

ОБЗОРЫ

УДК 546.271:543.422.8

Е.А. ИЛЬИНЧИК, В.В. ВОЛКОВ, О.В. ВОЛКОВ

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ДИКАРБОЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Приведены результаты исследования электронного строения бис-дикарболлильных комплексов переходных металлов Fe, Co, Ni и Cu (всего 36 соединений) методами рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии.

Дикарболлильные комплексы переходных металлов (полное название — 3,3'-коммо-бис(ундекагидро-1,2-дикарба-3-металла-клозо-додекаборат) (*m*-),  $[(1,2-C_2B_9H_{11})_2M]^{m-} = [(1,2-Db)_2M]^{m-}$ ) являются соединениями сэндвичевого типа (рис. 1, в), неорганическими аналогами хорошо известных металлоценов. Чисто внешнее сходство между открытой пентагональной поверхностью дикарболлид-аниона и циклопентадиенил-анионом в свое время послужило мощным импульсом к бурному развитию этой области химии бора [ 1 ]. Пограничное положение, занимаемое данными комплексами на стыке различных областей химии — гидридов бора, элементоорганических соединений, комплексов переходных металлов и

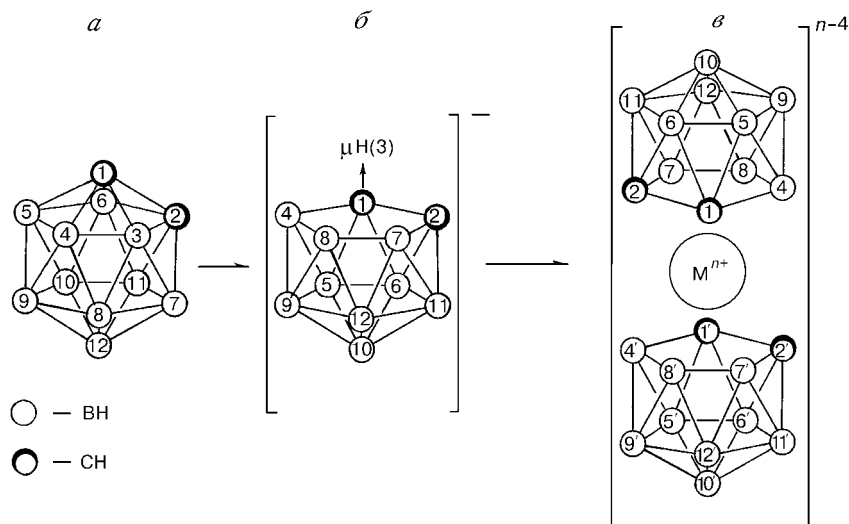


Рис. 1. Схема получения дикарболлильных комплексов металлов.

*a* — строение исходной молекулы икосаэдрического 1,2-карборана; *б* — строение 1,2- $C_2B_9H_{12}^-$ -аниона. Экзополлиэдрический атом Н занимает позицию, соответствующую в икосаэдре позиции 3; *в* — сэндвичевое строение комплексного аниона  $[(1,2-C_2B_9H_{11})M]^{n-4}$ , M= Fe, Co, Ni, *n* — формальная степень окисления металла

кластеров металлов, определяет их несомненную ценность как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Однако несмотря на интенсивное развитие этой области химии бора, исследованию особенностей электронного строения дикарболлильных комплексов переходных металлов современными методами квантовой химии уделяется недостаточно внимания. Так, на данный момент, насколько нам известно, квантовохимические расчеты  $[\text{Db}_2\text{M}]^{m-}$  отсутствуют, а исследование электронного строения этих комплексов такими мощными методами, как рентгеновская и рентгеноэлектронная спектроскопия, носит эпизодический характер.

Цель данного обзора — обобщение имеющейся в литературе информации об исследовании металлокарборанов методами рентгеновской эмиссионной и рентгеноэлектронной спектроскопии.

Для сокращения объема цитируемых работ, не связанных непосредственно с исследованием электронного строения металлокарборанов, при приведении структур рассматриваемых соединений мы не ссылаемся на оригинальные работы авторов, которые можно найти в обзорах [1—4]. Там же в достаточно полном объеме рассмотрены основные химические и физико-химические свойства металлокарборанов. Энергии связи (ЭС) внутренних электронов представлены в таблице. Для некоторых соединений, изученных нами, приведены уточненные значения. В ряде случаев возникла необходимость в корректировке ЭС. Это связано как с использованием в качестве внутреннего стандарта энергии связи  $3d_{5/2}$ -электронов  $\text{Cs}^+$   $E(\text{Cs}3d_{5/2}) = 724,6$  эВ [5, 6] при явной подзарядке образца, так и с уточнением стандартных значений ЭС для чистых металлов, используемых при калибровке спектрометров [7]:  $\text{Fe}2p_{3/2}$  (706,95);  $\text{Co}2p_{3/2}$  (778,1);  $\text{Ni}2p_{3/2}$  (852,5);  $\text{Cu}2p_{3/2}$  (932,6 эВ).

Данные РЭС для соединений:  $[\text{N}, \text{N}'\text{-Me}_2\text{Bipy}][1,2\text{-DbH}]_2$  (6);  $[\text{N-MePy}][1,2\text{-Db}_2\text{Co}]$  (13);  $[\text{Me}_3\text{NH}][1,2\text{-DbCo}(2,4\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10})]$  (19);  $[\text{Et}_4\text{N}][1,2\text{-Db}_2\text{Cu}]$  (44) — приводятся впервые. Соединения синтезированы по методикам, ссылки на которые можно найти в [1, 2], охарактеризованы химико-аналитически, ИК, ЯМР и УФ спектрами. Оборудование и условия записи спектров для соединений (6), (13) и (19) приведены в [8], для (44) — в [9].

Взаимодействие икосаэдрических карборанов  $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  с основаниями ведет к удалению атома бора из 3-го положения *орто*-(1,2-) и *мета*-(1,7-) карборановых ядер с образованием аниона додекагидро-*нидо*-дикарба-ундекабората(1-),  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$  ( $\text{DbH}^-$ ). Обработка последнего гидридом натрия дает дикарболлид-ион  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}^{2-}$  ( $\text{Db}^{2-}$ ), который реагирует с солями переходных металлов с образованием дикарболлильных комплексов типа  $[\text{Db}_2\text{M}^{(n)}]^{n-4}$ , где  $n$  — степень окисления металла (см. рис. 1) [1, 2].

