

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.271

МЕТОДЫ СИНТЕЗА МЕТАЛЛАБОРАНОВ С ПОЛИЭДРИЧЕСКИМ ОСТОВОМ  $[MB_9H_9]$ , ГДЕ  $M = Ni, Pd$ 

А.Ю. Быков, аспирант, \*Н.А. Селиванов, лаборант, Н.А. Вогинова, доцент,  
\*Н.Б. Генералова, старший научный сотрудник, К.Ю. Жижин, профессор,  
Н.Т. Кузнецов, профессор

кафедра Неорганической химии им. А.Н. Реформатского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

e-mail: bykov@igic.ras.ru

Предложен новый способ получения полиэдрических десятивершинных металлборанов  $[MB_9H_9]$  ( $M = Ni, Pd$ ) с атомом металла в апикальной позиции. В основе метода лежит взаимодействие  $((C_6H_5)_4P)_2[B_9H_9]$  с различными координационными соединениями  $Ni(I)$ ,  $Ni(II)$  и  $Pd(II)$  как в среде органических растворителей, так и твердофазное при механической активации. Полученные металлбораны охарактеризованы методами ИК, ЯМР спектроскопии, элементным анализом.

A new method of synthesis of polyhedral metallaboranes  $[MB_9H_9]$  ( $M = Ni, Pd$ ) with an apical metal atom was suggested. The method consists in a reaction between  $((C_6H_5)_4P)_2[B_9H_9]$  and different metal complexes of  $Ni(I)$ ,  $Ni(II)$  and  $Pd(II)$  both in organic solutions and in solid state with mechanical activation. The obtained metallaboranes were described with IR, NMR spectral data and elemental analysis.

**Ключевые слова:** бороводороды, металлбораны, никель, палладий, никелaborаны, палладaborаны, клозо-бораты.

**Key words:** boron hydrides, metallaboranes, nickel, palladium, nickelaboranes, palladaboranes, closo-borates.

## Введение

Полиэдрические кластерные соединения с одним или несколькими атомами металла в остове наиболее обширно представлены клозо-металлакарборанами [1 – 7]. Примеров соединений, полиэдрический остов которых состоит только из атомов бора и металла, известно не много: десятивершинные никелaborаны (изомеры  $[(\eta^5-C_5H_5Ni)B_9H_9]$ ) с атомом металла в апикальной и экваториальной позициях [8], двенадцативершинный никелaborан  $[(\eta^5-C_5H_5Ni)B_{11}H_{11}]$  [8] и замещенный двенадцативершинный палладaborан 1,4-Br<sub>2</sub>-1,2,5-(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>-closo-1-PdB<sub>11</sub>H<sub>8</sub> [9]. Развитие этой области химии в последнее время связано, в частности, с моделированием процессов каталитической полимеризации, протекающих с участием металлакарборановых катализаторов, получением новых типов катализаторов и т.п.

Цель настоящей работы – разработка методов синтеза десятивершинных клозо-металлаборанов, которые следует рассматривать как весьма перспективный класс предшественников каталитических материалов, новых веществ с потенциальной биологической активностью (химиотерапия и бинарная лучевая терапия рака) и др.

## Экспериментальная часть

Исходными веществами для синтеза служили боргидрид натрия  $NaBH_4$  и комплексы металлов фирмы Aldrich с содержанием основного вещества не менее 99%, которые использовали без дополнительной очистки. Диглим очищали по методике [10].

Синтез солей аниона  $B_3H_8^-$  проводили по разработанной нами методике [11].

**Синтез  $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ .**  $Cs_2[B_9H_9]$  синтезировали «сухим» пиролизом 7.6 г (0.04 моль) октагидротрибората цезия [12] в атмосфере аргона (30 мин в разогретой до 235°C бане со сплавом Вуда). После остывания до комнатной температуры пиролизат несколько раз перекристаллизовывали из горячей (60 ÷ 70° С) воды. Полученный при охлаждении раствора осадок  $Cs_2[B_9H_9]$  вновь растворяли в минимальном количестве воды, добавлением  $CsOH$  доводили pH до 11 и вводили в раствор 2.24 г (6 ммоль)  $Ph_4PCl$ . Выпавший осадок фильтровали, сушили на воздухе и растворяли в минимальном количестве дихлорметана. Нерастворившийся осадок отделяли фильтрованием, а растворитель отгоняли на роторном испарителе. В результате получено 2.16 г (2.76 ммоль) наонагидро-клозо-нонабората тетрафенилфосфония (выход 63%).

