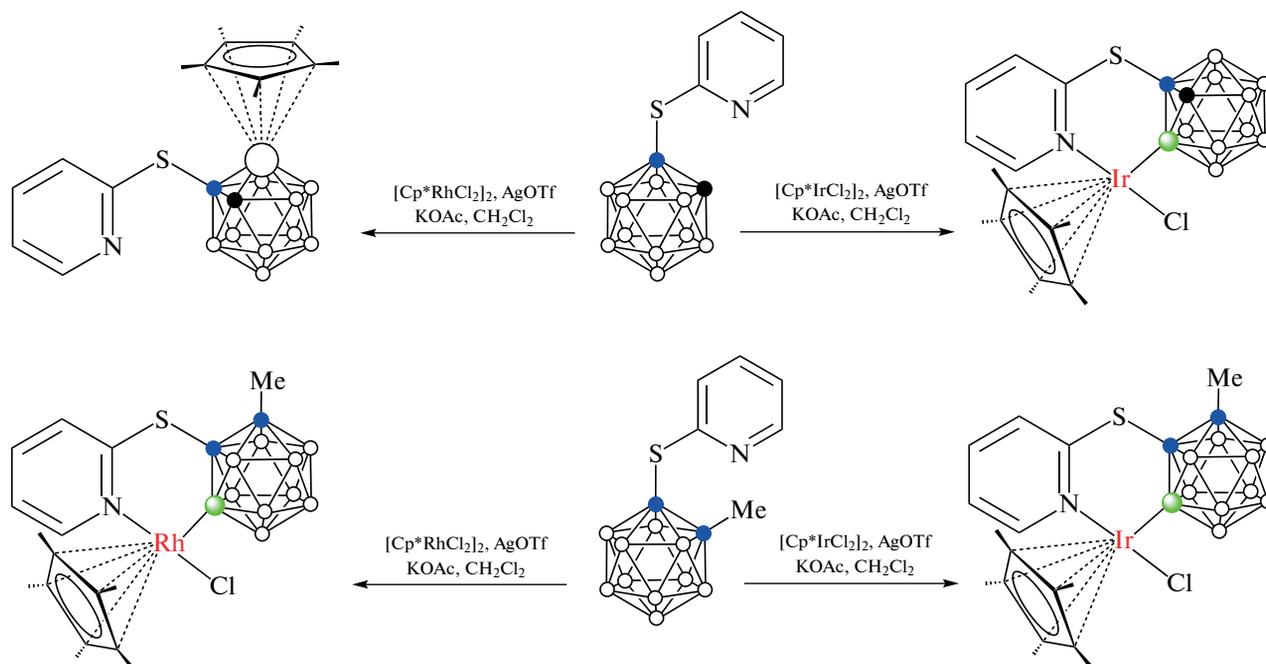


Схема 30.

Обработка родиевого комплекса $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(1-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4\text{S})-2-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\kappa^2-\text{N},\text{B}(4))] \text{N}$ -бром- и N -иодсукцинимиды в 1,2-дихлорэтане при 65°C приводит к разрыву связи $\text{B}-\text{Rh}$ с образованием соответствующих $\text{B}(4)$ -галогенопроизводных $1-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4\text{S})-2-\text{Me}-4-\text{X}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) с практически количественным выходом, а при его взаимодействии с кислородом воздуха в дихлорметане образуется соответствующее гидроксипроизводное $1-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4\text{S})-2-\text{Me}-4-\text{HO}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$. Следует отметить, что продукты замещения в положение 4 карборанового остова $1-(2'-\text{NC}_5\text{H}_4\text{S})-2-\text{R}-4-\text{X}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bn}, \text{SiMe}_3$; $\text{X} = \text{Br}, \text{OH}$) могут быть получены при проведении реакции в присутствии $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ (но не $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$) без выделения промежуточного металлокомплекса [81].

Еще одним типом направляющего лиганда может служить 1,2,3-триазольная группа. Реакция 1-(1'-триазолметил)-*орто*-карборанов $1-(4'-\text{R}-$

$1',2',3'-\text{N}_3\text{C}_2\text{H}-1'-\text{CH}_2)-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$) с $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в хлористом метиле в присутствии NaOAc при комнатной температуре приводит к образованию соответствующих $\text{B}(3)$ -циклометаллированных комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'-\text{R}-1',2',3'-\text{N}_3\text{C}_2\text{H}-1'-\text{CH}_2)-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}-\kappa^2-\text{N}(2),\text{B}(3))]$ (рис. 34) с выходом 74 и 52%. В случае карборанитриазолов, содержащих металлоценовые заместители (ферроцен или рутеноцен), реакция требует более жестких условий — присутствия Cs_2CO_3 как основания и нагревания в ацетонитриле, приводя к соответствующим циклометаллированным комплексам с выходом 44–46% (схема 31, рис. 34). Аналогичные реакции с $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ приводят к циклометаллированным комплексам с металлоценовыми заместителями с выходом 35–46% (схема 31), в то время как комплексы с фенильным и бутильным заместителями получить не удалось [82].

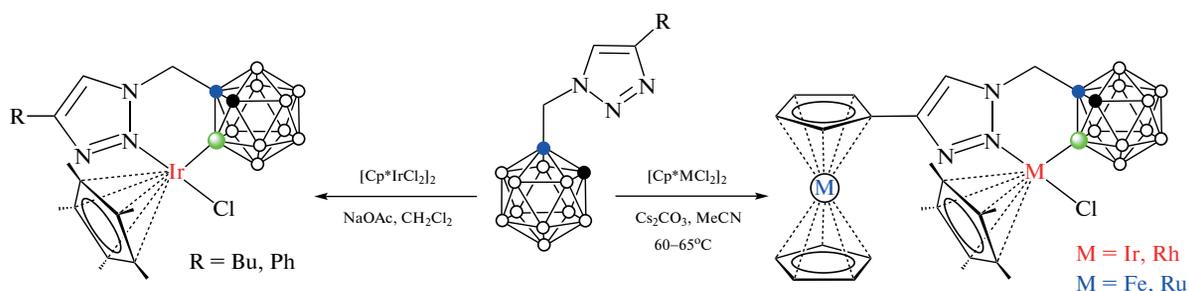


Схема 31.

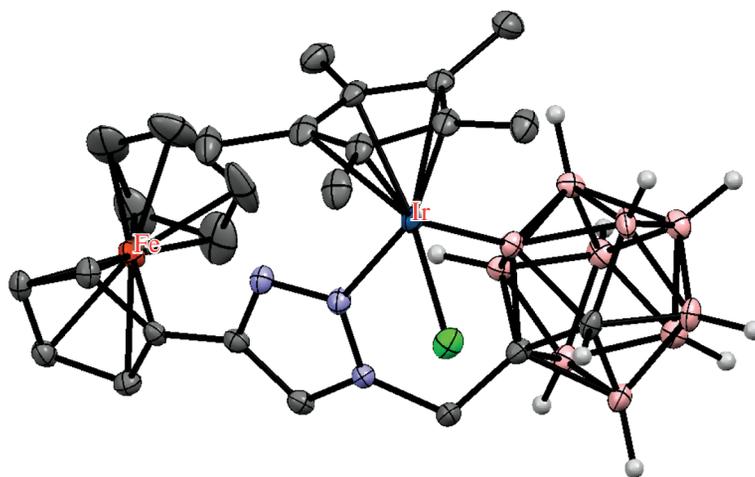


Рис. 34. Строение комплекса $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-Fc-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{B}(3))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

В свою очередь, обработка карборанилтриазолиевых солей $[1-(3'\text{-Me-}4'\text{-R-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^+[\text{BF}_4]^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Bu}$) с $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Me}_4\text{NCl}$ в дихлорметане при комнатной температуре с последующим добавлением $[\text{Cp}^*\text{MCl}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Rh}$) приводит к образованию соответствующих C(2)-циклометаллированных карбеновых комплексов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(3'\text{-Me-}4'\text{-R-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-C}(2),\text{C}(5'))]$

(схема 32). Следует отметить, что C(2)-циклометаллированные комплексы могут быть получены при депротонировании незамещенной CH-группы карборана. Так, обработка $1-(4'\text{-Fc-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ $n\text{-BuLi}$ в тетрагидрофуране с последующим добавлением $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ приводит к $[\text{Cp}^*\text{IrCl}(1-(4'\text{-Fc-}1',2',3'\text{-N}_3\text{C}_2\text{H-}1'\text{-CH}_2)\text{-}1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-N}(2),\text{C}(2))]$ (схема 32) [82].

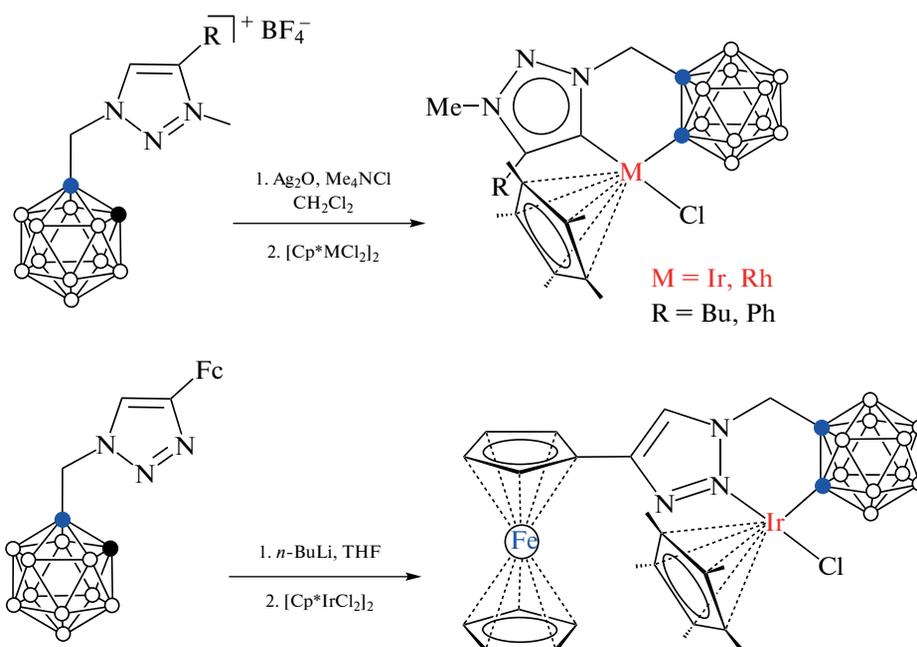


Схема 32.

В качестве переходного металла в процессе каталитической В–Н-активации орто-карборана также могут использоваться соли меди, однако

при этом требуется окисление меди в каталитическом цикле. Так, взаимодействие $1-(8'\text{-хинолил-аминокарбонил})\text{-орто-карборана}$ $1-(8'\text{-$

$\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C}-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с терминальными арилацетиленами в присутствии $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, 2-фенилпиридина, Ag_2CO_3 и K_2HPO_4 в 1,2-дихлорэтане при 130°C с последующей обработкой HCl в хлороформе приводит к соответствующим 4-арилацетиленам $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-4-\text{ArC}\equiv\text{C}-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ (схема 33). Роль окисли-

теля в этом процессе играет Ag_2CO_3 . Реакция протекает через образование ацетиленовых комплексов меди(I) [$\text{Cu}(1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{N}(\text{O})\text{C})-4-\text{ArC}\equiv\text{C}-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\eta^2-\text{C},\text{C}-\kappa^2-\text{N},\text{N})$], строение одного из которых было установлено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 35) [83].

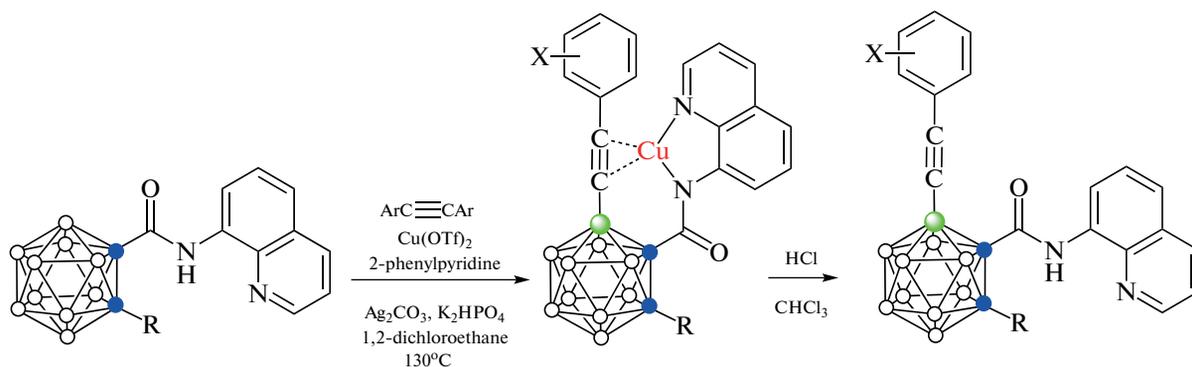


Схема 33.

Реакция амидов *орто*-карборанилкарбоновых кислот и 8-аминохинолина $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, i\text{-Pr}, \text{Bu}, \text{Ph}$) с $t\text{-BuOLi}$ в присутствии 20 мол. % $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ при 4.0 мА приводит к соответствующим 4-*трет*-бутоксипроизводным, в то время как реакция с $1-(2'-\text{NC}_3\text{H}_4\text{CMe}_2\text{NH}(\text{O})\text{C})-2-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в аналогичных условиях приводит к соответствующему 4,5-ди(*трет*-бутоксипроизводному). Гидролиз полученных *трет*-бутоксипроизводных в 12 М соляной кислоте при 120°C приводит к соответствующим гидроксипроизводным, а нагревание с K_2CO_3 в тетрагидрофуране – к гидролизу амида и декарбоксилированию, т.е. к полному удалению направляющего лиганда. Реакция $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-2-i\text{-Pr}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с различными фенолятами лития ArOLi в аналогичных условиях приводит к соответствующим 4,5-ди(феноксипроизводным) $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-4,5-(\text{ArO})_2-2-i\text{-Pr}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ [84].

