

УДК 546.271

ХИМИЯ БОРОВОДОРОДОВ (B₃—B₉)

Б. М. Михайлов и М. Е. Куймова

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1345
II. Общие представления о природе связей в бороводородах	1345
III. Триборан	1346
IV. Тетраборан B ₄ H ₁₀	1351
V. Пентаборан-9	1359
VI. Пентаборан-11	1369
VII. Гексаборан-10	1375
VIII. Гексаборан-12	1377
IX. Гептабораны	1377
X. Октаборан-12, B ₈ H ₁₂	1378
XI. Нонаборан-15	1380

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди различных классов соединений бора особое место занимают бороводороды, являющиеся типичными представителями электроно-дефицитных соединений. Изучение их строения и реакционной способности — крупнейший вклад в теорию химической связи. Бороводороды находят также практическое применение в качестве добавок к топливу, смазкам, поглотителям нейтронов, полупродуктов для получения полимеров со специальными свойствами, селективных восстановителей и т. д. Впервые ряд бороводородов был получен Штоком в начале XX века после разработки им специальной аппаратуры, пригодной для работы с термически неустойчивыми соединениями, чувствительными к влаге и воздуху. Особенно бурно химия бороводородов начала развиваться за последние 10 лет, и в настоящее время, спустя примерно 50 лет после их открытия, строение и химические свойства ряда стабильных и нестабильных гидридов бора и их производных довольно хорошо изучены.

В данной статье сделан краткий обзор большинства исследований по строению и химическим реакциям бороводородов, содержащих от трех до девяти атомов бора в молекуле, причем основное внимание обращено на химические свойства этих соединений. Литература приводится, в основном, на 1/VII 1964 г. Проблема строения бороводородов подробно освещена в книге Липскомба¹, в которой химическим превращениям отдельных бороводородов удалено сравнительно мало внимания. Строению и химическим свойствам диборана посвящен обзор Михайлова², а химии декаборана — обзор Станко и других³. Некоторые вопросы химии бороводородов кратко освещены в книге Самсонова и других⁴.

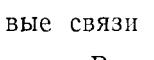
II. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ СВЯЗЕЙ В БОРОВОДОРОДАХ

Липскомб предложил и разработал современную теорию строения бороводородов, объясняющую их особые свойства, основанную на представлении о трехцентровых связях. Как известно, в случае обычной ковалентной (двуцентровой) связи двух атомов в общем ^{в общем} ^{пользовании}

имеются две орбиты (одна связывающая и одна разрыхляющая) и по одному электрону от каждого атома; пара электронов заполняет связывающую орбиту и образует двухцентровую связь. При образовании трехцентровой связи три атома предоставляют в общее пользование три орбиты, при взаимодействии которых образуются одна связывающая и две разрыхляющие орбиты. Пара электронов заполняет только связывающую орбиту. Эти типы связей являются частными случаями общего типа многоцентровых связей. Рассматривая изученные им и другими исследователями структуры бороводородов, Липскомб интерпретирует их и приходит к следующим основным выводам:

1. Гибридные орбиты атомов бора относятся к обычным типам гибридизации: тетраэдрической sp^3 или плоской тригональной sp^2 . Характер гибридизации определяется энергетическими факторами, благоприятствующими образованию наиболее прочных связей. Атомы водорода используют только $1s$ -орбиты.

2. Каждая концевая связь $B-H$ является «нормальной» двухцентровой связью; из-за очень небольшой разницы в электроотрицательности атомов B и H эти связи считаются неполярными. Каждый атом B имеет не более двух концевых $B-H$ связей.

3. Для образования остова молекулы бороводорода кроме концевых $B-H$ связей используются связи четырех типов: а) мостиковые трехцентровые связи $B-H-B$ «открытого» типа; электронная плотность в этом типе связи концентрируется вдоль линий, соединяющих атомы; б) двухцентровые ковалентные $B-B$ связи; в) «открытые» трехцентровые связи  , в которых используются π -орбита центрального атома B и две σ -орбиты крайних атомов B ; г) «центральная» трехцентровая связь  , использующая σ -орбиты всех трех атомов B ;

электронная плотность сконцентрирована вблизи центра треугольника, соединяющего атомы B .

