

УДК 546.271 : 547.244

ХИМИЯ ДЕКАБОРАНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, В. А. Братцев, Л. И. Захаркин

1. Введение

Декаборан является одним из наиболее интересных представителей гидридов бора, сведения о котором до 50-х годов ограничивались единственной монографией Штока¹.

После второй мировой войны, в связи с бурным развитием реактивной авиации, возникла необходимость в создании более эффективного авиационного топлива, чем углеводородное. Высокая теплотворная способность гидридов бора послужила толчком к интенсивному исследованию химии декаборана — наиболее стабильного гидрида бора. Ввиду сложности строения декаборана установление его структуры явилось первоочередной задачей.

Эта проблема была решена совместными усилиями большой группы физиков и химиков.

Предлагаемый обзор охватывает всю основную литературу по химии декаборана, а также по строению и реакционной способности его стабильных производных — анионов типа $B_{10}H_{10}^{2-}$, баренов (карборанов) и др.

2. Структура и реакционная способность декаборана

Структура гидридов бора долгое время была одной из основных нерешенных проблем структурной химии. Несмотря на то, что декаборан, являясь твердым кристаллическим соединением, поддавался исследованию методом дифракции рентгеновских лучей, несколько попыток в этом направлении окончились неудачей, ввиду сложности структуры². Наконец, Касперу, Лухту и Харкеру³ удалось в 1950 г. решить поставленную задачу, несмотря на ряд трудностей, например, отсутствие в молекуле декаборана тяжелых атомов.

Было показано, что упорядоченная структура элементарной ячейки кристалла состоит из 8 единиц ($a=14,45$; $b=20,88$; $c=5,68$ Å).

Из полученной первоначальной карты электронной плотности в плоскости $p_z(x^1, y^1)$ были определены x , y координаты атомов бора. Координата z была найдена затем методом проб и ошибок. Применение метода электронной плотности позволило уточнить координаты атомов бора и найти координаты водородных атомов. При этом оказалось, что десять из них связаны с десятью атомами бора одинарной связью, а четыре оставшихся являются мостиковыми между шестью атомами бора.

В дальнейшем⁴ уточнение структуры было сделано методом наименьших квадратов. Оказалось (см. рис. 1), что скелет молекулы состоит из двух пентагональных пирамид, сочлененных по общему ребру основания.

Молекула имеет центр симметрии и две перпендикулярные оси второго порядка. Можно сказать, что атомы бора в скелете занимают 10 из 12 вершин слегка деформированного икосаэдра.

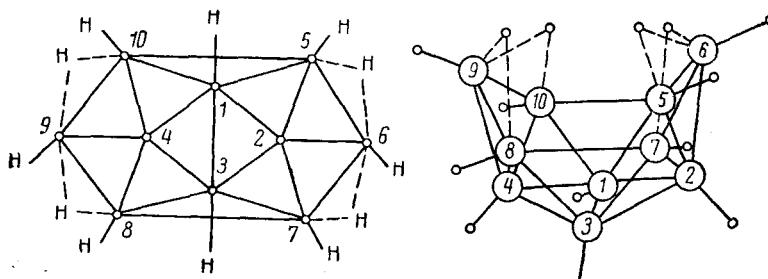


Рис. 1. Структура молекулы декаборана

Полученная структура нуждалась теперь в объяснении с точки зрения электронной теории, так как она не укладывалась в рамки элементарной теории связи. Первым значительным шагом в решении этого вопроса было применение к структуре теории трехцентровой связи⁵. Отправным пунктом расчетов были два основных предположения: 1) каждый атом бора предоставляет три электрона и четыре $2sp^3$ гибридизованных орбиты, а каждый атом водорода — $1s$ орбиту и один электрон; 2) кроме того, 6 атомов бора предоставляют одну $2sp^3$ орбиту и $1/2$ электрона на каждую $B-H-B$ связь. В результате было найдено, что борный скелет содержит две σ -связи (между атомами 2 и 6; 4 и 9) и 6 трехцентровых связей. Четыре из них — трехцентровые центральные связи (между атомами $B_{10}-B_1-B_5$; $B_1-B_2-B_3$; $B_1-B_4-B_3$; $B_8-B_3-B_7$), характеризующиеся направлением трех атомных орбит бора к центру треугольника и наличием одной связывающей и двух несвязывающих орбит. Две оставшиеся — открытые трехцентровые связи (между атомами $B_{10}-B_4-B_8$ и $B_5-B_2-B_7$), характеризующиеся особым направлением составляющих орбит бора и наличием связывающей, несвязывающей и разрыхляющей орбит. Несмотря на несомненную важность этих теоретических представлений, они недостаточно точно отражали электронное строение декаборана, что привело к неверному определению зарядов атомов бора.

Более плодотворным оказалось применение стандартного расчета по одноэлектронному методу ЛКАО-МО в предположении, что 16 электронов и 22 атомные орбиты связывают борный скелет⁶. Расчетом восьми волновых функций для данного борного скелета было получено следующее распределение формального заряда:

B_2, B_4	B_5, B_7	B_8, B_{10}	B_1, B_3	B_6, B_9
$-0,254e$	$-0,031e$		$+0,046e$	$+0,268e$

Исходя из распределения формального заряда и структуры борного скелета, был найден дипольный момент, хорошо согласующийся с экспериментально найденным значением⁷.

Введение поправки с учетом 0,2 e отрицательного заряда на мостиковых атомах водорода приводит к окончательному распределению:

B_2, B_4	B_1, B_3	B_5, B_7, B_8, B_{10}	B_6, B_9
$-0,254e$	$+0,046e$	$+0,069e$	$+0,268e$

Хотя расчет зарядов по методу ЛКАО-МО даже в последних улучшенных значениях⁸ гораздо лучше согласуется с химическими и физическими свойствами декаборана, чем метод локализованных трехцентровых орбит, большая разница в зарядах между атомами 1, 3 и 2, 4

$2, B_4$	B_1, B_3	B_5, B_7, B_8, B_{10}	B_6, B_9
$-0,329e$	$-0,402e$	$+0,011e$	$+0,410e$

не согласуется с химическими данными и электронной моделью⁹, что требует дальнейшего уточнения.

Одной из интересных особенностей декаборана является наличие четырех трехцентровых связей $B-H-B$. Спектрами ЯМР и теоретическими расчетами показано¹⁰, что мостиковые атомы водорода в декаборане более электроположительны, чем терминальные. Это объясняется тем, что электронная пара после ухода мостикового протона тратится на образование новой связи $B-B$, вместо связи $B-H-B$, причем коренных изменений структуры не происходит. Ввиду этого декаборан является сильной кислотой¹¹, дающей разнообразные соли с основаниями.

Кроме того, декаборан вступает в интересные реакции обмена с нуклеофильными реагентами по B_6 и B_9 атомам, несущим значительный положительный заряд. Для этих реакций (например, с ацетонитрилом) примечательно выделение 1 моля водорода на 2 моля реагирующего основания, несущего неподеленную пару электронов, с образованием соединения $B_{10}H_{12}L_2$ с измененным электронным балансом. Рэдди и Липскомб^{12, 13}, установившие строение диацетонитрильного производного декаборана методом дифракции рентгеновых лучей, показали очень малое изменение расстояний $B-B$ и $C-C-N$ по сравнению с исходными декабораном и ацетонитрилом.

Дикерсон и Липскомб¹⁴ предсказали существование еще не известных стабильных гидридов бора. В дальнейшем¹⁵ было предсказано существование стабильных анионов на основе гидридов бора. Одним из самых интересных предсказанных анионов оказался $B_{10}H_{12}^{2-}$, существование которого подтверждено синтезом $B_{10}H_{14}Na^{13}$, так как только декаборан из всех гидридов бора способен присоединить два электрона, давая удовлетворительную валентную структуру¹⁵.

Диацетонитрильный продукт $B_{10}H_{12}(CNCH_3)_2$ можно рассматривать как производное этого аниона, имеющего две $B-H-B$ -связи между атомами 7, 8 и 5, 10 и две BH_2 -группы у атомов 6 и 9. Предложенный механизм¹³ предусматривает образование двух открытых трехцентровых связей $B_5-B_6-B_7$ и $B_{10}-B_9-B_8$ вместо четырех мостиковых (с возникновением двух новых водородных мостиков B_5-H-B_{10} и B_7-H-B_8), в результате чего выделяется молекула водорода и у атомов B_6 и B_9 освобождается по орбите, принимающей неподеленную пару атакующего основания (рис. 2).

Кроме того, существует предположение¹⁶, что в растворе диацетонитрилдекаборан существует в виде двух таутомерных форм, причем ацетонитрильные группы находятся либо в терминальных положениях, как описано выше, либо занимают место двух мостиковых атомов водорода. Это предположение сделано на основании различных спектров ЯМР растворов $B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2$ в ацетонитриле и диметилформамиде.

С другой стороны, ввиду существенного отрицательного заряда на атомах 2 и 4, декаборан в принципе должен вступать в реакции элект-

рофильного замещения. Еще Шток¹ показал, что декаборан галоидируется при взаимодействии с галогенами. Сравнительно недавно¹⁷ методом дифракции рентгеновских лучей была установлена структура первого галоидпроизводного — дииоддекаборана. Установив наличие

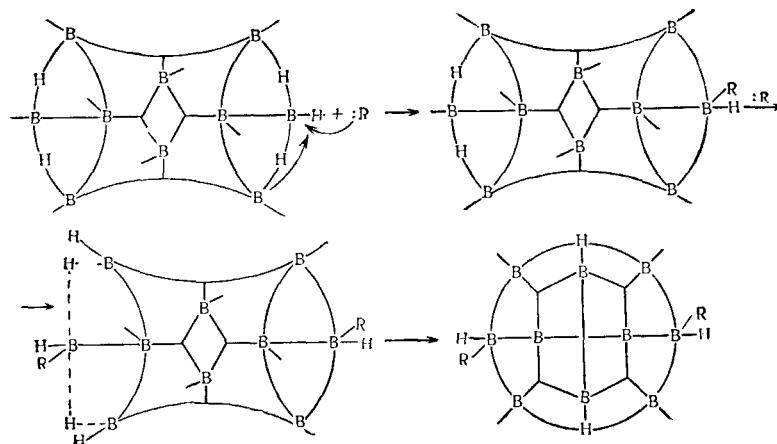


Рис. 2. Механизм взаимодействия декаборана с нуклеофильными агентами

оси второго порядка в молекуле и используя ожидаемое B—I-расстояние (сумма ковалентных радиусов), авторы рассчитали расстояние I—I для всех возможных пар положений, при которых атомы иода расположены симметрично относительно оси второго порядка (5 пар) и сравнили эти величины с экспериментально найденным значением (6,25 Å). Удовлетворяющими этим требованиям оказались положения 2, 4 (в этом случае расстояние I—I равно 6,21 Å). Все это говорит в пользу предположения об электрофильном механизме иодирования декаборана по местам с максимальной электронной плотностью.

Благодаря неравномерному распределению зарядов в молекуле, декаборан может выступать и в качестве донора гидрид-ионов. Так, например, декаборан при нагревании восстанавливает ацетали и ортоэфиры до простых эфиров¹⁸.

Несмотря на то, что структура декаборана была дана Каспером, Лухтом и Харкером с достаточной очевидностью, он подвергся тщательному исследованию многими физико-химическими методами. Основным достоинством этих методов, сделавшим их незаменимыми в химии декаборана, является возможность определения характеристик, присущих всем типам бороводородных связей в молекуле. Это позволяет определить подвижность B—H связей в различного типа реакциях и достаточно быстро установить строение полученных продуктов.

Первая расшифровка протонного и B¹¹-спектров ядерного магнитного резонанса декаборана была сделана Шулери в 1955 г.¹⁹ Этим и последующими исследованиями^{20, 21} было найдено, что B¹¹-спектр ЯМР (рис. 3а) состоит из высокопольного дублета и низкопольного триплета (отношение интенсивностей 1:4), являющегося, в свою очередь, результатом перекрывания двух дублетов одинаковой интенсивности.