Электронное строение икосаэдрических карборанов, родительских молекул семейства металлокарборанов, исследовано достаточно подробно и отражено в обзорах [10, 11]. Энергии связи внутренних электронов атомов бора  $E(\text{B}1s)$  для газовой фазы *орто*- и *мета*-карборанов [12] — 195,4 и 195,54 эВ соответственно — отражают уменьшение среднего значения электронной плотности на атомах бора при переходе от *орто*-карборана к *мета*. В свою очередь,  $E(\text{C}1s)$  свидетельствует об уменьшении электронной плотности на атомах углерода в *мета*-карборане (292,2 эВ) по сравнению с *орто* (292,8 эВ), что соответствует физико-химическим свойствам данных изомеров [1, 10, 11]. Для твердой фазы рентгеноэлектронные исследования не проводились. Однако ЭС для твердой фазы можно достаточно точно определить исходя из данных для газовой фазы. Исследование серии углеродсодержащих соединений [13, с. 448—476] показало, что величина  $\text{C}1s$  — хи-

Энергии связи внутренних электронов  $E$  (эВ) в полиэдрических производных гидридов бора и дикарболлильных комплексах переходных металлов ( $E(\text{Cl}s) = 285,0$ ;  $E(\text{Au}4f_{7/2}) = 84,0$  эВ)

№ п/п	Соединение	$B1s(\Delta_{1/2})^1$	$M2p_{3/2}(\Delta_{1/2})$	$\Delta BM^2$	Другие линии	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7
1	$\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$	187,7(2,2)			724,5(2,5) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[6, 9]
2	$\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$	189,4(2,6)			724,6(2,8) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[6, 9]
3	$\text{Cs}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	187,9(2,5)			724,6(3,0) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[6, 9]
4	$\text{Cs}[1,2\text{-DbH}]$	188,3(2,6)			724,6(2,7) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[6, 9]
5	$\text{Cs}[1,7\text{-DbH}]$	188,4(2,7)			724,7(3,0) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[6, 9]
6	$[\text{N},\text{N}'\text{-Me}_2\text{Bipy}][1,2\text{-DbH}]_2$	188,5(2,0)			402,2(1,7) $\text{N}1s$	
7	$[\text{FeCp}_2][1,2\text{-DbH}]$	188,5(2,6)	709,9(3,2)			[8]
8	$\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	187,8(2,6)			724,6(2,5) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[6, 19]
9	$\text{CsB}_9\text{SH}_{12}$	188,5(2,2)			724,6(2,0) $\text{Cs}3d_{5/2}$ 163,2(2,4) $\text{S}2p$	[19]
	Fe-комплекс					
10	$\text{Cs}[(1,2\text{-Db})_2\text{Fe}]$	188,5(2,0) 188,9	708,8(2,2) 709,5	520,3 520,6	724,8(1,8) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[16, 17] [15]
	Co-комплексы					
11	$\text{Cs}[(1,2\text{-Db})_2\text{Co}]$	188,2(2,0) 188,2 187,6	780,2(2,0) 780,4	592,0 592,8	724,6(2,1) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[8, 17, 19] [20] [15]
12	$\text{Cs}[(1,7\text{-Db})_2\text{Co}]$	188,5(1,9)	780,2(1,9)	591,7	724,6(2,0) $\text{Cs}3d_{5/2}$	[8, 17]
13	$[\text{N-MePy}][(1,2\text{-Db})_2\text{Co}]$	188,0(2,1)	780,0(1,9)	592,0	401,7(1,8) $\text{N}1s$	[24]
14	$[\text{FeCp}_2][(1,2\text{-Db})_2\text{Co}]$	188,1(2,2)	780,0(2,5)	591,9	709,9(3,4) $\text{Fe}2p_{3/2}$	[8]
(11)	$\text{Cs}[(1,2\text{-Db})_2\text{Co}]$	188,2(2,5)	780,2(2,5)	592,0	724,6 $\text{Cs}3d_{5/2}$	[9, 21]
15	$\text{Cs}_2[(1,2\text{-Db})_2\text{Co}_2\text{Dbc}]$	187,8(2,4)	779,6(2,4)	591,8	724,4 $\text{Cs}3d_{5/2}$	[9, 21]
16	$\text{Cs}_3[(1,2\text{-Db})_2\text{Co}_3\text{Dbc}_2]$	187,7(2,4)	779,5(2,4)	591,8	724,3 $\text{Cs}3d_{5/2}$	[9, 21]
17	$\text{Cs}_4[(1,2\text{-Db})_2\text{Co}_4\text{Dbc}_3]$	187,7(2,4)	779,3(2,4)	591,6	724,1 $\text{Cs}3d_{5/2}$	[9, 21]
18	$\text{Rb}[(1,2\text{-Db})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}]$	188,4				[20]
19	$[\text{Me}_3\text{NH}][(1,2\text{-Db})\text{CoB}_8\text{C}_2\text{H}_{10}]$	188,2(2,2)	779,9(2,3)	591,7	402,3(2,5) $\text{N}1s$	[24]

20	[Me <sub>4</sub> N][8,9,12-Br <sub>3</sub> -1,2-Db'] <sub>2</sub> Co]	189,5				[20]
21	Cs[(8,8'-μS <sub>2</sub> -1,2-Db') <sub>2</sub> Co]	188,9				[20]
(11)	Cs[(1,2-Db) <sub>2</sub> Co]	188,3(1,8)	778,8	590,5	723,9 Cs3d <sub>5/2</sub>	[22]
		188,2	780,2	592,0	724,6 Cs3d <sub>5/2</sub>	*
22	Cs[(8,8'-(SH) <sub>2</sub> -1,2-Db') <sub>2</sub> Co]	188,4(1,7)	779,0	590,6	723,5 Cs3d <sub>5/2</sub>	[22]
		188,6	780,7	592,1	162,5 S2p	*
(21)	Cs[(8,8'-μS <sub>2</sub> -1,2-Db') <sub>2</sub> Co]	188,2(1,7)	778,7	590,5	724,6 Cs3d <sub>5/2</sub>	[22]
		188,6	780,7	592,1	162,7 S2p	*
23	Cs[(8,8'-μS-1,2-Db') <sub>2</sub> Co]	188,8(1,7)	779,6	590,8	723,1 Cs3d <sub>5/2</sub>	[22]
		188,6	780,7	592,1	162,3 S2p	*
24	(8,8'-μOMe-1,2-Db') <sub>2</sub> Co	187,9(2,2)	778,4	590,5	724,6 Cs3d <sub>5/2</sub>	[22]
			779,8	591,9	162,7 S2p	*
25	(8,8'-μSMe-1,2-Db') <sub>2</sub> Co	187,9(1,8)	778,8	590,9	724,1 Cs3d <sub>5/2</sub>	[22]
			780,2	592,3	161,9 S2p	*
26	(8,8'-μSC(H)S-1,2-Db') <sub>2</sub> Co	187,1(1,9)	777,9	590,8	530,9 O1s	[22]
		187,9	780,1	592,2		*
27	(8,8'-μSSMe-1,2-Db') <sub>2</sub> Co	188,2(1,9)	779,0	590,8	163,2 S2p	[22]
			780,4	592,2	164,0; 162,5 S2p	*
28	(1,2-Db)Co(8'-SMe <sub>2</sub> -1,2-Db')	188,1(1,8)	779,0	590,6	164,1 S2p	[22]
			780,4	592,3		*
29	(8-SMe-1,2-Db')Co(8'-SM <sub>2</sub> -1,2-Db')	188,3(1,8)	779,4	591,1	161,9; 164,6 S2p	[22]
			780,8	592,5		*
30	Cs[(B <sub>10</sub> SH <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> Co]	188,5(2,3)	780,4(2,0)	591,9	724,6(1,9) Cs3d <sub>5/2</sub>	[19]
					164,8(2,2) S2p	