4. Орбиты и электроны атомов B распределены так, чтобы в первую очередь удовлетворить требования концевых связей $B-H$ и мостиковых связей $B-H-B$. Оставшиеся орбиты и электроны используются для связи с другими атомами B , образующими молекулярный остов. Всего имеется несколько «структурных единиц», из которых построены молекулы бороводородов, причем для данной эмпирической формулы число возможных структурных единиц и связей строго ограничено и может быть определено на основании топологической теории, разработанной Липскомбом.

5. Наиболее очевидными принципами геометрии большинства молекул бороводородов являются следующие: расположение атомов B в виде фрагментов октаэдра или икосаэдра; наличие мостиковых атомов H в открытых частях молекул; координационные числа атомов B , равные 5 или 6, и отчетливая тенденция к образованию треугольников из атомов B . Треугольники, образованные мостиковыми H и двумя прымывающими к нему атомами B , и треугольники из атомов B могут заменять друг друга при переходе от одного члена ряда к другому.

III. ТРИБОРАН

1. *Строение.* Сам триборан B_3H_9 не удалось получить из-за его неустойчивости. В ряде работ⁵⁻⁸ допускается образование B_3H_9 или B_3H_7 в качестве промежуточных продуктов при превращении диборана в высшие бороводороды, а также при действии HCl на NaB_3H_8 ⁹. Молекула B_3H_9 содержит 18 электронов и 21 орбиту. Липскомб^{10, 11} предложил

наиболее удовлетворительную структуру для B_3H_9 , в которой каждый атом В образует по две концевые связи В—Н; три BH_2 -группы связаны между собой мостиковыми водородными атомами, образуя цикл, подобный циклопропану (рис. 1; один из концевых Н-атомов BH_2 -групп не показан).

Были выделены и подробно изучены производные триборана в виде комплексных соединений нейтрального, $B_3H_7 \cdot L$ (где L — основание

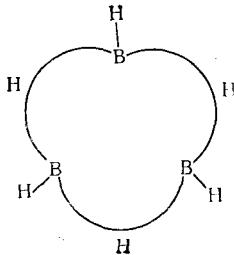


Рис. 1

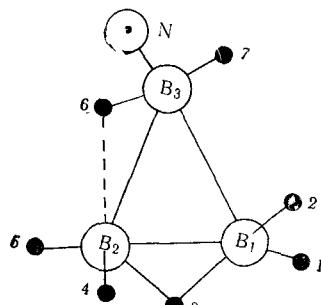


Рис. 2

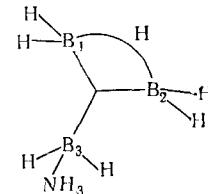


Рис. 3

Льюиса), или ионного, $B_3H_8X^+$ типа. Строение этих соединений было установлено рентгенографически и при помощи спектров ЯМР.

Нордман и Рейман^{12, 13} показали, что комплекс $NH_3 \cdot B_3H_7$ имеет две кристаллические модификации: низкотемпературную (монохлинные кристаллы группы симметрии $P2_{1/n}$, параметры элементарной ячейки $a = 10,40$; $b = 4,824$; $c = 9,997$ Å, $\beta = 115,2^\circ$), превращающуюся при $297,0^\circ K$ в высокотемпературную с частично неупорядоченными кристаллами (тетрагональные кристаллы с параметрами элементарной ячейки $a = 6,11$; $c = 6,57$ Å). Низкотемпературная модификация $NH_3 \cdot B_3H_7$ изучена достаточно подробно, точно определено положение атомов В, N и H, связанных с В; локализацию атомов Н при N точно определить не удалось, вероятно, из-за быстрого неупорядоченного движения их по отношению к связи В—N. Указанные авторы, а также Кодама, Пэрри¹⁴ придают комплексу $NH_3 \cdot B_3H_7$ строение, изображенное на рис. 2.