**Синтез металлборанов** осуществляли двумя путями:

## 1) в среде органического растворителя

В сухом боксе к раствору или суспензии соединения металла (количественные данные приведены в табл. 1) в ацетонитриле добавляли 0.1 г (0.127 ммоль)  $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ . Перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч в атмосфере аргона. Раствор отфильтровывали от осадка и упаривали на роторном испарителе.

## 2) с использованием механоактивации (МХА)

В стальной размольной стакан помещали навески 77.3 мг (0.255 ммоль)  $[Ni(C_5H_5)(CO)]_2$  и 100 мг (0.127 ммоль)  $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ ; стальные шары: 5 мм – 2 шт, 2 мм – 15 шт. Активацию проводили на вибромельнице Retsch MM40 в течение 3 ч при 30 Гц. Полученную смесь

растворяли в ацетонитриле, отфильтровывали от осадка и упаривали на ротормном испарителе. В результате получали 34.9 мг  $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{B}_9\text{H}_9]$  (выход 48%).

ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле записывали в диапазоне  $300\text{--}7000\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$  на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралом ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс»).  $^{11}\text{B}$ - и  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-

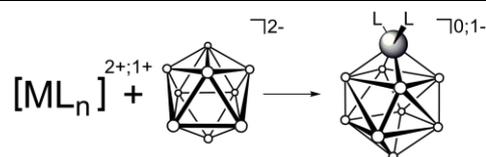
спектры растворов исследуемых соединений регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE II-300 с рабочей частотой 96.32 МГц, используя внутреннюю стабилизацию по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трифторида бора. ICP-определение металлов и бора выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific).

Таблица 1. Количественные данные по синтезу металлборанов

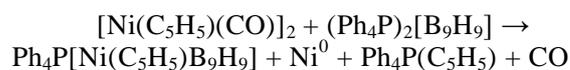
| Исходный комплекс металла                        | Металлаборан     |                     |                       |                       |  |              |
|--|------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|--|--------------|
|  | Формула          | m, мг<br>(n, ммоль) | Элементный анализ     |                       |  | Формула      |
| В, найд.<br>(вычисл.)                            |                  |                     | М, найд.<br>(вычисл.) | Р, найд.<br>(вычисл.) |  |              |
| $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ | 26.9<br>(0.127)  | 39.2(39.4)          | 24.0(23.7)            | –                     | $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$                    | 19.2<br>(61) |
| $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$                     | 32.7<br>(0.127)  | 15.7(16.1)          | 10.0(9.7)             | 5.0(5.1)              | $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ni}(\text{acac})\text{B}_9\text{H}_9]$          | 40.0<br>(52) |
| $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ | 77.3<br>(0.255)  | 17.3(17.1)          | 10.1(10.3)            | 5.5(5.4)              | $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{B}_9\text{H}_9]$ | 32.6<br>(45) |
| $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$         | 83.3<br>(0.127)  | 14.0(14.1)          | 8.8(8.5)              | 8.5(9.0)              | $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$                            | 56.2<br>(64) |
| $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ | 33.0<br>(0.127)  | 33.5(33.0)          | 36.2(36.1)            | –                     | $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$                    | 22.5<br>(60) |
| $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$ | 44.3<br>(0.127)  | 33.1(33.0)          | 36.3(36.1)            | –                     | $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$                    | 24.4<br>(65) |
| $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{I}_2]$  | 56.3<br>(0.127)  | 33.4(33.0)          | 36.8(36.1)            | –                     | $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$                    | 25.5<br>(68) |
| $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$                      | 41.6<br>(0.127)  | 32.9(33.0)          | 36.4(36.1)            | –                     | $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$                    | 24.4<br>(65) |
| $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$                      | 64.2<br>(0.127)  | 33.1(33.0)          | 36.0(36.1)            | –                     | $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$                    | 21.8<br>(58) |
| $\text{K}_2[\text{PdI}_4]$                       | 88.1<br>(0.127)  | 33.0(33.0)          | 36.4(36.1)            | –                     | $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$                    | 23.3<br>(62) |
| $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$                     | 38.8<br>(0.127)  | 14.1(14.6)          | 16.7(16.0)            | 9.9(9.3)              | $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Pd}(\text{acac})\text{B}_9\text{H}_9]$          | 40.6<br>(49) |
| $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$             | 36.3<br>(0.127)  | 30.9(30.3)          | 33.8(33.2)            | –                     | $[\text{Pd}(\text{COD})\text{B}_9\text{H}_9]$                                | 28.6<br>(70) |
| $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$         | 100.7<br>(0.127) | 13.5(13.2)          | 13.9(14.4)            | 8.5(8.4)              | $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$                            | 63.9<br>(68) |