## О к о н ч а н и е   т а б л и ц ы

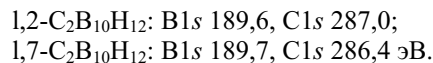
1	2	3	4	5	6	7
	Ni-комплексы					
31	Cs[(1,2-Db) <sub>2</sub> Ni]	188,7	855,7	667,0		[15]
31a	Cs[(1,2-Db) <sub>2</sub> Ni]·8H <sub>2</sub> O	188,4(2,5)	855,7(2,3)	667,3	532,1–530,7пл O1s	[16]
32	K[(1,2-Db) <sub>2</sub> Ni]		855,6(≈3)			[23]
33	[Me <sub>4</sub> N][1,2-Db) <sub>2</sub> Ni]	188,7(3,6)	855,6(3,4)	666,9	403,4(3,8) N1s 532,6 O1s	[16]
34	[Ph <sub>4</sub> P][(1,2-Db) <sub>2</sub> Ni]	188,5(2,7)	855,5(2,4)	667,0	132,8(2,4) P2p 532,1 O1s	[16]
35	[FePhen <sub>3</sub> ][(1,2-Db) <sub>2</sub> Ni] <sub>2</sub>	188,4(2,8)	855,4(2,7)	667,1	400,1(2,6) N1s 532,1 O1s	[16]
36	K[(1,2-Me <sub>2</sub> -1,2-Db) <sub>2</sub> Ni]		855,6(≈3)			[23]
37	Rb[(1,7-Db) <sub>2</sub> Ni]		855,9(≈3)			[23]
38	(1,2-Db) <sub>2</sub> Ni	188,7	857,4	668,7		[15]
			857,2(≈3)			[23]
		189,0(1,8)	857,0(1,5)	668,0		[9]
		188,7(2,4)	857,2(3,0)	668,5		[23]
39	(1,7-Db) <sub>2</sub> Ni	188,7	856,0	667,3		[15]
		189,4(2,3)	856,7(2,5)	667,3		[17]
40	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ·(1,2-Db) <sub>2</sub> Ni	188,6(2,5)	856,9(3,4)	668,3		[9]
41	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ·(1,2-Db) <sub>2</sub> Ni	188,4(2,8)	856,8(3,3)	668,4		[9]
42	(1,2-Me <sub>2</sub> -1,2-Db) <sub>2</sub> Ni		856,6(≈3)			[23]
43	(B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> CNH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ni		856,5(≈3)			[23]
	Cu-комплексы					
44	[Et <sub>4</sub> N][(1,2-Db) <sub>2</sub> Cu]	188,0(2,5)	933,9(3,2)	745,9	402,5(2,2) N1s	
45	[Me <sub>3</sub> NH][(1,2-Db) <sub>2</sub> Cu]	188,0(2,4)	933,8(2,6)	745,8	402,5(2,2) N1s	[9]

<sup>1</sup> Значение ширины спектральной полосы на ее полувывсоте, эВ.

<sup>2</sup> Разность энергий между В1s-уровнем и уровнем металла или гетероатома, эВ.

\* Скорректированные значения энергий связи (см. текст)

мических сдвигов в твердой фазе — лишь ненамного больше, чем в газовой, а переход от газовой фазы к твердой в области ЭС, представляющей интерес, ведет к уменьшению  $E(C1s)$  на 5,8 эВ. Аппроксимируя эту величину на  $E(B1s)$  [12], имеем:



Полученные таким образом  $E(B1s)$  у икосаэдрических карборанов лежат на ~1,7 эВ выше, чем у их изоструктурного и изоэлектронного аналога — аниона  $B_{12}H_{12}^{2-}$

(3). Замена в  $B_{12}H_{12}^{2-}$  групп  $BH^-$  на изоэлектронные  $CH$  ведет к локализации свободного заряда на ядрах углерода и, следовательно, к понижению электронной плотности на атомах бора, что и отражает повышение  $E(B1s)$ . Переход от орто-карборана(12) к аниону  $(DbH)^-$ ,  $C_2B_9H_{12}^-$ , в свою очередь, вызывает уменьшение  $E(B1s)$ , обусловленное возрастанием электронной плотности на атомах бора из-за делокализации единичного заряда по всему остову аниона. В солях 1,2- $DbH^-$  (4, 6, 7) величина  $E(B1s)$  фактически не зависит от типа катиона (188,3—188,5 эВ) и, следовательно, изменением потенциала Маделунга можно пренебречь, как и в исходных карборанах. У изомерного 1,7- $DbH^-$ -аниона (5) значение  $E(B1s)$  на 0,1 эВ выше, чем у 1,2- $DbH^-$  (4), и при нагревании (300 °C) 1,2- $DbH^-$  превращается в 1,7- $DbH^-$  [14].

#### ДИКАРБОЛЛИЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС ЖЕЛЕЗА(III)

Результаты рентгеноэлектронного исследования цезиевой соли бис(1,2-дикарболлил)железа (10) [9, 15—17] свидетельствуют об отсутствии изменений в  $E(B1s)$  при переходе от 1,2- $DbH^-$ -иона к 1,2- $Db^{2-}$ -лиганду, связанному с металлом. Отсюда непосредственно следует, что каждый из  $Db$ -лигандов передает на металл по одному из своих электронов [9]. Атом железа, таким образом, находясь в формальной степени окисления 3+, несет заряд, близкий к 1+, что соответствует положительной величине химического сдвига  $E(Fe2p_{3/2})$  относительно металлического железа, равной 1,6 эВ. Сопоставление ЭС комплексов железа с различными лигандами [16]:  $Fe^{II}Cr_2(707,9) < Fe^{III}Db_2^- (708,6) < Fe^{II}Phen_3^{2+} (709,1) < Fe^{III}Cr_2^+$  (709,6) предполагает, что по эффективности переноса электронной плотности на атом металла  $Db^{2-} > Cr^- > Phen$ . Совместное использование методов РС и РЭС [15, 16] показывает, что ВЗМО в (10) имеют характер  $3d$ -орбиталей железа с максимумом распределения, локализованным на глубине ~2,5 эВ относительно уровня Ферми, тогда как МО, построенные с участием  $2p$ -орбиталей бора, расположены на глубине ~6,5 эВ. Таким образом, экспериментальные данные подтверждают основные выводы расчета молекулы  $CrFeDb$  [18], выполненного в приближении метода МО с самосогласованием по зарядам и конфигурациям (SCCC): а) предположение об аналогии в связывании  $Cr^-$  и  $Db^{2-}$ -лигандов с металлом справедливо, за исключением, что для  $Db^{2-}$  преобладающими являются взаимодействия, вовлекающие  $\sigma$ -орбитали лиганда. Тем не менее они относятся к тому же типу симметрии, что и  $\pi$ -орбитали  $Cr^-$ , и в обоих случаях ВЗМО представлены в основном  $3d_{z^2}$ -орбиталями металла; б) по величине электронной плотности, переносимой на атом металла,  $Cr^-$ -лиганд (0,164 е) существенно уступает  $Db^{2-}$  (1,037 е); в) в  $Db^{2-}$  в переносе электронной плотности в той или иной степени участвуют все атомы бора лиганда. Последнее наглядно демонстрирует отсутствие уширения  $B1s$ -линии при переходе от (4, 6, 7) к (10). Более высокие значения  $E(B1s)$  и  $E(Fe2p_{3/2})$ , приве-

денные в [ 9, 15 ], скорее всего обусловлены подзарядкой образца, поскольку разностные параметры  $\Delta BFe = |E(B1s) - E(Fe2p_{3/2})|$  в [ 9, 15 ] и [ 16, 17 ] близки.

#### ДИКАРБОЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА(III)

Как и в случае солей дикарба-ундекаборат-аниона ( $DbH^-$ ), варьирование катиона в солях бис(дикарболлил)кобальта(III) (11, 13, 14) фактически не влияет на  $E(B1s)$  и  $E(Co2p_{3/2})$  [ 8, 17, 19, 20]. Разностный параметр  $\Delta BCo$  у комплексного аниона  $[(1,2-Db)_2Co]^-$  при этом равен 592,0 эВ. По сравнению с (10)  $E(B1s)$  в (11) на 0,3 эВ ниже, что, возможно, связано с некоторым понижением акцепторной способности  $Co^{3+}$  по сравнению с  $Fe^{3+}$ . В пользу этого свидетельствует и величина химического сдвига  $E(Co2p_{3/2})$  (11) относительно металлического кобальта, равная 2,1 эВ. Порядок в  $E(B1s)$ , наблюдаемый у изомерных карборанов и дикарба-ундекаборат-анионов, сохраняется и у изомерных (11) и (12) комплексов кобальта. Поскольку  $E(Co2p_{3/2})$  в обоих случаях одинакова, то по донорной способности 1,7- и 1,2- $Db^{2-}$ -лиганды практически идентичны.

Из данных РС и РЭС [ 9 ] следует, что ВЗМО в (11) представлены  $3d$ -орбиталями кобальта с максимумом распределения электронной плотности, лежащим на 3,2 эВ ниже уровня Ферми, а  $B2p$ -АО дают основной вклад в МО, локализованные на глубине 6,5 эВ.

В полиядерных комплексах кобальта (15)—(17) связующим элементом между ядрами металла является бидентатный (3,6)-1,2-дикарбаканастид(4-)-ион,  $(3,6)$ -1,2- $C_2B_8H_{10}^{4-}$ ,  $Dbc^{4-}$  (рис. 2). Переход от моноядерного (11) к двухъядерному (15) и далее (16, 17) комплексам можно рассматривать формально как последовательное введение в (11) однозарядного фрагмента  $[DbcCo]^-$  с соответствующим увеличением заряда всего комплексного аниона. Экспериментально наблюдаемые изменения ЭС, вызванные увеличением электронной плотности как на атомах бора, так и кобальта, наиболее существенны при переходе от моноядерного (11) к двухъядерному (15) комплексу (0,5 и 0,6 эВ соответственно). Дальнейшее увеличение цепи (16) и (17) мало влияет на  $E(B1s)$  и  $E(Co2p_{3/2})$ . Уменьшение энергий связи происходит и по  $Cs3d_{5/2}$ -уровню, однако в данном случае (многозарядные анионы) использование  $E(Cs3d_{5/2}) = 724,6$  в качестве внутреннего стандарта [ 5, 6 ] для (16) и (17) может быть не вполне корректным. Поэтому корректировка оригинальных значений ЭС (15—17) [ 9 ] осуществлялась только по величинам разностей  $E(B1s)$  и  $E(Co2p_{3/2})$  относительно (11), для которого приняты значения, установленные в [ 19, 20]. Кроме того, аналогичный эффект наблюдается и в спектрах ПМР [ 21]. В (15) сигналы СН-групп  $Db$ -лигандов сдвигаются в высокое поле на 0,52 м.д. относительно таковых в (11), в (16) величина сдвига составляет 0,69 и в (17) равна 0,56 м.д. В целом ситуацию можно описать следующим образом [ 9 ]:  $Dbc^{4-}$ -ли-

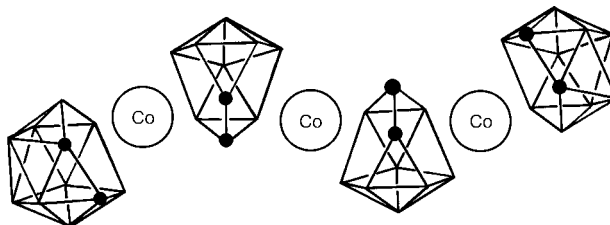


Рис. 2. Структура полиядерного комплексного аниона  $\{(1,2-C_2B_9H_{11})_2Co(III)_3[(3,6)-1,2-C_2B_8H_{10}]_2\}^{3-}$ , содержащего дикарбаканастид-лиганды

Рис. 3. Строение аниона  $[(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\text{Co(III)}(2,4\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10})]^-$

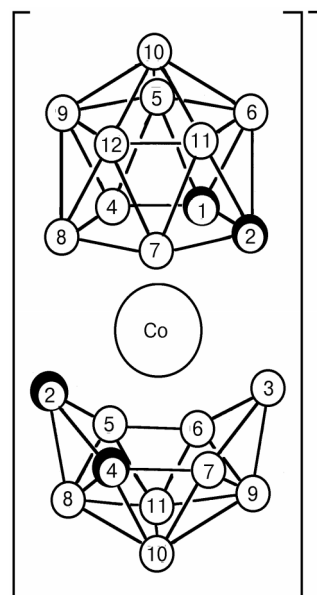
лиганд, как и  $\text{Db}^{2-}$ , передает по одному электрону на каждый атом кобальта, с которым он связан, а из двух оставшихся "свободных" электронов поставляет один в общее пользование всей молекулярной цепочки. Очевидно также, что по величине электронной плотности, переносимой на металл,  $\text{Dbc}^{4-}$ -лиганд превосходит  $\text{Db}^{2-}$ .

В (18, 19) один из  $\text{Db}^{2-}$ -лигандов замещен на  $2,4\text{-C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ , изоструктурный  $\text{V}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$  (рис. 3). Так как этот анион получается из  $\text{Db}^{2-}$  путем удаления нейтральной группы  $\text{VH}$ , удельная электронная плотность в нем должна возрасти, приводя к небольшому снижению ЭС в (18, 19) относительно (11). Наблюдаемые значения ЭС для (19) согласуются с данным предположением, свидетельствуя, что по донорной способности  $\text{Db}^{2-}$ -лиганд уступает  $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ . В обоих лигандах, судя

по ширине  $\text{V}1s$ -линии, энергетические состояния атомов бора в (19) близки, а небольшой "избыток" электронной плотности  $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{10}^{2-}$ -лиганда, по-видимому, аккумулируется на металле, вызывая понижение  $E(\text{Co}2p_{3/2})$  и параметра  $\Delta\text{VCo}$  соответственно.

