

**СУБГАЛОГЕНИДЫ БОРА И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СОЕДИНЕНИЯ  
СО СВЯЗЯМИ БОР — БОР \***

*A. Холлидей и A. Мессей*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	233
II. Дибортетрахлорид . . . . .	235
А. Методы получения . . . . .	235
Б. Физические свойства и строение . . . . .	236
В. Химические свойства . . . . .	238
III. Монохлориды бора . . . . .	250
А. Тетрабортетрахлорид $B_4Cl_4$ . . . . .	250
Б. Октабороктахлорид $B_8Cl_8$ . . . . .	251
В. Прочие соединения $(BCl)_n$ . . . . .	251
IV. Дибортетрафторид . . . . .	252
V. Суббромиды бора . . . . .	253
VI. Субиодиды бора . . . . .	254
VII. Различные соединения типа $(BX)_n$ . . . . .	254
VIII. Моноокись бора и гипоборная кислота . . . . .	255
А. Анализ гипоборной кислоты . . . . .	257

I. ВВЕДЕНИЕ

Субгалогениды бора — это такие галогениды, в которых отношение галогена к бору меньше трех. Настоящий обзор посвящен главным образом химии дибортетрагалогенидов  $B_2X_4$  и соединений, являющихся их производными. Большинство этих соединений содержит два или более связанных между собой атомов бора. Подобные связи имеются также в высших гидридах бора, но эти соединения здесь рассматриваться не будут, за исключением тех случаев, когда возникнет необходимость сопоставления их свойств со свойствами более простых соединений со связями бор — бор.

В настоящее время нет принятой системы номенклатуры для соединений со связями бор — бор; единственным известным термином является «гипоборная кислота», для  $B_2(OH)_4$  — это название рекомендовано Международным союзом чистой и прикладной химии<sup>1</sup>. К сожалению, для производных  $BH_3$  до сих пор пользуются названием «борин» одновременно с более новым «боран», и это обстоятельство делает неудобным применение названия «диборин», рекомендованного для гипотетического гидрида  $B_2H_4$ <sup>2</sup>. Мы будем применять здесь простое обозначение «дибор...» для соединений, содержащих одну связь B — B.

Первым идентифицированным субгалогенидом бора был дибортетрахлорид; он был получен в загрязненном состоянии и с очень небольшим выходом при пропускании электрического разряда между цинковыми электродами, погруженными в жидкий трихлорид бора<sup>3</sup>. В то время (1925 год) проводилось мало исследований в этом направлении, возможно, вследствие трудности получения и нестойкости тетрахлорида.

\* Chem. Revs., 62, 303 (1962), перев. с англ. А. Б. Нейдинга.

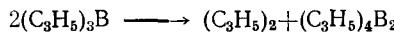
Такое положение длилось около 20 лет, пока Шлезингер и его сотрудники не занялись основательно получением дибортетрахлорида, имея в виду использование его для синтеза гидрида  $B_2H_4$ <sup>2</sup>. Следует отметить, что в 1925 г. изучению гидридов бора уделяли много внимания, но на направление всех исследований вплоть до окончания второй мировой войны оказывало сильное влияние представление, что эти соединения по строению аналогичны силанам<sup>4</sup>, т. е. содержат только простые связи  $B - H$  и  $B - B$ . Так, Шток утверждал, что «дибортетрахлорид и продукты его гидролиза, так же, как и гидриды бора, иллюстрируют образование цепей из атомов бора»<sup>4</sup>.

Недостаточное развитие исследований субгалогенидов бора можно объяснить также тем, что эти соединения редко образуются в результате химического восстановления тригалогенидов бора. Так, восстановление трихлорида<sup>5</sup> или трибромида<sup>6</sup> бора пропусканием смеси галогенида с водородом над нагретой металлической проволокой приводило к образованию в основном элементарного бора, а также соответствующего галогеноводорода и диборана. Восстановление трихлорида бора водородом при 200—500° в присутствии различных металлов также приводило к диборану<sup>7</sup>. Исследовалось также восстановление тригалогенидов бора щелочными металлами; при действии паров натрия на трихлорид бора получаются хлорид натрия и бор<sup>8</sup>; растворы щелочных металлов в растворителях типа эфира не восстанавливают тригалогениды до субгалогенидов, а в результате побочных реакций образуются алканы и алкилгалогениды<sup>9-11</sup>. Смеси сплава натрия с калием и трибромида бора энергично детонируют при легком ударе<sup>11</sup>. Жидкий цинк восстанавливает трихлорид до элементарного бора<sup>12</sup>. Тихий электрический разряд не оказывает влияния на трихлорид и на смесь трихлорида и трифтторида бора<sup>10, 13, 14</sup>; в 35 kV тихом разряде в присутствии ртути трихлорид бора образует бор и хлорид одновалентной ртути<sup>10</sup>. Смеси трихлорида бора с окисью углерода образуют в 11 kV тихом разряде не дибортетрахлорид, а полимерные продукты  $(BCl_3 \cdot 2CO)_x$ <sup>15</sup>. Аналогично реагируют смеси трифтторида бора с окисью углерода. Реакции между карбонилом никеля и трихлоридом бора обнаружить не удалось<sup>16</sup>.

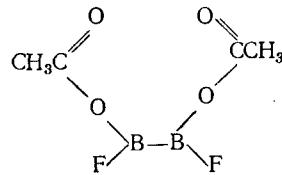
В ставшем теперь классическим методе получения диборана пропусканием электрического разряда через смеси тригалогенидов бора с водородом<sup>17-19</sup> оказалось возможным выделить небольшие количества  $B_2Cl_4$  из выходящих газов в тех случаях, когда отношение трихлорида бора к водороду было достаточно велико (1,5 : 1)<sup>20</sup>. Это было положено в основу методов с применением разряда, развитых затем Шлезингером и другими для получения дибортетрахлорида; эти методы описаны в разделе II, А.

Остановимся вкратце на других подходах к проблеме синтеза соединений со связями бор-бор. Было сообщено<sup>21</sup>, что реакции хлордиалкоксиборанов с амальгамой натрия дают соединения  $B_2(OR)_4$ ; попытки воспроизведения этих результатов оказались безуспешными, но при реакциях хлор- или бром-бис-(диметиламино)-боранов с сильно диспергированными щелочными металлами удалось получить с хорошим выходом тетра-(диметиламино)-дибор<sup>16, 22</sup>. В этих опытах получались количества порядка сотен граммов, тогда как методы с применением дугового разряда давали ~1 г  $B_2Cl_4$ . Общие свойства амино- и алкокси-соединений рассмотрены в разделах II, В, 2 и II, В, 3, однако следует отметить, что реакции превращения их в моноокись бора и обработка последней трихлоридом бора представляют собой хороший метод получения дибортетрахлорида без применения электрической дуги.

Другая возможность получения соединений со связями бор — бор состоит в образовании диборатов  $M_2[B_2X_6]$ . Окрашенные соединения, получающиеся при взаимодействии щелочных металлов с триарилборанами, например  $NaB(C_6H_5)_3$ , диамагнитны<sup>23</sup> и могут димеризоваться, например, в  $Na_2B_2(C_6H_5)_6$ ; следует, однако, отметить, что прямого доказательства таких структур нет. При реакции раствора натрия в жидким аммиаке с тетраметилдибораном образуется соединение  $Na_2BH(CH_3)_2$ ; добавление к нему одного моля триметилбора приводит к образованию  $Na_2B_2(CH_3)_5H$ , в котором предполагается связь бор — бор<sup>24</sup>. В результате термического разложения триаллилбора образуются диаллил и соединение, которое по анализу и молекулярному весу соответствует тетрааллилдибору<sup>25</sup>:



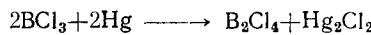
При реакции ацетилхлорида с диоксифтороборной кислотой образуется ацетоксибортоторид, для которого была предложена формула  $(CH_3CO \cdot OBF)_2$ <sup>26</sup>; возможная структура этого соединения со связями бор — бор приведена ниже:



## II. ДИБОРТЕРАХЛОРИД

### A. Методы получения

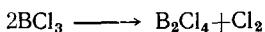
Как отмечалось выше (раздел I), первоначальный метод получения дибортетрахлорида восстановлением жидкого трихлорида бора разрядом между цинковыми электродами дает низкий выход продукта<sup>3</sup>. Если восстановление осуществлять в газовой фазе, пропуская трихлорид бора при давлении 1—2 мм рт. ст. через ртутную дугу (15—24 mA), то выход значительно возрастет; считают<sup>11</sup>, что восстановление обусловлено действием паров ртути:



Газообразный трихлорид бора пропускают через дугу, возгоняя его в высоком вакууме из ловушки при  $-78^\circ$ , и улавливают продукты реакции в другой ловушке при  $-196^\circ$ , помещенной по другую сторону дуги.

Увеличения выхода  $B_2Cl_4$  достигают некоторыми усовершенствованиями дугового метода. Так, располагая последовательно по ходу газового потока два разрядных устройства, в течение шести месяцев получили 19,7 г чистого дибортетрахлорида<sup>27</sup>. Применяя большие токи (порядка 500 mA), получали около одного моля (0,16 г) в час; применяя дугу постоянного тока, можно установить линейное соотношение между током и выходом тетрахлорида<sup>10, 28</sup>. Использование ртутного насоса, управляемого реле<sup>29</sup>, или трехступенчатого ртутного диффузионного насоса<sup>30</sup> дает возможность осуществить более эффективное прохождение трихлорида бора через дугу. Образование  $B_2Cl_4$  при восстановлении трихлорида бора в дуге всегда сопровождается образованием монохлоридов ( $BCl_n$ ) (раздел III).

Микроволновое возбуждение трихлорида бора при давлении 1—2 мм рт. ст. приводит к образованию дибортетрахлорида по реакции<sup>31</sup>:



В этих опытах монохлориды бора не образуются, но спектр тлеющего разряда, возбуждаемый в трихлориде бора микроволновой энергией, содержит линии, которые можно приписать радикалам  $\text{BCl}$ . В предположении, что радикалы  $\text{BCl}_2$  слишком неустойчивы, чтобы их спектр можно было наблюдать (или же, что их спектр лежит вдали от исследуемой области), было высказано мнение<sup>32</sup>, что радикал  $\text{BCl}$  может быть промежуточным продуктом при образовании дибортетрахлорида. В поддержку этого предположения можно привести тот факт, что в препаратах, полученных восстановлением  $\text{BCl}_3$  в дуге, содержатся  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  и  $(\text{BCl})$ .

Описаны три перспективных метода получения дибортетрахлорида без применения разряда. Небольшие выходы  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  получаются в результате восстановления трихлорида бора при 900—1000°<sup>16</sup>; дибортетрахлорид образуется также при реакции трихлорида бора с тетра-(диметиламино)-дибором<sup>16</sup>. Высокие выходы  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  получаются при пропускании трихлорида бора над моноокисью бора при 200—300° и коротком времени контакта<sup>33</sup>; возможность получения моноокиси бора без необходимости синтезировать сначала диборсоединение (раздел III) делает этот метод многообещающим.

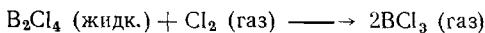
### Б. Физические свойства и строение

Дибортетрахлорид представляет собой бесцветную жидкость, разлагающуюся при температурах выше 0°<sup>2</sup>; поэтому его физические свойства исследовались при низких температурах. Зависимость давления пара  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  от температуры выражается уравнением<sup>29</sup>:

$$\log p_{\text{мм}} = 8,057 - 1753/T,$$

соответствующим т. кип. 65,5°, и дающим теплоту испарения 8029 кал/моль и константу Труттона 23,7. Образец с чистотой 98,5%, полученный с соблюдением всех необходимых мер предосторожности<sup>34</sup>, был использован для исследования термодинамических характеристик; этот образец плавился в интервале от —99 до —93°; для чистого дибортетрахлорида т. пл. оценена в —92,95°. Среднее значение теплоты плавления составляло  $2579 \pm 4$  кал/моль, и теплоемкость не обнаружила аномалий в интервале температур от 20 до 220° К.