### Результаты и их обсуждение

Выбранные для синтеза комплексы Ni(II) и Pd(II) условно можно разделить на два класса: нейтральные и анионные. Кроме того, использовали в качестве исходных галогениды  $\text{MCl}_2$ , при растворении которых в ацетонитриле образуются нейтральные комплексы состава  $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ . Нами изучено взаимодействие солей *клозо*-нонаборатного аниона и ряда комплексов металлов в среде органических растворителей, а также твердофазное взаимодействие с механической активацией процесса. Взаимодействие выше указанных комплексов с тетрафенилфосфониевой солью *клозо*-нонаборатного аниона в ацетонитриле протекает по следующей схеме:



В случае использования комплекса никеля(I)  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$  внедрение металла в кластер сопровождается диспропорционированием  $\text{Ni}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{0}} + \text{Ni}^{\text{II}}$ :



Полученные металлбораны представляют собой десятивершинные полиэдры, в которых атом металла занимает исключительно апикальную позицию. Во всех синтезированных соединениях к атому металла координированы органические лиганды. Их можно

дифференцировать на три типа: монодентатные (ацетонитрил, трифенилфосфин), лиганды с хелатирующим эффектом (ацетилацетонат  $\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}$ ) и лиганды с  $\pi$ -связыванием (циклооктадиен и циклопентадиенил  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ). Отметим, что в зависимости от заряда координированного к атому металла лиганда образуются нейтральные  $[\text{MLB}_9\text{H}_9]$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ) или анионные  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3[\text{MLB}_9\text{H}_9]$  ( $\text{L} = \{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3\}^-$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ) металлоработы. Отметим также, что при использовании в качестве исходных  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{X}_2]$  и  $\text{K}_2[\text{PdX}_4]$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) образуются металлоработы одного и того же состава  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$ .

По всей видимости, в реакцию с комплексами металлов вступает форма аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  с симметрией  $\text{C}_{4v}$ , которая является интермедиатом РКР (ромб-квадрат-ромб) перегруппировки, предсказанной Липскомом [13] (рис. 1).

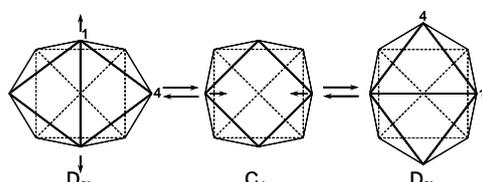


Рис. 1. Схема РКР-перегруппировки в девятивершинном полиэдре.

Данная форма содержит электроноизбыточную квадратную грань, способную координировать атом металла (рис. 2).

Факт образования металлоработы однозначно подтверждается  $^{11}\text{B}$ -ЯМР-спектрами

(табл. 2). При протекании реакции существенно изменяется вид спектра  $^{11}\text{B}$ -ЯМР. Так, два сигнала в сильном поле при  $-3.0$  и  $-22.0$  м.д., которые относятся к апикальным и лежащим в основаниях призмы, соответственно, атомам аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ , исчезают и появляются группы новых полос, очень сильно смещенных в слабое поле.

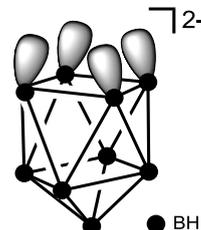


Рис. 2. Строение  $\text{C}_{4v}$  формы аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  с электроноизбыточной квадратной гранью.

Такой эффект связан с влиянием металла, внедрившегося в кластер из атомов бора, а также с изменением исходной полиэдрической геометрии (трехшапочная тригональная призма) на архимедову антипризму. Атом металла при этом занимает апикальное положение. Сигналы от апикального атома бора и сигналы от атомов экваториального пояса, удаленного от атома металла, находятся в области слабого поля, сигнал от пояса, расположенного рядом с металлом, находится в районе 0 м.д. Интегральная интенсивность 1:4:4: соответственно, все сигналы являются дублетами, что говорит о присутствии атома водорода при каждом атоме бора.