Было показано, что высокопольный дублет спектра принадлежит вершинным атомам B₂ и B₄, центральный дублет триплета — равноценным атомам B₅, B₇, B₈, B₁₀, и низкопольный дублет — атомам B₁, B₃,

B_6 и B_9 . Последнее казалось не совсем понятным, так как указанные четыре борных атома не являются равноценными. Действительно, спектр ЯМР пердайтеродекаборана²¹ (рис. 3 ε), в котором ввиду слабого спин-спинового B — D взаимодействия число пиков должно равняться числу типов борных атомов в молекуле, показал отчетливое расщепление низкопольного пика на два. Таким образом, низкопольный триплет в спектре ЯМР декаборана можно рассматривать как результат перекрытия трех дублетов с отношением интенсивностей 1:1:2.

Протонный спектр декаборана (рис. 3 δ) является разрешенным мультиплетом, который расшифровывается следующим образом¹⁹. Предположено, что он состоит из двух квартетов, смешанных друг относительно друга и наложенного на них мультиплета в высшей части поля, принадлежащего мостиковым протонам. Малый квартет (смещенный вправо) принадлежит двум протонам, связанным с вершинными атомами бора, а большой — восьми остальным. Попытки расшифровать этот спектр насыщением сигнала протонного ЯМР и возбуждением B^{11} при частоте 9,6257 МГц/сек (двойной резонанс), т. е. уничтожением B — H -спиновых взаимодействий, привели к спектру, изображенному на рис. 3 ε ²⁰. Показано, что высокопольный синглэт спектра принадлежит мостиковым протонам, низкопольный дублет — всем терминальным протонам, кроме «вершинных», а площадка между ними — «вершинным» протонам. Низкопольный дублет является результатом перекрывания двух пиков одинаковой интенсивности²¹, причем высокопольный синглэт дублета принадлежит четырем равноценным протонам при B_5 , B_7 , B_8 , B_{10} , а низкопольный, возможно, в свою очередь расщепленный синглэт — протонам при B_1 , B_3 , B_6 , B_9 .

Таким образом, при изучении протонных и B^{11} -спектров ЯМР декаборана мостиковые атомы водорода можно легко отделить от терминальных, а «вершинные» терминальные водороды от «невершинных». Отделение B_5 , B_7 , B_8 , B_{10} водородных атомов от B_1 , B_3 , B_6 , B_9 требует большей затраты труда, а прямое установление положения водородов в положениях 6 и 9, по сравнению с 1 и 3, практически невозможно.

Изучение декаборана при помощи ИК спектроскопии не дает лучших результатов. Показано^{22, 23}, что валентные колебания всех B — H терминальных связей молекулы (как и в остальных гидридах бора) вызывают в спектре полосы поглощения в области 2350—2630 см^{-1} в основном в виде плохо разрешенного мультиплета. Валентные колебания B — H — B мостиковых связей вызывают полосы поглощения в области 1600—2220 см^{-1} . Однако оказалось все же возможным отличить этим методом «невершинные» B — H терминальные связи от «вершинных», так как деформационные колебания последних вызывают полосы в области 900 см^{-1} . Деформационные колебания «невершинных» B — H -связей определить трудно, однако они, по-видимому, находятся в области 1075—1010 см^{-1} .

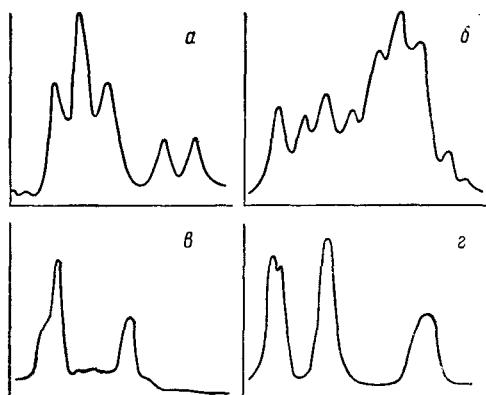


Рис. 3. Спектры ЯМР декаборана и пердайтеродекаборана

Масс-спектр декаборана содержит набор пиков от единицы до ста двадцати четырех²⁴. Теоретически рассчитанный моноизотопный спектр показал, что максимальный массовый пик соответствует иону декаборана с *шестью потерянными атомами* водорода. Ввиду того, что это число совпадает с числом терминальных атомов водорода у атомов бора, участвующих в образовании водородных мостиков, авторы считают эти водородные атомы наиболее подвижными в молекуле (в смысле ионизации электронами).

Изучением спектров поглощения декаборана в близком УФ свете²⁵ (в газовой фазе от 90 до 140° С, в растворе при комнатной температуре и в кристалле при 4—4,2° К) определено минимальное значение энергии, нужной для первого электронного перехода, равное в среднем $3,90 \pm 0,1$ еВ. Существование другого возбужденного электронного состояния несколько более высокой энергии трудно определить, так как он маскируется первым переходом.

Термохимические расчеты²⁶ дают следующие значения для энергий диссоциации различных типов связей в декаборане: В—Н (σ -связь) — 93,1 ккал/связь; В—В (σ -связь) — 83,1 ккал/связь; В—Н—В (трехцентровая связь) — 107,2 ккал/связь; В—В—В (трехцентровая связь) — 97,7 ккал/связь.

Декаборан диамагнитен. Его экспериментально определенная удельная магнитная восприимчивость равна $(-116 \pm 1,5) \times 10^{-6}$.

Разница между найденной величиной и вычисленной теоретически на основе магнитных восприимчивостей бора и водорода (-108×10^{-6}) объясняется, по-видимому, наличием в молекуле мостиковых атомов водорода.

Дипольный момент декаборана, определенный по методам Дебая и Тугенгейма, оказался равным в пределах от $3,17D$ (в растворе сероуглерода) до $3,62D$ (в бензольном растворе)⁷.

3. Дейтерообмен в декаборане

Данные о дейтерировании декаборана изобилуют противоречиями. Так, Хоторн и Миллер^{27, 28}, исследуя нуклеофильную реакцию дейтерообмена декаборана с D_2O и DCl при комнатной температуре в растворителях — основаниях Льюиса (диоксан и вода) — показали, что в первую очередь обмениваются мостиковые атомы водорода. Анализ проводился при помощи ИК спектров; предварительно было показано, что в заведомо синтезированном пердейтеродекаборане валентные колебания В—D-связей лежат в области 1925 см^{-1} , а В—D—В-связей — в области 1400 см^{-1} (в самом декаборане 2565 см^{-1} и 1800 — 2140 см^{-1} соответственно). Второй стадией реакции являлся медленный обмен мостиковых дейтериев с терминальными атомами водорода, связанными с атомами B_5 , B_7 , B_8 , B_{10} . При этом в случае D_2O обменивалось максимально восемь протонов, а в случае DCl всего около шести.

Шапиро и сотрудники²⁹, исследуя кинетически эту реакцию, подтвердили, что первым актом является обмен мостиковых атомов водорода с последующей более медленной миграцией дейтерия к атомам B_5 , B_7 , B_8 , B_{10} . Однако параллельно идет дейтерирование в B_6 и B_9 терминальные положения. Если образец $B_{10}H_{10}D_4$ выделить из реакционной среды и растворить в безводном диоксане, то идет только перегруппировка атомов D в положения B_5 , B_7 , B_8 , B_{10} .

Согласно предложенному механизму, дейтерообмен в декаборане протекает с участием кислот и оснований Льюиса. Первым актом, по мнению авторов, является передача электронной пары льюисовского

основания шестому и девятому атомам бора. При этом мостиковый атом водорода становится терминально связанным с соседним атомом бора («экваториальным») и быстро обменивается на дейтерий с D_2O . В дальнейшем вставший в молекулу дейтерий может обмениваться с терминальными атомами водорода при B_5 , B_7 , B_8 , B_{10} .

Терминальные атомы водорода при B_6 и B_9 обмениваются внутримолекулярно в комплексе D_2O с этими атомами бора.

Предложенный механизм кажется достаточно удовлетворительным, так как объясняет, почему в случае DCl в диоксане обменивается меньше атомов дейтерия, чем в случае D_2O ²⁹ (здесь невозможен внутримолекулярный обмен по терминальным положениям B_6 и B_9). Однако Шапиро далее утверждает, что дейтерообмен с D_2O в водном диоксане при продолжительном взаимодействии идет количественно, давая $B_{10}D_{14}$. Это утверждение не находит удовлетворительного объяснения в смысле нуклеофильного замещения, так как борные атомы 2, 4, 1, 3 несут значительный отрицательный заряд. В хлористом метилене дейтеририрование декаборана D_2O идет только в мостиковые положения, а дейтеририрование DCl не идет вовсе²⁷. Декаборенилнатрий обменивается с DCl только мостиковые водороды²⁸. При проведении электрофильного дейтеририрования декаборана DCl в сероуглероде в присутствии хлористого алюминия (при комнатной температуре) Дюпон и Хоторн³⁰ показали, что реакция идет по терминальным атомам водорода, связанным с наиболее отрицательными атомами B_2 , B_4 , B_1 , B_3 и на этом останавливается. Полученный $B_{10}H_{10}D_4$ не обменивается атомы дейтерия на водород при взаимодействии с HCl , но реагирует с DCl в диоксане практически до полного обмена, давая пердейтеродекаборан. Это сообщение было опубликовано в опровержение предыдущего³¹, где утверждалось, что при этой реакции идет обмен шести атомов водорода в положениях 2, 4, 5, 7, 8, 10.

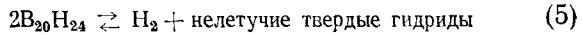
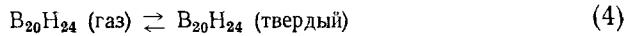
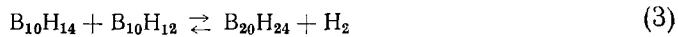
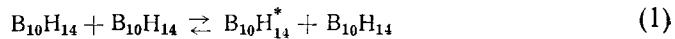
Кроме описанных выше методов, частично дейтерированый декаборан можно получить пиролизом частично дейтерированного диборана³². При этом наблюдается статистическое распределение дейтерия в молекуле. Вторым способом является нагревание декаборана с пердейтеродибораном при 100°. Как показано ИК спектрами, обмен при этом идет целиком в терминальные положения. Недавно³³ появилось интересное сообщение об изотопном обмене атомов бора между B^{10} -дибораном и обычным $B_{10}H_{13}Na$, в котором участвуют все десять атомов бора скелета декаборана (62,7% B^{10} — в выделенном назад диборане). Предполагают, что обмен происходит путем образования и расщепления промежуточного аниона $B_{11}H_{16}$, имеющего структуру неполностью достроенного икосаэдра.

4. Пиролиз декаборана

Еще Шток¹ отметил устойчивость декаборана в отсутствие кислорода к повышенным температурам (до 170°). Подробное исследование пиролиза декаборана было проведено только в последнее время.

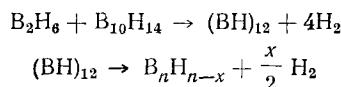
Бичелл и Хоу³⁴ показали, что при 170—238° образуется в основном полимерный гидрид, содержащий, по данным ИК спектров, декаборановые единицы. Летучих продуктов (кроме водорода) обнаружено не было. Эти данные были подтверждены исследованиями Зигеля и Мака³⁵, выделивших в результате пиролиза (200—250°) полимерный продукт состава $(BH)_x$. Ими было найдено, что скорость пиролиза резко возрастает с повышением температуры в указанных пределах.