Измерения теплоты хлорирования дибортетрахлорида дали для реакции:



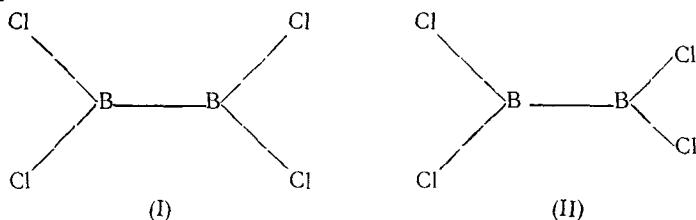
значение  $\Delta H^\circ = -68 \pm 2$  ккал/моль и величину стандартной теплоты образования —126,2 ккал/моль для жидкости. Если принять энергию связи  $\text{B} - \text{Cl}$  в  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ , равной таковой для  $\text{BCl}_3$ , то для энергии связи  $\text{B} - \text{B}$  получается величина 79 ккал, сравнимая с энергией диссоциации  $\text{B}_2$ , равной 69 ккал<sup>35</sup>.

Структура твердого дибортетрахлорида исследовалась рентгенографически<sup>36</sup>, а в парообразном состоянии  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  был подвергнут электронографическому исследованию<sup>37</sup>. Найденные межатомные расстояния (в Å) и валентные углы приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

B—Cl	B—B	Cl—B—Cl	Симметрия	Ссылки на литературу
$1,728 \pm 0,020$	$1,75 \pm 0,05$	$120,5 \pm 1,3^\circ$	$V_h$	36
$1,73 \pm 0,02$	$1,73 - 1,76$	$120^\circ$	$V_d$	37

Хорошее согласие значений межатомных расстояний и углов Cl—B—Cl, полученных разными методами, контрастирует с различным отнесением по симметрии: для твердого состояния принята плоская структура (I), тогда как в структуре (II) для пары две плоскости  $\text{BCl}_2$  расположены под прямым углом одна по отношению к другой. Исследование ИК-спектра и спектра комбинационного рассеяния<sup>38, 39</sup> подтвердило неплоскую структуру (II) для жидкого и парообразного состояний



Вычисление энергетического барьера для вращения вокруг связи B—B в предположении только обычного ван-дер-ваальсовского расталкивания несвязанных атомов дало более низкое значение, чем полученное из калориметрических данных,  $1,7 \pm 0,6$  ккал/моль<sup>40</sup>.

Межатомные расстояния B—Cl в дибортетрахлориде лишь незначительно отличаются от соответствующих расстояний в трихлориде бора ( $1,75 \text{ \AA}$ ), а значения констант квадрупольного взаимодействия для Cl<sup>35</sup> в твердом  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  ( $38,65$  и  $40,38 \text{ M}^2\text{G}$ ) близки к величине  $43,2 \text{ M}^2\text{G}$  в трихлориде бора<sup>41</sup>. Межатомное расстояние B—B несколько больше ожидаемого ( $1,60 \text{ \AA}$ ) для «нормальной» связи B—B<sup>42</sup>, но величина радиуса атома бора может изменяться в зависимости от окружения; кроме того, вычисленные частоты валентных колебаний и силовые константы<sup>37</sup> не указывают на какие-либо аномалии связей B—B в  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ .

Межмолекулярные расстояния в твердом дибортетрахлориде не отличаются от ожидаемых, и кристалл можно считать молекулярным. Имеются некоторые указания на слабое межмолекулярное  $\pi$ -взаимодействие между атомом хлора одной молекулы тетрахлорида и системой B—B соседней молекулы<sup>36</sup>.

Структурные данные показывают, что в дибортетрахлориде каждый атом бора образует три копланарные  $\sigma$ -связи с использованием гибридных  $p^2$ -орбиталей подобно тому, как это имеет место в трихлориде бора. Близость межатомных расстояний в  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{BCl}_3$  дает возможность предположить, что и в случае тетрахлорида имеется некоторое  $\pi$ -взаимодействие с оттягиванием электронов от атома хлора к атомам бора. Структуры тетрабортетрахлорида и октабороктахлорида (разделы III, А и III, Б) требуют, чтобы  $\pi$ -электроны от атомов хлора распределялись по системам колец  $\text{B}_4$  и  $\text{B}_8$ , а не ограничивались связями B—Cl. В жидким и парообразном дибортетрахлориде переход  $\pi$ -электронов от атомов хлора к обоим атомам бора может обусловить наблюдаемую на опыте конфигурацию; в твердом же состоянии  $\pi$ -взаимодействие между атомом хлора одной молекулы с системой B—B соседней молекулы может дать возможность сохранить плоскую структуру. При-

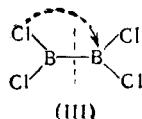
веденные выше данные по физическим свойствам  $B_2Cl_4$  не показывают, что связь B—B в этом соединении особенно слаба; нестойкость дибортетрахлорида и его высокая реакционная способность (которая будет обсуждена в последующих разделах) должны быть, следовательно, обусловлены прямой связью атомов-акцепторов электронов с формально вакантными  $p$ -орбиталами. Подобное явление до сих пор не отмечалось ни для одного из элементов второго периода Периодической системы. Если это представление верно, то устойчивость любого соединения  $X_2B—BX_2$  определяется способностью атомов X отдавать электроны для заполнения вакантных орбиталей атомов бора. В поддержку этой точки зрения можно привести следующие экспериментальные факты: до сих пор не синтезировано ни одно соединение, в котором атомы X не имеют неподеленных электронных пар; дибортетрафторид (раздел IV) более устойчив и гораздо менее реакционноспособен, чем тетрахлорид; соединения  $B_2(NR_2)_4$  и  $B_2(OR)_4$  более устойчивы, чем тетрагалогениды.

## В. Химические свойства

### 1. Термическое разложение и реакции замещения хлорида

Выше (раздел II, Б) уже отмечались термическая нестойкость дибортетрахлорида и трудность получения чистых образцов. К этому следует добавить, что легкая воспламеняемость и подверженность гидролизу требуют для работы с этим соединением высокого вакуума и отсутствия контакта со смазкой или иными загрязнениями, энергично реагирующими с  $B_2Cl_4$ . Скорость разложения дибортетрахлорида при 0° в значительной степени подвержена влиянию других веществ; многие вещества ускоряют разложение, но галогеноэтилены оказывают стабилизирующее действие<sup>43, 44</sup> и их можно использовать в качестве растворителей; тем не менее, до сих пор большинство реакций исследовалось в отсутствие растворителей. Недостаточная устойчивость и высокая реакционная способность дибортетрахлорида часто препятствуют целочисленности стехиометрии реакций с его участием.

Дибортетрахлорид разлагается с образованием трихлорида бора и менее летучего остатка с общим составом  $(BCl_n)_x$ , где  $n \rightarrow 1$ <sup>29</sup>. Этот остаток содержит умеренно летучий бледно-желтый тетрабортетрахлорид (раздел III, А), красный октабороктахлорид (раздел III, Б) и белый нелетучий  $(BCl_{0,6})_y$ . Разложение с образованием трихлорида бора и  $(BCl_n)_x$  часто ускоряется сначала при добавлении донорной молекулы D (например, пиридина), удаляющей из сферы реакции трихлорид бора в виде аддукта  $D \rightarrow BCl_3$ ; донор координируется также с неразложившимся  $B_2Cl_4$  и дает обычно устойчивый аддукт; в результате дальнейшее разложение прекращается. Такой характер разложения и начальная дестабилизация в результате действия донора показывают, что разложение может быть мономолекулярным процессом, включающим внутреннюю координацию по схеме III и разрыв ослабленной связи B—B, а не простым разрывом связи B—B или бимолекулярным механизмом; при этом функцией дестабилизирующего донора может являться облегчение процесса (III) путем координирования одного из атомов бора.



Дибортетрахлорид не реагирует с иодом, серой или белым фосфором при обычных температурах, но энергично реагирует с хлором и бромом при температуре ниже 0° 45:



При реакции с трифторидом сурьмы образуется дибортетрафторид (раздел IV), а трибромид бора дает дибортетрабромид (раздел V). Водород энергично реагирует с  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  при обычных температурах и ниже 29; жидкий дибортетрахлорид образует множество продуктов, в том числе трихлорид бора, диборан и неидентифицированные твердые вещества, а также вязкие жидкости. Главная реакция с парами дибортетрахлорида протекает по уравнению



При этой реакции образуется также монохлоридборан. Реакция, вероятно, протекает так, что сначала в результате непосредственного присоединения водорода образуется  $\text{B}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$ , который затем диспропорционирует с образованием указанных выше продуктов.

Дибортетрахлорид не реагирует с литийалюминийгидридом ни в присутствии, ни в отсутствие эфира, но с борогидридами лития и алюминия при низких температурах реагирует с образованием диборана и высших гидридов бора 29; начальная реакция протекает по уравнению



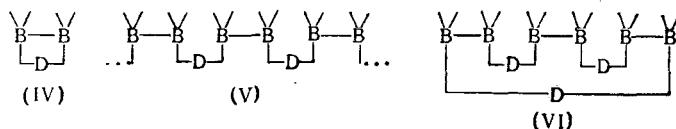
а остальные бораны образуются в результате разложения или реакций неустойчивого тетраборана. При обработке дибортетрахлорида дибораном в отсутствие растворителя образуется сложная смесь продуктов, но в присутствии эфира при —23° образуется бесцветное вещество, которому приписана формула  $(\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{BH}_3) \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  29.

Попытки замещения атомов хлора в  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  на метильные группы (например, путем реакции с диметилцинком) окончились безрезультатно; при этом образовывались триметилбор и неидентифицированные черные твердые вещества 29. Взаимодействие диметилхлорборана с натрием также не приводит к образованию тетраметилдибора 21.