Взаимодействие $1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{NH}(\text{O})\text{C})-2-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с избытком различных диарил- и алкилдисульфидов RSSR в присутствии $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, 2-фенилпиридина и $t\text{-BuOLi}$ в 1,2-дихлорэтане при 130°C приводит к соответствующим 7,11-дисульфенилпроизводным $7,11-(\text{RS})_2-1-\text{Me}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$. Реакция протекает через В–Н-активацию положений 4 и 5, которые после удаления направляющего лиганда в форме N,N' -ди(8-хинолил)мочевины превращаются в положения 7 и 11. Реакция толерантна к различным функциональным группам, включая $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{CF}_3, -\text{OMe}$ и $-\text{SMe}$. Метильная группа при втором атоме углерода может быть заменена на $i\text{-Pr}, \text{Bu}-, \text{Ph}$,

$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4-4\text{-Me}$. Предполагается, что роль окислителя в данной реакции играет избыток дисульфидов [85].

Реакции В–Н-активации с участием кислородсодержащих направляющих лигандов

Для направленного введения разнообразных заместителей в карборановый остов с помощью направляющих донорных групп наибольшее вни-

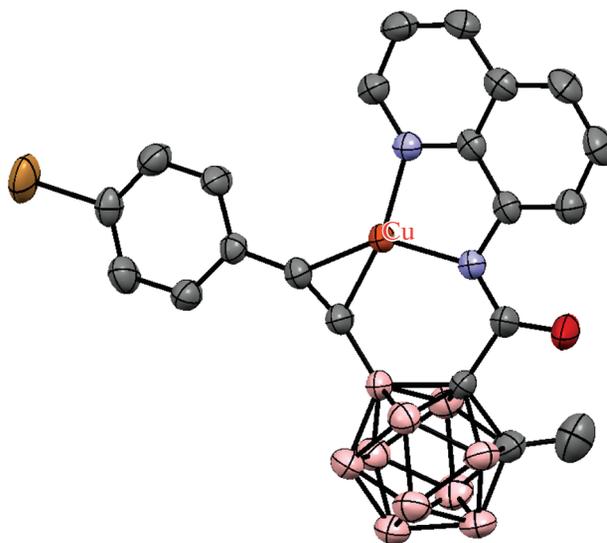


Рис. 35. Строение комплекса $[\text{Cu}(1-(8'-\text{NC}_9\text{H}_6\text{N}(\text{O})\text{C})-4-(4'-\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})-2-\text{R}-1,2-\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9-\eta^2-\text{C},\text{C}-\kappa^2-\text{N},\text{N})]$ (атомы водорода не показаны для ясности).

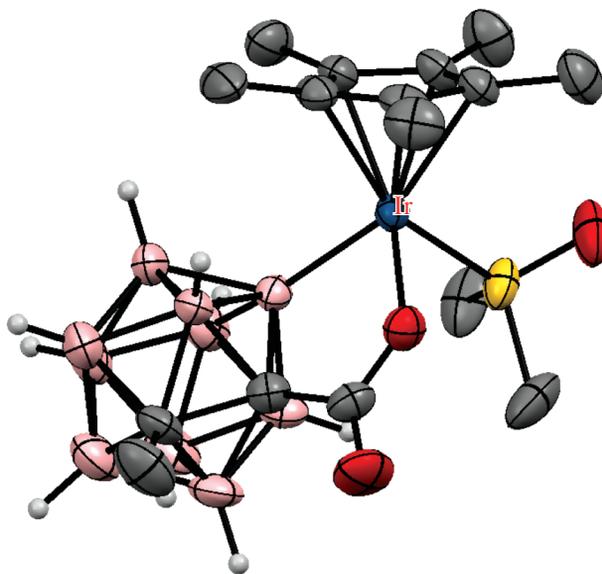


Рис. 36. Строение комплекса $[\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-OOC-2-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-O, B(4))}(\text{DMSO-}\kappa^1\text{-S})]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

мание получили производные с различными кислородсодержащими заместителями — в первую очередь карбоновыми кислотами и их амидами, что во многом связано с низкой устойчивостью образующихся промежуточных комплексов переходных металлов со связью металл–кислород, а также возможностью легкого удаления направляющей карбоксильной группы с помощью термического декарбосилирования, которое значительно облегчается наличием заместителей в соседних положениях остова. Следует отметить, что во всех случаях (даже в отсутствие заместителя при соседнем атоме углерода карборана) карбоксильная группа способствует В–Н-активации положений 4 и 5, которые при наличии дополнительного заместителя при втором атоме углерода после удаления карбоксильной группы становятся положениями 7 и 11 соответственно.

Первым примером использования реакции В–Н-активации для синтеза различных производных *орто*-карборана была реакция *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с диарилацетиленами $\text{Ar-C}\equiv\text{C-Ar}$ в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, AgOAc и 2.5 мол. % $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в толуоле при 180°C , протекающая с потерей направляющей группы и приводящая к соответствующим В(4)-замещенным алкенам 4- $\text{ArHC}=\text{C}(\text{Ar})\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ (схема 34). Замещение в положение 4 в данном случае обусловлено чисто электронными факторами. Аналогичные реакции с C, C' -замещенными кислотами 1-НООС-2- $\text{R-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bn}$) приводят к соответствующим В(7)-замещенным производным

7- $\text{PhHC}=\text{C}(\text{Ph})\text{-1-R-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. Предполагается, что реакция протекает через образование циклометаллированного комплекса, аналог которого $[\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-OOC-2-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{-}\kappa^2\text{-O, B(4))}(\text{DMSO-}\kappa^1\text{-S})]$ (рис. 36) был получен реакцией 1-НООС-2- $\text{Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{OAc})_2(\text{DMSO})]$ в толуоле [18].

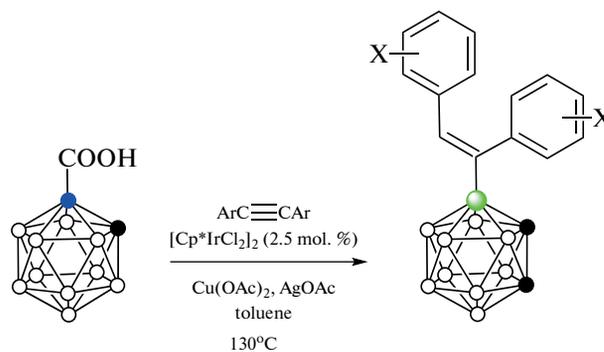


Схема 34.

Реакция *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2- $\text{Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с терминальными ацетиленами $\text{Ar-C}\equiv\text{CH}$ и $\text{R}_3\text{Si-C}\equiv\text{CH}$ в присутствии AgOAc , K_2HPO_4 и 5 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в толуоле при 80°C приводит к соответствующим В(7)-замещенным ацетиленам 7- $\text{ArC}\equiv\text{C-1-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и 7- $\text{R}_3\text{SiC}\equiv\text{C-1-Me-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ соответственно с выходом, варьирующимся от 44 до 86% (схема 35). Замена в *орто*-карборанилкарбоновой кислоте метильной группы при соседнем атоме углерода на другие алкильные группы (*i*-Pr, Bn) практически не сказывается на выходе продук-

тов алкинилирования, однако в отсутствие заместителя выход ацетилена 4-*i*-Pr₃SiC≡C-1,2-C₂B₁₀H₁₁ падает до 35% (при использовании в качестве исходного соединения 1-НООС-2-Me₃Si-1,2-C₂B₁₀H₁₀ выход 4-*i*-Pr₃SiC≡C-1,2-C₂B₁₀H₁₁ составляет 74%). Удаление силильной защиты обработкой фторид-

ионом приводит к терминальным карборанилацетиленам, которые способны вступать в различные реакции, характерные для других терминальных ацетиленов, такие как реакция [3+2]-циклоприсоединения азидов к ацетиленам (“клик-реакция”), реакции Соногаширы и Глазера–Хея [86].

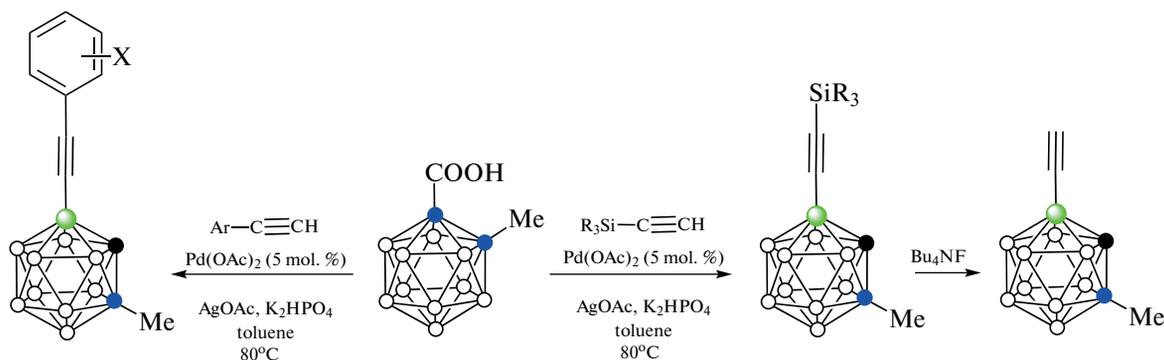


Схема 35.

Реакция *ortho*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-1,2-C₂B₁₀H₁₁ со стирилом в присутствии AgOAc и 10 мол. % Pd(OAc)₂ в 1,2-дихлорэтане при 60°C приводит к 4,5-диалкенпроизводному 4,5-(PhHC=CH)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀. Ряд 7,11-диалкенпроизводных 7,11-(PhHC=CH)₂-1-R-1,2-C₂B₁₀H₉ (R =

= Me, Et, *i*-Pr, Bn, Ph, C₆H₄-4-Cl, C₆H₃-3,5-Me₂, SiMe₃) был получен взаимодействием *ortho*-карборанилкарбоновых кислот 1-НООС-2-R-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с замещенными стирилами в аналогичных условиях (схема 36) [87].

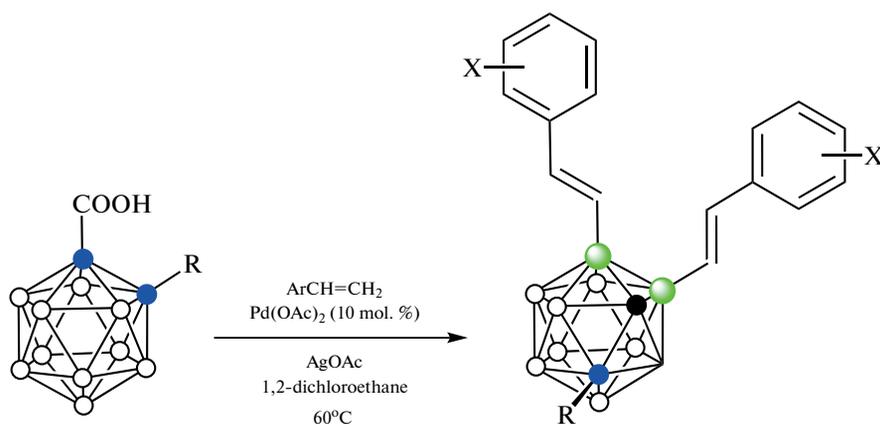


Схема 36.

Взаимодействие *ortho*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2-Me-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с арилиодидами в присутствии AgOAc, уксусной кислоты и 10 мол. % Pd(OAc)₂ в толуоле при 70°C приводит к соответствующим 7,11-диарилпроизводным 7,11-Ar₂-1-Me-1,2-C₂B₁₀H₉ (схема 37). В реакцию вступают арилиодиды, содержащие как электронодонорные (3-Me, 4-Me, 3,5-Me₂, 4-*t*-Bu, 4-OMe), так и электроноакцепторные (4-Ph, 3-Cl, 4-Cl, 3-Br,

4-Br, 4-F, 4-COMe, 3-COOMe) заместители, при этом выход диарилпроизводных варьируется от 50 до 82%. Метильная группа в *ortho*-карборанилкарбоновой кислоте может быть заменена на фенильную или бензильную, в то время как в случае 1-НООС-1,2-C₂B₁₀H₁₁ реакция приводит к 4,5-Ph₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ с выходом 41% (использование Me₃Si-группы приводит к повышению выхода до 69%) [88].

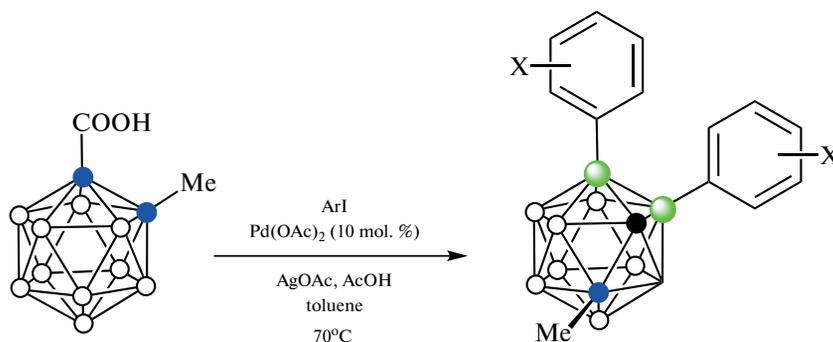


Схема 37.

Взаимодействие 1-НООС-2-*R*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ с тиофеном в присутствии Li_2CO_3 , $Cu(OAc)_2$, 5 мол. % $[Cp^*IrCl_2]_2$, 10 мол. % $AgNTf_2$ и 10 мол. % $AgOAc$ в толуоле при 130°C приводит к соответствующим 7-(2'-тиенил)производным *орто*-карборана. Реакция протекает с хорошим выходом с различными замещенными производными тиофена, бензотиофенами, тиенотиофенами, а также олиготиофенами [89].

Реакция *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2-*Hx*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ с аллильными

спиртами $HOCH(R)CH=CH_2$ ($R = Alk, Ar$) в присутствии $AgOAc$ и 5 мол. % $[Cp^*RhCl_2]_2$ в 1,4-диоксане при 70°C приводит к соответствующим 7,11-диалкилпроизводным 7,11-($RC(O)CH_2CH_2$)₂-1-*Hx*-1,2- $C_2B_{10}H_9$ (схема 38). Гексильная группа в *орто*-карборанилкарбоновой кислоте может быть заменена бутильной или фенильной, однако в отсутствие заместителя реакция приводит лишь к следовым количествам целевого продукта [90].