Галогенирование  $\text{Db}^{2-}$ -лигандов (20) значительно повышает  $E(\text{V}1s)$  за счет индуктивного влияния атомов брома, величина химического сдвига по бору составляет 1,3 эВ. Это сопоставимо с химическим сдвигом 1,7 эВ при полном хлорировании аниона  $\text{V}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$  (1) и (2). Аналогичный по сути эффект имеет место и при замещении двух атомов водорода в позициях 8 дикарболлид-лигандов мостиковой дисульфидной группой (21).

Ряд производных комплексов кобальта с серосодержащими лигандами исследован в [22]. Однако авторам не удалось исключить эффект зарядки за счет использования для стандартизации сигнала от нанесенных на поверхность образцов пленок золота. Об этом свидетельствует значительный разброс в значениях  $E(\text{Cs})$  не только между отдельными соединениями, но и в пределах одного соединения между различными энергетическими уровнями цезия. В частности, различие в  $E(\text{Cs})$  между (21) и (23) варьируется от 1,0 ( $3d_{3/2}$ ) до 0,2 эВ ( $4d_{3/2}$ ). В целом влияние зарядки на высоколежащие уровни, дающие фотоэлектроны с высокой кинетической энергией, оказывается меньше  $-0,3 \dots -0,4$  эВ ( $\text{Cs}4d$ ), чем для более глубоких уровней 1,0 эВ ( $\text{Cs}3d$ ). Это, скорее всего, обусловлено различием в величине потенциала задержки, который при исследовании высоколежащих уровней возвращает значительную часть фотоэлектронов на образец. Поэтому если для  $E(\text{Co}2p_{3/2})$  можно использовать корректировку по  $\text{Cs}3d$ -линиям [5, 6], то для  $E(\text{V}1s)$  и  $E(\text{S}2p)$  в данной ситуации, по-видимому, более правильным будет использование корректировки по среднему значению  $\text{Cs}3d$  и  $4d$  ЭС. Отсюда поправки к значениям ЭС составят для  $\text{Co}2p_{3/2}$ -линии: 0,0 в (11), +0,3 (22), +0,6 (21) и  $-0,3$  (23); для  $\text{V}1s$  и  $\text{S}2p$ :  $-0,1$  (11), +0,2 (22), +0,4 (21) и  $-0,2$  (23). В дополнение к этому, очевидно, необходимо ввести поправку к  $E(\text{Co}2p_{3/2})$ , равную +1,4 эВ, чтобы привести их в соответствие с литературными данными (возникновение этой





поправки обусловлено неправильной калибровкой спектрометра в данной области ЭС).

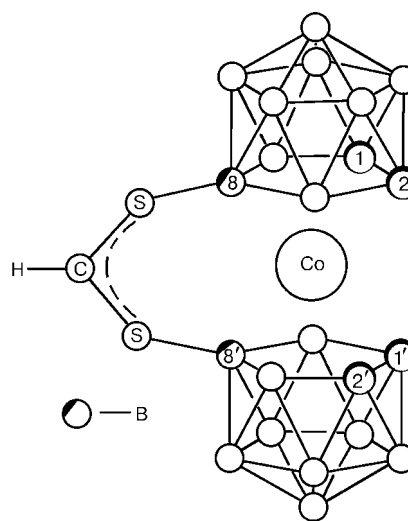
Замещение атома водорода дикарболлид-лиганда группой SH (22) ведет к стягиванию электронной плотности на атом серы, что вызывает понижение донорной способности лиганда в отношении металла и сопровождается возрастанием как  $E(B1s)$ , так и  $E(Co2p_{3/2})$ . Наличие отрицательного заряда на сере подтверждается величиной  $E(S2p)$  [13, с. 410—447]. Замена двух SH-групп дисульфидным мостиком  $S_2$  (21) ведет к такому же эффекту. Аналогичное отсутствие изменений в  $E(S2p)$  наблюдается и при переходе от *n*-нитрофенилмеркаптана к ди(*n*-нитрофенил)дисульфиду [13, с. 410—447]. Отметим близость  $E(B1s)$  из [22] после корректировки к значению, приведенному в [20]. Введение вместо дисульфидной группы моносульфидного мостика (23), как и ожидалось, ведет к заметному понижению  $E(S2p)$ , поскольку теперь весь перенесенный с двух дикарболлид-лигандов заряд аккумулирован на одном атоме серы. Близкие значения ЭС группы SH и  $\mu S$  имеют в комплексах переходных металлов: 162,6—162,8 и 161,5—161,6 эВ соответственно. При этом  $E(S2p)$  у  $\mu S$  не зависит от величины заряда комплексного катиона металла [25]. Низкое значение ЭС у  $\mu S$  в (23), соответствующее отрицательной величине заряда, согласуется с его высокой реакционной способностью, в частности, он легко алкилируется с образованием (25) [3].

Нейтральные комплексы (24—29) можно рассматривать как внутренние соли оксония или сульфония [22] либо как донорно-акцепторные комплексы, образование которых соответствует формальному электрофильному замещению H<sup>+</sup> нейтральной донорной молекулой L, например  $Me_2S$  [26]. Подзарядка образца, явно обуславливающая значительное понижение ЭС всех элементов в (26), в данном случае оказывается более серьезным препятствием при интерпретации полученных результатов из-за отсутствия какого-либо более или менее надежного внутреннего стандарта. Тем не менее вполне определенную информацию можно получить и в этом случае, опираясь на значения разностного параметра  $\Delta BS = E(B1s) - E(S2p)$ , которые не зависят от эффектов зарядки. В (22) и (21) этот параметр идентичен, 25,9 эВ и предполагает, что по характеру взаимодействия с дикарболлид-лигандом две SH-группы эквивалентны одной дисульфидной ( $S_2$ ). Близкое значение имеет и двухкоординированная сера дисульфидного  $MeSS$  мостика в (27), 25,7 эВ, тогда как у метилированного атома этой группы  $\Delta BS = 24,2$  эВ, т.е. на 1,5 эВ меньше. Наблюдаемые для  $Me_2S$ -групп ЭС в (28) и (29) равны 24,0 и 23,7 эВ соответственно. Для сравнения в  $V_{10}H_{12}(SMe_2)_2$  разностный параметр равен 23,5 эВ [19], при этом  $E(S2p)$  диметилсульфид-лиганда составляет 164,4 эВ. Такую же величину ЭС имеет и диэтилсульфид-лиганд в комплексах с переходными металлами [27, с. 103—105].