## 2. Образование продуктов присоединения с азотсодержащими донорными молекулами

Дибортетрахлорид имеет два атома бора с незаполненными электронными орбиталью; следовательно, можно предположить, что один из этих атомов, или оба они могут действовать в качестве акцепторов электронов, как атом бора в  $\text{BCl}_3$ . Однако представляется вероятным, что устойчивость аддуктов типа  $2\text{D} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$  с двумя донорными молекулами D должна быть больше, нежели устойчивость соединений  $\text{D} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$ , так как возможно их быстрое разложение при удалении из сферы реакции  $\text{D} \cdot \text{BCl}_3$  в отсутствие избытка D (раздел II, B, 1). Как и в случае трихлорида бора, можно ожидать, что вслед за образованием аддукта происходит удаление из него хлористого водорода, если донор содержит реакционноспособные атомы водорода. Наличие в диборсоединениях двух соседних, непосредственно связанных между собой атомов бора приводит к специфическим акцепторным свойствам этих соединений

по отношению к молекулам с  $\pi$ -связями (раздел II, В, 4); теоретически допустимо также образование соединений типа 1:1 с бидентатными донорными молекулами, протекающее по двум возможным механизмам: образованию отдельных молекул (IV) либо цепей или колец (V, VI)



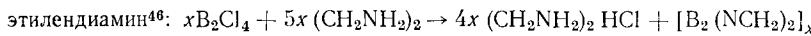
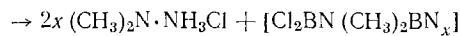
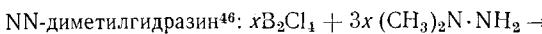
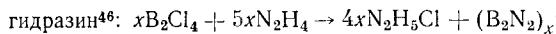
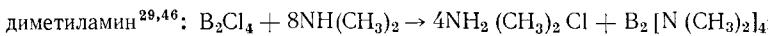
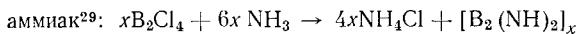
Удобно начать рассмотрение с азотсодержащих донорных молекул, так как в этом случае удаления хлористого водорода не происходит. Триметиламин образует с дибортетрахлоридом белый устойчивый аддукт  $2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$  в результате прямого взаимодействия при низких температурах<sup>29</sup>. В этом аддукте при реакции со щелочью с выделением водорода сохраняется связь B—B; он термически очень устойчив и не разлагается до температуры плавления ( $\sim 228^\circ$ ). На основании этих свойств, а также низкой реакционной способности (например, при реакции со спиртом не выделяется водород) для этого аддукта можно предположить структуру  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ \cdot \text{BCl}_2^- \cdot \text{BCl}_2^- \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ . Однако образец, перекристаллизованный из бензола и очищенный фракционированной сублимацией, имеет молекулярный вес в бензоле, соответствующий тетramerу  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{B}_2\text{Cl}_4\}_4$ , а неочищенные образцы могут содержать гораздо более полимеризованные вещества<sup>46</sup>. Трихлорид и трифтормид бора не вытесняют  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  из аддукта, диметилкадмий не производит метилирующего действия, а попытки восстановления действием литийалюминийгидрида или борогидрида лития привели к образованию сложной смеси продуктов<sup>29</sup>. Аддукт способен присоединять другие молекулы. При присоединении двух молей хлористого водорода выделения летучих веществ не происходит<sup>46</sup>; цианистый водород и метилцианид присоединяются в отношении 2:1<sup>46</sup>; отмечено также присоединение этилового спирта<sup>29</sup>. Во всех этих случаях связь B—B сохраняется. Эти факты говорят в пользу образования дибората  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]_2[\text{B}_2\text{Cl}_4\text{X}_2]$ , где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, H; X=OH, Cl, CN, аналогично образованию тетрахлоробората с анионом  $\text{BCl}_4^-$  из аддуктов трихлорида бора. Поддержкой этого представления являются результаты (полученные для случая X=Cl) кондуктометрического титрования дибортетрахлорида в безводном хлористом водороде тетраметиламмонийхлоридом; конечная точка соответствовала реакции  $\text{B}_2\text{Cl}_4 + 2(\text{CH}_3)_4\text{NCl} \rightarrow \{[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{B}_2\text{Cl}_6$  и осаждался белый четвертичный диборат<sup>47</sup>.

Пиридин образует с  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  термически устойчивый белый твердый аддукт  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{B}_2\text{Cl}_4$ . Гидролиз указывает на некоторое разрушение связей B—B в аддукте, кроме того, при присоединении HCl отношение 2:1 не достигается; это может быть обусловлено перегруппировкой, подобной, например, происходящей в аддукте трихлорида бора с пиридином, для которого возможна структура  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{BCl}]_2\text{BCl}_4$ <sup>48</sup>.

Цианистый водород и метилцианид образуют с дибортетрахлоридом аддукты типа 2:1. Аддукт с метилцианидом несколько диссоциирует при 130°; при реакции с триметиламином происходит некоторое замещение метилцианида, но одновременно образуется диборат  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \cdot [\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{CN})_2]$ <sup>46</sup>. С бидентатным донором — N,N'-тетраметилэтилендиамином —  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  образует продукт присоединения типа 1:1, что указывает на отдачу электронов обоими атомами азота; в этом соединении

связь В—В сохраняется, но крайняя медленность реакции его с хлористым водородом и нерастворимость в органических растворителях говорят в пользу структуры (V), а не (IV). В отличие от несвязанного дибортетрахлорида, ни один из его аддуктов не реагирует с простыми олефинами.

Донорные молекулы, которые могут приводить к выделению хлористого водорода в виде хлоргидрата соответствующего основания, реагируют с дибортетрахлоридом следующим образом:



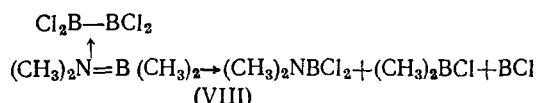
Продукты реакций со всеми этими соединениями, кроме диметиламина, представляют собой нелетучие белые твердые вещества, в которых связи В—В в основном сохраняются; по-видимому, эти продукты полимерны. При реакции же с диметиламином образуется смесь тетра-(диметиламино)-дибора (как видно из приведенного выше уравнения) и некоторого количества три-(диметиламино)-борана с нелетучим остатком, содержащим главным образом  $[\text{BN}(\text{CH}_3)_2]_x$ <sup>46</sup>. Как отмечено выше (раздел I), тетра-(диметиламино)-дибор был получен по методу, в котором отсутствовало предварительное образование дибор-соединений. Это соединение мономерно в бензоле и выделяет один моль водорода при действии щелочи, что указывает на наличие связи В—В. В отличие от тетрагалогенидов бора, тетра-(диметиламино)-дибор устойчив в сухом воздухе до 200° и не реагирует с кислородом при 100°. Реакции трансаминирования из него можно получить другие аминосоединения  $\text{B}_2(\text{NHR})_4$ , где R=CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Реакция со спиртом в присутствии хлористого водорода приводит к образованию тетрааллоксидидибор-соединений (раздел II, В, З), при кислотном гидролизе образуется гипоборная кислота<sup>22</sup> (раздел VIII). В результате реакции с трихлоридом бора получается некоторое количество дибортетрахлорида и соединение  $\text{B}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$ <sup>16</sup>.

Некоторое сохранение связи В—В в  $(\text{B}_2\text{N}_2)_x$ , образующемся в результате реакции гидразина с дибортетрахлоридом, показывает, что это вещество не идентично нитриду бора<sup>46</sup>. При взаимодействии  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  с N,N-диметилгидразином и этилендиамином образуются термически довольно устойчивые твердые продукты<sup>46</sup>.

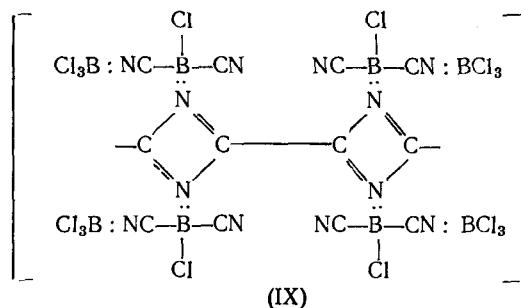
Рассмотрим теперь некоторые реакции азотсодержащих донорных молекул с дибортетрахлоридом, в которых простой переход электрона от атома азота либо не происходит вовсе, либо сопровождается реакцией присоединения несколько иного типа. При взаимодействии  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  с тетраметиламинобораном  $(\text{CH}_3)_2\text{N}:\text{B}(\text{CH}_3)_2$  преобладающей реакцией является присоединение двух молей борана через атомы азота с последующим выделением диметилхлороборана и образованием соединения (VII):



Однако образование некоторого количества диметиламинодиchlороборана и полимерного  $(BCl)_x$  дает основание полагать, что происходит и  $\pi$ -взаимодействие<sup>49</sup>:



При реакции циана с дибортетрахлоридом образуется твердый продукт присоединения  $B_2Cl_4 \cdot 1,5(CN)_2$ <sup>50</sup>. Это вещество легко присоединяет два моля триметиламина при низких температурах, не содержит связей B—B и выделяет один моль трихлорида бора при термическом разложении; на основании этих свойств для него предложена структура (IX):



Однако такими же свойствами обладают аддукты дибортетрахлорида с олефинами, в которых цепь из атомов углерода соединяет группы  $BCl_2$ , а не  $BCl$  или  $BCl_3$  (раздел II, В, 4); поэтому и в аддуктах с цианом могут содержаться структурные единицы  $Cl_2B(CN) \cdot BCl_2$ .

При добавлении к дибортетрахлориду избытка окиси азота и при низкой температуре образуется зеленый твердый продукт присоединения  $NO \cdot B_2Cl_4$ , устойчивый при  $-78^\circ$  и при этой температуре не реагирующий с кислородом и этиленом; дальнейшее присоединение окиси азота не происходит<sup>51</sup>. Этот аддукт разлагается при температурах выше  $-40^\circ$  с образованием одного моля трихлорида бора и стеклообразного белого вещества; разложение усиливается при добавлении триметиламина. Белое вещество медленно теряет трихлорид бора при стоянии; при нагревании до  $90 \pm 5^\circ$  вещество бурно вскипает в реакционном сосуде и быстро выделяет  $BCl_3$ . Такое термическое поведение свойственно некоторым формам монооксида бора (раздел VIII). Полное удаление хлора в виде трихлорида бора затруднительно, но облегчается при добавлении триметиламина. Твердый остаток имеет состав  $B_2(NO)_3$  и обладает значительной термической устойчивостью; при гидролизе он выделяет некоторое количество аммиака, но не нитрат или нитрит. Структура « $B_2(NO)_3$ » неизвестна, но на основании выделения аммиака при гидролизе можно предположить образование нитрида, а внедрение  $BCl_3$  в нитрид бора возможно. Аналитический состав вещества  $B_2N_3O_3$  не согласуется с возможной трактовкой в смысле смешанной структуры типа  $BO-BN$ .

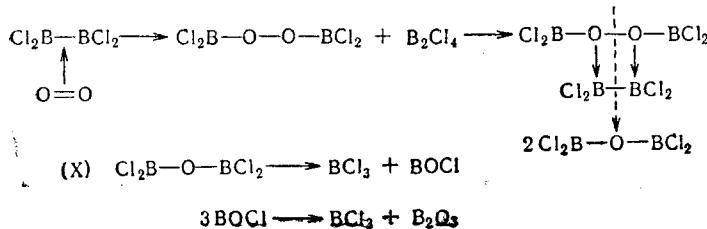
По-видимому, при присоединении циана, тетраметиламиноборана и окиси азота к дибортетрахлориду имеет место некоторое  $\pi$ -взаимодействие, включающее переход электрона от двойной связи к связи B—B; интересно, что окись азота образует только один аддукт типа 1:1 с трифторидом бора<sup>52</sup> и поэтому не является хорошим донором в обычном смысле. Несколько лучшие примеры  $\pi$ -взаимодействия дают соединения с олефинами, рассматриваемые в разделе II, В, 4.

### **3. Образование продуктов присоединения с кислород-, серу- и фосфорсодержащими донорными молекулами**

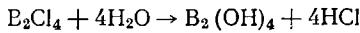
*Кислород.* Дибортетрахлорид очень быстро реагирует с сухим кислородом при  $-78^{\circ}$  и ниже, образуя трихлорид бора и окись бора<sup>45</sup>:



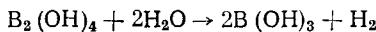
При комнатной температуре происходит быстрое воспламенение, и в продуктах реакции содержится хлор. Для реакции окисления  $B_2Cl_4$  был постулирован следующий механизм<sup>51</sup>: сначала происходит переход электрона от молекулы кислорода к связи В—В тетрахлорида и перегруппировка с образованием связи В—О—О—В; затем атомы кислорода отдают электроны второй молекуле  $B_2Cl_4$ , и образующийся комплекс распадается, как показано ниже:



*Вода.* Шток<sup>3</sup> впервые указал, что при гидролизе дибортетрахлорида выделяется водород. При действии на  $B_2Cl_4$  дистиллированной воды при  $0^\circ$  выделяется очень мало водорода и образуется гипоборная кислота<sup>53</sup>:

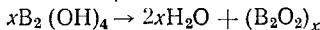


Эта реакция, вероятно, протекает через присоединение двух молекул воды к тетрахлориду. С повышением температуры гидролиза количество выделяющегося водорода увеличивается, но реакция становится количественной только при  $100^{\circ}$ <sup>54</sup>:



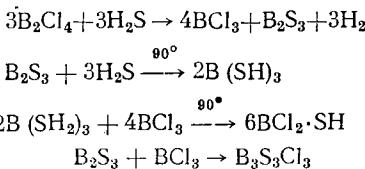
В концентрированном щелочном растворе гидролиз заканчивается при  $70^\circ$  за три часа<sup>2</sup>. Эта реакция находит широкое применение как для качественного открытия соединений со связями В—В, так и для количественного определения содержания этих связей.