Определены следующие межатомные расстояния (в Å): $B_1-B_2 = 1,744 \pm 0,005$; $B_1-B_3 = 1,820 \pm 0,006$; $B_2-B_3 = 1,803 \pm 0,006$; $N-B_3 = 1,581 \pm 0,003$; $B_3-H_{\text{конц}} = 1,13 \pm 0,07$; $B_1-H_3 = 1,23 \pm 0,03$; $B_2-H_3 = 1,39 \pm 0,05$; $B_3-H_6 = 1,12 \pm 0,03$; $B_2-H_6 = 1,75 \pm 0,03$; углы между связями: $\angle NB_3B_1 = 111,0 \pm 0,5^\circ$; $\angle NB_3B_2 = 115,3 \pm 0,5^\circ$; $\angle NB_3(B_{\text{плоск}}) = 117,2 \pm 0,5^\circ$.

Группу B_3H_7 считают фрагментом молекулы тетраборана, образующимся из него при симметричном расщеплении мостиковой связи. Треугольник из атомов бора образует две мостиковые связи $B_1H_3B_2$ и $B_2H_6B_3$ и одну ковалентную связь B_1B_3 , а группа NH_3 связана с атомом В₃ и расположена под углом примерно 65° к плоскости, образованной атомами бора.

Муттертьюз и сотрудники¹⁵ на основании B^{11} ЯМР спектров $B_3H_7 \cdot O(C_2H_5)_2$ и NaB_3H_8 , которые показали идентичность всех трех атомов В, приписывают $B_3H_8^-$ и B_3H_7 структуру другого типа, в которой три одинаковых атома В связаны шестью мостиковыми атомами Н. Кроме того, в молекуле содержатся два атома Н иного типа, каждый из которых соединен со всеми тремя атомами В. Такая структура не согласуется с данными рентгеноструктурного анализа $B_3H_7 \cdot NH_3$ ¹² и $B_3H_7 \cdot N(CH_3)_3$ ¹⁰, указывающими на отсутствие в этих молекулах оси симметрии третьего порядка. Данные по геометрии $B_3H_7 \cdot NH_3$ достаточно удовлетворительно согласуются также со структурой, изображенной

на рис. 3. Здесь связь B_3-H_6 является концевой $B-H$ -связью, а атом B_2 не связан с атомом H_6 . Все три атома бора связаны друг с другом центральной трехцентровой связью, каждый атом B имеет два концевых атома H . Атомы B_1 и B_2 связаны мостиковой водородной связью, а вакантная орбита атома B_3 используется для координационной связи с атомом N . В пользу указанного строения свидетельствуют следующие данные: 1) длина связи B_1-B_3 значительно больше длины ковалентной связи $B-B$ в B_4H_{10} (1,712 Å); 2) расстояние между атомами B_1 и B_2 (1,744 Å) меньше, чем расстояние между атомами B , соединенными мостиковыми H атомами (1,84 Å); 3) расстояние B_3H_6 равно среднему значению концевой $B-H$ связи, тогда как B_2H_6 на 0,4 Å больше длины обычной мостиковой связи.

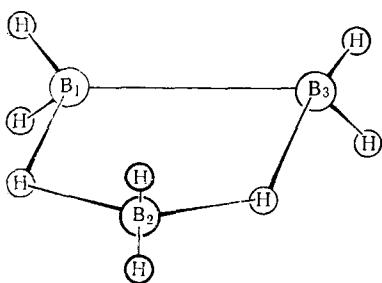
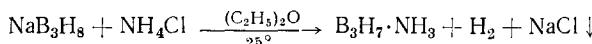