Таким образом, значения  $\Delta BS$  и  $E(S2p)$  у трехкоординированной серы  $Me_2S$ - и  $MeSS$ -групп в (27—29) соответствуют донорно-акцепторному характеру их взаимодействия с дикарболлид-лигандами, поскольку для серы ониевое типа характерны значения ЭС в 166,0—166,4 эВ [13, с. 410—447]. Переход от дисульфидной мостиковой группы (21) к моносульфидной (23) повышает разностный параметр до 26,7 эВ. Метилирование мостиковой серы в (23) резко изменяет ее характер с акцепторного на донорный (25), что должно вести к увеличению  $E(S2p)$  и понижению  $E(B1s)$  и соответственно к сокращению разностного параметра. Действительно, величина  $\Delta BS$  в (25) (24,7 эВ) на 2,0 эВ меньше, чем в (23). Согласно [25] метилирование мостикового атома серы повышает ЭС на 1,3—1,4 эВ и, следовательно, приведенные для (25) значения ЭС скорее всего не осложнены эффектами

Рис. 4. Строение нейтрального комплекса  $[8,8'-\mu\text{SC}(\text{H})\text{S}-(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2\text{Co}(\text{III})]$  с электронодефицитным атомом углерода в мостиковой группе

зарядки. Очевидно, что это распространяется и на (24). Так как в (24, 25) гетероатомы имеют ЭС, характерные для отрицательного зарядового состояния, можно предположить, что значительная часть электронной плотности транспортируется через гетероатом на дикарболлид-лиганды от углеродного атома метильной группы, придавая ему ониевый характер. Судя по величине  $\Delta\text{BS}$  (24,7 эВ) ситуация в (26) аналогична, и, следовательно, величина подзарядки образца (26) составляет  $-0,8$  эВ. Таким образом, комплексы (24, 25) формально следует рассматривать не



как внутренние соли оксония или сульфония [22], а как соли карбония (26) [2] (рис. 4). Комплекс (29), в принципе, должен быть аналогичен (22), в котором атом водорода меркапто-группы замещен на метил. По данным [13, с. 410—447] такая замена в соединениях  $\text{RSH}$  ( $\text{R}$  — радикал алкильного или арильного типа) вызывает лишь небольшие ( $\pm 0,2$  эВ) изменения  $E(\text{S}2p)$ , т.е. в пределах ошибки измерений. В координированной переходным металлом  $\text{MeS}$ -группе  $E(\text{S}2p)$  на  $0,3$ — $0,4$  эВ выше, чем в  $\text{HS}$  [25]. Следовательно, ожидаемые значения  $\Delta\text{BS}$  и  $E(\text{S}2p)$  у  $\text{MeS}$ -группы в (29) должны соответствовать таковым для сульфидной серы в (21, 22, 27), т.е. находиться в пределах  $25,5$ — $26,0$  и  $162,5$ — $163,0$  эВ соответственно. Однако наблюдаемые в (29) значения этих параметров скорее соответствуют моносульфидной мостиковой сере в (23) —  $26,4$  и  $161,9$  эВ. Отсюда можно предположить, что либо комплекс (29) разлагается в условиях эксперимента, либо его состав не соответствует формульному.

#### ЦЕЗИЕВАЯ СОЛЬ БИС(СУЛЬФОЛЛИЛ)КОБАЛЬТА(III) (30)

Сульфоллид-анион  $\text{B}_{10}\text{SH}_{10}^{2-}$  является изоэлектронным и, как полагают [26], изоструктурным аналогом дикарболлид-аниона. Замена дикарболлид-лиганда на сульфоллид сопровождается одновременным повышением  $E(\text{Co}2p_{3/2})$  и  $E(\text{B}1s)$  на  $0,2$ — $0,3$  эВ, что можно интерпретировать как сокращение донорной способности сульфоллид-лиганда в отношении  $\text{Co}^{3+}$  по сравнению с дикарболлид-лигандом за счет уменьшения электронной плотности на атомах бора. В свою очередь, это предполагает, что атом серы в (30) заряжен менее положительно, чем атомы углерода в (11) [19].

По значениям  $\Delta\text{BS}$  (23,7 эВ) и  $E(\text{S}2p)$  атом серы координированного сульфоллид-лиганда, в котором он имеет КЧ 6, можно отнести к ониевому типу и рассматривать его как донора электронной плотности в отношении других атомов комплексного аниона. Для сравнения: в тиа-декаборат-анионе ( $\text{B}_9\text{SH}_{12}^-$  (9)), где КЧ атома серы равно 3,  $\Delta\text{BS} = 25,3$  и  $E(\text{S}2p) = 163,2$  эВ, атом серы можно отнести к сульфидному типу. При этом заметное (на  $0,7$  эВ) увеличение  $E(\text{B}1s)$  в (9) относи-

тельно изоэлектронного аниона  $B_{10}H_{14}^{2-}$  (8) отражает акцепторный характер серы в отношении атомов бора тиа-боранового остова (9).

Из рентгеноэлектронных данных, полученных для дикарболлильных комплексов Co(III), можно заключить, что донорная способность лигандов в отношении металла возрастает в последовательности:  $B_{10}SH_{10}^{2-} < 1,2-C_2B_9H_{11}^{2-} < 1,7-C_2B_9H_{11}^{2-} < C_2B_8H_{10}^{2-} < C_2B_8H_{10}^{4-}$ . Величина разностного параметра  $\Delta BCo$  в исследованных соединениях локализована в довольно узких пределах 591,7—592,3 эВ и малочувствительна к введению экзополлиэдрических заместителей. При этом у анионных комплексов Co(III) с 1,2-Db<sup>2-</sup>-лигандами  $\Delta BCo = 591,9 \div 592,1$  эВ, а у нейтральных — 592,2—592,3 эВ.

#### КОМПЛЕКСЫ Ni(III) И Ni(IV)

Дикарболлильные комплексы Ni(III) (31—36) имеют такое же строение, как и комплексы Fe(III) и Co(III) (см. рис. 1, в). Результаты сопоставления ЭС в солях (31—35) показывают, что варьирование типа катиона и его размеров мало влияют на величины  $E(Ni2p_{3/2})$  и  $E(B1s)$ . Так, при значительном увеличении размера катиона от  $K^+$  до  $[FePhen_3]^{2+}$  наблюдается лишь небольшое понижение на 0,2—0,3 эВ ЭС внутренних электронов как атомов никеля, так и бора, что ведет к сохранению значения параметра  $\Delta BNi$ . Это предполагает, что потенциал Маделунга в рассматриваемых солях слабо зависит от эффективного радиуса и заряда катиона.

Отметим, что полученная нами в [16] величина  $E(B1s)$  в (31а) оказалась несколько ниже против ожидаемой и по сравнению с таковой в [15], приводя к увеличению разностного параметра до 667,3 эВ. Хотя такое расхождение и находится в пределах экспериментальной ошибки, однако можно заметить, что  $O1s$ -полоса, отражающая вклад поверхностного загрязнения, содержит низкоэнергетическую составляющую при 530,7 эВ. Появление этого компонента скорее всего обусловлено сольватацией поверхности образца молекулами воды в ходе его подготовки. Анализ состава поверхности с использованием относительных сечений фотоионизации [27, с. 28—31] и интенсивностей  $B1s$ - и  $O1s$ -полос свидетельствует о наличии 7—8 молекул воды, что и отражено в формуле (31а).