При  $90^\circ$  в вакууме гипоборная кислота начинает терять воду, но последние следы воды удаляются лишь через 4 часа при  $220^\circ$ ; продуктом реакции является моноокись бора<sup>53</sup>.

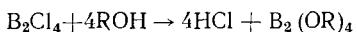


Другие свойства гипоборной кислоты и монооксида бора изложены в разделе VIII.

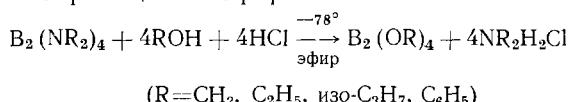
*Сероводород.* При  $-78^{\circ}$  дибортетрахлорид реагирует с сероводородом с образованием аддуктов  $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$  и  $2\text{H}_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$ <sup>55</sup>. При комнатной температуре и выше происходит разрыв связи B—B с образованием водорода, сульфида бора, трихлорида бора и соединений  $\text{B}_3\text{Cl}_3\text{S}_3$  и  $\text{BCl}_2\text{SH}$ :



*Спирты.* Быстрое и почти количественное превращение дибортетрахлорида в соответствующие тетрааллоксиборо-соединения легко достигается при прибавлении метилового или этилового спиртов<sup>29</sup>:



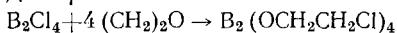
Известен способ получения этих соединений взаимодействием щелочных металлов с диаллоксихлороборанами<sup>21</sup>; их можно получить также с хорошими выходами из соответствующих тетраалкиламинодиборо-соединений<sup>56</sup> по реакции в эфире:



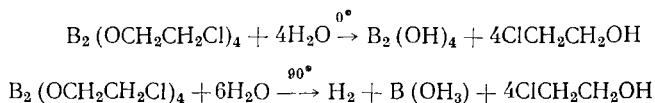
Тетрааллоксиборо-соединения — летучие жидкости, гидролизующиеся водой с образованием гипоборной кислоты и щелочью — с выделением одного моля водорода. Тетраметоксиборо устойчив до 110° в вакууме; соответствующее этокси-соединение разлагается при ~90° с образованием твердых веществ состава (BOR)<sub>x</sub><sup>33</sup>. Аллоксиборо-соединения медленно реагируют с кислородом; этокси-соединение при 25° образует этилборат и твердый (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OBO)<sub>x</sub><sup>56</sup>.

*Эфиры.* С избытком диэтилового эфира дибортетрахлорид образует кристаллический диэфират 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. При комнатной температуре в вакууме этот диэфират медленно теряет один моль эфира и образует жидкий моноэфират (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, неустойчивый и разлагающийся с образованием этилхлорида<sup>29</sup>.

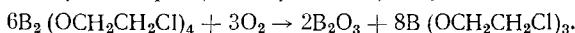
С четырьмя молями окиси этилена при -78° B<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> дает жидкий тетра-(2-хлорэтокси)-дибор<sup>57</sup>:



Гидролиз этого вещества при 0° приводит к образованию 2-хлорэтанола и гипоборной кислоты; в щелочной среде при 90° выделяется водород:



Тетра-(2-хлорэтокси)-дибор медленно поглощает кислород, образуя при этом окись бора и три-(2-хлорэтокси)-боран:



Реакция с trimетиламином протекает медленно и с меньшим выходом, чем следует ожидать при отдаче электронов обоим атомам бора. Эти реакции показывают, что тетра-(2-хлорэтокси)-дибор занимает по своим донорным свойствам промежуточное положение между дибортетрахлоридом и тетраэтоксиборо; атомы хлора хлорэтокси-групп уменьшают π-донорные свойства по отношению к атомам бора настолько, что обычные доноры (например, trimетиламин) или π-доноры (например, кислород) приобретают слабые акцепторные свойства.

Термическое разложение тетра-(2-хлорэтокси)-дибора приводит при 135° к некоторому разрушению связей B—B при 240°, в результате быстрого разложения образуются этилен, диоксан, этилхлорид и 1,2-дихлорэтан. При низкотемпературном разложении, протекающем так же, как и в случае других соединений типа B<sub>2</sub>X<sub>4</sub>, образуется три-(2-хлорэтокси)-боран<sup>57</sup>:



**Ацетон.** Дибортетрахлорид образует с ацетоном при  $-23^\circ$  белый твердый аддукт  $2(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$ , теряющий ацетон и хлористый водород при повышении температуры. При избытке  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  можно достичь отношения 1 : 1, ожидаемого для аддукта  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$ <sup>58</sup>. Нагревание аддуктов до  $100^\circ$  приводит к быстрому выделению хлористого водорода и полимеризации органического остатка; отношение  $\text{HCl} : \text{B}_2\text{Cl}_4$  близко к 2 : 1. При  $150^\circ$  органический остаток выделяет еще некоторое количество хлористого водорода. В отличие от соответствующей реакции ацетона с трихлоридом бора, продуктами рассматриваемой реакции являются алкилхлориды, например, 2-хлорпропан и трет-бутил-хлорид.

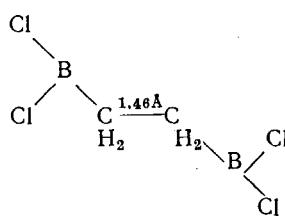
**Диметилсульфид.** В зависимости от условий реакции, дибортетрахлорид образует с диметилсульфидом один из аддуктов,  $2(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$  или  $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$ <sup>55</sup>. В отличие от диэтильного аналога, бис-диметилсульфидный аддукт обладает ничтожно малым давлением диссоциации и устойчив в вакууме при комнатной температуре.

**Фосфин.** При комнатной температуре дибортетрахлорид и фосфин образуют устойчивый аддукт  $2\text{PH}_3 \cdot \text{B}_2\text{Cl}_4$ <sup>55</sup>; результаты кондуктометрического титрования  $\text{B}_2\text{Cl}_4$  пентахлоридом фосфора в безводном хлористом водороде указывают на образование нестабильного  $[\text{PCl}_4]_2[\text{B}_2\text{Cl}_6]$ <sup>47</sup>.

#### 4. Образование продуктов присоединения с олефинами и другими молекулами, содержащими $\pi$ -связи

Многие олефины полимеризуются в присутствии тригалогенидов бора. Однако ацетилен и трихлорид бора при пропускании над нагретыми катализаторами образуют 2-хлорвинильные соединения  $(\text{ClCH}=\text{CH})_n\text{BCl}_{3-n}$  ( $n=1, 2, 3$ )<sup>59</sup>. Кроме того, недавно было сообщено<sup>60</sup> о присоединении некоторых циклических олефинов к трихлориду бора; при этом было отмечено, что реагируют только те олефины, которые могут образовывать сильные  $\pi$ -связи с переходными металлами.

Эти немногочисленные примеры взаимодействия тригалогенидов бора с олефинами представляют собой контраст с множеством примеров взаимодействия олефинов с дибораном, сопровождающегося переходом электрона<sup>61</sup>. Еще более разителен контраст с субгалогенидами бора, для которых энергичное взаимодействие с простыми олефинами является характерным свойством. Первой исследованной реакцией была реакция дибортетрахлорида с этиленом<sup>62</sup>: при  $-78^\circ$  образовался бесцветный жидкий аддукт с отношением компонентов 1 : 1; этот аддукт не выделял водорода при гидролизе и имел давление пара, соответствующее составу  $\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ . Предложенная для этого соединения структура  $\text{Cl}_2\text{BCH}_2\text{CH}_2\text{BCl}_2$  была позднее подтверждена структурным анализом<sup>63</sup>, показавшим, что молекула имеет плоскую конфигурацию (за исключением атомов водорода), а группы  $\text{BCl}_2$  находятся в транс-положении по отношению к связи  $\text{C}=\text{C}$ , причем связи с атомами бора тригональны (XI). Следовательно, это соединение можно назвать 1,2-бис-(дихлоробор)-этаном.

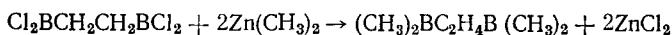


(XI)

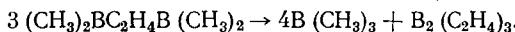
1,2-Бис-(дихлоробор)-этан плавится при  $-28,5^{\circ}$ , в жидким состоянии дымит во влажном воздухе, но может самопроизвольно взорваться только в сухом воздухе. Температура кипения соединения (экстраполированная) равна  $142^{\circ}$ , а уравнение давления пара

$$\log p_{\text{мм}} = 8,230 - 2220/T$$

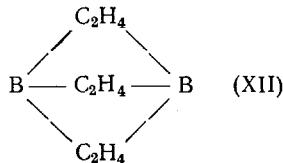
Теплота испарения составляет  $10,140 \text{ ккал/моль}$ , а константа Трутона равна  $24,4^{62}$ . 1,2-Бис-(дихлоробор)-этан не реагирует с триметилбором, но реагирует с диметилцинком при использовании триметилбора или *n*-пентана в качестве растворителя; главная реакция протекает по уравнению:



Продукт этой реакции не очень устойчив и выделяет триметилбор медленно при обычной температуре и быстрее при  $100^{\circ}$ ; главная реакция протекает по уравнению



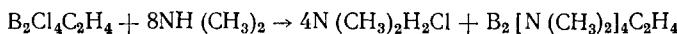
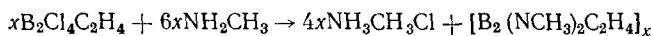
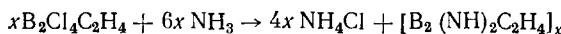
Для последнего соединения были предложены структуры типа XII<sup>62</sup>



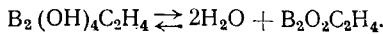
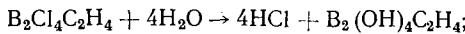
Гидрирование 1,2-бис-(дихлоробор)-этана частично достигается при применении диборана или борогидрида лития, но образующиеся при этом продукты неустойчивы, и идентифицировать их не удалось<sup>62</sup>.

Два атома бора в 1,2-бис-(дихлоробор)-этане формально трехвалентны и поэтому должны обладать акцепторными свойствами. Действительно, соединение легко присоединяет два моля триметиламина с образованием белого твердого продукта присоединения<sup>30</sup>, устойчивого при контакте с воздухом, водой, метиловым спиртом и хлористым водородом при комнатной температуре; при небольшом нагревании этот аддукт поглощает два моля хлористого водорода, причем, вероятно, образуется диборат  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{H}]_2^{2+}[\text{B}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{C}_2\text{H}_4]^{2-}$  (ср. образование гексахлородиборат-аниона, раздел II, В, 2).

При взаимодействии с аммиаком, монометиламином и диметиламином за первоначальным присоединением амина следует вторичная реакция, в которой выделяется хлористый водород, реагирующий далее с избытком амина с образованием хлоргидратов<sup>30</sup>:



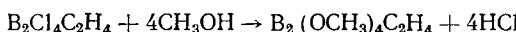
При гидролизе 1,2-бис-(дихлоробор)-этана дистиллированной водой образуются четыре моля хлористого водорода и кислота  $\text{B}_2(\text{OH})_4\text{C}_2\text{H}_4$  — устойчивое на воздухе белое твердое вещество, обратимо теряющее в вакууме при  $120^{\circ}$  два моля воды<sup>30</sup>:



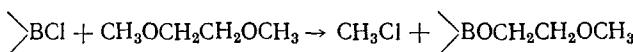
При добавлении маннита к водному раствору кислоты, поведение последней, как одноосновной кислоты, усиливается (см. взаимодействие маннита с гипоборной кислотой, раздел VIII).