Наконец, Оуэн³⁶ провел полное кинетическое исследование пиролиза в газовой фазе при 220, 230 и 250° при различном начальном давлении декаборана (от 60 до 600 мм) и предложил полный механизм реакции:



Он показал, что пиролиз является реакцией первого порядка по декаборану, и уравнение (2) является стадией, определяющей скорость реакции. Эта зависимость четко выполняется для первых 60% превращения, однако с уменьшением концентрации декаборана скорость реакции (3) приближается к скорости реакции (2) и общий порядок становится выше первого. Была сделана попытка выделить промежуточный гидрид $B_{20}H_{24}$ из продуктов пиролиза при 230°; получена вязкая жидкость с очень малой упругостью паров, имеющая ИК спектр, подобный спектру декаборана. Показано дейтерированием³⁴, что при полимеризации декаборана идет отрыв преимущественно терминальных, а не мостиковых водородных атомов. Кроме того, при проведении пиролиза в присутствии бромистого этила основным продуктом был 2-этилдекаборан³⁶. Это позволило авторам предположить, что первоначальной стадией пиролиза является отрыв водородных атомов от «вершинных» положений.

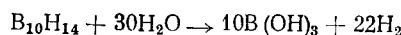
Интересной реакцией явилось термическое взаимодействие диборана с декабораном. При пропускании диборана в расплавленный декаборан (100°) наблюдалось выделение водорода и образование желтого кристаллического продукта³⁷. Сам диборан в этих условиях не изменяется. На основании анализа протонного спектра ЯМР, ИК спектров, масс-спектрометрии и реакции гидролиза предложен следующий механизм реакции:



Авторы считают, что $(BH)_{12}$ имеет структуру полного икосаэдра, в котором мостиковые водородные связи заменены «крышкой» B_2H_6 . Полимер состоит из цепочки икосаэдов. Это подтверждается тем, что никаких промежуточных гидридов бора между $B_{10}H_{14}$ и B_2H_6 не образуется, и что при гидролизе полимера выделяются тетраборан и гексаборан — продукты гидролиза самого декаборана.

5. Гидролиз, алкоголиз, меркаптолиз

Как уже упоминалось выше, Шток¹ нашел, что декаборан медленно гидролизуется водой при нагревании. Впоследствии эта реакция была подробно изучена Аттеберри³⁸. Им было проведено кинетическое исследование гидролиза декаборана водой при 80 и 100°. Оказалось, что реакция является реакцией первого порядка



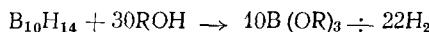
Найдены константы скорости реакции

$$K_{100} = 4,27 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1} \text{ и } K_{80} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$$

и энергия активации $E_a = 14,5 \text{ ккал/моль.}$

На основании того, что величина энергии активации совпадает с величиной, найденной Гутером и Шеффером³⁹ для начальной диссоциации декаборана в водном диоксане, автор делает вывод, что наиболее вероятным должен быть механизм ионно-дипольного гидроксилирования связей бор — водород.

Интересна в этой связи реакция алкоголиза декаборана спиртами, изученная кинетически в ряде работ:

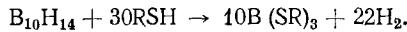


Бичелл и Микер⁴⁰ нашли, что реакция декаборана с первичными спиртами имеет общий второй порядок и первый — по каждому из компонентов. Определены константы скорости и энергия активации. Наблюдался рост константы скорости с увеличением числа углеродных атомов в первичных спиртах от 2 до 5. При более подробном изучении данной реакции с большим количеством спиртов⁴¹ было показано, что она идет через промежуточный донорно-акцепторный комплекс $\text{B}_{10}\text{H}_{14} \cdot \text{HOR}$. Оказалось, что скорость алкоголиза галоидированными спиртами уменьшается при приближении атома галогена по углеродной цепи к OH-группе и увеличивается при приближении CH₃-группы. Алкоголиз декаборана фенолом идет гораздо медленнее, чем циклопентанолом. На основании этих данных, а также в связи с наблюдавшимся ранее ростом скорости алкоголиза с возрастанием числа C-атомов в первичном спирте делается вывод о том, что решающим фактором алкоголиза является индукционный эффект, а не стерический. Стадией, определяющей скорость реакции, является разрыв связи O—H в комплексе $\text{B}_{10}\text{H}_{14} \cdot \text{HOR}$, поскольку наблюдается сильный изотопный эффект при замене спирта на дейтероспирт. Предполагается радикальный механизм разрыва O—H-связи, так как в случае ионного механизма,



добавление оснований быстро сдвигало бы равновесие вправо, т. е. сильно увеличивало бы скорость реакции. Однако добавление оснований лишь немножко замедляет процесс, что говорит о невозможности второго механизма.

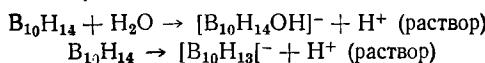
Тиоспирты также разрушают декаборановую молекулу⁴². Так, при кипячении в бутилмеркаптане в течение нескольких суток декаборан количественно превращается в трибутилтиоборат. Реакция с низшими меркаптанами требует нагревания в автоклаве, так как при низких температурах реакция идет очень медленно:



6. Декаборан как кислота

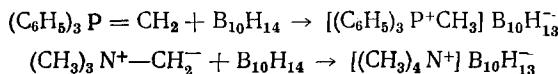
Ранее уже отмечалось, что декаборану в большей степени, чем другим гидридам бора, свойственно двойственное реагирование: в одних реакциях декаборан выступает как донор гидрид-ионов, в других — как кислота, диссоциирующая на ионы H⁺. Гутер и Шеффер³⁹ нашли, что кривая титрования раствора декаборана в протолитических растворах

рителях (спирт, водный спирт, водный диоксан, 0,1 *N* едкий натр) характерна для сильной одноосновной кислоты. Предлагаются два возможных механизма образования кислоты:



В ацетонитриле декаборан ведет себя как слабая кислота с $pK_a = 3,5$, а в диметилформамиде — как сильная кислота, причем первый скачок потенциала наблюдался при pH 1, 2, а второй — при pH 6. Считается, что это различие обусловлено разными электроно-донорными свойствами растворителей, более сильными в случае диметилформамида⁴³. Однако, по данным Гриффитса и Вильямса⁴⁴, различие в кривых титрования декаборана в ацетонитриле и диметилформамиде обусловлено наличием в последнем примеси диметиламина. В чистых растворителях кривые идентичны.

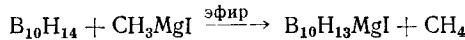
На кислотных свойствах декаборана, т. е. на наличии в нем подвижных протонизированных атомов водорода, основано взаимодействие его с трифенилфосфинметиленом и триметиламинметилидом, в результате которого получаются соли замещенного фосфония и аммония с анионом $\text{B}_{10}\text{H}_{13}^-$ ^{45, 46}:



7. Декаборановый реактив Гриньара и декаборилнатрий

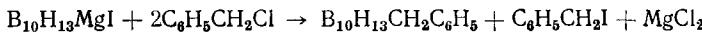
Теми же кислотными свойствами декаборана объясняется легкость образования металлических производных его с натрием и магнием, на основе которых, в свою очередь, были получены алкилдекабораны.

Магниевое производное впервые было получено Зигелем и сотрудниками в 1958 г.⁴⁷ Они изучили реакцию декаборана с метилмагнийиодидом в эфире и нашли, что при применении избытка декаборана образуется мономагниевое производное:



и при избытке метилмагнийиодида — димагниевое производное $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{MgI})_2$.

При гидролизе влажным эфиром регенерируется декаборан. Взаимодействием декаборанового реактива Гриньара с хлористым бензилом получен бензилдекаборан:



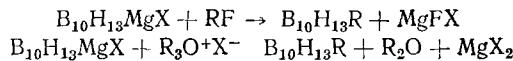
Исследование этого соединения с помощью ИК спектров и B^{11} ядерного магнитного резонанса не позволило авторам выявить точного местоположения бензильной группы в молекуле декаборана, однако ввиду того, что высокопольный дублет не изменился по интенсивности по сравнению с декабораном, положения 2 и 4 исключаются.

Специальному изучению эту реакцию подвергли Дунстан и сотрудники⁴⁸. Они обнаружили, что при взаимодействии декаборана с этилмагнийиодидом наряду с декаборанилмагнийиодидом образуется немного этилдекаборана, а при последующем добавлении диметилсульфата к декаборановому реактиву Гриньара образуются равные количества двух изомерных метилдекаборанов.

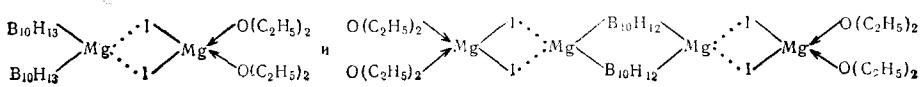
При истолковании спектров B^{11} ЯМР авторы приписали полученным продуктам строение 5- и 6-метилдекаборанов.

Бензилдекаборану, полученному описанным выше методом, была также приписана структура 6-производного.

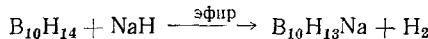
Было показано, что из обычных галоидных алкидов только хлористый и бромистый бензил⁴⁹ и бромистый аллил⁵⁰ вступают в конденсацию с декаборановым реагентом Гриньара. В случае фтористых алкилов и солей триалкилоксония различные алкилдекабораны были получены с хорошими выходами⁴⁹



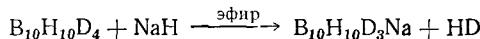
Были предприняты попытки выяснить структуру декаборанового реагента Гриньара при помощи ИК и УФ спектров. Оказалось, что ИК спектр $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{MgI}$ очень похож на спектр метилмагнийиодида; УФ спектры также обнаружили большое сходство. На основании этих данных авторы приписали декаборилмагнийиодиду следующую структуру:



Удобным реагентом для синтеза алкилдекаборанов является декаборилнатрий, который можно получать действием на декаборан таких реагентов, как натрий, гидрид натрия, амид натрия, борогидрид натрия и сухой порошкообразный едкий натр в эфире⁵¹:

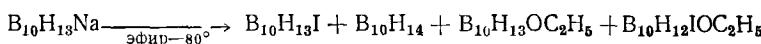


Замещению подвергается один из мостиковых атомов водорода, что было доказано применением в этой реакции декаборана с дейтерированными мостиками:



Действием на декаборилнатрий бромистого бензила в эфире получается бензилдекаборан, идентичный полученному из декаборанового реагента Гриньара, как описано выше. Дейтерирование бензилдекаборана D_2O в диоксане показало быстрое вступление четырех атомов дейтерия в молекулу, что свидетельствует о перегруппировке бензильной группы из мостикового положения в терминальное. Существуют только две возможности такой перегруппировки: либо в 6-, либо 5-положение. Спектр ЯМР однозначно показал, что бензильная группа находится в положении 6.

Декаборилнатрий при кипячении в эфире с диметил- и диэтилсульфатом дает те же самые продукты, что и декаборилмагнийиодид, т. е. смесь 5-, 6-метил- и этилдекаборанов⁵². При взаимодействии с иодом в эфире при -80° была получена смесь продуктов, состоящая из декаборана, иоддекаборана, этоксидекаборана и этоксииоддекаборана⁵¹.



Применяя в этой реакции различные простые эфиры, можно получить различные алкооксидекабораны⁵³. Точно установить положение

РО-группы не удалось, однако спектры B^{11} ЯМР исключают замещение у 2 и 4 атомов бора.

Наконец, декаборилатрий реагирует с дифенилхлорфосфином, образуя соединение трехвалентного фосфора⁵⁴:



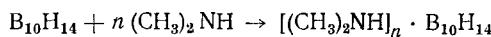
8. Нуклеофильное замещение в декаборане

Ранее уже было отмечено, что гидролиз и алкоголиз декаборана протекают через промежуточный комплекс $B_{10}H_{14} \cdot HOR$. Образование этого комплекса является следствием того, что, несмотря на высокую степень симметрии и стабильность, молекула декаборана представляет собой электронодефицитную систему, стремящуюся восполнить недостаток электронов за счет молекул, имеющих неподеленные пары. Это свойство декаборана проявляется в многочисленных реакциях с разнообразными нуклеофильными реагентами.

Так, например, раствор декаборана в ацетоне при низких температурах дает спектр B^{11} ЯМР, в котором низкопольный дублет вырождается, что говорит об образовании комплекса по 6- и 9-положениям в молекуле декаборана. При повышении температуры до комнатной и выше спектр становится идентичным спектру в бензole, т. е. комплекс распадается на исходные компоненты⁵⁵.