Рис. 4

Для иона $B_3H_8^-$ строение было установлено рентгенографически и по спектрам ЯМР. Рентгеноструктурный анализ¹⁶ «диаммиаката тетраборана» $[(NH_3)_2BH_2^+][B_3H_8^-]$ при 25 и -100° показывает, что атомы B в анионе образуют треугольник икосаэдра с основанием 1,80 Å и сторонами по 1,77 Å. На основании этих данных предложена структура, изображенная на рис. 4. $B_1-B_3=1,80\text{ \AA}$; $B_1-B_2=B_2-B_3=1,77\text{ \AA}$; $B-H_{\text{конц}}=1,05-1,20\text{ \AA}$; $B_2-H_{\text{мост}}=1,5\text{ \AA}$; $B_1-H_{\text{мост}}=B_3-H_{\text{мост}}=1,2\text{ \AA}$.

В ионе $B_3H_8^-$ существует таутомерия атомов $H^{10,17}$, облегченная увеличением межатомных расстояний и наличием отрицательного заряда. Этим обменом объясняются данные B^{11} и H^1 спектров ЯМР NaB_3H_8 ¹⁵ и $(CH_3)_4NB_3H_8$ ¹⁸, приводящие к выводу об эквивалентности всех атомов B , связанных с одинаковыми атомами H (подобно случаю $Al(BH_4)_3$, где все атомы H идентичны).

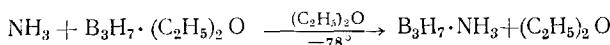
Химические соединения $B_3H_7 \cdot L$. Наиболее подробно изученным производным триборана является аммиакат триборана $B_3H_7 \cdot NH_3$. Впервые его получили Кодама и сотрудники¹⁴ действием NH_4Cl на эфирный раствор NaB_3H_8 ¹⁹:



Однако соединение получается с небольшим выходом (20—30%) и недостаточно чистым, поэтому Кодама, Пэрри и Картер^{14, 20} разработали также метод, по которому $B_3H_7 \cdot NH_3$ получают из B_4H_{10} серией реакций, аналогичных реакциям получения NH_3BH_3 из B_2H_6 . При действии NH_3 на эфирный раствор B_4H_{10} при -78° тетраборан подвергается несимметричному расщеплению с образованием диаммиаката тетраборана $[(NH_3)_2BH_2^+][B_3H_8^-]$. При обработке этого соединения сухим HCl в эфирном растворе при низкой температуре протекает реакция:



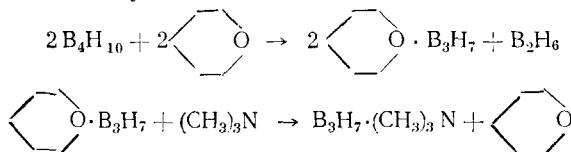
Полученный эфират триборана при обработке NH_3 образует $B_3H_7 \cdot NH_3$:



При использовании вместо эфира тетрагидропирана получали чистый $B_3H_7 \cdot NH_3$ с выходом 70—94%¹⁴. Аммиакат триборана является белым кристаллическим веществом, плавящимся при 73—75° со слабым выделением водорода, в высоком вакууме медленно возгоняется. На воздухе $B_3H_7 \cdot NH_3$ не разлагается, устойчив к гидролизу: вещество полностью гидролизуется только после нагревания с 6 N HCl в течение

нескольких дней; соединение хорошо растворяется в эфире, жидком аммиаке (при -75°) и бензоле, растворимо также в ацетоне и спирте. Для $\text{NH}_3 \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ были определены давление²¹, теплоемкость и другие термодинамические константы²². Были изучены некоторые химические свойства $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$ ¹⁴. Установлено, что реакция с trimетиламином не идет при -78° , при 25° образуется $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ и неидентифицированное твердое вещество (вероятно, имеющее состав $\text{HB}[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$)²³. Замещение NH_3 на $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ осуществить не удалось. При действии на $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$ натрия в жидком аммиаке также происходит разрушение B_3H_7 , при этом выделяется эквимолекулярное количество H_2 и образуется NaBH_4 .