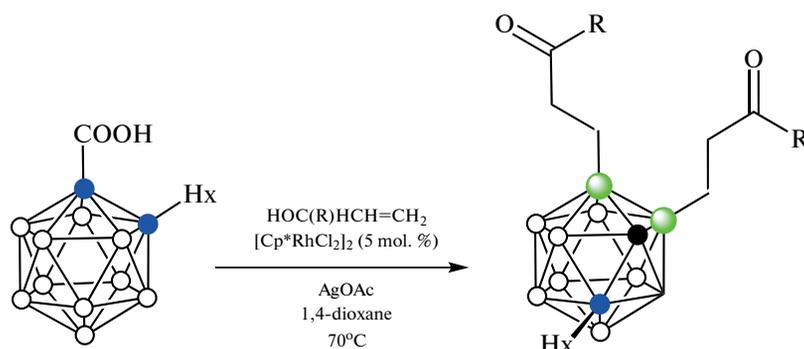


Схема 38.

Взаимодействие *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2-*Me*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ с замещенными пропаргиловыми спиртами $Ar-C\equiv C-CR^1R^2OH$ в присутствии $NaOAc$ и каталитических количеств $[Cp^*IrCl_2]_2$ и $AgSbF_6$ в трифторэтаноле при 60°C протекает через образование *B*(4)-алкенильных производных, которые претерпевают циклизацию в соответствующие индены, а последующее декарбоксилирование в толуоле при 130°C приводит к удалению направляющей группы (схема 39). Метильная группа в *орто*-карборанилкарбоновой кислоте может быть заменена бутильной или арильной [91].

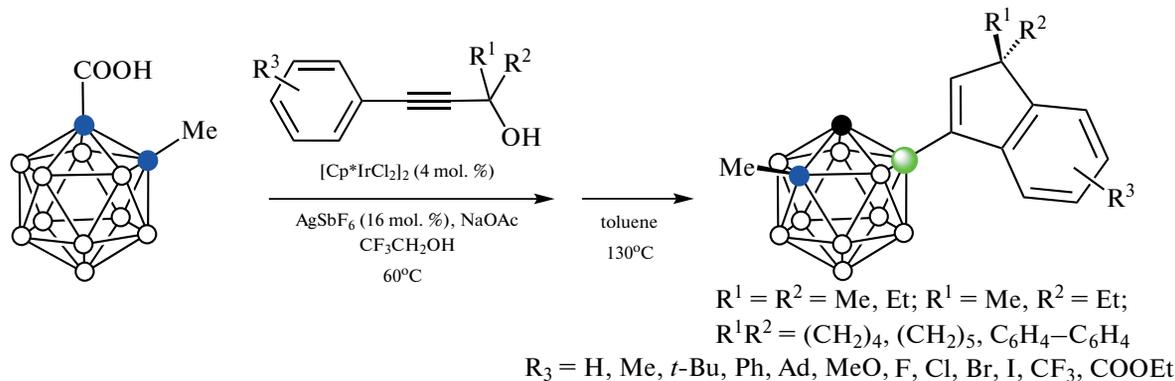


Схема 39.

Интересно, что реакция в мезитиле протекает без циклизации и приводит к соответствующим диеновым производным (схема 40) [91].

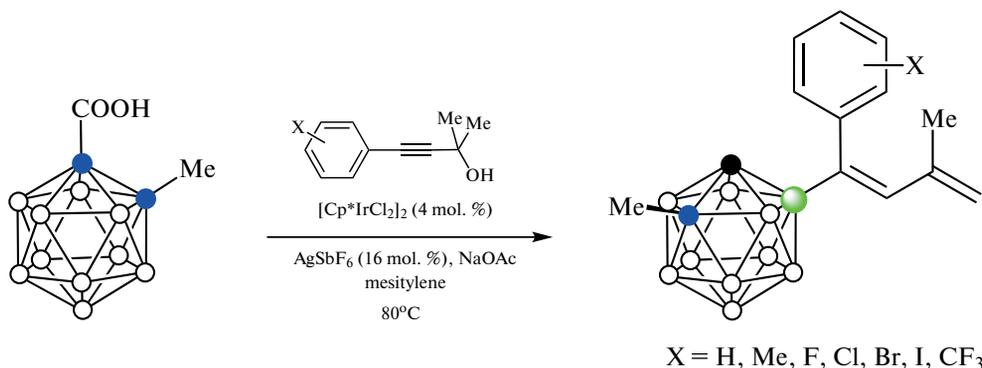


Схема 40.

Реакция *орто*-карборанилкарбоновых кислот 1-НООС-2-*R*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ (*R* = H, Me, Et, *i*-Pr, Bu) с 2-фенилпиридином в присутствии каталитических количеств $[Cp^*IrCl_2]_2$, AgOTf, AgOAc и избытка $Cu(OAc)_2$ в толуоле при 130°C приводит к арилпроизводным, в которых пиридиновый фрагмент играет роль направляющей группы по отношению к замещению в бензольном кольце. Замещение протекает в положение 4 по отношению к направляющей карбоксильной группе, однако с учетом декарбоксилирования арильный заместитель оказывается в положении 7 по отношению к заместителю при втором атоме углерода 7-(2''-NC₅H₄-2'-C₆H₄)-1-*R*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ (схема 41). Реакции с производными *C*-метил, *C*-этил и *C*-бутил протекают с высоким выходом (73–93%), в случае же материнской *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ и производного *C*-изопропил выход составляет 51 и 41% соответственно. Реакция толерантна к широкому

кругу заместителей как в бензольном, так и в пиридиновом кольце (F, Cl, Br, Me, *t*-Bu, CF₃, OMe, CHO, CN), а также замене пиридина другими азотсодержащими направляющими группами, такими как хинолин, пиримидин, тиазол, пирозол, индол, -C(Me)=NOMe, -N(O)=NPh или -C(OEt)=NH. В последнем случае направляющая группа теряет молекулу этанола, приводя к образованию 7-(2'-цианофенильного) производного 7-(2'-NCC₆H₄)-1-Me-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$. Реакция протекает через образование циклометаллированного комплекса иридия(III) с 2-фенилпиридином и *орто*-карборанилкарбоксилатом (рис. 37), окисление которого $Cu(OAc)_2$ в присутствии AgOTf приводит к образованию борметаллированного комплекса с последующим внедрением лиганда по связи бор–металл. Реакция также применима к гетероароматическим соединениям (тиофен, пиррол, индол) с азотсодержащими направляющими группами [92].

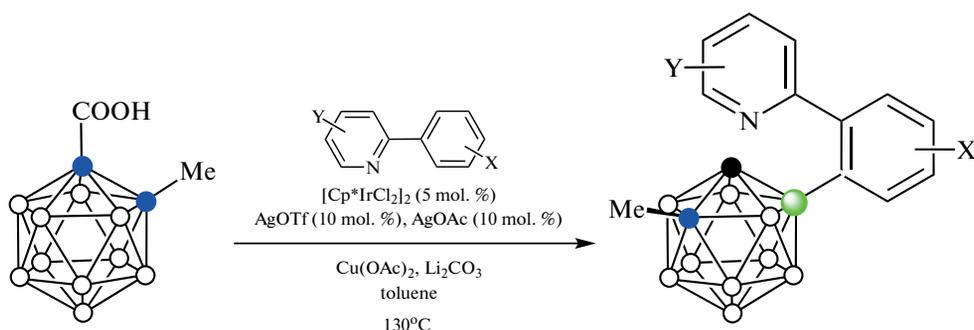


Схема 41.

Реакция *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-2-*Me*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ с бензойными кислотами в присутствии каталитических количеств $[Cp^*IrCl_2]_2$,

AgNTf, AgOAc и избытка Li_2CO_3 и $Cu(OPiv)_2$ в толуоле при 160°C приводит к образованию 4,5-замещенных аналогов кумарина (схема 42) [93].

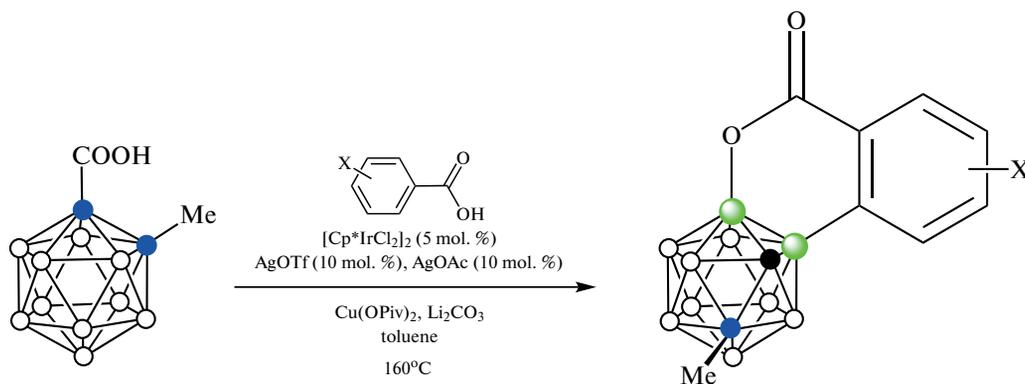


Схема 42.

Показано, что карбоксильная группа также может использоваться в качестве направляющего заместителя в синтезе производных карба-*клозо*-додекаборатного аниона. Реакция 1-карбокси-1-карба-*клозо*-додекаборана $(Et_4N)[1-HOOC-1-CB_{11}H_{11}]$ с избытком арилиодидов в присутствии $AgOAc$, уксусной кислоты и 2.5 мол. % $Pd(OAc)_2$ в диметилформамиде при комнатной температуре приводит к соответствующим пентаарилпроизводным $(Et_4N)[1-HOOC-2,3,4,5,6-Ar_5-1-CB_{11}H_6]$. Реакция протекает с высоким выходом (70–94%) при наличии электронодонорных (3-Me, 4-Me, 3,5-Me₂, 4-Et, 4-Hx, 4-*t*-Bu, 4-Bn, 4-OMe, 4-CH₂OH, 4-NHAc) и особенно электроноакцепторных (4-Ph, 3-F, 4-F, 3,4-F₂, 3-Cl, 4-Cl, 3,5-Cl₂,

4-Br, 4-COOMe, 4-COOEt, 4-CHO) заместителей. Проведение реакции при 60°C приводит к декарбоксилированию с образованием $(Et_4N)[2,3,4,5,6-Ar_5-1-CB_{11}H_7]$. Предполагается, что реакция протекает через образование пятичленного палладацикла, аналогичного комплексу $(Me_3NH)[(MeCN)_2Pd(1-OOC-1-CB_{11}H_{10}-\kappa^2-O, B(2))]$ (рис. 38), который был получен реакцией $(Et_4N)[1-HOOC-1-CB_{11}H_{11}]$ с $Pd(OAc)_2$ в ацетонитриле и реагирует с 4-FC₆H₄I с образованием $[2,3,4,5,6-(4'-FC_6H_4)_5-1-CB_{11}H_7]^-$ [94].

Реакции 1-карбокси-1-карба-*клозо*-додекаборана $(Et_4N)[1-HOOC-1-CB_{11}H_{11}]$ с избытком замещенных стиролов $RCH=CH_2$ ($R = Ph, C_6H_4-4-F, C_6H_4-4-CF_3, C_6H_4-4-CN, C_6F_5$), аллилбензолов

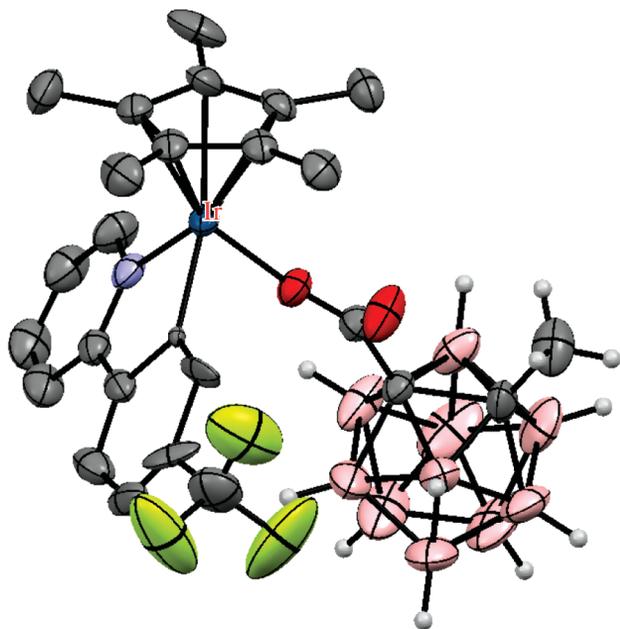


Рис. 37. Строение комплекса $[Cp^*Ir\{2'-(2''-NC_5H_4)C_6H_3-5'-CF_3-\kappa^2-N,C(2)\}(1-OOC-2-Me-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^1-O)]^-$ (атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности).

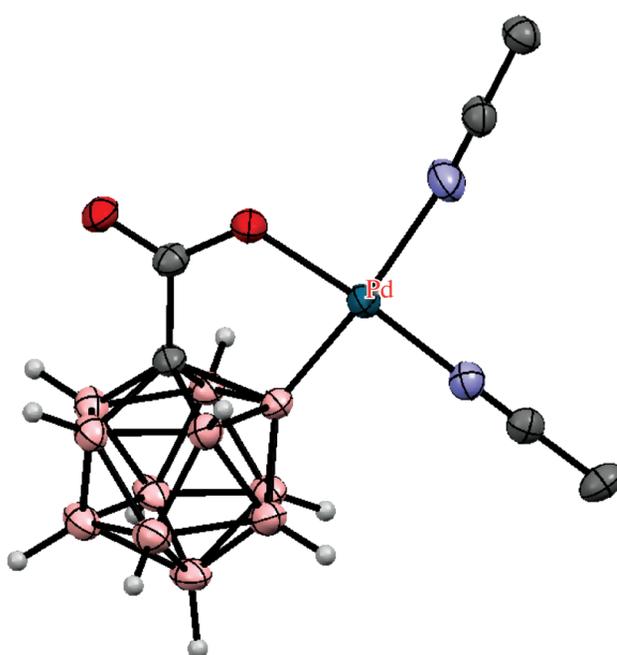


Рис. 38. Строение комплекса $[(MeCN)_2Pd(1-OOC-1-CB_{11}H_{10}-\kappa^2-O, B(2))]^-$ (атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности).

