

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

А.Ю. Быков, аспирант, \*Н.А. Селиванов, лаборант, Н.А. Вотинова, 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

**П**редложен 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 размольный 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-

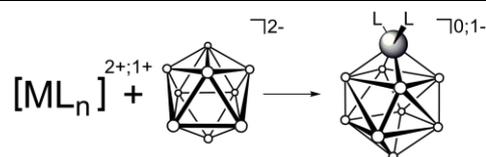
спектры растворов исследуемых соединений регистрировали на спектрометре Bruker AVANCE II-300 с рабочей частотой 96.32 МГц, используя внутреннюю стабилизацию по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трифторида бора. ICP-определение металлов и бора выполняли на атомно-эмиссионном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

Таблица 1. Количественные данные по синтезу металлборанов

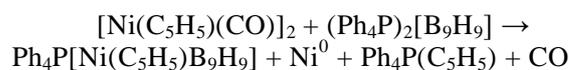
Исходный комплекс металла	Металлаборан					
	Формула	m, мг (n, ммоль)	Элементный анализ			Формула
В, найд. (вычисл.)			М, найд. (вычисл.)	Р, найд. (вычисл.)		
$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	26.9 (0.127)	39.2(39.4)	24.0(23.7)	–	$[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$	19.2 (61)
$[\text{Ni}(\text{acac})_2]$	32.7 (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 (52)
$[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$	77.3 (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 (45)
$[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	83.3 (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 (64)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$	33.0 (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 (60)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$	44.3 (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 (65)
$[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{I}_2]$	56.3 (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 (68)
$\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$	41.6 (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 (65)
$\text{K}_2[\text{PdBr}_4]$	64.2 (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 (58)
$\text{K}_2[\text{PdI}_4]$	88.1 (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 (62)
$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	38.8 (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 (49)
$[\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2]$	36.3 (0.127)	30.9(30.3)	33.8(33.2)	–	$[\text{Pd}(\text{COD})\text{B}_9\text{H}_9]$	28.6 (70)
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$	100.7 (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 (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:



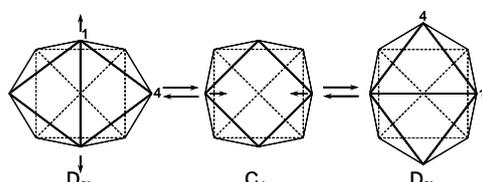
В случае использования комплекса никеля(I)  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$  внедрение металла в кластер сопровождается диспропорционированием  $\text{Ni}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{0}} + \text{Ni}^{\text{II}}$ :



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).



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.

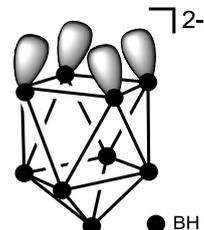


Рис. 2. Строение  $\text{C}_{4v}$  формы аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  с электроноизбыточной квадратной гранью.

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 никелaborанов. Кроме того, при

изменении дополнительных лигандов  $\text{PPh}_3 - \text{Cp}^-$  ( $\text{COD}$ ) –  $\text{acac}^- - \text{CH}_3\text{CN}$  для никелaborанов 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  $\nu(C\equiv N_{\text{коорд.}})$ .

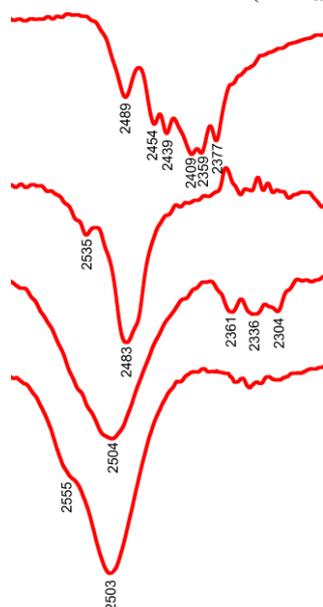


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров в области валентных колебаний связей В–Н (в  $cm^{-1}$ ) соединений  $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ ,  $(Ph_4P)[1-(\eta^5-C_5H_5Ni)B_9H_9]$ ,  $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$  и  $(Ph_4P)[Ni(acac)B_9H_9]$ .

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  $[1,3,6-\{Mo(CO)_3\}-3,6-(\mu-H)_2-1,1,1-(CO)_3-2-Ph-closo-1,2-MoCB_9H_7]_3^-$ : 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.