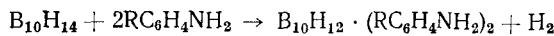
Еще Шток¹ отметил, что декаборан реагирует с жидким аммиаком, присоединяя до шести молекул последнего; молекулы аммиака при нагревании постепенно отщепляются с последующим разрушением структуры декаборана и выделением водорода.

Реакция декаборана с диметиламином при низкой температуре была подробно изучена Фитчем и Лаубенгайером⁵⁶



Изучением кинетики реакции доказано существование аддуктов с четырьмя и пятью молекулами диметиламина на молекулу декаборана. Они являются очень нестабильными соединениями и разлагаются с образованием диметиламина и низших аддуктов даже при низких температурах ($-60 \div 40^\circ$). Аддукты с $n=1, 2$ и 3 довольно устойчивы и охарактеризованы рентгенографически. При обработке аддуктов водой вновь образуется декаборан. В избытке диметиламина при повышенной температуре декаборан претерпевает аминолиз с выделением водорода и разрушением скелета; в частности, идентифицирован кристаллический продукт с соотношением $B : N = 9 : 1$.

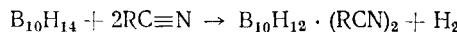
Интересно, что в случае большинства аминов при повышенной температуре реакция идет с выделением водорода и образованием комплексов типа $B_{10}H_{12} \cdot 2L$. Аддукты же, полученные и выделенные при низких температурах, разлагаются только с отщеплением амина, но без выделения водорода. Это было подтверждено Буркартом и Феттером⁵⁷ на примере производных пиридина. В этих условиях были получены аддукты $B_{10}H_{14} \cdot 2BrC_5H_4N$ и $B_{10}H_{14} \cdot 3C_5H_5N$, устойчивые при нагревании до 100° . Исследование реакции декаборана с замещенными анилинами³² показало, что во всех случаях при взаимодействии амина (*p*-анизидин, *p*-толуидин, *p*-хлоранилин, N-метиланилин, N, N-диметиланилин) с декабораном при комнатной температуре выделяется 1 моль водорода на 1 моль декаборана:



Алкилпиридины и алкилхинолины растворяют при комнатной температуре декаборан без выделения водорода, давая сильно окрашенные растворы, из которых медленно осаждается твердое вещество. Та же реакция, но проведенная в пентане, идет с выделением водорода. Алифатические амины даже и в пентане дают твердые продукты без выделения водорода. Реакция же с диэтилтиомочевиной идет с выделением водорода и образованием стабильного кристаллического вещества $B_{10}H_{12}[(C_2H_5NH)_2 \cdot CS]_2^{58}$.

Разработано прямое колориметрическое определение декаборана, основанное на образовании оранжево-красных растворов с N, N-диэтилникотинамидом с максимумом поглощения в области 430—500 мкм^{59} . Ценность этого метода состоит в том, что никакие другие борные соединения, так же как и белковые вещества, не мешают определению. Метод применим к растворам в водных системах (например плазма крови), и это определяет его практическую ценность ввиду значительной токсичности декаборана.

Нитрилы как вещества с очень слабыми основными свойствами реагируют с декабораном при нагревании с выделением водорода^{60, 61}:



При этом выпадают кристаллические продукты. Диацетонитрильный комплекс, представляющий собой нелетучее стабильное на воздухе вещество, плавится с разложением выше 200°, диамагнитен, растворим в ацетонитриле. Строение вещества было определено рентгеноструктурным анализом¹³. Оказалось, что ацетонитрильные группы находятся в положениях 6 и 9. Это вполне согласуется с тем, что наиболее электроположительными атомами в молекуле декаборана являются именно атомы 6 и 9.

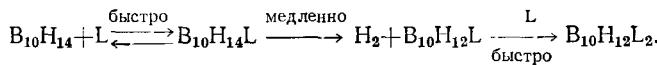
Кроме вышеописанных азотсодержащих соединений в реакцию, аналогичную реакции с нитрилами, могут вступать амиды и цианамиды, а также громадное число оснований Льюиса, не содержащих азота, таких как сульфиды, фосфины, фосфиты, тиофосфиты, эфиры, алкилфосфиновых кислот, арсины и сульфоксиды^{62—67}. Все они имеют формулу $B_{10}H_{12} \cdot L_2$, (где L — основание Льюиса) и строение, по-видимому, аналогичное диацетонитрилдекаборану.

Все комплексы этого типа являются ковалентными соединениями, что доказано изучением их ИК спектров и B^{11} спектров ЯМР в сравнении со спектрами ионного комплекса $[B_{10}H_{10}]^{2-} \cdot 2(C_2H_5)_3N^+$ ⁶³.

На основе комплексов декаборана с фосфинами были получены⁶⁸ полимеры типа⁶⁷



Кинетическое исследование реакций декаборана с различными нитрилами и сульфидами⁶⁹ в диоксане при 70—80° показало, что реакция имеет первый порядок по каждому из реагентов и общий второй порядок. Электронодонорные заместители в нитрилах и сульфидах увеличивают скорость реакции, электроно-акцепторные — уменьшают. Предложена следующая схема реакции:

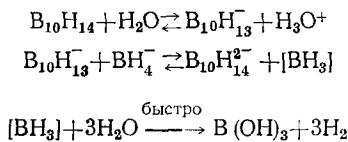


Как оказалось, ⁶⁴⁻⁷⁰ в качестве комплексообразователей в данной реакции могут выступать не только незаряженные молекулы, но и анионы. Например, водород выделяется и при взаимодействии декаборана в эфире с цианистым натрием:

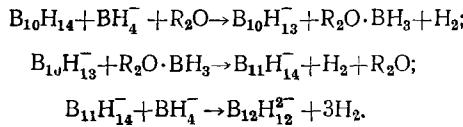


Образуется ионное соединение, в котором CN-группа находится, по-видимому, при одном из атомов бора 6 или 9. Получены также соли $\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{X}^-$ (где $\text{X} = \text{NCO}$, SCN , OCH_3 и $\text{C}(\text{CN})_3$). B^{11} спектрами ЯМР показано, что все декаборановые комплексы типа $\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdot 2\text{L}$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{L}^-$ изоструктурны и являются производными иона $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$.

Разработан⁷¹ удобный метод получения аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$ реакцией декаборана с водным раствором борогидрида калия:

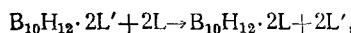


Выделены $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ и $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{14}$. Взаимодействие декаборана с борогидридом натрия в диглиме при температуре кипения является простым методом синтеза⁷² дианиона $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Реакция протекает по следующей схеме:

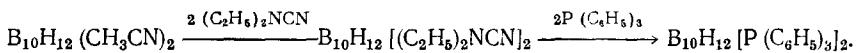


Первая стадия протекает при комнатной температуре, вторая — при 90°, а последняя при температуре кипения диглима.

Донорно-акцепторным комплексам, имеющим в своем составе единицу $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, свойственны реакции обмена лигандов^{10, 19, 66}



причем порядок замещения, по-видимому, зависит от силы основания. Так, Хоторн и Питочелли⁶² нашли следующий порядок замещения для ацетонитрила, диэтилцианамида и трифенилfosфина:

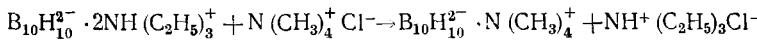


В обратном порядке реакции не идут.

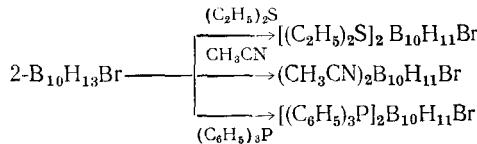
Аналогичной реакцией диметилсульфидного комплекса с замещенными пиридинами получен ряд пиридиновых комплексов декаборана⁷³. Поскольку некоторые из них являются окрашенными, авторы предполагают взаимодействие π-электронов пиридина с трехцентровыми связями в $\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$.

Дальнейшее изучение реакций обмена диацетонитрилдекаборана показало, что при взаимодействии его с триэтиламином в кипящем бензоле неожиданно получается два продукта с одной и той же брутто-формулой $\text{B}_{10}\text{H}_{12} \cdot [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ ⁷⁴. Один из них — ковалентное соединение общего типа $\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{L}_2$, а второй — солеобразное соединение $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-} \cdot 2[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$. В от-

личие от первого соединения, оно подвергается дейтерообмену с D_2O , не растворимо в органических растворителях и растворимо в воде; в водных растворах обменивает $NH(C_2H_5)_3^+$ на другие катионы:



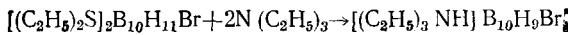
Было найдено⁷⁵, что замещенные декабораны также образуют, подобно декаборану, комплексы с льюисовскими основаниями. Так, 2-бромдекаборан реагирует с ацетонитрилом, диэтилсульфидом, трифенилфосфином, давая соответствующие комплексы:



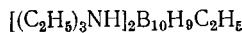
Моноэтилдекаборан, содержащий 60% 2-этил- и 40% 1-этилдекаборана, также легко превращается в аналогичные комплексы.

Однако обнаружено⁷⁵, что при кипячении 2-иоддекаборана с триэтиламином в бензole, кроме уже упомянутой соли $B_{10}H_{10}[NH(C_2H_5)_3]_2$, образуется $B_{12}H_{12}[NH(C_2H_5)_3]_2$, которая также может обменивать катионы, давая, например, $K_2B_{12}H_{12}$.

2-Бромдекаборан с триэтиламином также образует комплекс, $B_{12}H_{12}[NH(C_2H_5)_3]_2$ ⁷⁵. Однако при действии на $[(C_2H_5)_2S]_2 B_{10}H_{11}Br$ триэтиламина в бензole при 20° легко получается *бис*-(триэтиламмоний)-бромона-гидродекаборат:

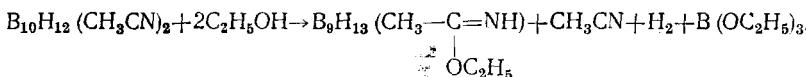


Подобный продукт образуется при нагревании $B_{10}H_{13}Br$ с триметиламином в кипящем толуоле. Моноэтилдекаборан с триэтиламином в толуоле дает с высоким выходом

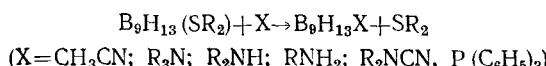


Показана большая симметрия стабильного аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ и предположено его икосаэдрическое строение.

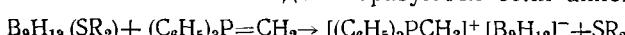
Хотрон и сотрудники⁷⁶ обнаружили, что при взаимодействии дисульфидного комплекса декаборана с этиловым спиртом образуется $B_9H_{13}(SR_2)$, производное нонаборана-15— B_9H_{15} . Аналогичная реакция с ацетонитрильным комплексом идет следующим образом:



Тиоэфирные лиганды в соединениях последнего типа могут замещаться другими лигандами:



При обработке сульфидного комплекса нонаборана-15 трифенилфосфинметиленом и триметиламмонийметилидом образуются соли аниона $B_9H_{12}^-$



К нуклеофильным реакциям декаборана также можно отнести прямое алкилирование декаборана метил- и этиллитием. При этом обра-

зуется смесь моно- и дизамещенных⁷⁷, которая была разделена с помощью препаративной газо-жидкостной хроматографии и строение продуктов было установлено при помощи спектров ЯМР В¹¹. Они оказались 5- и 6-алкил- и 6,9- и 6,5(8)-диалкилпроизводными. Эти данные вполне согласуются с распределением электронной плотности на атомах бора декаборана: 2,4>1,3>5, 7, 8, 10>6,9.