Реакции 1-НООС-2-Ме-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с 3-арил- и алкил-1,4,2-диоксазолонами в присутствии NaOAc и каталитических количеств [(*p*-сумене)RuCl₂]₂ и AgNTf₂ в 1,2-дихлорэтане при 80°C приводят к соответствующим амидам 7-R(O)CNH-1-Ме-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ (схема 45). Показано, что диоксазолоны являются гораздо более реакционноспособными в реакциях амидирования, чем сульфонилазиды, причем 3-алкил-1,4,2-диоксазолоны более реакционноспособны, чем 3-

арил-1,4,2-диоксазолоны, а среди последних несколько более реакционноспособными являются содержащие электроноакцепторные заместители. 2-Фурил- и 2-тиофениламида, а также 2-нафталил- и 2-азулиламида были получены аналогично. Метильная группа в *орто*-карборанилкарбоновой кислоте может быть заменена другими алкильными (бутил, циклогексил) или арильными группами [97].

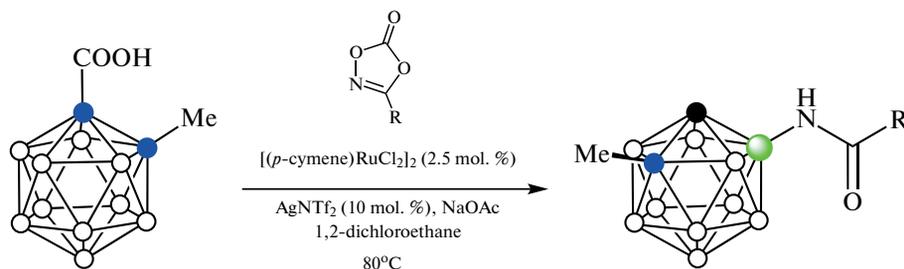


Схема 45.

7-Арил- и алкиламида 7-R(O)CNH-1-Ме-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ также могут быть получены взаимодействием 1-НООС-2-Ме-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с соответствующими 3-арил- и алкил-1,4,2-диоксазолонами в

присутствии NaOAc и каталитических количеств [Cp*IrCl₂]₂ и AgSbF₆ в 1,2-дихлорэтане при комнатной температуре с последующим декарбоксилированием при 80°C (схема 46) [98].

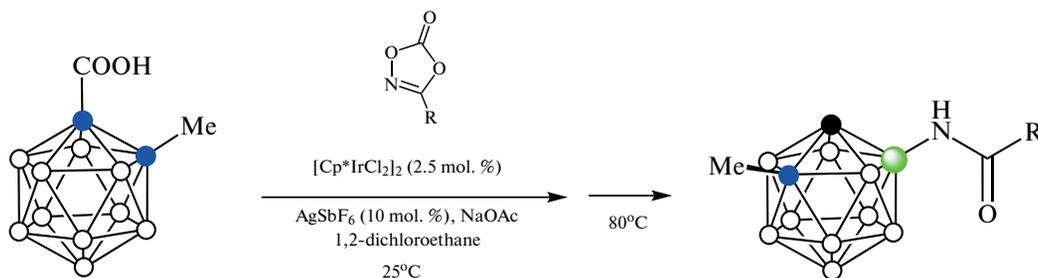


Схема 46.

Карбоксильная группа также может использоваться для введения в положение 4 или 7 (в зависимости от наличия заместителя при втором атоме углерода *орто*-карборана) простых заместителей, таких как гидроксигруппа или атомы галогена. Так, взаимодействие *орто*-карборанилкарбоновых кислот 1-НООС-2-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с кислородом в присутствии KOAc и 2.5 мол. % [Cp*RhCl₂]₂ в толуоле при 95°C приводит к 7-гидроксипроизводным 7-НО-1-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с выходом 40–80% (схема 47). В случае 1-НООС-2-Ме₃Si-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с выходом 30% образуется 4-гидрокси-*орто*-карборан 4-НО-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ [99]. Взаимодействие 1-НООС-2-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с различными галогенирующими агентами (FeCl₃/Cu(OAc)₂, N-бром- и N-иодсукцинимид)

в присутствии NaOAc, 2.5 мол. % [Cp*IrCl₂]₂ и 10 мол. % AgNTf₂ в 1,2-дихлорэтане при 100–120°C приводит к соответствующим 7-галогенпроизводным 7-X-1-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ (X = Cl, Br, I) с выходом 75–95% (схема 47). В случае незамещенной *орто*-карборанилкарбоновой кислоты 1-НООС-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ выход 4-иодпроизводного 4-I-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ составил 62%. Реакция 1-НООС-2-R-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с IOAc (полученным *in situ* из I₂ и PhI(OAc)₂) в присутствии NaOAc и 15 мол. % Pd(OAc)₂ в толуоле при 60°C приводит к соответствующим 7,11-дииодпроизводным 7,11-I₂-1-R-1,2-С₂В₁₀Н₉ с выходом 68–86% (схема 47). Реакция 1-НООС-1,2-С₂В₁₀Н₁₁ приводит к 4,5-дииод-*орто*-карборану 4,5-I₂-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ с выходом 62–70% [100].

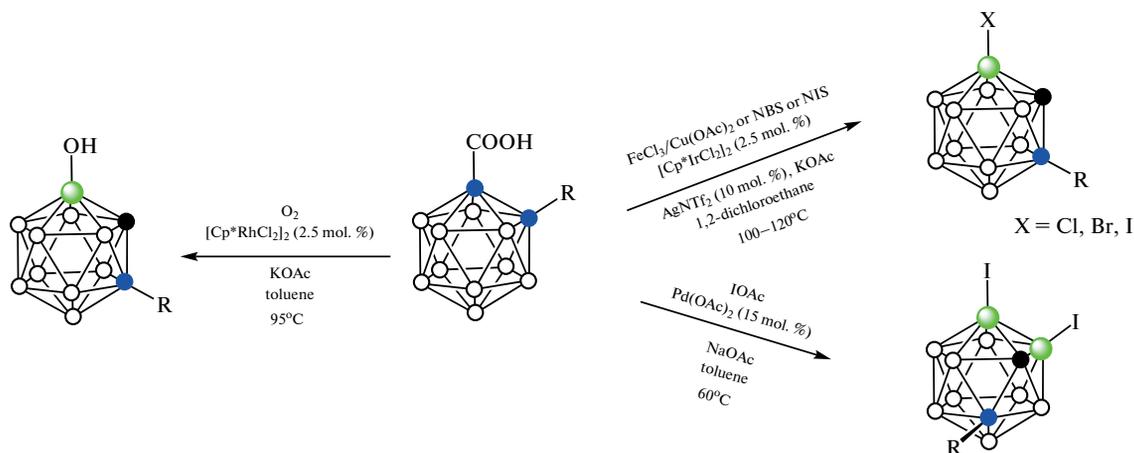


Схема 47.

Отдельный интерес представляют реакции В–Н-активации карборанов, содержащих две направляющие карбоксильные группы. Реакция комплекса $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-pz})]$ (pz – пиазрин) с *орто*-карборандикарбоновой кислотой 1,2-(HOOC)₂-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в присутствии AgOTf и Et_3N в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к В(4,7)–Н-активации с образованием

тетраядерного металлоцикла $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-1,2-(OOC)}_2\text{-1,2-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(4); O, B(7))}](\mu\text{-pz})\}_2$ (схема 48, рис. 39). Интересно, что аналогичная реакция с *орто*-карборанилкарбоновой кислотой 1- HOOC -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ приводит к продукту С–Н-активации – двухъядерному комплексу $[(\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-OOC-1,2-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-O, C)})_2(\mu\text{-pz})]$ (рис. 40) [101].

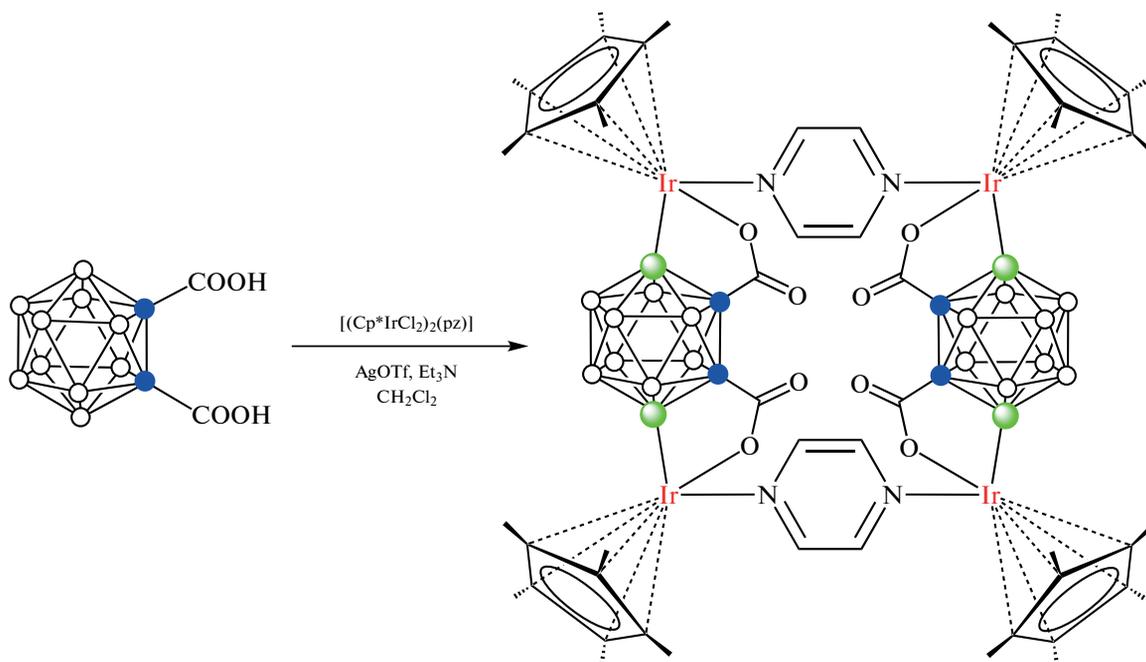


Схема 48.

Реакция комплекса $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-pz})]$ с *мета*-карборандикарбоновой кислотой 1,7-(HOOC)₂-1,7- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в присутствии AgOTf и Et_3N в хлористом метиле при комнатной температуре приводит к В(2,3)–Н-активации с образованием двухъядерного комплекса $(\text{Et}_3\text{NH})[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}$

$\text{Cl})(\mu\text{-1,7-(OOC)}_2\text{-1,7-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(2); O, B(3))}]$ (рис. 40). Реакция комплекса $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-pz})]$ с *пара*-карборандикарбоновой кислотой 1,12-(HOOC)₂-1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в аналогичных условиях приводит к В(2,9)–Н-активации с образованием тетраядерного металлоцикла $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-1,12-}$

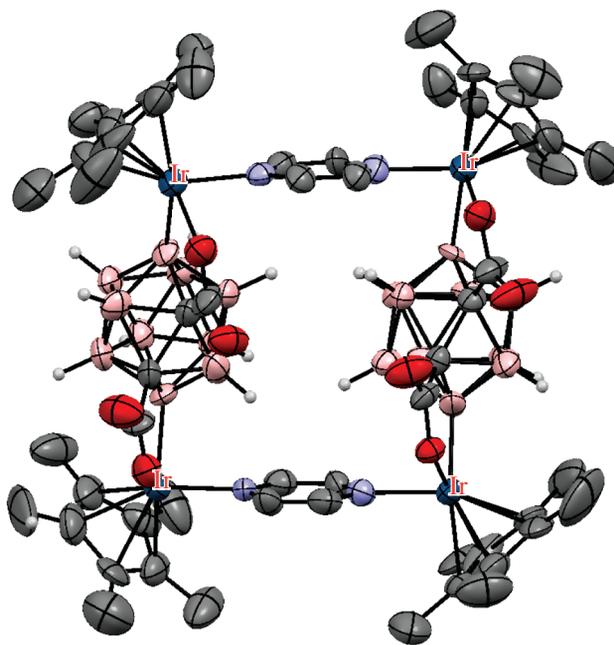


Рис. 39. Строение комплекса $\{[(Cp^*Ir)_2(\mu-1,2-(OOC)_2-1,2-C_2B_{10}H_8-\kappa^4-O, B(4), O, B(7))](\mu-pz)\}_2$ (атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности).

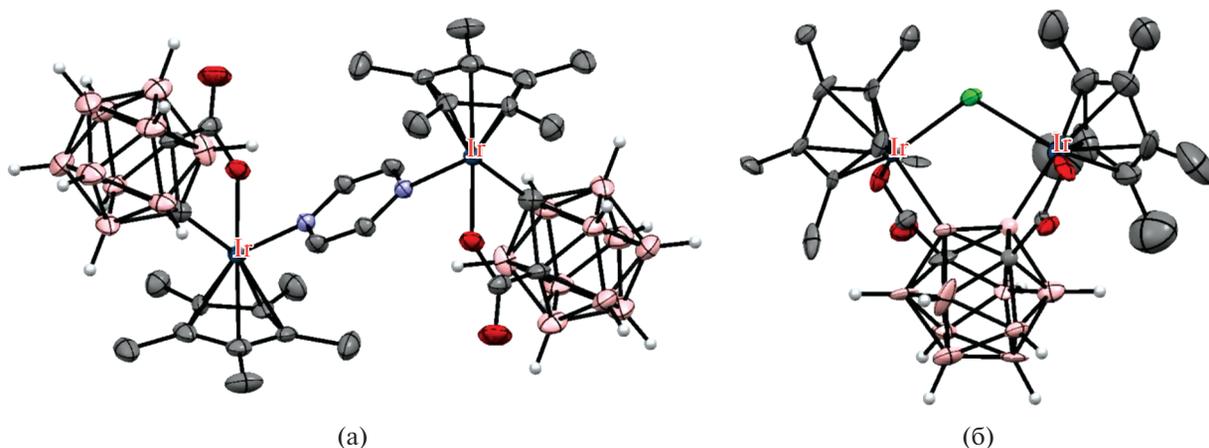


Рис. 40. Строение комплексов $[(Cp^*Ir)(1-OOC-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-O, C)]_2(\mu-pz)$ (а) и $[(Cp^*Ir)_2(\mu-Cl)(\mu-1,7-(OOC)_2-1,7-C_2B_{10}H_8-\kappa^4-O, B(2); O, B(3))]^-$ (б). Атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности.