Взаимодействие 1,2-бис-(дихлоробор)-этана с сухим кислородом приводит к образованию этилена с выходами порядка 50%. При комнатной температуре смесь воспламеняется с ярко-зеленым свечением, причем образуются окись углерода, двуокись углерода и хлористый водород. Ниже — 3° воспламенения не происходит, а с поглощением одного моля кислорода образуются этилен, трихлорид бора и хлористый водород. Выход этилена существенно зависит от температуры, падая от 45—50% при 22° почти до нуля при —78°<sup>30</sup>.

Метанолиз  $B_2Cl_4C_2H_4$  приводит к образованию 1,2-бис-(диметоксибор)-этана с высоким выходом<sup>62</sup>.



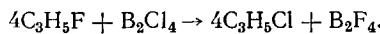
Длительное нагревание смеси 1,2-бис-(дихлоробор)-этана с пропионовой кислотой при 150° в запаянной трубке приводит к образованию этана с почти количественным выходом; образуются также следы этилена, метана и водорода<sup>64, 65</sup>. В присутствии диметилового эфира этилен гликоля в качестве растворителя выделяется хлористый метил:



1,2-Бис-(дихлоробор)-этан термически очень устойчив: после четырехдневного нагревания при 200° разлагается всего 50% вещества. При 500° быстро образуются метан, водород, этан, трихлорид бора, дихлорид метилбора и, возможно, дихлороборан  $BCl_2H$ . Отношение  $BCl_3 : B_2Cl_4C_2H_4$ , близкое к 1,1 : 1, показывает, что не весь хлорид выделился в виде трихлорида бора<sup>66</sup>.

Соединения углерода с хлором обнаружены не были, но удалось установить наличие следов желтого монохлорида бора ( $BCl_x$ ).

Ацетилен и циклопропан реагируют с дибортетрахлоридом, образуя, как и этилен<sup>62</sup>, аддукты с отношением компонентов 1 : 1; широко исследованы также реакции  $B_2Cl_4$  с другими олефинами и диолефинами<sup>43</sup>. Хотя ацетиленовый аддукт 1 : 1 содержит связи C=C, дальнейшего присоединения дибортетрахлорида не происходит; не происходит также образования устойчивых продуктов присоединения между  $B_2Cl_4$  и винилгалогенидами или другими галогенэтиленами. Отсюда можно сделать вывод, что влияние групп  $BCl_2$ , расположенных вблизи двойной связи, подобно влиянию галогенов, т. е. уменьшает реакционную способность двойной связи. Если, однако, атомы хлора или группы  $BCl_2$  присоединены к атомам углерода, не образующим двойных связей, то этот ингибирующий эффект гораздо менее отчетлив. Так, аллилхлорид и 4-хлорбутен-1 образуют с дибортетрахлоридом продукты присоединения состава 1 : 1, хотя аддукт аллилхлорида легко разлагается. С аллилфторидом протекает реакция



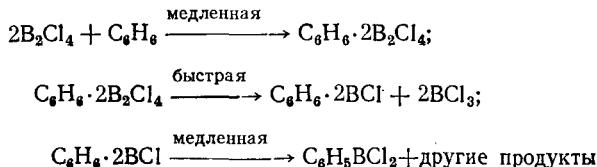
К бутадиену присоединяются один или два моля дибортетрахлорида. Галогенэтилены не образуют с  $B_2Cl_4$  аддуктов типа 1 : 1, но стабилизируют его<sup>43</sup>; в некоторых случаях разложение не было заметно вплоть до 100°. Трихлорэтилен также оказывает стабилизирующее действие<sup>44</sup>; исследование спектров ядерного магнитного резонанса смеси

$B_2Cl_4$  с трихлорэтиленом показало, что образование аддукта происходит, хотя выделить этот аддукт не удалось. Образование  $\pi$ -комплекса с сохранением олефиновой двойной связи может препятствовать разложению дибортетрахлорида.

Изобутен быстро полимеризуется при действии дибортетрахлорида, но аддукт выделен не был<sup>44</sup>. Бутен-2 образует с  $B_2Cl_4$  аддукт состава 1:1 с т. пл. —44,8°<sup>43</sup>. Дальнейшее изучение этой реакции показало, что цис- и транс-бутен-2 образуют химически идентичные и обладающие одинаковыми кривыми зависимостями давления пара от температуры аддукта 1:1; однако температуры плавления этих аддуктов колеблются в широких интервалах — для различных образцов невозможно скоррелировать интервал температур кипения с конфигурацией изомера<sup>44</sup>. Исследование спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) этих образцов показало, что колебания температур плавления обусловлены наличием вращательных изомеров, содержание которых различно в различных образцах; при этом энергетические барьеры, разделяющие изомеры, настолько велики, что взаимопревращение при температурах ниже 60° невозможно. Двойных связей в этих соединениях, по-видимому, нет, и заторможенное вращение групп  $CH_3$  вокруг связи C—C должно быть обусловлено пространственным влиянием групп  $BCl_2$ . Для аддукта бутена-2 можно принять название 1,2-бис-(дихлоробор)-n-бутан  $Cl_2BCHCH_3CHCH_3BCl_2$ . Реакции этого соединения аналогичны реакциям соответствующего этана; так, прибавление двух молей trimетиламина сопровождается образованием устойчивого аддукта, который присоединяет далее два моля хлористого водорода и образует соединение  $[(CH_3)_3NH_2^+][Cl_2BCHCH_3CHCH_3BCl_3]^-$ .

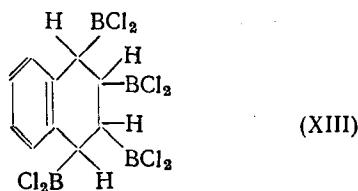
1,2-Бис-(дихлоробор)-n-бутан реагирует с шестью молями аммиака с образованием соединения  $[B_2(NH_4)_4C_4H_8]_n$ . Гидролиз приводит к образованию кислоты  $(HO)_2BCHCH_3CHCH_3B(OH)_2$ , кислотные свойства которой также усиливаются при прибавлении маннита. Однако реакция с кислородом в случае 1,2-бис-(дихлоробор)-n-бутана протекает менее активно, чем для соответствующего этана, и бутен в процессе реакции не образуется; основными продуктами являются хлористый водород и нелетучее твердое вещество, а также малое количество 2-хлорбутана<sup>44</sup>. Метилирование действием диметилцинка приводит к образованию 1,2-бис-(диметилбор)-n-бутана с т. пл. 127°<sup>43</sup>.

Реакция дибортетрахлорида с бензолом при комнатной температуре дает через много дней хороший выход фенилдихлорборана<sup>67</sup>, но бензол и дибортетрахлорид исчезают ранее в процессе реакции с выделением трихлорида бора; в связи с этим для реакции была предложена следующая схема:



При смешивании нафтилина с  $B_2Cl_4$  при комнатной температуре мгновенно появляется желтое окрашивание, но реагирующие вещества еще разделимы. Через две недели дибортетрахлорид исчезает из сферы реакции и образуется желтая жидкость состава  $C_{10}H_8 \cdot 2B_2Cl_4$ . Это соединение теряет весь хлор в виде хлорида при гидролизе и не выделяет водорода при щелочном гидролизе; спектр ЯМР показывает

пики иртонов в бензольном кольце и в кольце насыщенного типа; на основании этих данных для соединения предложена структура XIII<sup>67</sup>. Соединение разлагается при нагревании до 140° с выделением трихлорида бора и образованием желтого твердого вещества. Оно поглощает всего три моля триметиламина; присоединение четвертой молекулы не происходит, вероятно, вследствие пространственных препятствий.

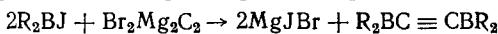


Физические свойства продуктов присоединения дигортетрахлорида с некоторыми ненасыщенными органическими соединениями приведены в табл. 2. В этой таблице постоянные *A* и *B* относятся к уравнению давления пара  $\log p_{\text{мм}} = A - B/T$ ; *H* — теплота испарения в кал/моль.

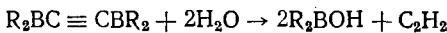
ТАБЛИЦА 1

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>H</i>	Константа Труттона	Ссылки на литературу
$\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$	-28,5	142	8,230	2220	10140	24,4	43
$\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{CH}_2\text{CHCH}_2$	-130	165	7,701	2105	9600	22,1	43
$\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CH})_2$	переменная	171	8,147	2339	10700	24,1	43, 44
$\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot (\text{CH}_2)_3$	-69,2	152	7,873	2123	9880	22,8	43
$\text{B}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2$	-129 до -130	144	7,666	1995	9100	21,8	44

Интересно отметить, что некоторые соединения, содержащие группу  $\text{B}-\text{C}-\text{C}-\text{B}$ , были получены без участия субгалогенидов бора. Так, 1,2-бис-(диалкилбор)-ацетилены были получены реакциями диалкилборидов бора с реагентом Гриньяра  $\text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr}$ <sup>68</sup>

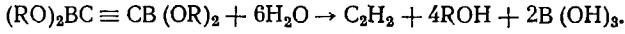
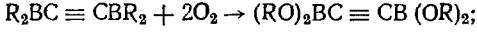


Продукты реакции растворимы в бензоле, диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде и хлороформе, но нерастворимы в петролейном эфире. При действии воды выделяется свободный ацетилен:



(Эту реакцию интересно сравнить с реакцией гидролиза 1,2-бис-(дихлоробор)-этана при 100°, в результате которой алканы не образуются).

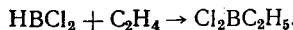
При поглощении двух молей кислорода образуется 1,2-бис-(диаллоксибор)-ацетилен:



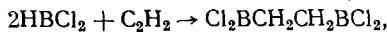
Другим исследователям<sup>69, 70</sup> не удалось воспроизвести синтез по реакциям этого типа.

Тетраборан  $\text{B}_4\text{H}_{10}$  и этилен образуют диметилентетраборан  $\text{B}_4\text{H}_8\text{C}_2\text{H}_4$ , который при алкоголизе дает 1,2-бис-(диаллоксибор)-этан<sup>13</sup>; это указывает на присутствие группы  $\langle \text{BCH}_2\text{CH}_2\text{B} \rangle$ .

Было показано, что дихлороборан  $\text{HBCl}_2$  реагирует с алкенами с образованием соответствующих алкилдихлоридов бора<sup>71</sup>, например:

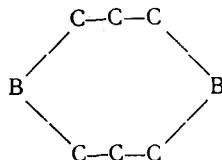


С ацетиленом реакция протекает по уравнению<sup>72</sup>

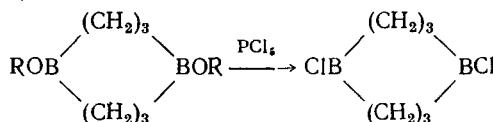


но данные более поздней работы<sup>73</sup> указывают на образование только этилдихлорида бора.

Соединения со связями:



были выделены нагреванием триаллилборана с триизобутилбором при 130—140°; при реакции выделялся бутен. При кипячении образовавшегося полимера со спиртом получался 1,5-диалкокси-1,5-дигидроборан; при обработке последнего пентахлоридом фосфора образовывался 1-5-дихлоро-1,5-дигидроборан<sup>74</sup>



Все производные дигидроборана самопроизвольно воспламеняются.