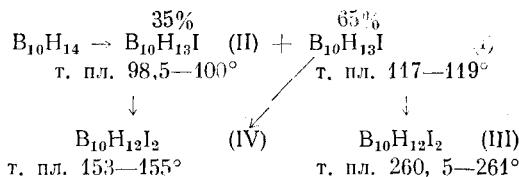
Наиболее электроположительные места 6,9 подвергаются нуклеофильной атаке алкиллитием в первую очередь, а затем 5, 7, 8, 10; в реакции вовсе не участвуют 2,4- и 1,3-положения.

9. Реакции электрофильного замещения

Кроме реакций нуклеофильного замещения, декаборану свойственны также реакции электрофильного замещения. Исходя из электронной неравнозначности атомов бора в молекуле декаборана, следует ожидать, что атаке электрофильными агентами должны подвергаться положения 2,4 и 1,3.

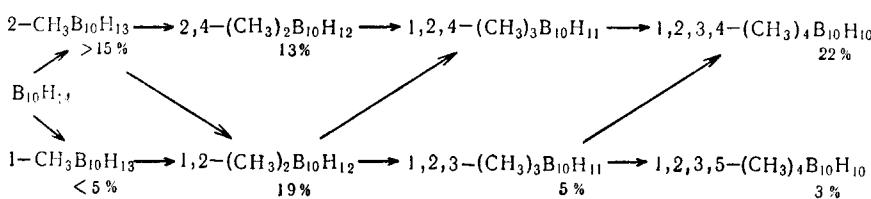
Впервые Шток в 1914 г. обнаружил, что галогены не разрушают структуры декаборановой молекулы, а только замещают от одного до трех атомов водорода на галоген. Нагреванием декаборана с иодом при 100° был получен и выделен в чистом виде дииоддекаборан $B_{10}H_{12}I_2$. Бромированием и иодированием в мягких условиях получены монобромдекаборан и два моноиоддекаборана⁷⁸. В спектрах ЯМР В¹¹ монобромида и высокоплавкого моноиодида триплет в низком поле остается без изменения, а дублет в высоком поле деформируется с уменьшением интенсивности одного из пиков. Это свидетельствует о нахождении атома галогена в обоих соединениях в положении 2. В спектре низкоплавкого моноиодида наблюдается уменьшение высокопольной части триплета, принадлежащей атомам 5, 7, 8, 10, тогда как низкопольный дублет остается неизменным. Следовательно, это вещество должно быть 5-иоддекабораном. Образование этого продукта можно объяснить параллельной реакцией радикального замещения⁷⁸.

Более подробно реакцию иодирования изучил Хиллман⁷⁹. Он проводил раздельно иодирование самого декаборана и полученных моноиоддекаборанов:



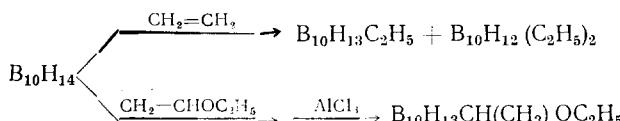
На основании дейтерообмена и проведенного ранее рентгеноструктурного анализа 2,4-диодпроизводного¹⁷ (III) было установлено, что соединения (I), (II) и (IV) являются соответственно 2-, 5-иод- и 2,5-дииоддекаборанами.

Электрофильное алкилирование декаборана в условиях реакции Фриделя — Крафтса было изучено Вильямсом и сотрудниками^{80, 81}. При нагревании декаборана с бромистым метилом в присутствии хлористого алюминия в сероуглероде в запаянной ампуле в течение 36 часов образуется смесь полиметилированных декаборанов по следующей схеме:



Другим методом получения алкилдекаборанов, в частности этилдекаборанов, является пиролиз этилдиборанов⁸². Из реакционной смеси наряду с другими продуктами был выделен 5-этилдекаборан.

Декаборан присоединяется к винилэтиловому эфиру и низшим олефинам в присутствии галогенидов алюминия^{83, 84}:



Реакцию ведут в среде инертного органического растворителя. Получаемые вещества — жидкости, которые предлагается использовать как высокоэнергетические добавки к реактивным топливам.

Наконец, декаборан алкилируется галоидными алкилами в присутствии галогенидов металлов, давая смесь алкидекаборанов⁸⁵.

10. Стабильный анион $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$

В 1959 г. Хоторн и Питочелли⁷⁴ сообщили, что диацетонитрилдекаборан двояко реагирует с третичными аминами, давая как ковалентное соединение $B_{10}H_{12}[N(C_2H_5)_3]_2$, так и ионное, нерастворимое в органических растворителях — $B_{10}H_{10}^2 [HN^+(C_2H_5)_3]_2$. Полученное соединение реагирует с хлористым тетраметиламмонием, давая $B_{10}H_{10}^2 \cdot [N^+(CH_3)_4]_2$.

При помощи ИК спектров⁸⁶ было показано отсутствие BH_2 -групп и мостиковых атомов водорода. B^{11} спектры ЯМР показали наличие только двух типов борных атомов с соотношением 8:2. Полученные данные говорят о высокой симметрии системы.

Было предположено⁸⁶, что структура аниона $B_{10}H$ состоит из двух «групп» B_5H_5 — тетрагональных пирамид, соединенных друг с другом по основаниям. Таким образом, в молекуле содержится два «вершинных» борных атома и восемь «экваториальных». Эта структура была подтверждена экспериментально. Добротт и Липскомб⁸⁷ провели исследование соли $Cu_2B_{10}H_{10}$ методом дифракции рентгеновских лучей.

Проведенные расчеты показали, что в анионе имеется три типа В—В расстояний (рис. 4): 1) расстояние между вершинными атомами бора и атомами, лежащими в основании пирамиды ($1,73 \pm 0,02$ Å); 2) расстояния между атомами, лежащими в основании каждой пирамиды ($1,86 \pm 0,03$ Å); 3) расстояния между атомами, лежащими в основании пирамид («экваториальный пояс», $1,815 \pm 0,015$ Å).

Вычисленный порядок связей хорошо согласуется с данными, полученными по методу ЛКАО-МО⁸⁸ и равен, соответственно, 0,56; 0,40; 0,51. Найденное расстояние Cu—В колеблется от 2,13 до 2,33 Å, что значительно затрудняет расчеты. Исходя из этих данных, а также из

найденного угла $B-Cu-B$, равного 46° , авторы считают наиболее вероятной трехцентровую связь атома меди с ребром $B-B$ (sp -гибридизация меди).

Расчет аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ по методу ЛКАО-МО⁸⁸ показал, что вершинные атомы наиболее электроотрицательны и могут в первую очередь подвергаться атаке электрофильными агентами.

Предложен механизм образования аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ из ацетонитрилдекаборана (рис. 5)⁸⁹. Два мостиковых атома водорода в диацетонитрилдекаборане уходят в виде протонов, давая переходное состояние, содержащее две заполненные двухцентровые орбиты между 5 и 10; 7 и 8 атомами бора. Это переходное состояние стабилизируется путем выброса лигандов из положений 6 и 9. Затем происходит общая перестройка молекулы.

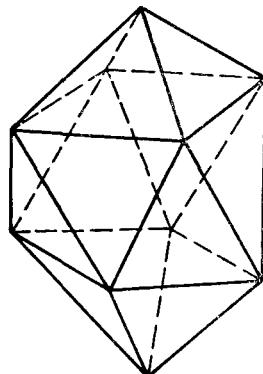


Рис. 4. Структура аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$

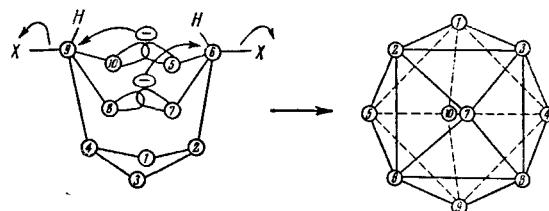


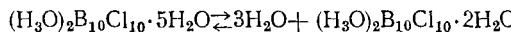
Рис. 5. Механизм образования аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ из диацетонитрилдекаборана

лы, причем вершинами образованного полиэдра должны быть положения 10 и 7 или 5 и 8. Это было подтверждено спектрами ЯМР $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{10}H_6D_4^{2-}$, полученного из $B_{10}H_{10}D_4$ с дейтерием в положениях 1, 2, 3, 4. Спектры показали отсутствие дейтерия в вершинных положениях аниона. При этом ИК спектрами было подтверждено, что анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ не вступает в дейтерообмен с D_2O или $(C_2H_5)_3ND$.

Соли аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ (а также $B_{12}H_{12}^{2-}$) обладают поразительной стабильностью по отношению к сильным кислотам, основаниям и окислителям. Они не реагируют с горячей натриевой щелочью, а кислотами превращаются в кислоту $B_{10}H_{10}(H_3O)_2 \times H_2O$, по силе превышающую серную⁹⁰. Получено большое число различных солей анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$.

Анион $B_{10}H_{10}^{2-}$ в водных или спиртовых растворах гладко реагирует с хлором, бромом и иодом, давая производные, в которых от одного до десяти атомов водорода замещены на галоид⁹¹. Предполагается, что такое галоидирование протекает радикально. Так, были получены $B_{10}H_2Cl_8^{2-}$, $B_{10}H_3Br_7^{2-}$, $B_{10}H_7I_3^{2-}$, $B_{10}H_6I_4^{2-}$, $B_{10}H_4I_6^{2-}$, $B_{10}Cl_{10}^{2-}$, $B_{10}Br_{10}^{2-}$ и $B_{10}I_{10}^{2-}$. Были получены также галоидные производные аниона, содержащие другие заместители, например, $B_{10}Cl_9CO(C_6H_5)_2^{2-}$ и $B_{10}H_2Cl_6[S(CH_3)_2]_2^{2-}$. Аналогичные реакции присущи аниону $B_{12}H_{12}^{2-}$. Галоидированные соединения являются сильными кислотами, они показывают большую устойчивость к кислотам и основаниям и высокую термическую стабильность. $Cs_2B_{10}Cl_{10}$ при нагревании в вакууме до 600° теряет в весе только 4%; $B_{10}H_3Br_7^{2-}$ не изменяется при кипячении в течение часа с метанольным CH_3ONa , $B_{10}H_7I_3^{2-}$ инертен к раствору KNH_2 в жидким аммиаке, однако при действии калия в жидким аммиаке дает $B_{10}H_{10}^{2-}$. Кристаллическая кислота $(H_3O)_2B_{10}Cl_{10} \cdot 5H_2O$ при

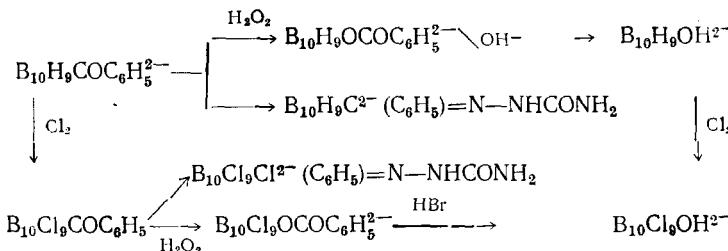
150° в вакууме обратимо дегидратируется:



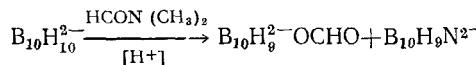
Выше 200° наступает необратимое разложение и образуется новое соединение — октахлоронаборан-9 B_9Cl_8H . Изучены его свойства⁹², в частности превращение в анион $B_9Cl_8H^{2-}$.

Цезиевая соль аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ не изменяется при нагревании до 810°. Некоторые соли $B_{10}H_{10}^{2-}$ окрашены; так, пиридиниевая соль окрашена в желтый цвет⁹³.