$(OOC)_2-1,12-C_2B_{10}H_8-\kappa^4-O, B(2); O, B(9))](\mu-pz)_2$ (рис. 41) [101].

В качестве направляющего лиганда может также быть амидная группа. Так, реакция *орто*-карбораниламидов $1-R_2N(O)C-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_{10}$ ($R_2 = Me_2, Et_2, i-Pr_2, (CH_2)_4, (CH_2CH_2)_2O$) с различными арилиодидами в присутствии каталитических количеств $Pd(OAc)_2$ и Ag_2CO_3 в гексафторпропанолу при комнатной температуре приводит к соответствующим 3-арилпроиз-

водным $1-R_2N(O)C-3-Ar-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_9$, в то время как аналогичная реакция в присутствии $Pd(OAc)_2$ и $Ag(CF_3COO)$ приводит к продуктам 3,4-диарилрования $1-R_2N(O)C-3,4-Ar-2-Ph-1,2-C_2B_{10}H_8$ (схема 49). Реакции толерантны к различным функциональным группам, включая хлор, бром, метил, формил, ацетил и нитрогруппы, причем выход обеих реакций арирования практически не зависит от электронного эффекта заместителя в бензольном кольце [102].

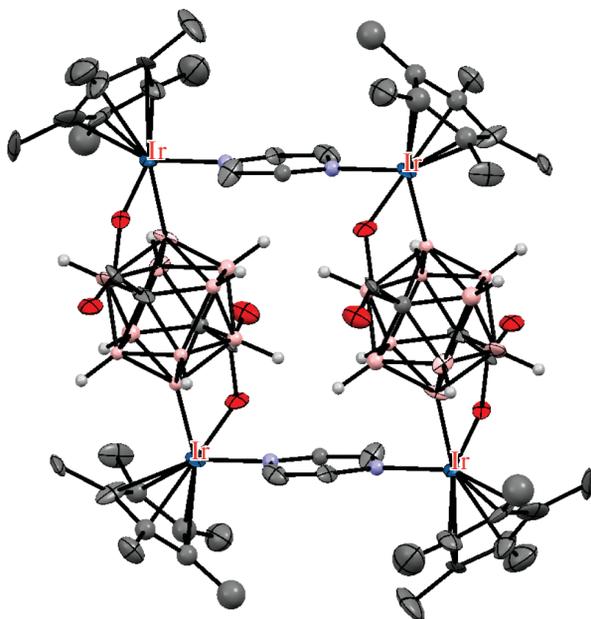


Рис. 41. Строение комплекса $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{OOC})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-O, B(2); O, B(9))}](\mu\text{-pz})_2\}$ (атомы водорода органических лигандов не показаны для ясности).

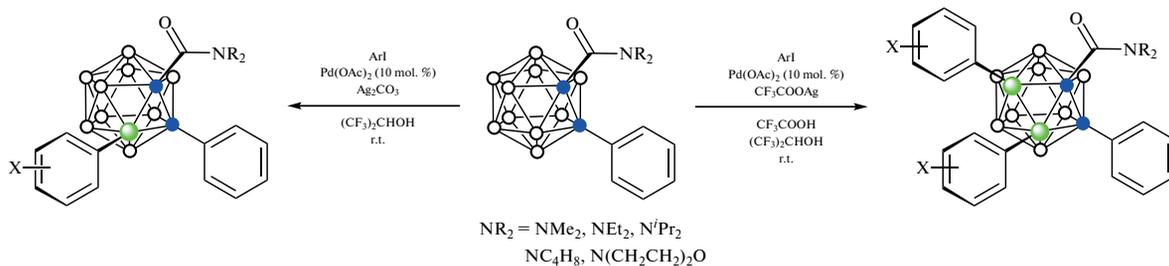


Схема 49.

Амидная группа также была использована в качестве направляющего заместителя в синтезе производных 1-карба-κлозо-декаборатного аниона. Так, взаимодействие 1-изопропиламинкарбонил-1-карба-κлозо-декаборана $(\text{Et}_4\text{N})[1\text{-}i\text{-PrHN}(\text{O})\text{C}\text{-}1\text{-}\text{CB}_9\text{H}_9]$ с избытком алкил-, бензил- и арилакрилатов, винилсульфонами и стиrolами в присутствии

$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 40 мол. % AgSbF_6 и 10 мол. % $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в N,N-диметилацетамиде при 20–45°C приводит к соответствующим 2,3-дивинильным производным $(\text{Et}_4\text{N})[1\text{-}i\text{-PrHN}(\text{O})\text{C}\text{-}2,3\text{-}(\text{XCH}=\text{CH})_2\text{-}1\text{-}\text{CB}_9\text{H}_7]$ ($\text{X} = \text{COOR}$ ($\text{R} = \text{Alk}, \text{Bn}, \text{Ar}$), SO_2R ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), Ar) (схема 50) [103].

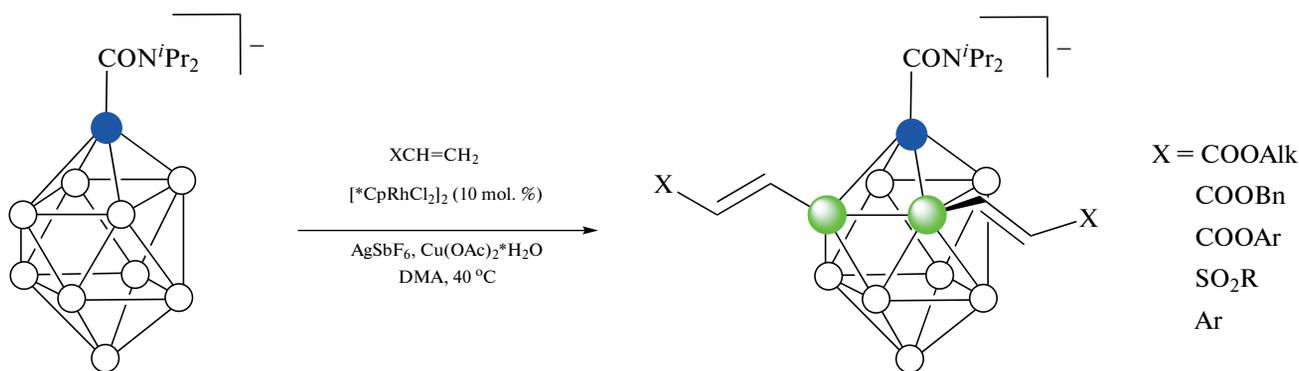


Схема 50.

В качестве направляющей группы для модификации карборанов также может рассматриваться фосфиноксидная группа. Взаимодействие *орто*-карборанилфосфиноксидов $1\text{-Ph}_2\text{P(O)-2-Ar-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с арилбороновыми кислотами $\text{Ar}'\text{B(OH)}_2$ в присутствии перекиси водорода, трифторуксусной

кислоты и 10 мол. % Pd(OAc)_2 в толуоле при 40°C приводит с умеренным выходом (44–73%) к соответствующим 3-арилпроизводным $1\text{-Ph}_2\text{P(O)-3-Ar}'\text{-2-Ar-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ (схема 51). Реакция $1\text{-Ph}_2\text{P(O)-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{B(OH)}_2$ дает $1\text{-Ph}_2\text{P(O)-3-(4'\text{-MeC}_6\text{H}_4)\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с выходом 43% [104].

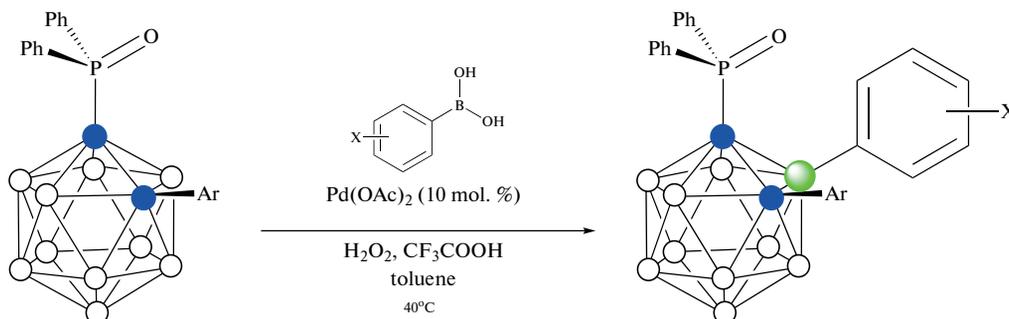


Схема 51.

Еще одним типом направляющих групп с кислородным донорным атомом могут служить аминоацильные группы, которые, в отличие от карбониламинных групп, связаны не с атомами углерода, а с атомами бора. Так, реакция легкодоступных 3-ацетиламино-*орто*-карборанов $3\text{-MeC(O)NH-1,2-R}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) с арилиодидами в присутствии Ag_2CO_3 , Cu(OTf)_2 и 5 мол. % Pd(OAc)_2 в 1,2-дихлорэтаноле при 60°C приводит к соответствующим 8-арилпроизводным $3\text{-MeC(O)NH-8-Ar-1,2-R}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ ($\text{R} = \text{H, Me}$) (схема 52). Выход целевых продуктов слабо зависит от наличия в ароматическом кольце электронодонорных или электроноакцепторных заместителей и находится в пределах 62–85%. В качестве направляющей группы может использоваться 3-бензоиламин 3-PhC(O)NH- , а также его замещенные производные. Интересно, что в выделенном в присутствии 1,10-фенантролина промежуточном циклометаллированном комплексе $[(\text{Phen})\text{Pd(3-MeC(O)NH-1,2-Me}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^2\text{-O, B(4))}]^+[\text{OTf}]^-$ атом палладия связан не с атомом бора в положении 8, а с атомом бора в соседнем положении 4 (рис. 42). По-видимому, это связано с миграцией атома палладия на следующей стадии реакции. По данным квантово-химических расчетов, геометрия $\text{B(4)-металлированного}$ комплекса $[(\text{Phen})\text{Pd(II)(3-MeC(O)NH-1,2-Me}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^2\text{-O, B(4))}]^+$ на 0.7 ккал/моль выгоднее, чем $\text{B(8)-металлированного}$ аналога $[(\text{Phen})\text{Pd(II)(3-MeC(O)NH-1,2-Me}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^2\text{-O, B(8))}]^+$, однако после присоединения иодбензола геометрия $\text{B(8)-металлированного}$ комплекса $[(\text{Phen})(\text{Ph})\text{IPd(IV)(3-MeC(O)NH-1,2-Me}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^2\text{-O, B(8))}]^+$, напротив, становится на 5.1 ккал/моль более выгодной, чем соответствующего $\text{B(4)-металлированного}$ комплекса. Следует отметить, что реакция $\text{B(4)-металлированного}$ комплекса $[(\text{Phen})\text{Pd(3-MeC(O)NH-1,2-Me}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^2\text{-O, B(4))}]^+[\text{OTf}]^-$ с иодбензолом приводит к продукту B(8)-арилрования $3\text{-MeC(O)NH-8-Ph-1,2-Me}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8$ [105].

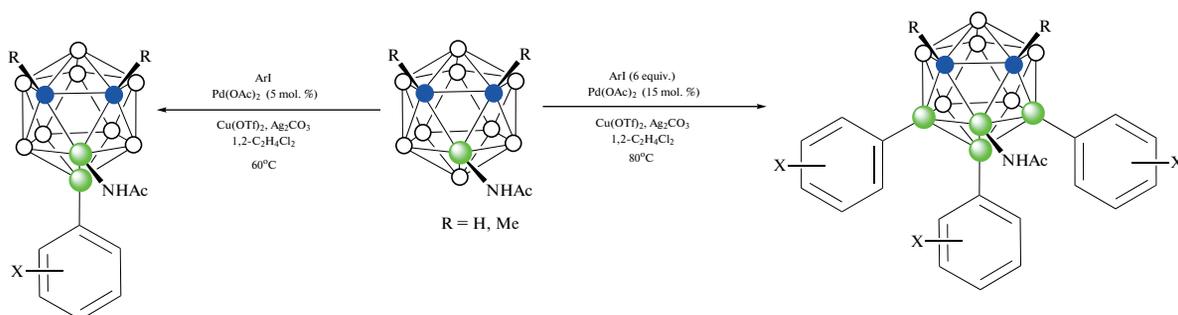


Схема 52.

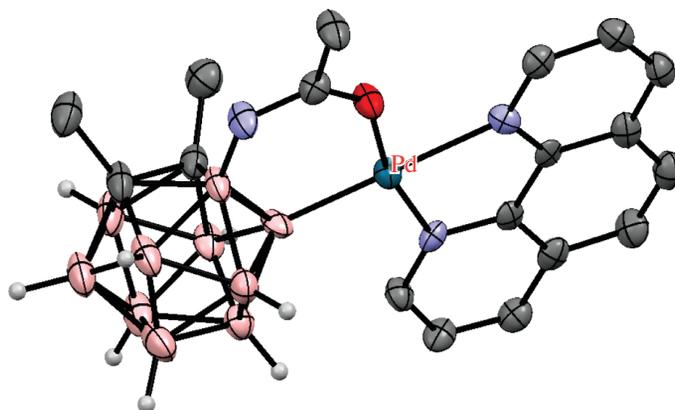


Рис. 42. Строение комплекса $[(Vipr)Pd(3-MeC(O)NH-1,2-Me_2-1,2-C_2B_{10}H_8-k^2-O, B(4))]^+$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

Реакция 3-ацетиламино-*орто*-карборанов $3-RC(O)NH-1,2-C_2B_{10}H_{11}$ ($R = Me, Ph$) с избытком арилиодидов в аналогичных условиях приводит к соответствующим 4,7,8-триарилпроизводным $3-RC(O)NH-4,7,8-Ar_3-1,2-C_2B_{10}H_8$ (схема 52). Стоит отметить, что реакция 3-ацетиламино-*орто*-кар-

борана $3-MeC(O)NH-1,2-C_2B_{10}H_{11}$ с тетрафторборатом N-фторколлидия $[1-F-2,4,6-Me_3-NC_6H_2][BF_4]$ в присутствии $[(MeCN)_4Pd](OTf)_2$ в 1,2-дихлорэтане приводит к соответствующему трифторпроизводному $3-MeC(O)NH-4,7,8-F_3-1,2-C_2B_{10}H_8$ (схема 53) [105].