### III. МОНОХЛОРИДЫ БОРА

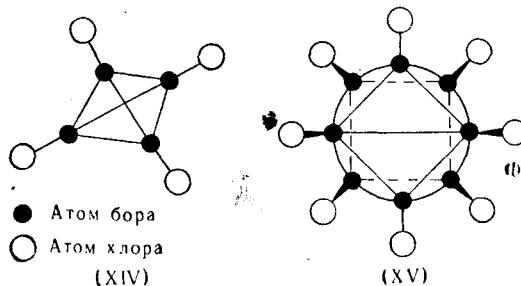
#### A. Тетрабортетрахлорид $\text{B}_4\text{Cl}_4$

При получении дигидроборантарамида в разрядной трубке образуется бледно-желтое кристаллическое вещество, уносящееся в соседние части аппаратуры вместе с дигидроборантом. При разложении дигидроборантарамида при 0° образуется это же вещество. Желтое вещество мало летуче при комнатной температуре; его анализ и результаты определения молекулярного веса дают формулу  $\text{B}_4\text{Cl}_4$ <sup>75</sup>. Уравнение давления пара  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  имеет вид

$$\log p_{mm} = 9,464 - 2719/T$$

Тетрабортетрахлорид воспламеняется на воздухе более энергично, чем дигидроборантрамид, но не разлагается при 70° в вакууме. С водородом он реагирует в очень незначительной степени, или же не реагирует вовсе; с триметилбором не реагирует до —10°. Однако при метилировании действием триметилалюминия образуются бесцветная летучая жидкость и твердое вещество. При взаимодействии с метиловым спиртом каждый моль тетрабортетрахлорида дает шесть эквивалентов водорода, метилхлорид, метилборат и белое твердое вещество — таким образом, в этой реакции разрушаются все связи  $\text{B}-\text{B}$ .

Исследование структуры тетрабортетрахлорида<sup>76,77</sup> показало, что четыре атома бора образуют тетраэдр, причем каждый из атомов бора связан с атомом хлора (XIV).



Так как каждый атом бора связан с одним атомом хлора и тремя другими атомами бора, то структура формально является электронодефицитной. Были предложены объяснения такой структуры с позиций теории молекулярных орбиталей<sup>78, 79</sup>. С этой точки зрения, четыре электрона (по одному от каждого атома бора) принадлежат нормальным связям B—Cl; при этом используются  $3p_z$ -орбитали четырех атомов хлора. Остальные восемь электронов атомов бора принадлежат четырем связывающим молекулярным орбиталям тетраэдра; остаются еще две более доступные молекулярные орбитали, имеющие такую же симметрию, как две комбинации  $3p_z$ -орбиталей атомов хлора; следовательно, имеет место «обратная донорная связь» атомов хлора с тетраэдром из атомов бора.

### B. Октабороктахлорид $B_8Cl_8$

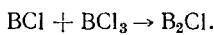
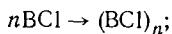
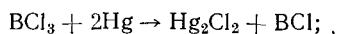
Кроме желтого тетрабортетрахлорида, при разложении дибортетрахлорида образуется красное твердое вещество, первоначально сформулированное как  $(BCl_{0.9})_x$ ; это вещество можно отделить сублимацией от нелетучих полимеров  $BCl^{10}$ . Вещество растворимо в органических растворителях и в трихлориде бора; из последнего растворителя можно получить две кристаллические формы<sup>80</sup>. Плотность вещества, определенная путем измерения размеров кристалла и взвешивания, составляет 1,75 г/см<sup>3</sup>, что соответствует формуле  $B_8Cl_8$ .

Структура этого соединения подобна структуре  $B_4Cl_4$ : атомы бора образуют полиэдр, причем каждый атом бора связан с атомом хлора (XV)<sup>63, 81</sup>.

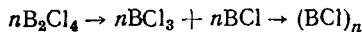
Объяснение структуры подобно предложенному для  $B_4Cl_4$ ; предполагается обратная координация  $\pi$ -электронов атомов хлора со связывающими орбиталями полиэдра из атомов бора<sup>81</sup>.

### B. Прочие соединения $(BCl)_n$

В процессе получения дибортетрахлорида в дуговом разряде на стенах прибора вблизи выхода из разряда образуется ярко-желтый осадок. Его образование служит первым видимым указанием на восстановление трихлорида бора, так как осадки  $(BCl)_n$  никогда нельзя заметить без одновременного образования дибортетрахлорида (и наоборот). Образование этих осадков служит дальнейшим доказательством участия радикалов  $BCl$  в реакциях образования дибортетрахлорида<sup>10</sup>



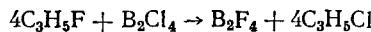
В тихом электрическом разряде  $B_2Cl_4$  дает желтый монохлорид бора с количественным выходом<sup>14</sup>:



Это соединение мало изучено. Было указано, что оно представляет собой двумерный полимер<sup>82</sup>, но никаких доказательств этого приведено не было. При гидролизе соединения выделяется водород, что указывает на наличие связи бор—бор; однако выделение водорода происходит медленно и, очевидно, не носит количественного характера, так как образующийся раствор сохраняет сильные восстановительные свойства, например, по отношению к нитрату серебра<sup>14</sup>.

#### IV. ДИБОРТЕТРАФТОРИД

Трифторид бора не претерпевает изменений в ртутной дуге, подобной применяемой для получения дибортетрахлорида<sup>83</sup>. Удобный метод получения дибортетрафторида заключается в действии трифторида сурьмы на дибортетрахлорид при  $-45$  или  $-78^\circ$ ; после обработки двумя раздельными порциями трифторида сурьмы выход дибортетрафторида достигает  $\sim 80\%$ <sup>83</sup>. Реакция дибортетрахлорида с аллилфторидом<sup>43</sup>



дает  $B_2F_4$  с 40%-ным выходом.

Дибортетрафторид значительно более устойчив, чем тетрахлорид. При  $100^\circ$  разложение  $B_2F_4$  с образованием трифторида бора протекает очень медленно, а при  $200^\circ$  через несколько часов разлагаются только 40% дибортетрафторида; при этом образуется желтый нелетучий остаток, который далее не исследовали; поскольку трифторид бора летуч, естественно предположить, что остаток содержит полимеры типа  $(BF)_x$ , подобные образующимся при разложении других тетрагалогенидов. Температура плавления чистого дибортетрафторида равна  $-56,0^\circ$ ; давление пара твердого и жидкого  $B_2F_4$  выражается следующими уравнениями ( $p$  в мм рт. ст.):

$$\log p = 10,82 - 1856/T \text{ для твердого } B_2F_4,$$

$$\log p = 9,009 - 1466/T \text{ для жидкого } B_2F_4,$$

откуда найдены значения  $-34^\circ$  для нормальной температуры кипения, 6700 кал/моль для теплоты испарения и 28 для константы Трутона<sup>83</sup>. Рентгенографическое исследование<sup>84</sup>, показало, что твердый дибортетрафторид имеет моноклинную решетку с двумя молекулами в элементарной ячейке; вычисленная плотность составляет 1,92 г/см<sup>3</sup>; угол F—B—F равен  $120^\circ$ , а расстояние B—F  $1,32 \pm 0,04$  Å (в  $BF_3$  это расстояние равно 1,29 Å); расстояние B—B ( $1,67 \pm 0,04$  Å) существенно меньше, чем в дибортетрахлориде ( $1,75 \pm 0,05$  Å), что находится в согласии с большей степенью делокализации  $\pi$ -электронов галогенов в молекуле  $B_2F_4$ . Дибортетрафторид реагирует с кислородом со взрывом<sup>84</sup>. С избытком диэтилового эфира при комнатной температуре образуется диэфират  $B_2F_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ; откачивание при  $0^\circ$  приводит к постепенной потере одной молекулы эфира и образованию кристаллического моноэфирата  $B_2F_4 \cdot (C_2H_5)_2O$  (для сравнения отметим, что моноэфират  $B_2Cl_4 \cdot (C_2H_5)_2O$  представляет собой жидкость). При стоянии моноэфират выделяет этилфторид<sup>83</sup>.

Триметиламин и дибортетрафторид реагируют между собой при медленном нагревании от  $-78^\circ$  до комнатной температуры с образованием

незначительно летучего белого твердого вещества состава  $[B_2F_4 \cdot N(CH_3)_3]_4$ <sup>83</sup>. Давление пара этого вещества выражается уравнением

$$\log p_{mm} = 9,915 - 3400/T$$

(давление пара при  $-78^\circ$  составляет всего лишь 2 м.м рт. ст.), откуда теплота сублимации равна 15 550 кал.

Дибортетрафторид реагирует с ненасыщенными углеводородами медленнее, чем тетрахлорид, но образующиеся продукты более устойчивы; были получены соединения типа  $F_2B-R-BF_2$  с  $R=C_2H_4$ ,  $(CH_3CH)_2$ ,  $C_3H_5Cl$ ,  $C_3H_5F$ ,  $C_4H_7Cl$  и  $C_2H_2$ <sup>43</sup>. Соединения  $F_2BC_4H_7ClBF_2$  (из 4-хлорбутена-1) и  $F_2BCH=CHBF_2$  можно получить также фторированием соответствующего хлорпроизводного действием трифторида сурьмы. В табл. 3 приведены некоторые физические свойства соединений типа  $F_2BRBF_2$ <sup>43</sup> ( $\log p_{mm}=A-B/T$ ;  $H$  — теплота испарения в кал/моль).

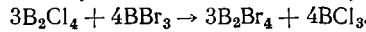
ТАБЛИЦА 2

Соединение	Т. пл., °C	Т. кип., °C	A	B	H	Константа Труттона
$B_2F_4 \cdot C_2H_4$	-31,4	35	8,259	1656	7550	24,4
$B_2F_4 \cdot (CH_3CH)_2$	—	68	7,770	1667	7600	22,3
$B_2F_4 \cdot C_2H_2$	-81,7 до -82,6	15	8,565	1635	7450	25

Химические свойства этих замещенных алканов еще детально не исследованы; известно, что, 1,2-бис-(дифторборил)-этан очень медленно разлагается при  $270^\circ$  с образованием трифторида бора, дибортетрафторида и этилдифтороборана  $C_2H_5BF_2$ .

#### V. СУББРОМИДЫ БОРА

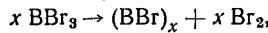
Существование суббромида бора было установлено при разложении аддукта  $BBr_3 \cdot AgCN$  при  $150^\circ$ <sup>85</sup>. Дибортетрабромид образуется с малыми выходами при пропускании смесей аргона с трибромидом бора через разряд между ртутными или никелевыми электродами<sup>86</sup>; с большим выходом он образуется при комнатной температуре по реакции<sup>29</sup>:



Дибортетрабромид представляет собой термически неустойчивую жидкость (т. пл.  $0,5-1,5^\circ$ ); при гидролизе  $B_2Br_4$  10%-ным раствором едкого натра при  $70^\circ$  количественно выделяется водород. Единственное определение давления пара дибортетрабромида дало значение  $5,5$  м.м рт. ст. при  $22,5^\circ$ <sup>29</sup>.

Монобромид бора ( $BBr_x$ ) — красное твердое вещество — образуется при получении тетрабромида в дуге. Он растворим в диоксане, бензоле и толуоле и не имеет отчетливой температуры плавления; при нагревании голым пламенем монобромид бора возгоняется. Щелочной гидролиз протекает неполностью с образованием небольшого количества водорода, борной кислоты и гидрида бора. При действии на ( $BBr_x$ ) амиака водород не выделяется, а образуется соединение  $(B_2NH)_x$ <sup>86</sup>.

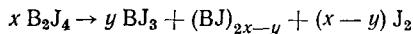
Было указано<sup>86</sup>, что при действии на трибромид бора тихого электрического разряда образуется монобромид по реакции:



но другие авторы<sup>14</sup> не смогли воспроизвести эту реакцию. Аморфные вещества состава  $BBr_{0,2-0,4}$  были также выделены в процессе получения тетрабромида дуговым методом<sup>86</sup>.