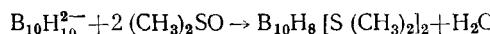
Хлористый бензоил реагирует с $B_{10}H_{10}$ (H_3O)₂, давая анион $B_{10}H_8COC_6H_5^-$ вступающий в разнообразные реакции ⁹⁰:



Амиды реагируют с анионом в кислой среде, например:

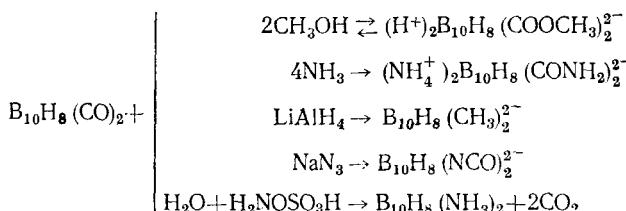


$\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ взаимодействует также с донорными кислород- и серусодержащими соединениями. Кислота $\text{B}_{10}\text{H}_{10}(\text{H}_3\text{O})_2$ гидроборирует стирол. Кроме того, анион вступает в реакцию с диметилсульфоксидом:

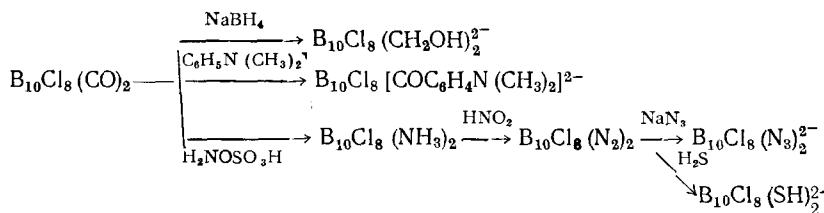


Механизм этого взаимодействия, по-видимому, электрофилен в условиях электрофильной реакции; группы $S(CH_3)_2$ занимают вершинные положения (по данным спектров ЯМР). Дейтерирование в этих условиях также идет по вершинным атомам.

При обработке аниона $B_{10}H_{20}^{2-}$ большим избытком водной азотистой кислоты с последующим восстановлением образовавшегося осадка бор-гидридом натрия в метаноле образуется диазониевое производное $B_{10}H_8(N_2)_2$ ⁹⁴. При действии на него аминов, нитрилов, амиака и окиси углерода при 115–140° выделяется азот, давая соответствующие $B_{10}H_8L_2$. При проведении реакции с окисью углерода в присутствии циклогексана образуются $C_6H_{11}B_{10}H_7(CO)_2$ и $(C_6H_{11})_2B_{10}H_6(CO)_2$. Эта реакция протекает по свободнорадикальному механизму. Карбонильное производное $B_{10}H_8(CO)_2$ обладает очень интересными химическими свойствами:



При нагревании выше 300° цезиевая соль $Cs_2B_{10}H_8(CO)_2$ дегидратируется в $Cs_2B_{10}H_8(CN)_2$. При галоидировании в воде $B_{10}H_8(CO)_2$ получены $B_{10}Cl_8(CO)_2$ и $B_{10}Br_8(CO)_2$. С октахлорпроизводными проведены следующие реакции:



При окислении аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ было получено два новых аниона одинакового состава ($B_{20}H_{18}^{2-}$), но разного строения (А и Б). Первый анион (А) был получен окислением триэтиламмониевой соли $B_{10}H_{10}^{2-}$ ионом Fe^{3+} в водном растворе⁹⁵. Второй анион (Б) получен окислением триэтиламмониевой соли $B_{10}H_{10}^{2-}$ холодным водным раствором Ce^{4+} ⁹⁶. Изучение спектров ЯМР вновь полученных анионов показало, что они состоят из двух неизмененных полиэдров исходного иона $B_{10}H_{10}^{2-}$, соединенных друг с другом мостиковыми атомами водорода.

Ввиду того, что ион Б количественно превращается в ион А в водном растворе, содержащем катализитические количества соляной кислоты, предполагают, что ион Б образуется в результате атаки ионом Ce^{4+} более отрицательных вершинных атомов исходного аниона. По мнению авторов⁹⁶, катализируемая кислотами изомеризация Б в А протекает без разрыва мостиковых связей простым перемещением полиэдров друг относительно друга.

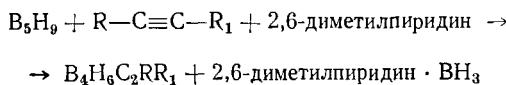
После пропускания этанольного раствора триэтиламмониевой соли А через кислую ионообменную смолу, упаривания этанола и добавления воды к эфирному раствору остатка наблюдается быстрый гидролиз, сопровождающийся выделением водорода⁹⁵. В результате был выделен новый стабильный на воздухе гидрид $B_{18}H_{22}$, ведущий себя как сильная кислота и содержащий мостиковые и терминальные водородные связи (по данным ИК спектров).

Весьма интересна реакция триэтиламмониевой соли $B_{10}H_{10}^{2-}$ с окислами азота⁹⁷. Окислением соли двуокисью азота в водном ацетонитриле или окисью азота в присутствии Fe^{3+} получено соединение $B_{14}H_{12}NO[NH(C_2H_5)_3]_2$, а при пропускании NO_2 в 10%-ный водоацетонитрильный раствор исходного выделены два других подобных соединения — $B_{10}H_6(NO)_2N(CH_3)_4$ и $B_{10}H_4(NO)_3N(CH_3)_4$. NO -группа восстанавливается здесь в NH_2 -группу под действием никеля Ренея.

Очевидно, что проведенное за последние годы изучение свойств аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$, так же как и изучение свойств декаборана, других высших гидридов и других анионов — только начало большого исследования, сущащего весьма интересные и неожиданные открытия в области полиэдральных молекул, имеющих основой скелета атомы бора.

11. Карбораны

В середине 1962 г. Онак, Вильямс и Вейс сообщили⁹⁸, что пентаборан-9 взаимодействует с алкинами (пропином, бутином и пентином) в присутствии 2,6-диметилпиридина, давая соединения общей формулы



Побочные процессы включают расщепление пентаборана с образованием двух молей комплекса амин \cdot BH_3 и $(\text{BH})_x$ -полимера.

Протонные и B^{11} спектры полученного класса соединений согласуются со структурой, приведенной на рис. 6.

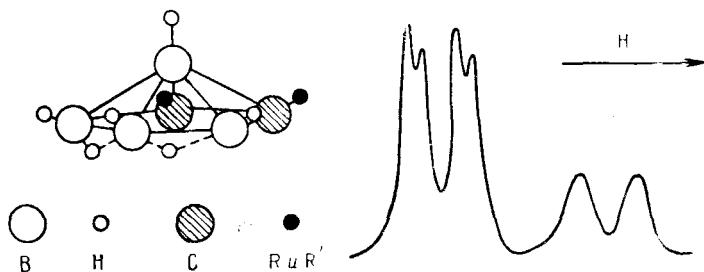


Рис. 6. Структура и B^{11} спектр ЯМР дигидрокарборана-4

Высокопольный дублет B^{11} спектра ЯМР напоминает тот же дублет, соответствующий вершинному атому в гексаборане. Низкопольный дублет соответствует атомам бора в гексаборане, лежащим в основании. Однако ввиду того, что этот дублет расщеплен в соотношении 2 : 1, подтверждается неравноценность борных атомов, лежащих в основании структуры полученных соединений.

Протонный спектр состоит из двух перекрывающихся квадруплетов в соотношении 3 : 1 (вершинный протон и 3 лежащих в основании) и неразрешенного мультиплета, соответствующего мостиковым водородам.

Шапиро с сотрудниками⁹⁹ выделили $\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5$ из смеси продуктов, полученной многократной циркуляцией эквимолярной смеси пентаборана-9 и ацетилена через установку тихого разряда (15 kV) при комнатной температуре. Полученное вещество (т. пл.—126,4°, т. кип.—3,7°) устойчиво на воздухе и не изменяется в контакте с ацетоном, триметиламином, CO_2 и водой при комнатной температуре.

Изучение дейтерообмена этого соединения с B_2D_6 показало, что на дейтерий заменяются только три атома водорода, связанных с атомами бора.

ИК спектр $\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5$ показывает высокую симметрию молекулы (отсутствие полос в области 2800—3300 cm^{-1} , принадлежащих C—H-связям). В спектре содержатся полосы, соответствующие валентным колебаниям терминальных B—H-связей (но не мостиковых B—H—B), валентным колебаниям B—B-связей (в области 780 cm^{-1}) и B—C-связей (в области 1000—1100 cm^{-1}). Протонный спектр ЯМР говорит о существовании в молекуле двух типов протонов: связанных с углеродными атомами (синглет) и связанных с равнозначными борными атомами (квадруплет) B^{11} . Спектр ЯМР показывает один тип борных атомов (единственный дублет).

Полученная информация позволяет предположить⁹⁸ тригональную бипирамиду как наиболее вероятную структуру молекулы $\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5$.

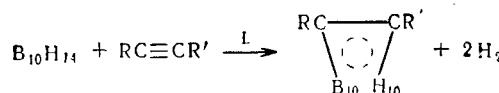
причем все атомы бора лежат в одной плоскости, а углеродные — в перпендикулярной к ней.

Соединения общей формулы $B_nC_2H_{2n+2}$ были названы карборанами. Предположено¹⁰⁰, что полиэдralные молекулы карборанов образуют суперароматические системы, так как они удовлетворяют требованиям имеющейся теории ароматичности.

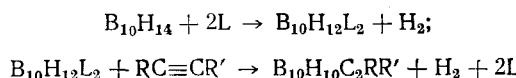
На основании проведенных расчетов с привлечением метода ЛКАО-МО предсказана большая стабильность этого класса соединений и способность вступать в электрофильные и нуклеофильные реакции замещения. Однако определить положения наиболее электроположительных и электроотрицательных атомов на основании расчетов не удалось.

Ввиду стабильности известного икосаэдрического иона $B_{12}H_{12}^{2-}$, изоэлектронного с предсказываемым карбораном $B_{10}H_{12}C_2$, было сделано предположение, что последний должен существовать и, возможно, содержать три нормальных σ -связи и десять трехцентровых связей в скелете, аналогично $B_{12}H_{12}^{2-}$. Рассмотрены¹⁰¹ возможные модельные внутримолекулярные перемещения атомов бора в $B_{10}H_{12}C_2$ через промежуточную кубоктаэдрическую структуру.

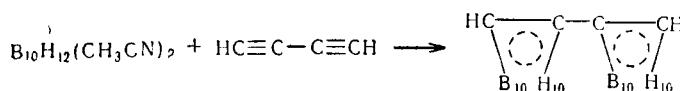
Действительно, недавно были опубликованы сообщения трех групп исследователей о синтезе $B_{10}H_{12}C_2$ и большого количества его разнообразных производных (предельных и непредельных углеводородов, галоидалкильных соединений, спиртов, кислот и их производных аминов, кетонов, эфиров и т. д.)¹⁰²⁻¹⁰⁶. Первый член ряда, $B_{10}H_{10}C_2H_2$, советские химики назвали бареном, американские — карбораном-10. Синтез барена и его производных осуществлен реакцией декаборана с ацетиленовыми соединениями в присутствии некоторых льюисовских оснований, образующих с декабораном описанные выше комплексы $B_{10}H_{12}L_2$:



Было показано¹⁰², что реакция протекает в две стадии: сначала декаборан с льюисовским основанием дает комплекс $B_{10}H_{12}L_2$, который затем реагирует с ацетиленовым соединением:



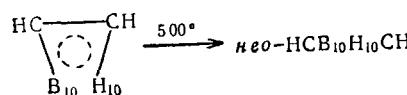
Для получения баренов в реакцию можно вводить и заранее приготовленные комплексы. В качестве катализаторов были применены CH_3CN , $(C_2H_5)_2S$, $(C_2H_5)_3As$, $HCON(CH_3)_2$, $CH_3CON(CH_3)_2$, C_6H_5N · $(CH_3)_2$ и др. Получены также бис-бареновые соединения¹⁰⁷:



При образовании барена (карборана) из $B_{10}H_{12}L_2$ и ацетилена происходит выделение молекулы водорода за счет двух оставшихся в

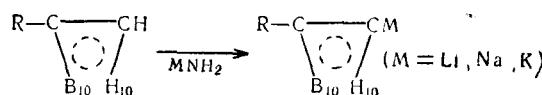
$B_{10}H_{12}L_2$ мостиковых атомов водорода (между B_5-B_{10} и B_7-B_8)¹⁰³. Строение баренов еще окончательно не установлено. Изучение их строения на примере ди-(бромметил)-барена методом рентгеноструктурного анализа показало, что структура декаборана остается в основном неизмененной¹⁰⁸. На основе рентгеноструктурного исследования B -октахлорбарена¹⁰⁹ $B_{10}H_2Cl_8C_2H_2$, полученного хлорированием барена под действием УФ освещения, предлагается структура близкая к икосаэдрической (изоэлектронной структуре правильного икосаэдра дианиона $B_{12}H_{12}^{2-}$). Расстояние С—С составляет $1,68 \pm 0,02$ Å и каждый углеродный атом ядра связан двумя трехэлектронными связями с четырьмя соседними атомами бора. Были получены также изомеры барена.