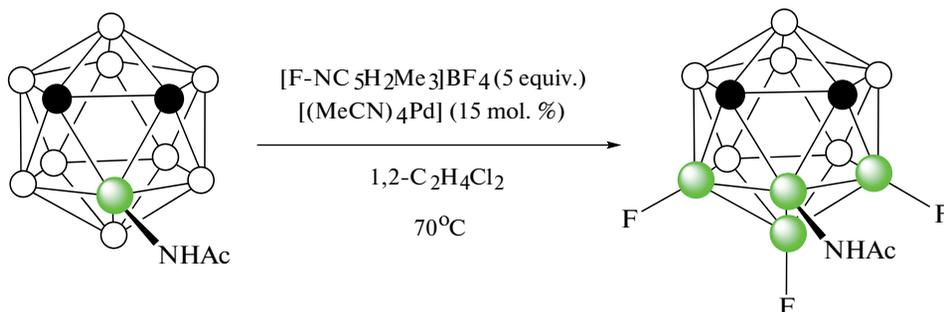


Схема 53.

Реакция 9-бензоиламино-*орто*-карборана $9-PhC(O)NH-1,2-C_2B_{10}H_{11}$ с арилбороновыми кислотами в присутствии $Cu(OAc)_2$, циклогексилкарбоновой кислоты и 10 мол. % $[(MeCN)_4Pd][BF_4]_2$ в тетрагидрофуране при $40^\circ C$ приводит к соответствующим 4-арилпроизводным $9-PhC(O)NH-4-Ar-1,2-C_2B_{10}H_{10}$ (схема 54). Выход целевых продуктов слабо зависит от наличия в ароматическом кольце донорных или акцепторных заместителей и находится в пределах 49–74%. В качестве направляющих групп также мо-

гут использоваться другие ациламины – производные различных замещенных ароматических и алифатических кислот. К достоинствам данного метода можно отнести возможность использования незамещенного по атомам углерода карборана и широкий выбор бороновых кислот, а к недостаткам – невысокий выход как исходного 9-бензоиламино-*орто*-карборана, так и продуктов арилирования (особенно в случае донорных заместителей) [106].

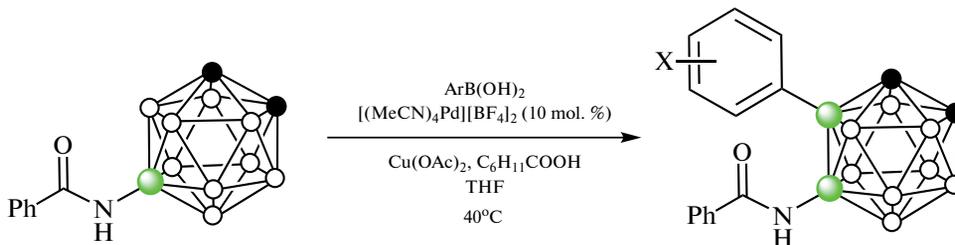


Схема 54.

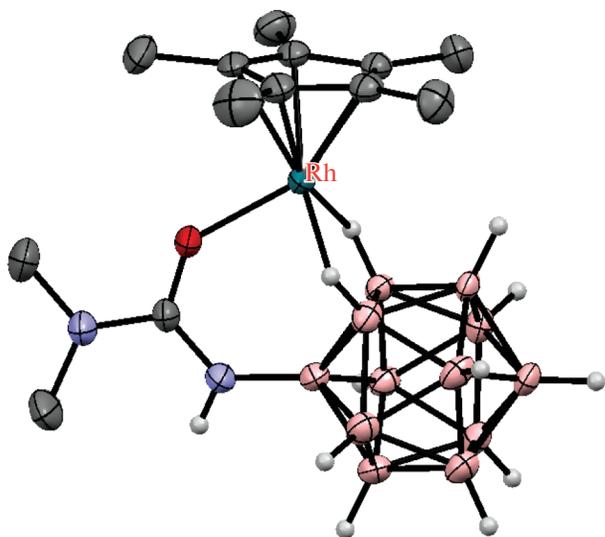


Рис. 43. Строение комплекса $[\text{Cp}^*\text{Rh}(1\text{-Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CHNB}_{12}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-O, H}(2), \text{H}(3))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

Бензоиламиногруппа также может использоваться для направленного селективного окислительного сочетания двух карборановых остовов. Так, реакция 9-бензоиламино-*орто*-карборана $9\text{-PhCOHN-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ с AgF , AgOAc , 10 мол. % $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и 10 мол. % NiCl_2 в толуоле при 60°C к $\text{B}(4)\text{-H}$ -активации *орто*-карборана с образованием смеси диастереомерных 4,4'- и 4,5'-*бис*(1-(9''-бензоиламино)-*орто*-карборанов), которые могут быть разделены колоночной хроматографией [107].

Аналогичным образом в роли кислородсодержащей направляющей группы может выступать уреидная группа. Так, реакция $\text{N}'\text{,N}'$ -диметилуреидного производного *клозо*-додекабората $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CHNB}_{12}\text{H}_{11}]$ с диарилацетиленами в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 2.5 мол. % $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ в ацетонитриле при комнатной температуре приводит к B-H -активации борного остова с внедрением олефина, а также к образованию связи бор–кислород с замыканием пятичленного дибораоксазольного цикла BNCOB , приводя к $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-NH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O-3-C}(\text{R})=\text{CH}(\text{R})\text{-B}_{12}\text{H}_9]$ (схема 55). Реакция протекает через образование комплекса $[\text{Cp}^*\text{Rh}(1\text{-Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CHNB}_{12}\text{H}_9\text{-}\kappa^3\text{-O, H}(2), \text{H}(3))]$, в котором атом металла координирован двумя BH -группами *клозо*-додекаборатного аниона (рис. 43). Реакция этого комплекса с дифенилацетиленом в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ приводит к $[1,2\text{-NH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O-3-C}(\text{Ph})=\text{CH}(\text{Ph})\text{-B}_{12}\text{H}_9]^-$. При этом образование 1,2-дибораоксазольного цикла “выводит из игры” направляющую группу и приводит к остановке дальнейшего замещения в *клозо*-додекаборатном остове. Замыкание такого цикла с образованием $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-NH}=\text{C}(\text{NMe}_2)\text{O-B}_{12}\text{H}_{10}]$ также происходит при реакции $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1\text{-Me}_2\text{N}(\text{O})\text{CHNB}_{12}\text{H}_{11}]$ с AgOAc в ацетонитриле [108]. Аналогичные производные с 1,2-дибораоксазольным циклом на основе *клозо*-додекаборатного и *клозо*-декаборатного анионов $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-NH}=\text{C}(\text{R})\text{O-B}_{12}\text{H}_{10}]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[2,1\text{-NH}=\text{C}(\text{R})\text{O-B}_{10}\text{H}_8]$ образуются при обработке $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ амидов $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{R}(\text{HO})\text{C}=\text{HN-B}_{12}\text{H}_{11}]$ [109] и $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-R}(\text{HO})\text{C}=\text{HN-B}_{10}\text{H}_9]$ [110] соответственно.

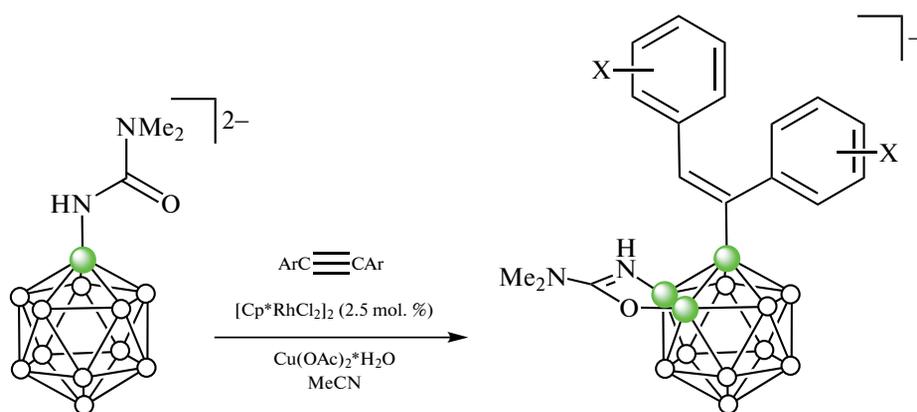


Схема 55.

Реакции В–Н-активации с участием серосодержащих направляющих лигандов

Несмотря на то, что серосодержащие направляющие лиганды, такие как эфиры дитиоислот и тиоамиды, являются прямыми аналогами кис-

лородсодержащих лигандов, целесообразно рассмотреть реакции B-H -активации с их содействием отдельно.

Реакция метилового эфира *орто*-карборанилдитиокарбоновой кислоты $1\text{-MeS}(\text{S})\text{C-1,2-}$

$C_2B_{10}H_{11}$ с $[Cp^*IrCl_2]_2$ в хлористом метиле в присутствии $AgOTf$ приводит к образованию η^3 -циклометаллированного комплекса

$[Cp^*IrCl(1-MeS(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ с выходом 76% (схема 56, рис. 44) [111].

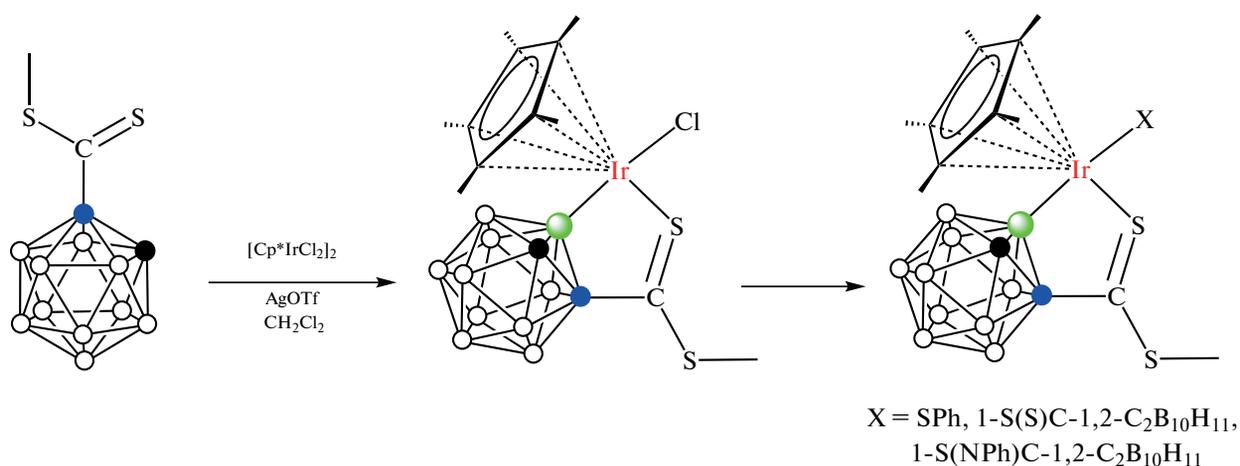


Схема 56.

При обработке S -нуклеофилами в присутствии $AgOTf$ хлоридный лиганд в комплексе $[Cp^*IrCl(1-MeS(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ может быть легко заменен фенолтиолатом или *орто*-карборанилдитиокарбоксилатом с образованием с высоким выходом (72–85%) соответствующих комплексов $[Cp^*Ir(SR)(1-MeS(S)C-$

$1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ ($R = Ph, 1-(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{11}, 1-(NPh)C-1,2-C_2B_{10}H_{11}$) (схема 56) [111].

Реакция $[Cp^*IrCl(1-MeS(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ с декабораном и триэтиламино в присутствии $AgOTf$ в хлористом метиле приводит к образованию комплекса $\{[Cp^*Ir(1-MeS(S)C-1,2-$

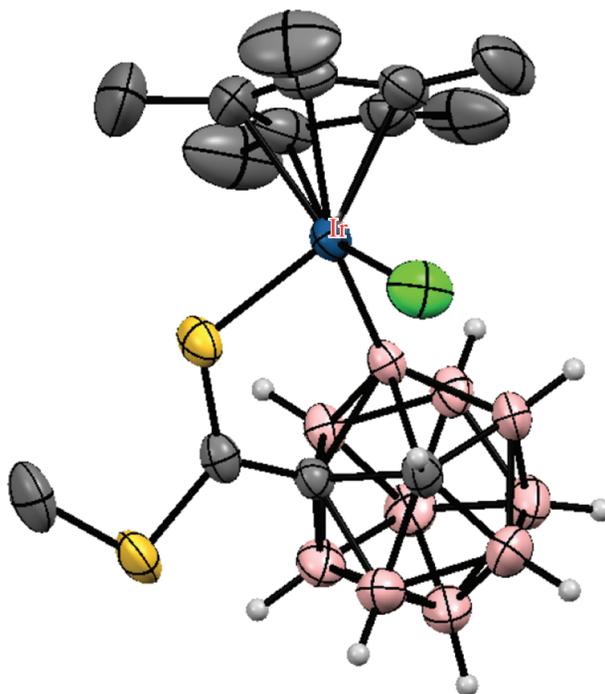


Рис. 44. Строение комплекса $[Cp^*IrCl(1-MeS(S)C-1,2-C_2B_{10}H_{10}-\kappa^2-S, B(3))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

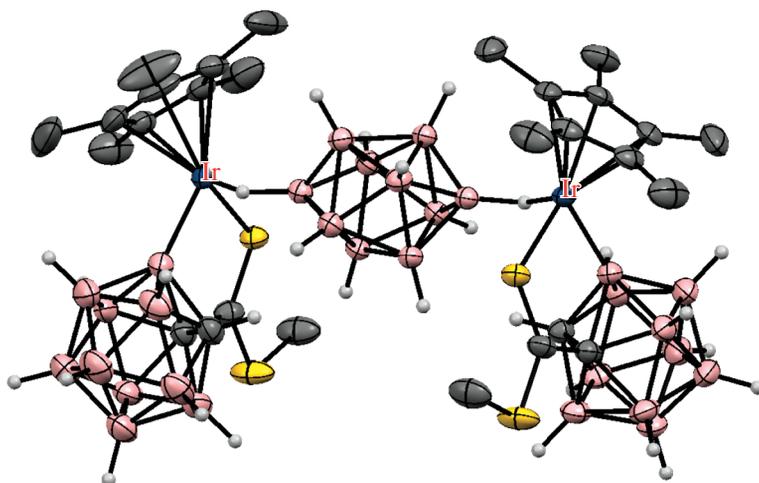


Рис. 45. Строение комплекса $\{(\text{Cp}^*\text{Ir}(1\text{-MeS}(\text{S})\text{C-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-S,B(3)}))_2[\mu\text{-1,10-B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-H,H}]\}$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

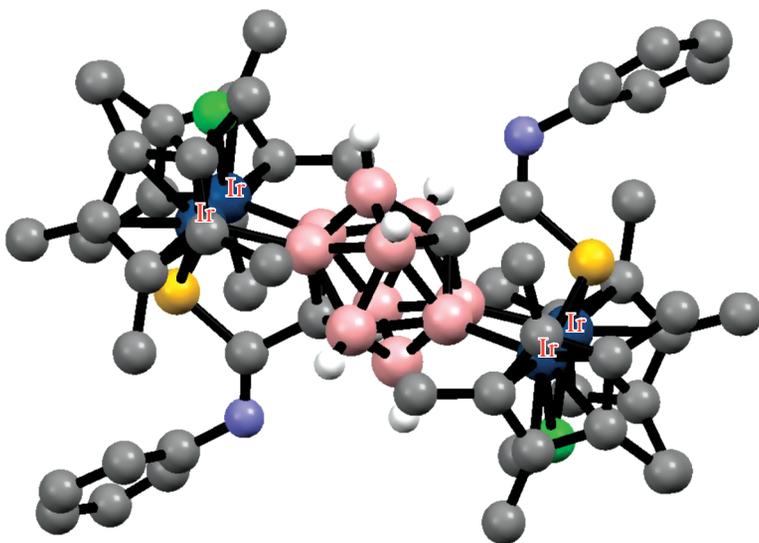


Рис. 46. Строение комплекса $\{(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-Cl})_2(1,12\text{-S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^6\text{-S(1),B(2);B(6);S(12),B(8);B(9)}\}$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

$\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-S,B(3)}))_2[\mu\text{-1,10-B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^2\text{-H,H}]\}$, в котором роль мостикового лиганда между двумя атомами иридия выполняет *клиззо*-декаборат-анион (рис. 45) [111].