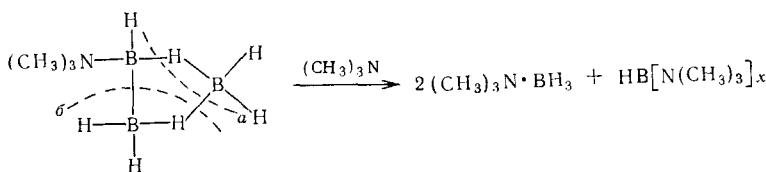
Триметиламинотриборан $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ был получен²⁴ методом, аналогичным приведенному для $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$:



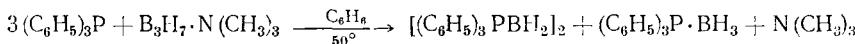
Выход $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ составляет 65—70%. Соединение по свойствам подобно $\text{NH}_3 \cdot \text{B}_3\text{H}_7$: в чистом состоянии оно устойчиво к гидролизу (для полного гидролиза требуется нагревание с 10%-ной HCl в течение 100 часов при 150°), не разлагается при нагревании до 300° , не растворяется в воде, слабо растворимо в эфире, из спирта и толуола перекристаллизовывается без разложения. Кристаллы $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ имеют две модификации с точкой превращения $209,6^\circ\text{K}$. Были определены термодинамические функции этого соединения²⁴.

Изучены некоторые химические свойства $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ и показана неустойчивость фрагмента B_3H_7 . Избыток $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ приводит к расщеплению соединения с образованием $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ и $\text{H}[\text{B}(\text{CH}_3)_3]_x$ ²⁵.

Для этой реакции предложен механизм^{23, 26}, согласно которому в присутствии избытка $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ происходит «симметричное» расщепление остова B_3H_7 , причем вначале разрывается мостиковая $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ связь (а) с выделением BH_3 -группы, затем происходит расщепление $\text{B}-\text{B}$ -связи с образованием еще одной BH_3 -группы (б):



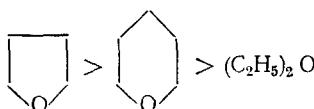
$B_3H_7 \cdot (CH_3)_3N$ расщепляется также трифенилфосфином²⁷, но в этом случае происходит неполное расщепление остова триборгидрида:



Аддукты B_3H_7 с фосфорными основаниями Льюиса были синтезированы методом, разработанным для получения $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$. При действии $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ на аддукт B_3H_7 с тетрагидрофураном (ТГФ) происходит вытеснение ТГФ и образование комплекса $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ с 54%-ным выходом²⁷; при реакции $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ с $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$ образуется небольшое количество $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и значительно больше $\text{BH}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Показано, что направление реакции зависит от прочности связи лиганда с атомом В в исходном комплексе $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{L}$: чем прочнее эта связь, тем большая степень разрушения триборана и количество образующегося

$\text{BH}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (прочность уменьшается в ряду $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{S} > \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). Вытеснение сравнительно слабого основания — тетрагидропирана (ТГП) из комплекса $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{ТГП}$ происходит также при действии бициклического фосфита — 4-метил-2,6,7,-триокса-1-фосфабицикло-[2,2,2]-октана $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$, причем образуется комплекс $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{P} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ с почти количественным выходом²⁸.

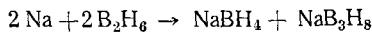
Прочность дативной связи $\text{B}—\text{P}$ в координационных соединениях B_3H_7 меньше, чем связи $\text{B}—\text{N}$ в $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Изучение комплексов B_3H_7 с различными основаниями Льюиса (эфиры, NH_3 , амины, замещенные фосфины, сульфины и др.) показало, что стабильность комплексов $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{L}$ зависит от координационной способности основания. Более слабые основания Льюиса [такие, как $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, тиофен] образуют с B_3H_7 нестабильные комплексы, устойчивые только при низких температурах. Сильные основания Льюиса [пиридин, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$] образуют стабильные комплексы, но избыток амина разрушает их с образованием BH_3 и полимерных соединений²⁶. Было показано¹⁴, что прочность комплексов $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ уменьшается в ряду:



B_3H_7 является более сильной кислотой Льюиса, чем BH_3 ²⁶, и вытесняет последний из его комплексных соединений; поэтому при действии тетраборана комплексы $\text{BH}_3 \cdot \text{амин}$ превращаются в комплексы $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{амин}$ с последующим медленным разложением последних в B_2H_6 , B_5H_9 и H_2 .