При нагревании барена при $465-500^\circ$ получен неокарборан¹¹⁰

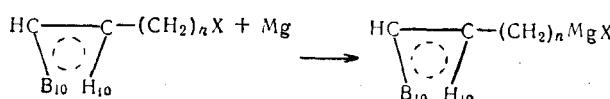


Строение этого изомера также окончательно не установлено. На основании исследования ЯМР B^{11} $\text{neo-}B_{10}Cl_{10}Cl_2H_2$ предположено¹¹¹, что неокарборан имеет икосаэдрическое строение с «мета»-положением атомов углерода (атомы углерода не связаны друг с другом), как предложено ранее Липскомбом¹⁰¹. При нагревании неокарборана при 615° в течение 17 часов выделен другой изомер, названный «пара»-карбораном (предположено, что в нем атомы углерода расположены в «пара»-положении в икосаэдрической структуре)¹¹².

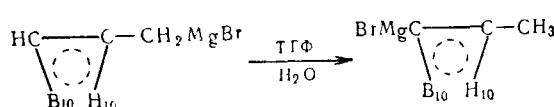
Барен обладает большой термической стабильностью, устойчивостью к действию сильных кислот, ряда окислителей и оснований. Существенным свойством баренового ядра является его электроноакцепторный характер, который оказывает большое влияние на химические свойства бареновых соединений. Было показано, что бареновое ядро дезактивирует двойную связь к реакциям присоединения, ингибирует реакции нуклеофильного замещения у галоидметилпроизводных, делает возможным реакции металлирования по С—Н, увеличивает силу баренкарбоновых кислот и др.^{103, 113, 114}. Изучены многочисленные реакции барена и его производных. Найдено, что барен и его монозамещенные металлируются по углероду ядра под действием литийалкилов^{115, 116}, амида натрия в кипящем толуоле¹¹⁷ и амидов щелочных металлов в жидким аммиаке¹¹⁸.



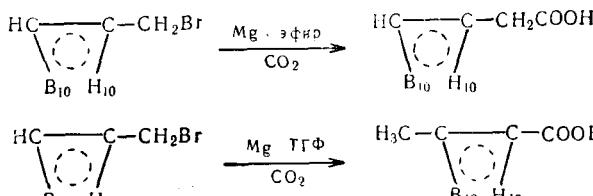
Барен образует как моно-, так и диметаллические производные. Галоидалкильные производные при действии магния в эфире или тетрагидрофуране образуют реактив Гриньяра^{103, 104, 116}



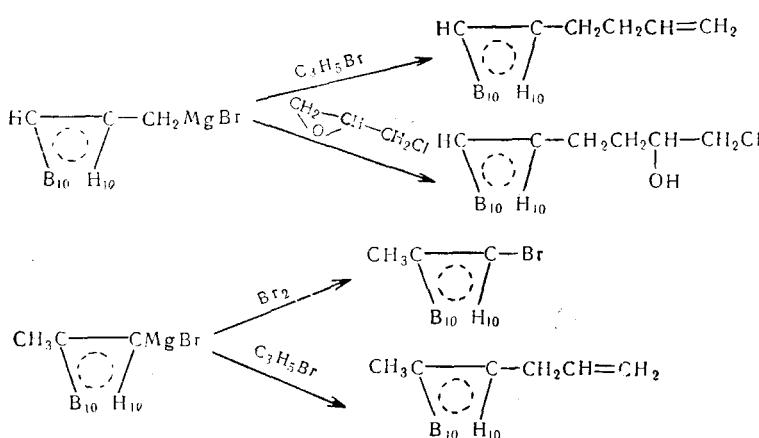
Было показано, что 1-баренилметилмагнийбромид в тетрагидрофуране изомеризуется в 1-метил-2-баренилмагнийбромид^{114, 116}



Карбонизацией реактивов Гриньяра из бромметилбарена, приготовленных как в абрс. эфире, так и в тетрагидрофуране, получены труднодоступные баренилуксусная и, соответственно, метилбаренкарбоновая кислоты.¹¹⁹

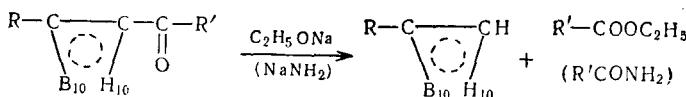


Бареновы реагенты Гриньара вступают в реакции с бромистым аллил-дом, эпихлоргидрином, бромом обычным образом:



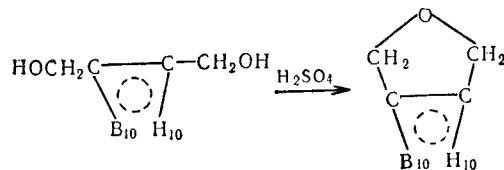
При гидролизе этих реагентов Гриньара образуются алкильные производные барена.

На примерах эфира баренкарбоновой и барендикарбоновой кислот и баренилфенилкетонов было показано, что при действии этилата натрия в абсолютном спирте и амида натрия в жидким аммиаке ввиду сильного электроакцепторного влияния баренового ядра, с одной стороны, и карбонильной группы, с другой,— имеет место разрыв C—C связи ^{120, 121}

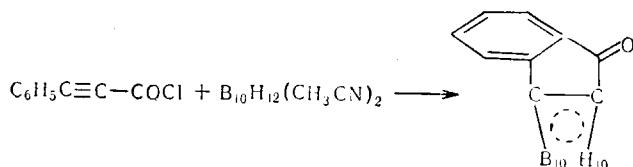


где $R = H, CH_3, COOH$; $R' = OC_2H_5, C_6H_5, NH_2$.

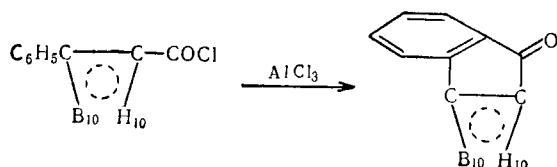
Интересным свойством дизамещенных баренов является легкость циклизации их в трехчленные *экзо*-циклы. При нагревании ди-(оксиметил)-барена с серной кислотой легко образуется циклический эфир^{114, 116}.



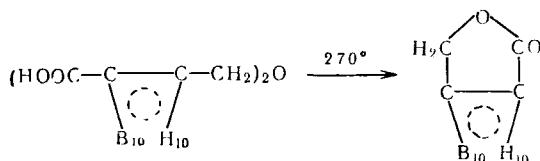
При реакции хлорангидрида фенилипропионовой кислоты с диацетонитрилдекабораном гладко образуется циклический кетон¹²²:



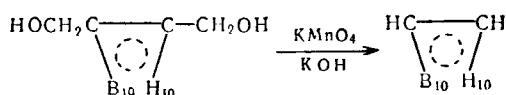
Этот же кетон получен из хлорангидрида фенилбаренкарбоновой кислоты при действии хлористого алюминия:



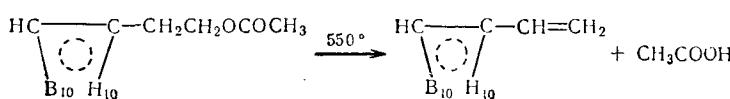
Интересная реакция протекает при нагревании дикарбоновой кислоты:¹²³



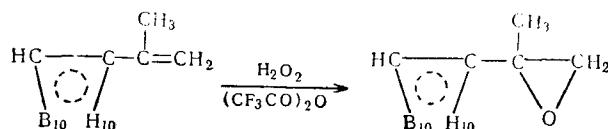
При окислении спиртов баренового ряда в кислой и щелочной средах получены кислоты баренового ряда. Исключение составляют ди-(оксиметил)-барен и оксиметилбарен, которые при окислении щелочным перманганатом образуют барен^{103, 114}:



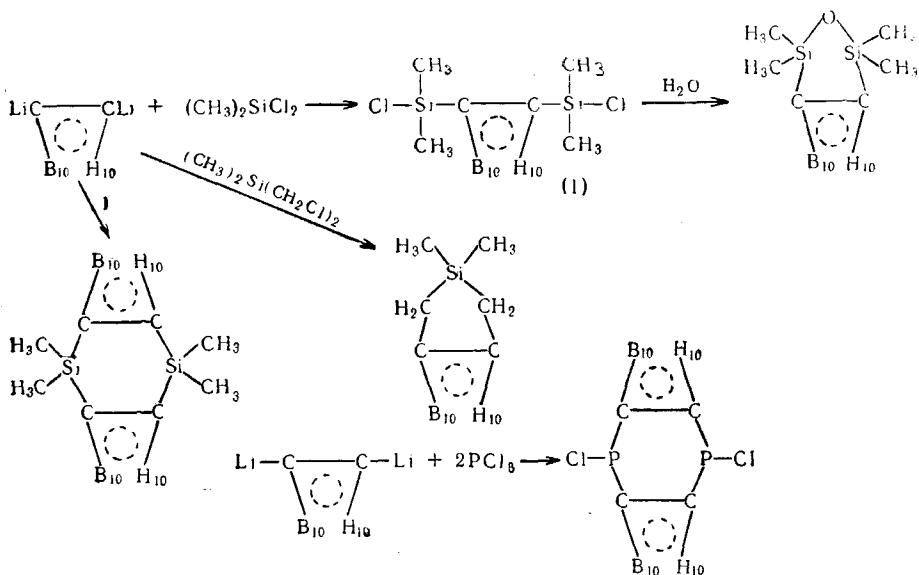
При нагревании ацетатов бареновых спиртов выше 500° получаются непредельные соединения с отщеплением уксусной кислоты¹¹⁶.



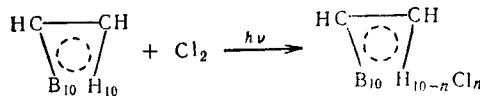
При действии перекисей кислот на непредельные соединения получены соответствующие окиси^{104, 116}.



На основе литиевых производных синтезирован ряд элементоорганических соединений баренового ряда: фосфора, кремния, олова и ртути^{116, 124, 125}. Интересны гетероциклические системы, содержащие кремний и фосфор^{124, 125}.