Реакция $1,12\text{-(PhNH(S)C)}_2\text{-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ с $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ в присутствии AgOTf и Et_3N в тетрагидрофуране приводит к В(2,6,8,9)–Н-активации с образованием тетраядерного комплекса $\{(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-Cl})_2(1,12\text{-S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{-}\kappa^6\text{-S(1),B(2);B(6);S(12),B(8);B(9)}\}$ (рис. 46) [112].

Реакция димерных комплексов $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-L})]$ ($\text{L} =$ пиразин (pz), 4,4'-биридин (bpy), 1,2-ди(4-пиридил)этилен (bpe), 1,4-ди(4-пиридил)бензол (dpb)) с $1,12\text{-(PhNH(S)C)}_2\text{-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и Et_3N в хлористом метиле приводит к образованию тетраядерных металлоциклов $\{(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-1,12-S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-1,12-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S,B(2);S,B(9)}\})(\mu\text{-L})_2\}$, в которых В–Н-активация *para*-карборанового остова происходит по положениям 2 и 9 (рис. 47) [112, 113].

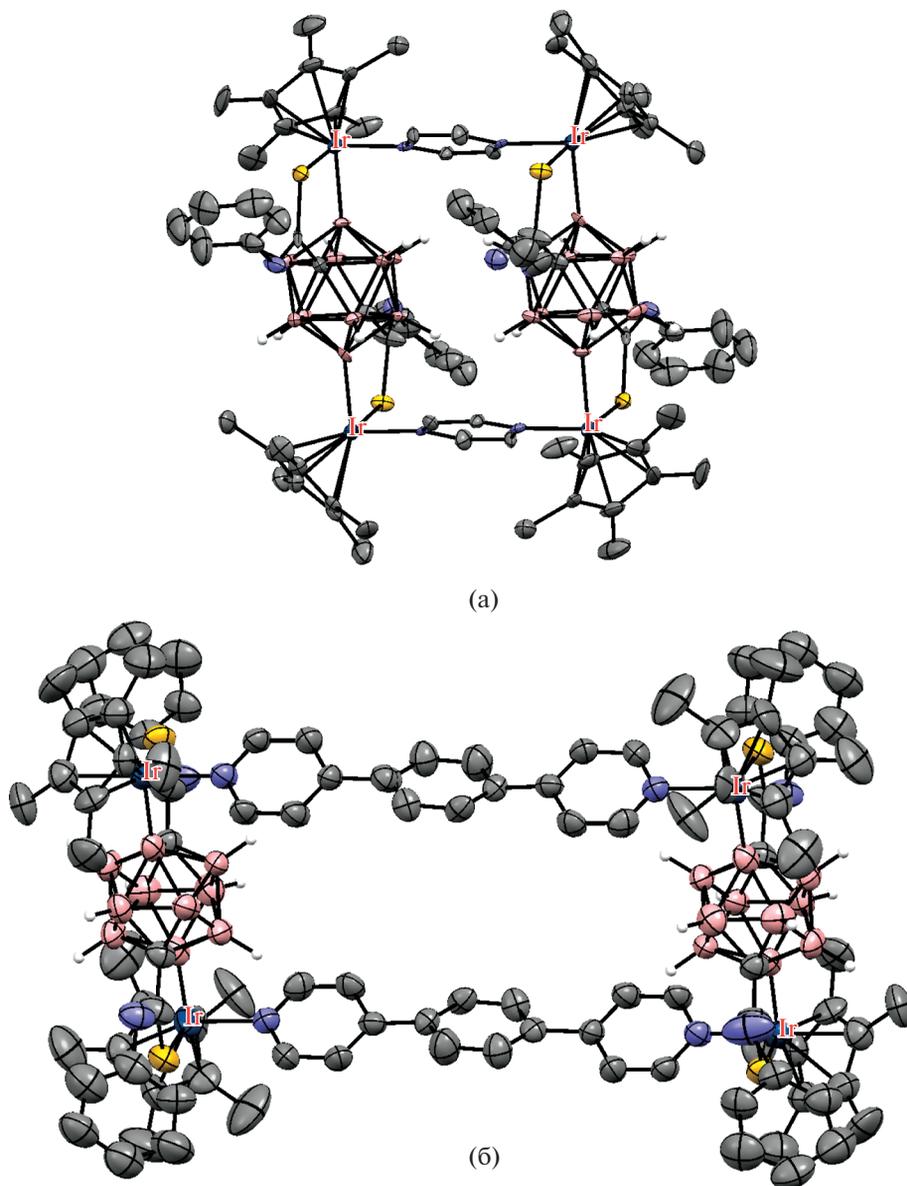


Рис. 47. Строение комплексов $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(9))](\mu\text{-pz})_2\}$ (а) и $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(9))](\mu\text{-dpb})_2\}$ (б). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

В то же время реакция димерных комплексов $[(\text{Cp}^*\text{IrCl}_2)_2(\mu\text{-L})]$ ($\text{L} = 1,2\text{-ди}(4\text{-пиридил})\text{ацетилен}$ (бра), $2,6\text{-ди}(4\text{-пиридил})\text{нафталин}$, $2,6\text{-ди}(4\text{-пиридил})\text{антрацен}$) с $1,12\text{-}(\text{PhHN}(\text{S})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ и Et_3N в хлористом метиле приводит к образованию тетраядерных металлоциклов $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(8))](\mu\text{-L})\}_2$, в которых В–Н-активация *para*-карборанового остова происходит по положениям 2 и 8, что подтверждается строением двухъядерного комплекса $[(\text{Cp}^*\text{Ir}(t\text{-BuNC}))_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{S}(\text{NPh})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(8))]$

(рис. 48), образующегося при их обработке *трет*-бутилизонитрилом в хлористом метиле [112].

В–Н-активация *para*-карборанового остова по положениям 2 и 8 также наблюдается в случае комплексов $\{[(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu\text{-}1,12\text{-}(\text{MeHN}(\text{S})\text{C})_2\text{-}1,12\text{-}\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_8\text{-}\kappa^4\text{-S},\text{B}(2); \text{S},\text{B}(8))](\mu\text{-L})\}(\text{OTf})_4$ ($\text{L} = 1,2,3,4\text{-тетра}(4\text{-пиридил})\text{циклобутан}$) (рис. 49). Стоит отметить, что метилтиоамид, в отличие от фенилтиоамида, который может переходить в SH-имин и легко депротонироваться, не способен на это вследствие электронодонорного характера метильной группы, и благодаря этому макроциклы на его основе являются ионными [112].

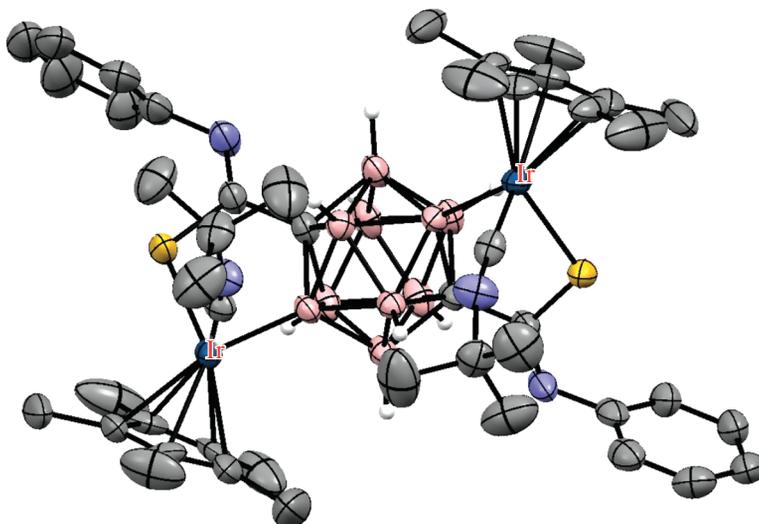


Рис. 48. Строение комплекса $[(Cr^*Ir(t-BuNC))_2(\mu-1,12-(PhN(S)C)_2-1,12-C_2B_{10}H_8-\kappa^4-S,B(2);S,B(8))]$ (атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности).

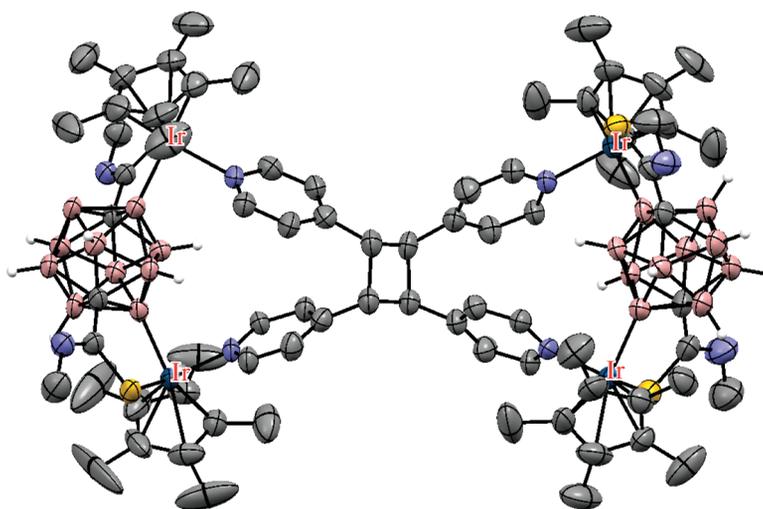


Рис. 49. Строение комплекса $\{[(Cr^*Ir)_2(\mu-1,12-(MeHN(S)C)_2-1,12-C_2B_{10}H_8-\kappa^4-S,B(2);S,B(8))]_2(\mu-L)\}^{4+}$ ($L = 1,2,3,4$ -тетра(4-пиридил)циклобутан). Атомы водорода органических заместителей и лигандов не показаны для ясности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных демонстрирует огромный потенциал направляемой различными функциональными группами В–Н-активации полиэдрических гидридов бора комплексами переходных металлов, который открывает путь к получению недоступных ранее их производных и позволяет получать комплексы необычного строения со связью бор–металл, которые могут использоваться в катализе или для создания супрамолекулярных ансамблей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sivaev I.B., Bregadze V.I. Polyhedral Boron Hydrides in Use: Current Status and Perspectives. Hauppauge: Nova Science Publishers, 2009. 85 p.
2. Boron Science. New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. Boca Raton: CRC Press, 2012. 878 p. <https://doi.org/10.1201/b11199>