Замена атомов водорода, связанных с карборановыми углеродными атомами (позиции 1 и 2, рис. 1, в), на метильные группы (36) не вызывает изменений в  $E(Ni2p_{3/2})$ , тогда как замена 1,2-Db<sup>2-</sup>-лигандов на изомерные 1,7-Db<sup>2-</sup> (37) согласно [23] ведет к повышению  $E(Ni2p_{3/2})$  на 0,3 эВ. Последнее является неожиданным, поскольку для Co(III)-комплексов (11, 12) подобного не наблюдалось. В отсутствие данных по ЭС бора и рубидия трудно судить, является ли эффект следствием подзарядки образца или отражает действительное состояние Ni(III) в (37).

Приведение рентгеновских эмиссионных  $BK_{\alpha}$ - и  $NiL_{\alpha}$ -спектров [9] к шкале энергий связи показывает, что максимумы распределения электронной плотности в  $B2p$ - и  $Ni3d$ -состояниях находятся на глубине 6,6 и 4,2 эВ соответственно от уровня Ферми соединения (31). Таким образом, совместное использование данных РЭС и РС отражает высокую энергетическую стабильность  $B2p$ -валентных состояний 1,2-Db<sup>2-</sup>-лигандов в комплексах Fe(III), Co(III) и Ni(III), характеризующихся во всех случаях максимумом распределения, локализованным на глубине 6,6 эВ от уровня Ферми. В то же время с увеличением числа  $3d$ -валентных электронов металла от 5 ( $Fe^{3+}$ ) до 7 ( $Ni^{3+}$ ) наблюдается стабилизация максимума их распределения с 2,7 до 4,2 эВ с одновременным сужением области локализации  $3d$ -

Рис. 5. Строение аддукта бис(дикарболлил)никеля(IV) с пиреном.

Полиэдрические атомы углерода в  $(1,2-C_2B_9H_{11})_2Ni$  расположены в цисоидной конфигурации

состояний от 6,0 до 3,0 эВ [ 9 ].

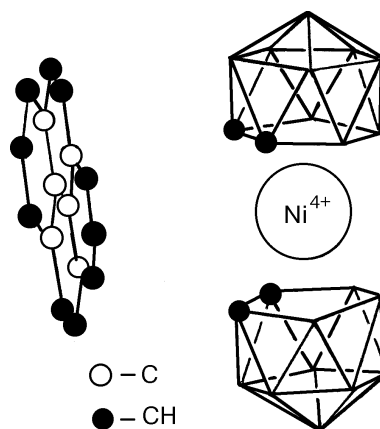
Особенностью геометрического строения нейтрального комплекса бис(1,2)-дикарболлилникеля(IV) (38) является цисоидное расположение атомов углерода в структуре, приведенной на рис. 5. В принципе, (38) состоит из двух молекул *орто*-карборана(12), в каждой из которых группа ВН замещена на общий для обеих молекул атом никеля.

Измеренные в разное время и разными исследовательскими группами ЭС в (38) достаточно хорошо согласуются между собой. Формальное сопоставление с родительской молекулой — *орто*-карбораном(12) — показывает, что атомы бора в (38) заряжены более отрицательно и, следовательно, дикарболлил-лиганды не полностью передают на никель свой заряд (2-). Кроме того,  $E(Ni2p_{3/2})$  в (38) существенно (на ~1,5 эВ) выше, чем в дикарболлилных комплексах Ni(III) (31—35), в то время как  $E(B1s)$  возрастает на 0—0,6 эВ. Отсюда следует, что увеличение электронного переноса от 1,2- $Db^{2-}$ -лигандов на центральный атом металла с повышением степени окисления последнего от 3+ до 4+ незначительно. Таким образом, в нейтральном комплексе (39) центральный атом металла берет на себя роль, которую играет внешний стабилизирующий катион в солях дикарболлилных комплексов переходных металлов в степени окисления 3+.

Полученные в [ 15 ] для изомерного бис(1,7-дикарболлил)никеля(IV) (39) ЭС на 0,7 эВ ниже, чем в [17], но разностные параметры в обоих случаях одинаковы. Поскольку фиксируемое понижение  $E(Ni2p_{3/2})$  в данном случае может быть вызвано только увеличением электронного переноса от дикарболлил-лигандов на металл, естественно ожидать заметного повышения  $E(B1s)$  в (39) по сравнению с (38). Поэтому ЭС, полученные в [ 17 ], скорее всего, более точно отражают реальную ситуацию, свидетельствуя также о том, что донорная способность 1,7- $Db^{2-}$ -лиганда в отношении  $Ni^{4+}$  выше, чем 1,2- $Db^{2-}$ .

Характерное для комплекса (38) образование аддуктов с ароматическими системами (см. рис. 5), например нафталином (40) и фенантроном (41), вызывает понижение как  $B1s$ -, так и  $Ni2p_{3/2}$ -ЭС, возрастающее с увеличением геометрического размера углеводорода и соответственно их поляризуемости. В этом же направлении происходит повышение стабильности образующихся аддитивных систем и расширение полосы поглощения  $Db_2Ni$ -компонента при 425 нм в область более низких энергий [ 28 ]. Наблюдаемое понижение ЭС в (40, 41) может быть обусловлено переносом электронной плотности от ароматического углеводорода на бис(дикарболлил)-никель [ 9 ] увеличением энергии релаксации, а также изменением потенциала Маделунга, как и в солях (31—35). Последнее, по-видимому, более вероятно из-за значительного пространственного разделения (~5 Å [ 28 ]) аддендов.

Зафиксированное в (42) при замещении метиновых водородов в (38) на метильные группы понижение  $E(Ni2p_{3/2})$  [ 23 ] хотя и соответствует ожидаемому эффекту из-за отрицательного индуктивного влияния метильных групп, но по величине оно слишком значительно и явно содержит отрицательный вклад от подзарядки образ-



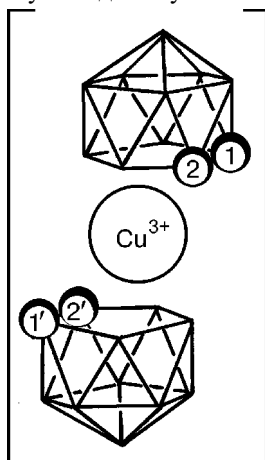
ца. Тем более, что для солей никеля(III) (32 и 36) влияние такого замещения не проявляется.

В (43) дикарболлид-лиганды заменены изоэлектронными монокарболлид-лигандами  $B_{10}H_{10}CNH_3^{2-}$ . Этот лиганд можно рассматривать, в свою очередь, как донорно-акцепторный комплекс  $[B_{10}H_{10}C \cdot NH_3]^{2-}$  [26], имеющий изоэлектронный аналог — анион  $B_{10}H_{10}CH^{3-}$ . Не удивительно поэтому, что, обладая более высоким формальным значением ионного заряда и, следовательно, повышенной электронной плотностью на атомах бора, эти лиганды легче стабилизируют высокие степени окисления металлов, чем  $Db^{2-}$  [26]. Полученная для (43) величина  $E(Ni2p_{3/2})$  показывает, что донорная способность монокарболлид-лиганда в отношении  $Ni^{4+}$  выше, чем 1,2-дикарболлид-лиганда.

По данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии [9], при использовании для (38, 39) значений  $E(B1s)$ ,  $E(Ni2p_{3/2})$ : 188,7, 857,2 и 189,4, 856,7 эВ соответственно, максимум  $B2p$ -состояний расположен в (38) на глубине 6,6 и в (39) — 6,9 эВ от уровня Ферми. Максимум  $Ni3d$ -состояний в (38) и (39) находится значительно глубже, чем в комплексах  $Fe(III)$ ,  $Co(III)$  и  $Ni(III)$  — 5,7 и 5,5 эВ соответственно. Таким образом, имеющиеся в нашем распоряжении данные позволяют предположить, что положение максимума  $B2p$ -состояний в дикарболлильных комплексах переходных металлов практически не зависит от типа металла и степени его окисления. Отметим, что при использовании для (38) значений ЭС, приведенных в [17], положения максимумов  $B2p$ - и  $Ni3d$ -состояний в (38) и (39) становятся идентичными:  $B2p$  — 6,9,  $Ni3d$  — 5,5 эВ.

#### КОМПЛЕКСЫ $Cu(III)$

Дикарболлильные комплексы меди в состоянии окисления 2+ и 3+ (электронные конфигурации  $d^9$  и  $d^8$ ) имеют искаженную сдвигом сэндвичевую структуру (рис. 6), а связь металл—лиганд в них относят к  $\pi$ -аллильному типу [1, 2, 26]. Хотя наиболее устойчивым состоянием меди в этих комплексах считается  $Cu(III)$ , тем не менее в ходе исследования физико-химических свойств дикарболлильных комплексов  $Cu(III)$  с различными катионами было замечено наличие частичного восстановления  $Cu^{3+} \rightarrow Cu^{2+}$  с течением времени. Это идентифицировалось и методом РЭС по появлению низкоэнергетического плеча вблизи 932,5 эВ в отдельных  $Cu2p_{3/2}$ -спектрах. В ряде случаев уже на стадии нанесения образцов на металлическую подложку наблюдалось изменение цвета вещества до ярко-голубого, свиде-



тельствующего о восстановлении металла в комплексе до  $Cu(II)$ , исследование таких образцов не проводилось. На основании вышеизложенного значения ЭС для (44) и (45) могут рассматриваться лишь как предварительные, требующие дополнительной проверки, в том числе в условиях замораживания образцов. Основываясь на полученных значениях  $E(B1s)$ , можно предположить, что в комплексах (44, 45) величина электронной плотности, передаваемой лигандами на атом меди, несколько ниже, чем в дикарболлильных комплексах  $Fe(III)$ ,  $Co(III)$  и  $Ni(III)$ .

Рис. 6. Искаженная сдвигом сэндвичевая структура аниона  $[(1,2-C_2B_9H_{11})_2Cu(III)]^-$  с " $\pi$ -аллильным" типом связывания металл—лиганд

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по гранту проекта 93-03-5987.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Граймс Р.* Карбораны. – М.: Мир, 1974.
2. *Захаркин Л.И., Калинин В.Н.* // Усп. химии. – 1974. – **43**, № 7. – С. 1207 – 1240.
3. *Леонова Е.В.* // Там же. – 1980. – **59**, № 2. – С. 283 – 326.
4. *Яновский А.И.* // Там же. – 1985. – **64**, № 6. – С. 881 – 902.
5. *Razavi M., Baker L., Hashmall J.* // J. Electron. Spectrosc. – 1985. – **36**, N 1. – P. 29 – 35.
6. *П'инчик Е.А., Волков В.В.* // XXIX Colloquium Spectroscopicum International. Abstracts. – Leipzig, Germany, 1995. – P. 402.
7. *Вагнер К.Д.* Анализ поверхности методами Оже- и рентгеноэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. – М.: Мир, 1987. – С. 530 – 562.
8. *Волков В.В., Ильинчик Е.А., Воронина Г.С. и др.* // Журн. неорганической химии. – 1995. – **40**, № 5. – С. 800 – 806.
9. *Ильинчик Е.А., Волков В.В., Мякишев К.Г. и др.* // Химия неорганических гидридов / Под ред. Н.Т. Кузнецова. – М.: Наука, 1990. – С. 67 – 81.
10. *Станко В.И., Храпов В.В., Бабушкина Т.А.* // Усп. химии. – 1974. – **43**, № 8. – С. 1359 – 1383.
11. *Bregadze V.I.* // Chem. Rev. – 1992. – **92**. – P. 209 – 223.
12. *Allison D.A., Johansson G., Allan C.J. et al.* // J. Electron. Spectrosc. – 1972/73. – **1**. – P. 269 – 283.
13. *Электронная спектроскопия* / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др. – М.: Мир, 1971.
14. *Garrett P.M., Tebbe F.N., Hawthorne M.F.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – **86**. – P. 5016 – 5017.
15. *Мазалов Л.Н., Волков В.В., Двуреченская С.Я., Насонова Л.И.* // Журн. неорганической химии. – 1978. – **23**, № 7. – С. 1860 – 1864.
16. *Волков В.В., Ильинчик Е.А., Колесов Б.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 1996. – **37**, № 6. – С. 1060 – 1071.
17. *П'инчик Е.А., Волков В.В.* // IMEBORON VIII. Program and Abstracts. – Knoxville, Tennessee, USA, 1993. – P. 160.
18. *Brown D.A., Fanning M.O., Fitzpatrick N.J.* // Inorg. Chem. – 1978. – **17**, N 6. – P. 1620 – 1623.
19. *Ильинчик Е.А., Волков В.В., Волков О.В. и др.* – Новосибирск, 1990. – 28 с. – (Препринт; 90-05).
20. *Hendrickson D.N., Hollander J.M., Jolly W.L.* // Inorg. Chem. – 1970. – **9**, N 3. – P. 612 – 615.
21. *Волков В.В., Волков О.В., Ильинчик Е.А., Юматов В.Д.* // Тез. докл. V Междунар. симпозиум "Неоднородные электронные состояния". – Новосибирск, 1995. – С. 152 – 153.
22. *Binder H., Fluck E., Hermanek S., Plesek J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1977. – **433**. – S. 26 – 34.
23. *Pont L.O., Siedle A.R., Lazarus M.S., Jolly W.L.* // Inorg. Chem. – 1974. – **13**, N 2. – P. 483.
24. *П'инчик Е., Волков О., Волков В.* // IMEBORON IX. Program and Abstracts. – Heidelberg, Germany, 1996. – P. 224.
25. *Ghilardi C.A., Mealli C., Midollini S. et al.* // Inorg. Chem. – 1980. – **19**, N 8. – P. 2454 – 2462.
26. *Muetterties E.L.* Boron Hydride Chemistry. – N.Y.: Academic Press, 1975. – P. 383 – 430.
27. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.
28. *Warren L.F., Jr., Hawthorne M.F.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1970. – **92**. – P. 1157 – 1173.

Институт неорганической химии  
СО РАН  
630090 Новосибирск  
пр. Акад. Лаврентьева, 3

Статья поступила  
25 сентября 1997 г.