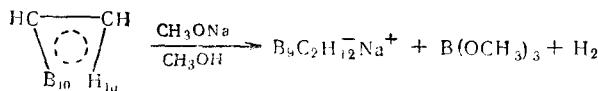


Показано, что барен^{126, 127} и фенилбарен¹²⁶ хлорируются под действием УФ света по атомам бора с образованием B-хлорпроизводных:



Получены полигалоидбарены от ди- до декахлорпроизводного. Сообщалось¹²⁷ о получении ундекахлорбараена $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{C}_2\text{HCl}$. B-Декахлорбарен и фенил-B-декахлорбарен являются достаточно сильными кислотами и растворяются в водных растворах щелочей¹²⁴. При действии хлора на щелочной раствор B-декахлорбараена получен додекахлорбарен¹²⁶. Бареновые соединения при реакции с галоидными алкилами

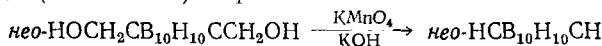
в присутствии хлористого алюминия алкилируются по атомам бора¹²⁸. При действии сильных оснований на барены происходит выделение одного моля водорода и образование растворимых в воде солей дикарбоундекаборанов^{114, 129}



Химия неокарборанов изучена мало, однако по своим свойствам они близки к баренам. При действии бутиллития происходит металлизование¹¹⁰:



Литиевые производные вступают в обычные реакции: карбоксилирование под действием CO_2 , образование спиртов при действии альдегидов, алкилирование с галоидными алкилами. Окисление ди-(оксиметил)-неокарборана щелочным перманганатом проходит аналогично окислению ди-(оксиметил)-барена:



При хлорировании неокарборана под действием УФ света получен $\text{neo-B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{C}_2\text{H}_2$ ¹¹¹. Исследование барена и его производных открыло новую интересную главу в химии органических соединений бора.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Stock, *Hydrides of boron and silicon*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1933.
2. A. Stock, E. Pohland, *Ber.*, **62**, 90 (1929).
3. J. Kasper, C. Lucht, D. Harker, *Acta crystallogr.*, **3**, 436 (1950).
4. E. Moore, R. Dickerson, W. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **27**, 209 (1957).
5. W. Eberhardt, B. Crawford, W. Lipscomb, *Tam же*, **22**, 989 (1954).
6. E. Moore, L. Lohr, W. Lipscomb, *Tam же*, **35**, 1329 (1961).
7. R. Boitei, A. Laubengayer, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1449 (1962).
8. E. Moore, *J. Chem. Phys.*, **37**, 675 (1962).
9. W. Lipscomb, *Tam же*, **25**, 38 (1956).
10. W. Lipscomb, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **11**, 1 (1959).
11. G. Gutter, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3546 (1956).
12. J. Reddy, W. Lipscomb, *Tam же*, **81**, 754 (1959).
13. J. Reddy, W. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **31**, 610 (1959).
14. R. Dickerson, W. Lipscomb, *Tam же*, **27**, 212 (1957).
15. W. Lipscomb, *J. Phys. Chem.*, **62**, 381 (1958).
16. R. Williams, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 198 (1961).
17. R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2726 (1957).
18. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, *Изв. АН СССР, ОХН.* **1962**, 1118.
19. J. Shoolery, *Disc. Faraday Soc.*, **19**, 215 (1955).
20. R. Schaeffer, J. Shoolery, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4606 (1957).
21. R. Williams, I. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, **29**, 677 (1958).
22. L. Bellamy, W. Gerrard, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 2412.
23. I. Shapiro, C. Wilson, I. Lehman, *J. Chem. Phys.*, **29**, 237 (1959).
24. A. Quayle, *J. Appl. Chem.*, **9**, 395 (1959).
25. A. Haaland, W. Eberhardt, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2386 (1962).
26. S. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 294 (1958).
27. M. Hawthorne, J. Miller, *Tam же*, **80**, 754 (1958).
28. J. Miller, M. Hawthorne, *Tam же*, **81**, 4501 (1959).
29. I. Shapiro, M. Lustig, R. Williams, *Tam же*, **81**, 838 (1959).
30. J. Dupont, M. Hawthorne, *Tam же*, **84**, 1804 (1962).

31. J. Dupont, M. Hawthorne, Там же, **81**, 4998 (1959).
 32. H. Beachell, B. Dietrich, Там же, **83**, 1347 (1961).
 33. R. Shaefier, F. Febbe, Там же, **85**, 2020 (1963).
 34. H. Beachell, J. Haugh, Там же, **80**, 2939 (1958).
 35. B. Siegel, J. Mack, J. Phys. Chem., **62**, 373 (1958).
 36. A. Owen, J. Chem. Soc., **1961**, 5438.
 37. I. Shapiro, R. Williams, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4787 (1959).
 38. A. Atteberry, J. Phys. Chem., **62**, 1457 (1958).
 39. C. Guter, R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3546 (1956).
 40. H. Beachell, T. Meecker, Там же, **78**, 1796 (1956).
 41. H. Beachell, W. Scharr, Там же, **80**, 2943 (1958).
 42. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2083.
 43. A. Atteberry, J. Phys. Chem., **62**, 1458 (1958).
 44. J. Griffits, R. Williams, Chem. a Ind., **21**, 655 (1959).
 45. M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3480 (1959).
 46. M. Hawthorne, A. Pitochelly, J. Miller, R. Strahm, Там же, **82**, 1825 (1960).
 47. B. Siegel, J. Mack, J. Gallagher, Там же, **80**, 4523 (1958).
 48. I. Dunstan, N. Blay, R. Williams, J. Chem. Soc., **1960**, 5016.
 49. J. Gallagher, B. Siegel, J. Am. Chem. Soc., **81**, 504 (1959).
 50. E. Gryszkiewicz-Trochimowski, J. Maurel, O. Gryszkiewicz-Trochimowski, Bull. Soc. chim. France, **1959**, 1953.
 51. R. Palchak, J. Norman, R. Williams, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3380 (1961).
 52. N. Blay, R. Pace, R. Williams, J. Chem. Soc., **1962**, 3416.
 53. M. Hawthorne, J. Miller, J. Am. Chem. Soc., **82**, 500 (1960).
 54. H. Schroeder, Inorg. Chem., **1963**, 390.
 55. W. Phillips, H. Miller, E. Muettterties, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4500 (1959).
 56. S. Fitch, A. Laubengayer, Там же, **80**, 5911 (1958).
 57. L. Burkhardt, N. Fetter, Chem. a Ind., **38**, 1191 (1959).
 58. H. Beachell, D. Hoffman, J. Am. Chem. Soc., **84**, 180 (1962).
 59. D. Hill, E. Gipson, Anal. Chem., **28**, 133 (1956).
 60. R. Schaeffer, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1006 (1957).
 61. J. Dunstan, J. Griffits, J. Chem. Soc., **1962**, 1344.
 62. M. Hawthorne, A. Pitochelly, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6685 (1958).
 63. R. Pace, J. Williams, R. Williams, J. Chem. Soc., **1961**, 2196.
 64. W. Knoth, E. Muettterties, J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, 66 (1961).
 65. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2078.
 66. В. И. Станко, А. И. Климова, Л. И. Захаркин, Там же, **1962**, 919.
 67. H. Schroeder, I. R. Reiner, T. Heyning, Inorg. Chem., **1962**, 618.
 68. H. Schroeder, I. R. Reiner, T. A. Knowles, Там же, **1963**, 393.
 69. M. Hawthorne, A. Pitochelly, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3228 (1960).
 70. V. Aftandilian, H. Miller, E. Muettterties, Там же, **83**, 2471 (1961).
 71. E. L. Muettterties, Inorg. Chem., **2**, 647 (1963).
 72. R. Adams, A. Siedle, J. Grant, Там же, **3**, 461 (1964).
 73. B. Graybill, M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2673 (1961).
 74. M. Hawthorne, A. Pitochelly, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5519 (1959).
 75. T. Heying, C. Naar-Colin, Inorg. Chem., **3**, 282 (1964).
 76. M. Hawthorne, B. Graybill, A. Pitochelly, Angew. Chem., **73**, 79 (1961).
 77. I. Dunstan, R. Williams, N. Blay, J. Chem. Soc., **1960**, 5012.
 78. R. Schaeffer, J. Shoolery, R. Jones, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2670 (1958).
 79. M. Hillman, Там же, **82**, 1096 (1960).
 80. R. Williams, I. Dunstan, N. Blay, J. Chem. Soc., **1960**, 5006.
 81. N. Blay, I. Dunstan, R. Williams, Там же, **1960**, 430.
 82. N. Blay, I. Williams, R. Williams, J. Chem. Soc., **1960**, 424.
 83. C. Pearl, Ам. пат. 2977391; C. A., **55**, 153499 (1961).
 84. I. Neff, E. Wandel, Ам. пат. 2987552 (1961); C. A., **56**, 14078a (1962).
 85. E. Altwicker, A. Garrett, E. Weilmuckster, S. Harres, Ам. пат. 2999117 (1961); C. A., **56**, 14781 (1962).
 86. W. Lipscomb, A. Pitochelly, M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5833 (1959).
 87. R. Dobrott, W. Lipscomb, J. Chem. Phys., **37**, 1779 (1962).
 88. R. Hoffman, W. Lipscomb, Там же, **37**, 520 (1962).
 89. A. Pitochelly, R. Ettinger, J. Dupont, M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1057 (1962).
 90. W. Knoth, H. Miller, D. England, G. Parshall, E. Muettterties, Там же, **84**, 1056 (1962).
 91. W. Knoth, H. Miller, J. Sauer, J. Balthis, J. Chia, Inorg. Chem., **3**, 159 (1964).

92. J. Forstner, T. Haas, E. Muetterties, Там же, 3, 155 (1964).
 93. E. Muetterties, J. Balthis, J. Chia, W. Knoth, H. Miller, Там же, 3, 444 (1964).
 94. W. Knoth, J. Sauer, H. Miller, E. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., 86, 115 (1964).
 95. A. Pitochelly, M. Hawthorne, Там же, 84, 3218 (1962).
 96. A. Pitochelly, W. Lipscomb, M. Hawthorne, Там же, 84, 3026 (1962).
 97. R. Wiesboeck, A. Pitochelly, M. Hawthorne, Там же, 83, 4108 (1961).
 98. T. Onak, A. Williams, H. Weiss, Там же, 84, 2830 (1962).
 99. I. Shapiro, C. Good, R. Williams, Там же, 84, 2737 (1962).
 100. R. Hoffman, W. Lipscomb, J. Chem. Phys., 36, 3489 (1962).
 101. R. Hoffman, W. Lipscomb, Inorg. Chem., 2, 231 (1963).
 102. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2238.
 103. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, А. И. Климова, О. Ю. Охлобыстин, ДАН, 155, 1119, 1964.
 104. M. Fein, J. Bobinski, N. Mayes, N. Schwartz, M. Cohen, Inorg. Chem., 2, 1111 (1963).
 105. M. Fein, D. Grafstein, J. Paustian, J. Bobinski, B. Lichstein, N. Mayes, N. Schwartz, M. Cohen, Там же, 2, 1115 (1963).
 106. T. Heying, J. Ager, S. Clark, D. Mangold, H. Goldstein, M. Hillman, R. Polak, J. Szymarski, Там же 2, 1089 (1963).
 107. J. Dupont, M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86, 1643 (1964).
 108. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, Ю. Т. Стручков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2069.
 109. J. Potenza, W. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., 86, 1874 (1964).
 110. D. Grafstein, J. Dvorak, Inorg. Chem., 2, 1128 (1963).
 111. H. Schroeder, G. Vickers, Там же, 2, 1317 (1963).
 112. S. Papetti, T. Heying, J. Am. Chem. Soc., 86, 2295 (1964).
 113. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, В. А. Братцев, Ю. А. Чаповский, ДАН 157, 1149 (1964).
 114. D. Grafstein, J. Bobinski, J. Dvorak, H. Smith, N. Schwartz, M. Cohen, M. Fein, Inorg. Chem., 2, 1120 (1963).
 115. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 2236.
 116. T. Heying, J. Ager, S. Clark, R. Alexander, S. Papetti, J. Reid, S. Trotz, Inorg. Chem., 2, 1097 (1963).
 117. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 582.
 118. Л. И. Захаркин, Tetrahedron Letters, 1964, № 33, 2252.
 119. В. И. Станко, ЖОХ 35, № 7 (1965).
 120. Л. И. Захаркин, Ю. А. Чаповский, Tetrahedron Letters, 1964, 1147.
 121. В. И. Станко, А. И. Климова, ЖОХ, 35, 732 (1965).
 122. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 943.
 123. D. Grafstein, J. Bobinski, J. Dvorak, J. Paustian, H. Smith, S. Kaplan, C. Vogel, M. Fein, Inorg. Chem., 2, 1125 (1963).
 124. Л. И. Захаркин, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 1539.
 125. S. Papetti, T. Heying, Inorg. Chem., 2, 1105 (1963); R. Alexander, H. Schroeder, Там же, 2, 1107 (1963).
 126. Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 771.
 127. H. Schroeder, T. Heying, J. Reiner, Inorg. Chem., 2, 1092 (1963).
 128. S. Clark, D. Mangold, Ам. пат. 3092664; C. A., 57, 11555h (1963).
 129. R. Wiesboeck, M. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 86, 1642 (1964).

Ин-т элементоорганических соединений
АН СССР