Таблица 2. Данные  $^{11}\text{B}$ -ЯМР-спектров металлоработы

| Исходное соединение                              | Растворитель             | B2–B5 | B6–B9 | B10   |
|--|--------------------------|-------|-------|-------|
| $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 6.6   | 43.5  | 90.5  |
| $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$                     | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 4.3   | 41.5  | 86.5  |
| $[\text{NiCpCO}]_2$                              | $\text{CH}_3\text{CN}$   | -1.1  | 29.2  | 74.0  |
| $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$         | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | -2.1  | 28.2  | 72.9  |
| $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 10.4  | 54.0  | 105.0 |
| $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$ | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 10.3  | 53.2  | 105.5 |
| $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{I}_2]$  | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 10.2  | 51.7  | 106.3 |
| $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$                      | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 10.0  | 52.8  | 104.2 |
| $\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$                      | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 10.3  | 52.3  | 105.2 |
| $\text{K}_2[\text{PdI}_4]$                       | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 10.3  | 52.3  | 105.2 |
| $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$                     | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 6.0   | 50.6  | 100.9 |
| $[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$             | $\text{CH}_3\text{CN}$   | 5.0   | 47.4  | 98.6  |
| $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$         | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | -2.3  | 28.2  | 73.1  |

Тип металла сказывается на положении сигналов в ЯМР-спектрах соединений: при одинаковом окружении металла сигналы палладаборанов заметно смещены в область более слабого поля относительно соответствующих сигналов никеллаборанов. Кроме того, при

изменении дополнительных лигандов  $\text{PPh}_3 - \text{Cp}^-$  ( $\text{COD}$ ) –  $\text{acac}^- - \text{CH}_3\text{CN}$  для никеллаборанов и палладаборанов также наблюдается смещение их сигналов в область более слабого поля.

В ИК-спектрах металлоработы можно отметить общую тенденцию к уменьшению

диффузного характера полосы валентных колебаний связей ВН (по сравнению с анионом  $B_9H_9^{2-}$ ) и ее смещение в область больших волновых чисел на 80–100  $cm^{-1}$ . Так, полосы валентных колебаний связей В–Н соединений  $(Ph_4P)[1-(\eta^5-C_5H_5Ni)B_9H_9]$ ,  $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$  и  $(Ph_4P)[Ni(acac)B_9H_9]$  (рис. 3) сужены и имеют более симметричную форму, чем в солях аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ . Спектр во многом напоминает спектры солей аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  [14]. В спектрах соединений  $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$  и  $[Pd(CH_3CN)_2B_9H_9]$  с координированными нитрилами в этой области присутствуют полосы при 2361, 2336, 2304  $cm^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям  $\nu(C\equiv N_{\text{коорд.}})$ .

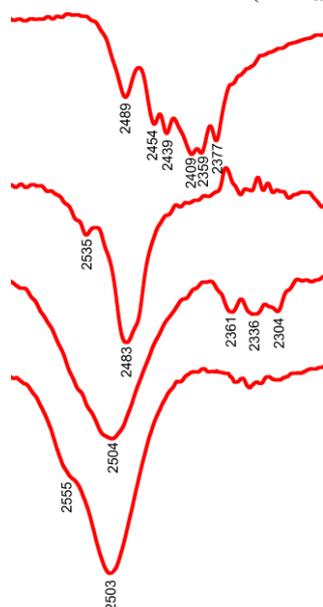


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров в области валентных колебаний связей В–Н (в  $cm^{-1}$ ) соединений  $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ ,  $(Ph_4P)[1-(\eta^5-C_5H_5Ni)B_9H_9]$ ,  $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$  и  $(Ph_4P)[Ni(acac)B_9H_9]$ .

Предложенные нами синтетические методики заключаются не только в обычном подходе – проведение синтеза в среде органического растворителя, но и включают синтез в твердой фазе, с применением МХА. Следует отметить, что в химии кластерных гидридов бора данный подход зачастую позволяет существенно увеличить выходы синтезируемых продуктов за счет нивелирования роли растворителя [15]. Однако осуществить реакцию твердофазного синтеза нам удалось лишь для  $(Ph_4P)[Ni(C_5H_5)B_9H_9]$ . В выбранных условиях синтеза образования металлaborанов для других исходных соединений не наблюдается.

Таким образом, анион  $[B_9H_9]^{2-}$  способен вступать в существенно больший круг реакций полиэдрического расширения, чем было описано ранее в литературе. Нами показано, что в таких реакциях образуются полиэдрические металлaborаны с атомом металла исключительно в апикальном положении, и этот атом координирует дополнительные органические лиганды.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-03-31651 мол\_а и 12-03-33181 мол\_а вед и Грантов Президента НШ-434.2012.3 и МД-3876.2011.3.*