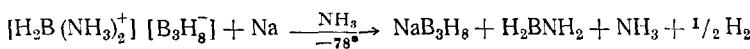
3. Свойства соединений типа $\text{B}_3\text{H}_7^- \cdot \text{X}^+$. Из соединений триборана, имеющих ионную структуру, получены $\text{NaB}_3 \cdot \text{H}_8$, $(\text{CH}_3)_4\text{NB}_3\text{H}_8$ и $[\text{BH}_2 \cdot (\text{NH}_3)_2] \text{B}_3\text{H}_7^-$.

Натрийтриборгидрид NaB_3H_8 впервые получили Хок, Эдвардс и Марк Элрой^{19, 29} реакцией амальгамы натрия с дибораном в эфире при комнатной температуре с выходом до 80%:



NaB_3H_8 явился первым представителем производных триборана ионного типа. Соединение термически стабильно не менее чем до 200°, хорошо растворяется в эфире, метаноле, воде, жидким NH_3 ; оно более устойчиво к гидролизу, чем NaBH_4 ; в эфире сольватируется, идентифицированы поли- и моноэфират. Растворение в воде и водной HCl сопровождается частичным гидролизом, полный гидролиз требует нагревания с водой при 100° в течение нескольких дней.

NaB_3H_8 легко образуется также при действии натрия на раствор «диаммиаката тетраборана» в жидким аммиаке²⁰:

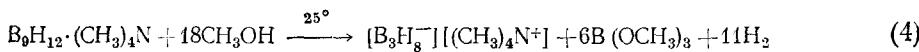
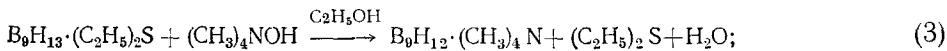
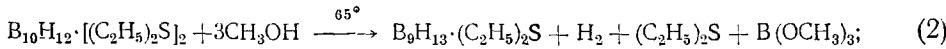
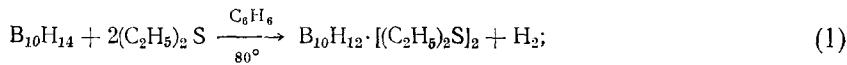


Выход достигает 60—70%. Эта реакция аналогична реакции получения NaBH_4 из «диаммиаката диборана». NaB_3H_8 получают с выходом до 90% реакцией NaBH_4 с дибораном в диметоксистане³⁰.

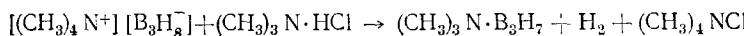
При действии на NaB_3H_8 хлористого аммония в эфире при 25° образуется нейтральный комплекс триборана $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$ ¹⁴. Поведение NaB_3H_8 в этой реакции также аналогично NaBH_4 , из которого в тех же условиях образуется $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$.

Джейнс и сотрудники³¹ предложили быстрый и удобный метод синтеза соединений $\text{X}^+ \text{B}_3\text{H}_7^-$ гидроборированием дибораном продуктов

присоединения щелочных металлов к трифенилбору или нафталину, либо реакцией металлборгидридов с B₂H₆ в эфирном растворе при 100°. Соль (CH₃)₄NB₃H₈ получали с высоким выходом. Механизм реакции не выяснен. Предложен интересный путь синтеза соединений с анионом B₃H₈⁻, заключающийся в ступенчатом разложении декаборана метанолом в строго контролируемых условиях¹⁸:



Реакции протекают легко, и этот метод получения (CH₃)₄N·B₃H₈⁻ (выход 35%) удобен в препаративном отношении. [(CH₃)₄N]⁺[B₃H₈⁻] — устойчивое белое кристаллическое вещество, не плавящееся до 275° и нерастворимое в холодном метаноле. Соединение реагирует с (CH₃)₃N·HCl в тетрагидрофуране при температуре его кипения с образованием (CH₃)₃N·B₃H₇ с хорошим выходом¹⁸:



Таким образом, здесь, как и в случае NaB₃H₈, происходит превращение аниона B₃H₈⁻ в нейтральный фрагмент триборана B₃H₇.