## VI. СУБИОДИДЫ БОРА

Дибортетраоид образуется с  $\sim 15\%$ -ным выходом при пропускании триоидида бора при низком давлении через радиочастотный разряд<sup>87</sup>. Он представляет собой бледно-желтое кристаллическое вещество, сублимирующееся при  $1\mu$  рт. ст. и  $60-70^\circ$ . При комнатной температуре и выше происходит разложение по схеме:



При комнатной температуре образуются только следы иода, и поэтому уравнение реакции можно записать так:



Действие воды вызывает энергичный гидролиз с образованием раствора, обладающего восстановительными свойствами; при щелочном гидролизе выделяется водород. Моногидрид  $(\text{BJ})_x$  может получаться при гидролизе триоидида бора при  $250^\circ$  или при нагревании  $\text{BJ}_3$  с серебром до  $185^\circ$ ; он образуется также при разложении дибортетраоида.

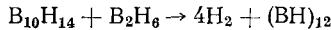
Черное твердое вещество состава  $\text{B}_x\text{J}_y$  было также выделено при действии радиочастотного разряда на триоидид бора.

## VII. РАЗЛИЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $(\text{BX})_n$

В литературе описаны некоторые соединения с общей формулой  $(\text{BX})_n$ , где  $X = \text{H}$ , алкил, арил и т. п.; эти соединения можно рассматривать как производные  $(\text{BCl})_n$ . Ниже будет кратко рассмотрено получение и свойства этих соединений.

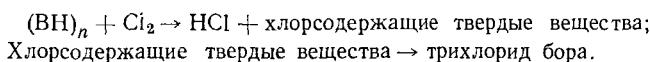
**(BH)<sub>n</sub>.** Полимерные твердые вещества примерного состава  $(\text{BH})_n$  образуются при разложении летучих гидридов бора при не очень высоких температурах<sup>4,88</sup> или в тихом электрическом разряде<sup>89,90</sup>. Метод получения значительных количеств твердого  $(\text{BH})_n$  состоит в нагревании триалкилов бора при  $200^\circ$  в присутствии водорода; весь углерод удаляется в результате дальнейшей обработки водородом<sup>91</sup>.

В результате нагревания до  $100^\circ$  смеси диборана с декабораном  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$  выделяется около четырех молей водорода<sup>92</sup>:



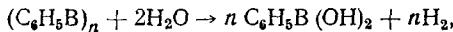
Желтое твердое вещество  $(\text{BH})_{12}$  при температуре реакции неустойчиво, и в процессе полимеризации выделяет водород; однако было установлено, что при низких температурах выделение  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  в виде устойчивого вещества возможно, хотя это и противоречит предсказанию на базе теории молекулярных орбит о неустойчивости конфигурации  $\text{B}_{12}$ <sup>93</sup>. На основании ИК-спектра этого вещества сделан вывод об отсутствии мостиков  $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ .

Рассматриваемые твердые гидриды бора были исследованы довольно детально. Хлорирование при температурах выше  $50^\circ$  дает трихлорид бора и хлористый водород<sup>94</sup>. При температурах выше  $300^\circ$  примерно 80—95 % бора выделяется в виде трихлорида; постулировано протекание реакции в две стадии:



**(BC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>.** Желтое порошкообразное вещество состава  $(\text{BC}_6\text{H}_5)_9-10$ , образующееся при восстановлении фенилдихлорида бора металлическим натрием в толуоле<sup>95</sup>, быстро окисляется на воздухе и растворимо в бензоле, толуоле и диоксане. При гидролизе в нейтральном растворе выделяется толь-

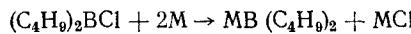
ко 10% водорода от количества, требуемого уравнением



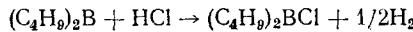
хотя желтый продукт гидролиза еще обладает восстановительными свойствами по отношению к перманганату калия и нитрату серебра (ср. неполный гидролиз полимеров  $(BCl)_n$ , раздел III, В). В результате аммонолиза образуется устойчивое твердое вещество  $(C_6H_5BNH_3)_x$ .

$(BC_6H_{13})_n$ . Этот полимер образуется, вместе с водородом, *транс*-гексеном-3 и гетероциклом  $(CH_2)_5BC_6H_{13}$ , при разложении три-*n*-гексилбора в результате длительного кипячения. Свойства полимера не описаны<sup>25</sup>.

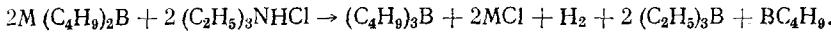
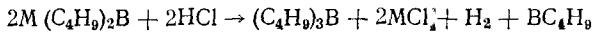
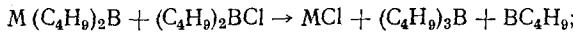
$(BC_4H_9)_n$  и  $B(C_4H_9)_2$ . При взаимодействии дибутилхлорида бора с жидким сплавом натрия с калием в эфире образуется дибутилбор  $(C_4H_9)_2B$ , растворимый в эфире и рассматриваемый как полимер неизвестной сложности<sup>26</sup>. При избытке сплава получается ион  $[(C_4H_9)_2B]^-$ :



Дибутилбор разлагается при удалении эфира с образованием трибутилбора и  $(C_4H_9B)_n$ ; гидролиз приводит к выделению водорода, так же как и реакция с хлористым водородом:



Приведенные ниже реакции дают монобутилбор:



Возможно, что образующийся в этих реакциях дибутилбор в действительности представляет собой тетрабутилдибор  $B_2(C_4H_9)_4$ , стабилизированный в результате образования дизэфирата  $B_2(C_4H_9)_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ , подобно тому, как присоединение триметиламина стабилизирует дибортетрахлорид.

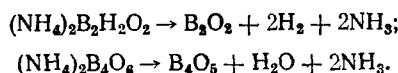
Другими известными соединениями типа  $(BX)_n$  являются  $(BOR)_n$  (раздел II, В, 3),  $(BNR_2)_n$  (раздел II, В, 2) и  $(BOCH_2CHCl)_n$  (раздел II, В, 3).

### VIII. МОНООКИСЬ БОРА И ГИПОБОРНАЯ КИСЛОТА

Одним из исходных веществ для получения дибортетрахлорида является моноокись бора (раздел I); поэтому интересно рассмотреть различные методы выделения чистой моноокиси бора.

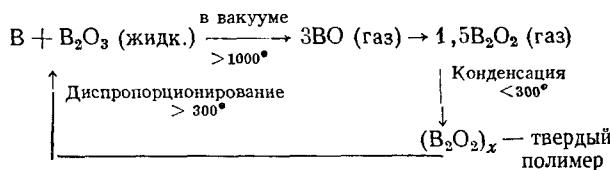
При гидролизе  $B_2X_4$ , где  $X = Cl^{53}$ ,  $NR_2^{22}$  или  $OR^{21,56}$ , водой при низких температурах образуется гипоборная кислота  $H_4B_2O_4$ , дающая в результате дегидратации моноокись бора<sup>53</sup>. При температуре дегидратации  $\sim 220^\circ$  окись имеет белую окраску и растворяется в воде и метаноле; при  $650^\circ$  образуется коричневая форма окиси — твердая, хрупкая и инертная. Моноокись бора была получена из борида магния  $Mg_3B_2$  различными методами, различающимися только способом обработки борида. При действии на борид магния воды образуется кислота  $\alpha$ - $H_6B_2O_2$ , из которой в результате выпаривания и прокаливания получается моноокись бора<sup>97</sup>. Взаимодействие с гидроокисью калия приводит к образованию  $\alpha$ - $K_2H_2B_2(OH)_2$ ,  $\beta$ - $K_2H_4B_2O_2$ ,  $\beta$ - $K_2H_2B_2O_2$  или  $\beta$ - $K_4H_2B_2O_2$  в зависимости от концентрации щелочи; при подкислении этих солей образуется свободная кислота, которая при нагревании дает моноокись бора<sup>98, 99</sup>. Остатки после продолжительного и многократного экстрагирования борида магния водой образуют в результате обра-

ботки концентрированным раствором аммиака две соли, дающие при нагревании две недокиси бора  $B_2O_2$  и  $B_4O_5$ <sup>100</sup>:



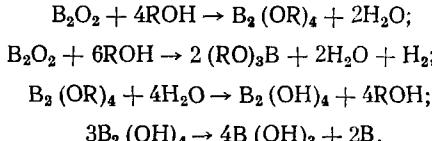
Субборным кислотам и их производным посвящено несколько обзорных статей<sup>97, 101-103</sup>.

Двуокись циркония восстанавливается бором при  $1800^\circ$  в вакууме с образованием конденсата моноокиси бора на холодном пальце<sup>104</sup>. Восстановление окиси бора бором при  $\sim 1350^\circ$  приводит к 60—70%-ному выходу моноокиси бора, которая при низких температурах, применяя-шихся в этих опытах, собирается на холодных частях прибора в виде желтого или красного сублимата<sup>105,106</sup>. Реакция борной кислоты с углем не достигает цели вследствие обильного выделения окиси или двуокиси углерода, препятствующего достижению высокого вакуума и, следовательно, сублимации моноокиси бора; смешение танталового порошка с борной кислотой приводит к очень низким выходам моноокиси. Для реакции окиси бора с бором предложен следующий механизм<sup>105</sup>:



Твердая моноокись бора, образующаяся при применении этого метода, по-видимому, полимерна, так как не имеет ни точки плавления, ни точки кипения, а также рентгеноаморфна; ее плотность, определенная флотационным методом, составляет  $1,765 \pm 0,001$ .

Как показывают свойства этой формы моноокиси бора, она значительно более реакционноспособна, нежели образцы полученные дегидратацией гипоборной кислоты<sup>53</sup>. Некоторые сублиматы пирофорны в сухом воздухе; разложение на бор и окись бора начинается при температуре между 300 и 400° и полностью заканчивается за несколько минут при 700°. Для  $B_2O_2$  не удалось найти растворитель, с которым она не реагировала бы, однако она не растворяется и не реагирует с концентрированной серной кислотой,  $SOCl_2$ ,  $CH_3COCl$ , ледяной уксусной кислотой, пиридином, ацетоном, бензолом и диэтиловым эфиром. При взаимодействии моноокиси бора с этиловым и метиловым спиртами образуются водород, триалкилбораты и гипоборная кислота  $H_4B_2O_4$  в соответствии с приведенными ниже уравнениями:

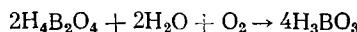


Последняя реакция представляет интерес, так как является единственным до сих пор известным примером диспропорционирования соединения со связями бор-бор с образованием свободного бора. Прежние примеры<sup>3, 21</sup> оказались неверными<sup>56</sup>.

Полимерная моноокись бора энергично реагирует с водой с выделением значительных количеств водорода; при выпаривании раствор дает

борную (30% от добавленной  $B_2O_2$ ) и гипоборную кислоты. При 0° мноокись бора не реагирует с 10 M раствором NaOH, но при комнатной температуре медленно растворяется с выделением водорода.

Гипоборная кислота представляет собой белое кристаллическое вещество, очень хорошо растворимое в воде и спиртах. Сила ее как кислоты сравнима с силой борной кислоты и, так же, как борная кислота,  $H_4B_2O_4$  отщепляет один титрующийся атом водорода при комплексообразовании с маннитом в водном растворе. Характерным свойством гипоборной кислоты является ее восстановительная способность, что сильно затрудняет исследование ее химических свойств; гипоборная кислота легко восстанавливает  $MnO_4^-$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Ag^+$  и  $O_2$ . В щелочном растворе реакция

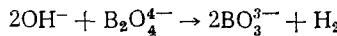


заканчивается за несколько минут. Попытки получения и кристаллизации солей гипоборной кислоты не привели к успеху.