*Определение бора выполнено на оборудовании ЦКП «Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА» в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» при поддержке ГК № 16.552.11.7010 от 29 апреля 2011 г.*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Safronov A.V., Shlyakhtina N.I., Hawthorne M.F. New approach to the synthesis of 3-alkyl-1,2-dicarba-*closo*-dodecaboranes: Reaction of alkylchloroboranes with thallium dicarbollide // *Organometallics*. 2012. V. 31. № 7. P. 2764–2769.
2. Du S., Kautz J.A., McGrath T.D., Stone F.G.A. Synthesis and reactivity of the monocarbon molybdenacarborane anion  $[1,2-\mu-NHBu^1-2,2,2-(CO)_3-closo-2,1-MoCB_{10}H_{10}]^-$  // *Inorg. Chem*. 2001. V. 40. № 26. P. 6563–6571.
3. Franken A., McGrath T.D., Stone F.G.A. 10-Vertex manganese–dicarbollide complexes from a monocarbon precursor. Synthesis and cluster vertex functionalization of  $[1-OH-2,2,2-(CO)_3-closo-2,1,10-MnC_2B_7H_8]^-$  // *Organometallics*. 2009. V. 28. № 1. P. 225–235.
4. Franken A., McGrath T.D., Stone F.G.A. Synthesis and reactivity of the 9- and 10-vertex iron–monocarborane anions  $[7,7,7-(CO)_3-closo-7,1-FeCB_7H_8]^-$  and  $[6,6,6,10,10,10-(CO)_6-closo-6,10,1-Fe_2CB_7H_8]^-$  // *Organometallics*. 2005. V. 24. № 21. P. 5157–5166.
5. Chizhevsky I.T., Petrovskii P.V., Sorokin P.V., Bregadze V.I., Dolgushin F.M., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Demonceau A., Noels A.F. Synthesis, characterization, and molecular structure of the first *closo*-hydrido complexes of osmium with carborane ligands: *closo*-3,3-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3-H-3-Cl-3,1,2-OsC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> and *closo*-3,3-(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-3,3-H<sub>2</sub>-1,2-Me<sub>2</sub>-3,1,2-OsC<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub> // *Organometallics*. 1996. V. 15. № 11. P. 2619–2623.
6. Lei P., McGrath T.D., Stone F.G.A. Oxidation of the bis-molybdenum(0) trianion  $[1,3,6-\{Mo(CO)_3\}-3,6-(\mu-H)_2-1,1,1-(CO)_3-2-Ph-closo-1,2-MoCB_9H_7]_3^{3-}$ : Metal and boron vertex substitution and cluster expansion // *Organometallics*. 2006. V. 25. № 8. P. 2011–2017.

7. Franken A., McGrath T.D., Stone F.G.A. A 10-vertex iron–dicarbollide system formed by insertion of  $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$  into 8-vertex  $[\textit{closo}\text{-}1\text{-CB}_7\text{H}_8]^-$ : Synthesis and reactivity studies // *Organometallics*. 2008. V. 27. № 5. P. 908–917.
8. Leyden R.N., Sullivan B.P., Baker R.T., Hawthorne M.F. Synthesis of *closo*- and *nido*-metalloboranes from metallocenes // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 12. P. 3758–3765.
9. Jasper S.A., Huffman J. C., Todd L.J. Synthesis of a metallaborane complex containing Pd(III) and the first doubly charge compensated ollide ion. X-ray crystal structure of 1,4-Br<sub>2</sub>-1,2,5-(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>-*closo*-1-PdB<sub>11</sub>H<sub>8</sub> // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. № 23 P. 6060–6064.
10. Органикум: в 2-х т.: пер. с нем. – М.: Мир, 1992. Т. 1. 487 с. Т. 2. 474 с.
11. Быков А.Ю., Разгоняева Г.А., Мальцева Н.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый метод синтеза аниона B<sub>3</sub>H<sub>8</sub><sup>-</sup> // *Журн. неорган. химии*. 2012. Т. 57. № 4. С. 531–534.
12. Klanberg F., Muetterties E.L. Chemistry of boranes. XXVII. New polyhedral borane anions, B<sub>9</sub>H<sub>92</sub><sup>-</sup> and B<sub>11</sub>H<sub>112</sub><sup>-</sup> // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 11. P. 1955–1960.
13. Lipscomb W.N. Framework rearrangement in boranes and carboranes // *Science*. 1966. V. 153. № 373. P. 373–378.
14. Leites L.A. Vibrational spectroscopy of carboranes and parent boranes and its capabilities in carborane chemistry // *Chem. Rev.* 1992. V. 92. P. 279–323.
15. Zhizhin K.Yu., Mal'tseva N.N., Bykov A.Yu., Kuznetsov N.T. Modern aspects of the chemistry of complex boron and aluminum hydrides // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2128–2147.