IV. ТЕТРАБОРАН B₄H₁₀

1. *Строение тетраборана*. Тетраборан был первым из бороводородов, определено охарактеризованным как химическое соединение Штоком и Массенезом³² в 1912 г. Положение атомов B и H в B₄H₁₀ установлено однозначно методами рентгеноструктурного анализа³³⁻³⁵ и дифракции электронов³⁶, а также с помощью H¹ и B¹¹ ЯМР спектров³⁷. На основа-

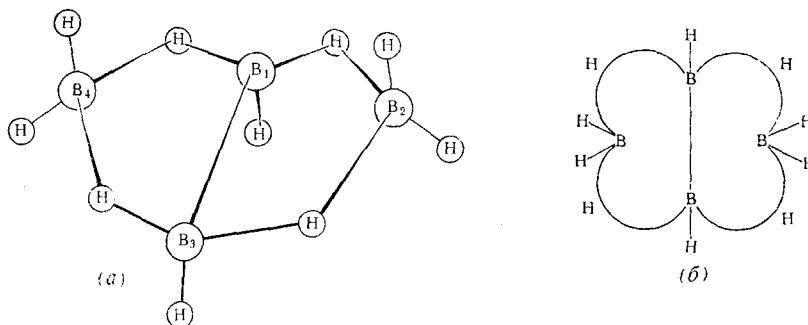


Рис. 5

нии этих данных для тетраборана предложено строение^{10, 11}, показанное на рис. 5. Проведен квантово-химический расчет молекулы³⁸.

Межатомные расстояния для B₄H₁₀, определенные электронографическим и рентгенографическим методами, несколько отличаются друг от друга. Липскомб приводит¹⁰ как более точные для растяжения между атомами B и молекулярных углов рентгенографические данные, а для расстояний B—H — электронографические. Основные данные по геометрии

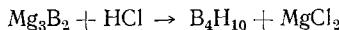
молекулы B_4H_{10} (в Å): $\text{B}_1-\text{B}_2=1,842$; $\text{B}_1-\text{B}_3=1,712$; $\text{B}_2-\text{B}_4=2,800$; $\text{B}-\text{H}_{\text{конц}}=1,19$; $\text{B}_1-\text{H}_{\text{мост}}=1,16$; $\text{B}_2-\text{H}_{\text{мост}}=1,37$; углы (в °): $\angle \text{B}_1-\text{B}_2-\text{B}_3=56,6$; $\angle \text{B}_1-\text{B}_3-\text{B}_2=61,7$; $\angle \text{B}_2-\text{B}_1-\text{B}_4=98$; $\angle \text{B}_1-\text{B}_3-\text{H}_1=118$; \angle между плоскостями $\text{B}_1-\text{B}_3-\text{B}_2$ и $\text{B}_1-\text{B}_3-\text{B}_4=118,1$.

В молекуле B_4H_{10} содержатся атомы бора двух типов. Каждый атом типа I образует одну двухцентровую связь $\text{B}-\text{H}$ и две мостиковые трехцентровые связи $\text{B}-\text{H}-\text{B}$; кроме того, эти два атома бора связаны друг с другом ковалентной связью с использованием оставшейся орбиты и электрона каждого атома. Атомы типа II образуют по две двухцентровые связи $\text{B}-\text{H}$ и по две трехцентровые мостиковые $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ связи, при этом используются все четыре sp^3 -орбиты и все три электрона атома бора. Плоскости двух треугольников, образованных атомами B, расположены под углом 118,1°. Остов, образованный атомами бора B_4H_{10} , можно рассматривать как фрагмент октаэдра или икосаэдра, так как валентный угол $\text{B}_2-\text{B}_1-\text{B}_4$, равный 98°, является средним между углами октаэдра (90°) и икосаэдра (108°).