3. *Grimes R.N.* Carboranes. London: Academic Press, 2016. 1058 p.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801894-1.09989-3>
4. Handbook of Boron Science with Applications in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine / Eds. Hosmane N.S., Eagling R. London: World Scientific Publishing Europe, 2018. 1056 p.
<https://doi.org/10.1142/q0130>
5. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine / Eds. Hey-Hawkins E., Viñas Teixidor C. John Wiley & Sons Ltd., 2018. 470 p.
<https://doi.org/10.1002/9781119275602>
6. *Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S.* // Collect. Czech Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679.
<https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
7. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
8. *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>
9. *Körbe S., Schreiber P.J., Michl J.* // Chem. Rev. 2006. V. 106. № 12. P. 5208.
<https://doi.org/10.1021/cr050548u>
10. *Douvrís C., Michl J.* // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 179.
<https://doi.org/10.1021/cr400059k>
11. *Shmal'ko A.V., Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
12. *Morin J.-F., Shirai Y., Tour J.M.* // Org. Lett. 2006. V. 8. № 8. P. 1713.
<https://doi.org/10.1021/ol060445d>
13. *Morin J.-F., Sasaki T., Shirai Y. et al.* // J. Org. Chem. 2007. V. 72. № 25. P. 9481.
<https://doi.org/10.1021/jo701400t>
14. *Safronov A.V., Shlyakhtina N.I., Everett T.A. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 19. P. 10045.
<https://doi.org/10.1021/ic402372c>
15. *Shlyakhtina N.I., Safronov A.V., Sevryugina Yu.V. et al.* // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 234.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.04.035>
16. *Anufriev S.A., Erokhina S.A., Saponitsky K.Yu. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. № 38–39. P. 4444.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700575>
17. *Anufriev S.A., Timofeev S.V., Anisimov A.A. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. № 23. P. 5745.
<https://doi.org/10.3390/molecules25235745>
18. *Quan Y., Xie Z.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. № 44. P. 15513.
<https://doi.org/10.1021/ja509557j>
19. *Quan Y., Xie Z.* // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3660.
<https://doi.org/10.1039/c9cs00169g>
20. *Hoel E.L., Hawthorne M.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 22. P. 6388.
<https://doi.org/10.1021/ja00855a017>
21. *Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I.* // Proc. Indian Natl. Sci. Acad. A. 1989. V. 55. № 2. P. 293
22. *Ryabov A.D.* // Chem. Rev. 1990. V. 90. № 2. P. 403.
<https://doi.org/10.1021/cr00100a004>
23. *Albrecht M.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 2. P. 576.
<https://doi.org/10.1021/cr900279a>
24. *Lyons T.W., Sanford M.S.* // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 2. P. 1147.
<https://doi.org/10.1021/cr900184e>
25. *Sambriago C., Schönbauer D., Blicke R. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 17. P. 6603.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00201K>
26. *Rej S., Das A., Chatani N.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 431. P. 213683.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213683>
27. *Godovikov N.N., Balema V.P., Rys E.G.* // Russ. Chem. Rev. 1997. V. 66. № 12. P. 1017. [Годовиков Н.Н., Балема В.П., Рыс Е.Г. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 12. С. 1125.]
<https://doi.org/10.1070/RC1997v066n12ABEH000311>
28. *Popescu A.R., Teixidor F., Viñas C.* // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 269. P. 54.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.02.016>
29. *Li K., Yao Z.-J., Deng W.* // Curr. Org. Synth. 2016. V. 13. № 4. P. 504.
<https://doi.org/10.2174/1570179413666151218200731>
30. *Sivaev I.B., Stogniy M.Yu., Bregadze V.I.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 436. P. 213795.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213795>
31. *Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I.* // J. Organomet. Chem. 1983. V. 254. № 1. P. 127.
[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(83\)85125-0](https://doi.org/10.1016/0022-328X(83)85125-0)
32. *Ryabov A.D., Eliseev A.V., Sergeyenko E.S. et al.* // Polyhedron. 1989. V. 8. № 12. P. 1485.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80324-1](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80324-1)
33. *Ryabov A.D., Usatov A.V., Kalinin V.N., Zakharkin L.I.* // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1986. V. 35. № 12. P. 2559. [Рябов А.Д., Усатов А.В., Калинин В.Н., Захаркин Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 2790.]
<https://doi.org/10.1007/BF01474223>
34. *Fey N., Haddow M.F., Mistry R. et al.* // Organometallics. 2012. V. 31. № 7. P. 2907.
<https://doi.org/10.1021/om201198s>
35. *Ryabov A.D., Usatov A.V., Kalinin V.N., Zakharkin L.I.* // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1986. V. 35. № 5. P. 1105. [Рябов А.Д., Усатов А.В., Калинин В.Н., Захаркин Л.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 5. С. 1212.]
<https://doi.org/10.1007/BF00955402>
36. *Zhang Z.-Y., Zhang X., Yuan J. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 22. P. 5037.
<https://doi.org/10.1002/chem.201905647>
37. *Manojlović-Muir L., Muir K.W., Solomon T.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980. № 2. P. 317.
<https://doi.org/10.1039/DT9800000317>
38. *Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L. I.* // Russ. J. Gen. Chem. 1983. V. 53. № 4. P. 945. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 4. С. 945.]
39. *Kalinin V.N., Usatov A.V., Antonovich V.A., Zakharkin L. I.* // Russ. J. Gen. Chem. 1988. V. 58. № 8. P. 1815. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Антонович В.А., Захаркин Л.И. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 8. С. 1815.]

40. Мартынова Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2007.
41. Usatov A.V., Martynova E.V., Dolgushin F.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. № 10. P. 2565. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200210\)2002:10<2565::AID-EJIC2565>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200210)2002:10<2565::AID-EJIC2565>3.0.CO;2-T)
42. Usatov A.V., Martynova E.V., Dolgushin F.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. № 1. P. 29. <https://doi.org/10.1002/ejic.200390001>
43. Estrada J., Lee S.E., McArthur S.G. et al. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. № 1. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.05.008>
44. Lugo C.A., Moore C.E., Rheingold A.L., Lavallo V. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 5. P. 2094. <https://doi.org/10.1021/ic5030636>
45. Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 1987. V. 57. № 11. P. 2508. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 11. С. 2508.]
46. Polakov A.V., Yanovskii I.A., Struchkov Yu.T. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1988. V. 14. № 9. P. 1278. [Поляков А.В., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. и др. // Коорд. химия. 1988. Т. 14. № 9. С. 1278.]
47. Brunner H., Apfelbacher A., Zabel M. // Eur. J. Inorg. Chem. 2001. № 4. P. 917. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200104\)2001:4<917::AID-EJIC917>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200104)2001:4<917::AID-EJIC917>3.0.CO;2-J)
48. Viñas C., Flores M.A., Nuñez R. et al. // Organometallics. 1998. V. 17. № 11. P. 2278. <https://doi.org/10.1021/om971019m>
49. Viñas C., Nuñez R., Teixidor F. et al. // Organometallics. 1998. V. 17. № 11. P. 2376. <https://doi.org/10.1021/om970691g>
50. Teixidor F., Nuñez R., Flores M.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 614-615. P. 48. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00576-3](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00576-3)
51. Demonceau A., Simal F., Noels A.F. et al. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 45. P. 7879. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)10154-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)10154-X)
52. Huo X.-K., Su G., Jin G.-X. // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. № 39. P. 12017. <https://doi.org/10.1002/chem.201001278>
53. Viñas C., Nuñez R., Flores M.A. et al. // Organometallics. 1995. V. 14. № 8. P. 3952. <https://doi.org/10.1021/om00008a047>
54. Viñas C., Nuñez R., Teixidor F. et al. // Organometallics. 1996. V. 15. № 18. P. 3850. <https://doi.org/10.1021/om9509002>
55. Demonceau A., Simal F., Noels A.F. et al. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 23. P. 4079. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)00828-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)00828-9)
56. Nuñez R., Viñas C., Teixidor F., Abad M.M. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 6-7. P. 509. <https://doi.org/10.1002/aoc.464>
57. Simal F., Seville S., Demonceau A. et al. // Tetrahedron Lett. 2000. V. 41. № 28. P. 5347. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00840-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00840-6)
58. Eleazer B.J., Smith M.D., Peryshkov D.V. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 829. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.10.040>
59. Eleazer B.J., Smith M.D., Peryshkov D.V. // Organometallics. 2016. V. 35. № 2. P. 106. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.5b00807>
60. Eleazer B.J., Smith M.D., Popov A.A., Peryshkov D.V. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 33. P. 10531. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05172>
61. Eleazer B.J., Smith M.D., Popov A.A., Peryshkov D.V. // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 9. P. 2601. <https://doi.org/10.1039/C8SC00190A>
62. Eleazer B.J., Smith M.D., Popov A.A., Peryshkov D.V. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 8. P. 5399. <https://doi.org/10.1039/C7SC01846K>
63. Chan A.L., Estrada J., Kefalidis C.E., Lavallo V. // Organometallics. 2016. V. 35. № 19. P. 3257. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00622>
64. Estrada J., Lugo C.A., McArthur S.G., Lavallo V. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 9. P. 1824. <https://doi.org/10.1039/C5CC08377J>
65. El-Hellani A., Kefalidis C.E., Tham F.S. et al. // Organometallics. 2013. V. 32. № 23. P. 6887. <https://doi.org/10.1021/om401001p>
66. Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 1981. V. 51. № 9. P. 2151. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 51. № 9. С. 2151.]
67. Kalinin V.N., Usatov A.V., Popello I.A., Zakharkin L.I. // Bull. Acad. Sci., Chem. Div. 1982. V. 31. № 6. P. 1281. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Попелло И.А., Захаркин Л.И. // Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим. 1982. № 6. С. 1433.] <https://doi.org/10.1007/BF00956007>
68. Yanovskii A.I., Struchkov Yu.T., Kalinin V.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1982. V. 8. № 12. P. 1700. [Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Калинин В.Н. и др. // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 12. С. 1700.]
69. Kalinin V.N., Usatov A.V., Zakharkin L.I. // Bull. Acad. Sci., Chem. Div. 1984. V. 33. № 7. P. 1510. [Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Изв. Акад. наук СССР. Сер. хим. 1984. № 7. С. 1646.] <https://doi.org/10.1007/BF00956541>
70. Zhang X., Yan H. // Chem. Sci. 2018. V. 9. № 16. P. 3964. <https://doi.org/10.1039/C8SC01154K>
71. Li C.-X., Ning Q., Zhao W. et al. // Chem. Eur. J. 2021. V. 27. № 8. P. 2699. <https://doi.org/10.1002/chem.202003634>
72. Zhang X., Zheng H., Li J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 41. P. 14511. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07160>
73. Yanovskii A.I., Struchkov Yu.T., Kalinin V.N. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1982. V. 8. № 2. P. 240. [Яновский А.И., Стручков Ю.Т., Калинин В.Н. и др. // Коорд. химия. 1982. Т. 8. № 2. С. 240.]
74. Gao Y., Lin Y.-J., Han Y.-F., Jin G.-X. // Dalton Trans. 2017. V. 46. № 5. P. 1585. <https://doi.org/10.1039/C6DT04550B>
75. Cui P.-F., Gao Y., Guo S.-T., Jin G.-X. // Chin. J. Chem. 2021. V. 39. № 2. P. 281. <https://doi.org/10.1002/cjoc.202000461>

76. Gao Y., Cui P.-F., Aznarez F., Jin G.-X. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10357.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801381>
77. Baek Y., Cheong K., Kim D., Lee P. H. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. № 4. P. 1188.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c04086>
78. Yang Z., Wu Y., Fu Y. et al. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. № 13. P. 1655.
<https://doi.org/10.1039/d0cc07591d>
79. Li C.-X., Zhang H.-Y., Wong T.-Y. et al. // *Org. Lett.* 2017. V. 19. № 19. P. 5178.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.7b02450>
80. Wu J., Cao K., Zhang C.-Y. et al. // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 23. P. 17340.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02638>
81. Guo S.-T., Cui P.-F., Yuan R.-Z., Jin G.-X. // *Chem. Commun.* 2021. V. 57. № 19. P. 2412.
<https://doi.org/10.1039/D0CC08290B>
82. Frutos M., Gomez-Gallego M., Giner E.A. et al. // *Dalton Trans.* 2018. V. 47. № 30. P. 9975.
<https://doi.org/10.1039/C8DT02296H>
83. Chen Y., Au Y.K., Quan Y., Xie Z. // *Sci. China: Chem.* 2019. V. 62. № 1. P. 74.
<https://doi.org/10.1007/s11426-018-9388-3>
84. Au Y.K., Lyu H., Quan Y., Xie Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 15. P. 6940.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c02490>
85. Chen Y., Quan Y., Xie Z. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 85. P. 12997.
<https://doi.org/10.1039/d0cc05207h>
86. Quan Y., Tang C., Xie Z. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 9. P. 5838.
<https://doi.org/10.1039/c6sc00901h>
87. Lyu H., Quan Y., Xie Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 36. P. 10623.
<https://doi.org/10.1002/anie.201504481>
88. Quan Y., Xie Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 4. P. 1295.
<https://doi.org/10.1002/anie.201507697>
89. Quan Y., Lyu H., Xie Z. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. № 35. P. 4818.
<https://doi.org/10.1039/C7CC01485F>
90. Wang Q., Tian S., Zhang C. et al. // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 19. P. 8018.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b03009>
91. Baek Y., Cheong K., Ko G.H. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 22. P. 9890.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c02121>
92. Chen Y., Quan Y., Xie Z. // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 51. P. 7001.
<https://doi.org/10.1039/D0CC02531C>
93. Au Y.K., Lyu H., Quan Y., Xie Z. // *Chin. J. Chem.* 2020. V. 38. № 4. P. 383.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.201900475>
94. Lin F., Yu J.-L., Shen Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 42. P. 13798.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b07872>
95. Shen Y., Zhang K., Liang X. et al. // *Chem. Sci.* 2019. V. 10. № 15. P. 4177.
<https://doi.org/10.1039/c9sc00078j>
96. Lyu H., Quan Y., Xie Z. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 39. P. 12727.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b07086>
97. Baek Y., Kim S., Son J.-Y. et al. // *ACS Catalysis.* 2019. V. 9. № 11. P. 10418.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03380>
98. Han G.H., Baek Y., Lee K. et al. // *Org. Lett.* 2021. V. 23. № 2. P. 416.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c03927>
99. Liy H., Quan Y., Xie Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 39. P. 11840.
<https://doi.org/10.1002/anie.201605880>
100. Liy H., Quan Y., Xie Z. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 59. P. 14866.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703006>
101. Yao Z.-J., Yu W.-B., Lin Y.-J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 7. P. 2825.
<https://doi.org/10.1021/ja4115665>
102. Liang Y.-F., Yang L., Jei B.B. et al. // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 39. P. 10764.
<https://doi.org/10.1039/D0SC01515F>
103. Liang X., Shen Y., Zhang K. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 88. P. 12451.
<https://doi.org/10.1039/C8CC05983G>
104. Lian L., Lin C., Yu Y. et al. // *Tetrahedron Lett.* 2020. V. 61. № 51. P. 152625.
<https://doi.org/10.1016/tetlet.2020.152625>
105. Lyu H., Zhang J., Yang J. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 10. P. 4219.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b00302>
106. Xu T.-T., Cao K., Zhang C.-Y. et al. // *Chem. Commun.* 2018. V. 54. № 96. P. 13603.
<https://doi.org/10.1039/C8CC08193J>
107. Wu J., Cao K., Zhang C.-Y. et al. // *Org. Lett.* 2019. V. 21. № 15. P. 5986.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b02129>
108. Zhang Y., Sun Y., Lin F. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. № 50. P. 15609.
<https://doi.org/10.1002/anie.201607867>
109. Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
110. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // *Molecules.* 2021. V. 26. № 1. 248.
<https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
111. Yuan R.-Z., Cui P.-F., Guo S.-T., Jin G.-X. // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 3. P. 1060.
<https://doi.org/10.1039/d0dt03832f>
112. Cui P.-F., Liu X.-R., Guo S.-T. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 13. P. 5099.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c00779>
113. Cui P.-F., Lin Y.-J., Li Z.-H., Jin G.-X. // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 18. P. 8532.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c03176>