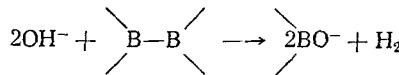
### A. Анализ гипоборной кислоты

Поскольку гидролиз дигиборо-соединений в конечном итоге приводит к гипоборной кислоте, представляется целесообразным рассмотреть вкратце методы анализа последней.

1. *Метод выделения водорода*. Этот метод наиболее часто применяется для анализа дигиборо-соединений. В отсутствие кислорода реакция



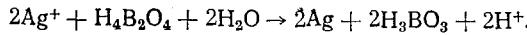
протекает количественно. В более общей форме эту реакцию можно записать следующим образом:



Отсюда 1 моль водорода = 1 моль гипоборной кислоты = 1 эквиваленту связей бор-бор.

2. *Метод титрования смесью маннита с NaOH*. Выше было отмечено, что гипоборная кислота при комплексообразовании с маннитом титруется как одноосновная кислота и при окислении высвобождает два моля борной кислоты. Это позволяет анализировать смеси борной и гипоборной кислот. Разница результатов титрования двух аликовтных частей, одной до, а другой после окисления, дает меру количества гипоборной кислоты в исходном образце; окисление  $H_4B_2O_4$  достигается практически мгновенно в результате прибавления к раствору избытка азотной кислоты (1:1). Таким образом, если  $a$  мл NaOH было израсходовано до окисления, а  $b$  мл — после окисления, то  $(b-a)$  мл  $\cdot N(NaOH) \cdot 10^{-3}$  = числу молей  $H_4B_2O_4$  в данной аликовтной части.

3. *Метод окисления нитрата серебра*. Гипоборная кислота количественно восстанавливает ион  $Ag^+$  до металлического серебра в соответствии с уравнением



Для определения к аликовтной части раствора  $H_4B_2O_4$ , значение pH которого поддерживается ниже 5 прибавлением уксусной кислоты, добавляют избыток нитрата серебра; образующийся осадок металлического серебра собирают и взвешивают обычным способом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. International Union of Pure and Applied Chemistry, Nomenclature of Inorganic Chemistry, 1959, Section 5, стр. 2.
2. T. Wartik, R. Moore, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3265 (1949).
3. A. Stock, A. Brandt, H. Fischer, Ber., **58**, 653 (1925).
4. A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1933.
5. L. Lynds, D. R. Stern, J. Amer. Electrochem. Soc., **105**, 676 (1958).
6. A. W. Laubengauer, D. T. Hurd, A. E. Newkirk, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1924 (1943).
7. D. T. Hurd, Там же, **71**, 20 (1949).
8. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., **32**, 633 (1936).
9. J. L. Down, J. Lewis, B. Moore, G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc., **1957**, 209.
10. A. G. Massey, Ph. D. Thesis Liverpool, 1959.
11. H. I. Schlesinger, G. W. Schaeffer, Hydrides and Borohydrides of Light Elementa, Report to the Naval Research Laboratory, 1948.
12. Т. Ф. Федоров, Ф. И. Шамрай, Л. А. Нисельсон, И. В. Петрусеевич, Ж. неорг. химии, **5**, 108 (1960).
13. H. S. Booth, S. G. Fray, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1836 (1943).
14. R. M. Rosenburg, T. Wartik, AFOSR report. 1957.
15. R. M. Rosenburg, T. Wartik, J. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 388 (1957).
16. H. Nöth, W. Meissner, Ber., **94**, 509 (1961).
17. H. I. Schlesinger, H. C. Brown, B. Abraham, N. Davidson, A. E. Finkholt, R. A. Lad, J. Knight, A. M. Schwartz, J. Am. Chem. Soc., **75**, 191 (1953).
18. H. I. Schlesinger, A. B. Burg, Там же, **53**, 4321 (1931).
19. A. Stock, W. Sütterlin, Ber., **67**, 407 (1934).
20. A. Stock, H. Martini, W. Sütterlin, Ber., **67**, 369 (1934).
21. E. Wiberg, W. Rushmann, Ber., **70b**, 1393 (1937).
22. R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, L. L. Peterson, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6242 (1910).
23. T. L. Chu, Там же, **75**, 1730 (1953).
24. A. B. Burg, G. W. Campbell, Там же, **74**, 3744 (1952).
25. P. F. Winteritz, A. A. Carotti, Там же, **82**, 2430 (1960).
26. J. W. Kroeger, F. J. Sowa, J. A. Nieuwland, Там же, **59**, 965 (1937).
27. E. F. Apple, частное сообщение.
28. A. K. Holliday, A. G. Massey, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4744 (1958).
29. G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, Там же, **76**, 5293 (1954).
30. A. K. Holliday, A. G. Massey, Там же, **82**, 43 (1960).
31. J. W. Frazer, R. T. Holtzmann, Там же, **80**, 2907 (1958).
32. R. T. Holtzmann, W. F. Morris, J. Chem. Phys., **79**, 677 (1958).
33. H. Steinberg, A. L. McCloskey, R. J. Brotherton, L. L. Peterson, J. L. Boone, H. Manasevit, Abstracts of Papers, Chemical Society Meeting, Liverpool, 1961; J. Am. Chem. Soc., **83**, 1766 (1961).
34. M. J. Linevsky, T. Wartik, J. Phys. Chem., **62**, 1146 (1958).
35. S. R. Gunn, L. G. Green, A. I. von Egidy, J. Phys. Chem., **63**, 1787 (1959).
36. M. Atoji, P. J. Wheatley, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **27**, 196 (1957).
37. D. E. Mann, L. Fano, Там же, **26**, 1665 (1957).
38. M. J. Linevsky, E. R. Shull, D. E. Mann, T. Wartik, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3287 (1953).
39. D. E. Mann, L. Fano, J. Chem. Phys., **26**, 1665 (1957).
40. E. A. Mason, M. M. Kreevoy, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5808 (1955).
41. R. Livingston, J. Phys. Chem., **57**, 496 (1953).
42. K. Hedberg, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3486 (1952).
43. P. Ceron, A. Finch, J. Frey, J. Kerrigan, T. Parsons, G. Urry, H. I. Schlesinger, Там же, **81**, 6368 (1959).
44. J. Feeney, A. K. Holliday, F. J. Marsden, J. Chem. Soc., **1961**, 356.
45. E. F. Apple, T. Wartik, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6153 (1958).
46. A. K. Holliday, F. J. Marsden, A. G. Massey, J. Chem. Soc., **1961**, 3348.
47. A. K. Holliday, M. E. Peach, T. C. Waddington, Proc. Chem. Soc., **1961**, 220.
48. N. N. Greenwood, K. Wade, J. Chem. Soc., **1960**, 1130.
49. A. K. Holliday, A. G. Massey, F. B. Taylor, Proc. Chem. Soc., **1960**, 359.
50. E. F. Apple, T. Wartik, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6158 (1958).
51. A. K. Holliday, A. G. Massey, J. Inorg. Nucl. Chem., **18**, 108 (1961).
52. G. R. Findley, J. Chem. Educ., **24**, 149 (1947).
53. T. Wartik, E. F. Apple, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6400 (1955).

54. E. F. Apple, Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, 1955.
55. T. Wartik, E. E. Apple, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6155 (1958).
56. R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, J. L. Boone, N. M. Manasevit, Там же, **82**, 6245 (1960).
57. A. G. Massey, A. K. Holliday, J. Chem. Soc., **1961**, 1893.
58. A. G. Massey, Там же, **1961**, 1103.
59. H. R. Arnold, Ам. пат. 2402589; C. A., **40**, 5769 (1946).
60. F. Joy, M. F. Lappert, Proc. Chem. Soc., **1960**, 353.
61. E. C. Ashby, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4791 (1959).
62. G. Urry, J. Kelligan, T. D. Parsons, H. I. Schlesinger, Там же, **76**, 5299 (1954).
63. M. Atoji, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **31**, 605 (1959).
64. J. Crighton, A. K. Holliday, A. G. Massey, N. R. Thompson, Chem. and Ind., **1960**, 347.
65. A. G. Massey, J. Chem. Soc., **1960**, 5264.
66. A. K. Holliday, A. G. Massey, Там же, **1960**, 2075.
67. T. Wartik, W. B. Fox, J. Am. Chem. Soc., **83**, 498 (1961).
68. H. Hartmann, K. H. Birr, Ztschr. anorg. Chem., **299**, 174 (1959).
69. S. L. Clark, J. R. Jones, 133-rd Meeting, Am. Chem. Soc., San Francisco, April, 1958, стр. 45—L.
70. D. R. Martin, J. Chem. Educ., **36**, 208 (1959).
71. D. R. Stern, L. Lynds, Ам. пат. 2940999 (1960).
72. L. Lynds, D. R. Stern, J. Am. Chem. Soc., **81**, 500b (1959).
73. R. M. Washburn, частное сообщение.
74. Б. М. Михайлов, Ф. Б. Тутурская, Bull. Acad. Sci. USSR (English Translation), **1959**, 1091.
75. G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5809 (1952).
76. M. Atoji, W. N. Lipscomb, Acta Cryst., **6**, 547 (1953).
77. M. Atoji, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **21**, 172 (1953).
78. G. H. Duffey, Там же, **21**, 761 (1953).
79. H. C. Longuet-Higgins, Quart. Revs. (London), **11**, 121 (1957).
80. M. Atoji, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **31**, 601 (1959).
81. R. A. Jacobson, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5571 (1958).
82. T. Wartik, см. W. N. Lipscomb в Recent Advances Inorganic Chemistry and Radio-Chemistry, Vol. 1, N. Y., 1959, стр. 146.
83. A. Finch, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3573 (1958).
84. L. Trefonas, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **28**, 54 (1958).
85. E. Pohland, Ztschr. anorg. und allgem. Chem., **201**, 282 (1931).
86. W. Diener, A. Pfleiderer, Angew. Chem., **69**, 777 (1957).
87. W. C. Schumb, E. L. Gamble, M. D. Banus, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4787 (1959).
88. H. I. Schlesinger, A. B. Burg, Там же, **55**, 4009 (1933).
89. W. V. Kotlensky, R. Schaeffer, Там же, **80**, 4517 (1958).
90. A. Stock, W. Mäthing, Ber., **69**, 1469 (1936).
91. R. Köster, Angew. Chem., **70**, 743 (1958).
92. I. Shapiro, R. E. Williams, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4787 (1959).
93. H. C. Longue-Higgins, M. de V. Roberts, Proc. Roy. Soc. (London), **A 230**, 110 (1955).
94. T. L. Heying, S. L. Clark, 134th meeting Am. Chem. Soc., Chicago, Sept., 1958, стр. 26—N.
95. W. Kuchen, R. D. Brinkmann, Angew. Chem., **72**, 564 (1960).
96. R. W. Auten, C. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3398 (1952).
97. M. W. Travers, R. C. Ray, N. M. Gupta, Some Compounds of Boron Oxygen and Hydrogen, London, 1917.
98. R. C. Ray, J. Chem. Soc., **1922**, 1088.
99. R. C. Ray, Trans. Faraday Soc., **32**, 1260 (1937).
100. R. C. Ray, P. Sinha, J. Chem. Soc., **1941**, 742.
101. R. C. Ray, Chem. and Ind., **1946**, 322.
102. H. Terrey, Ann. Repts. Chem. Soc., **34**, 132 (1937).
103. E. Wiberg, Ztschr. anorgan. und allgem. Chem., **191**, 49 (1930).
104. E. Zintl, W. Morawetz, E. Gasinger, Там же, **245**, 8 (1940).
105. F. A. Kanda, частное сообщение.
106. F. A. Kanda, R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc., **80**, 4517 (1958).