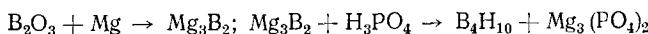
Виллиамс, Гиббанс и Шапиро³⁷ детально изучили и интерпретировали H^1 и B^{11} ЯМР спектры B_4H_{10} , подтверждающие приведенную на рис. 5 структуру молекулы. B^{11} ЯМР спектр содержит тройплет в области слабого поля, соответствующий группам BH_2 , и дублет в области сильного поля, соответствующий группам BH ; интерпретация такой структуры дублета, как следствия $\text{B}^{10}-\text{B}^{11}$ взаимодействия³⁷, оказалась некорректной, поскольку такого рода взаимодействие не наблюдается в B^{11} ЯМР спектре дейтерированного тетраборана³⁹. H^1 ЯМР спектр тетраборана указывает на наличие в нем двух типов концевых атомов водорода и мостиковых водородов.

Определение дипольного момента B_4H_{10} ^{38, 40}, составляющего $0,56 \pm 0,1 D$ (в бензоле), показывает, что все атомы B электрически нейтральны; небольшая поляризация молекулы вызвана эффектами второго порядка.

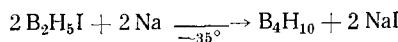
2. *Получение тетраборана*. Тетраборан впервые получен действием HCl на борид магния³²:



Этот способ дает ничтожные выходы (~1%) загрязненного продукта. В дальнейшем было разработано несколько других методов его получения. Шток и сотрудники изучили разложение боридов ряда металлов различными минеральными кислотами⁴¹, причем нашли⁴², что при разложении соляной кислотой борида бериллия выход несколько повышается (~1,5—2%) и B_4H_{10} получается чистым (не содержит примеси гидридов кремния). Виберг и Шустер⁴³ установили, что при разложении борида магния (или смеси Mg с B_2O_3) $8N \text{H}_3\text{PO}_4$ получается тетраборан с выходом ~11%:



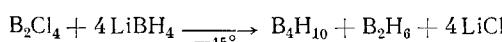
В более поздней работе⁴⁴ указано, что этим путем можно получить B_4H_{10} с выходом до 14,5%. Тетраборан был синтезирован⁴⁵ из $\text{B}_2\text{H}_5\text{I}$ и амальгамы натрия с 30%-ным выходом:



Однако метод мало пригоден для получения сравнительно больших количеств тетраборана из-за нестабильности $\text{B}_2\text{H}_5\text{I}$.

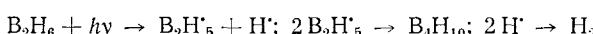
После разработки метода получения диборана из галогенидов бора и H_2 в электрическом разряде⁴⁶ тетраборан стали получать пиролизом B_2H_6 , вначале через промежуточную стадию превращения его в B_5H_{11} (100°, 10 минут) и пиролизом последнего⁴⁷, а в дальнейшем — прямым пиролизом B_2H_6 при 180° и пониженном давлении (450 мм)⁴⁸. Пиролиз диборана при повышенном давлении (50 atm, 50—75°) приводит к полу-

чению B₄H₁₀ с выходом 20—35% ⁴⁹. Все эти методы имели различные недостатки. В 1958 г. был предложен ⁵⁰ удобный лабораторный метод получения B₄H₁₀ или B₅H₁₁ (в зависимости от условий реакции) пиролизом B₂H₆, делающий доступными эти соединения. Новое в этом методе — разработка реактора, состоящего из двух трубок, входящих одна в другую. Внешняя трубка охлаждается, а внутренняя обогревается до нужной температуры. Реакционной зоной является пространство между трубками. Такой реактор обеспечивает максимально быстрый вывод нестабильных бороводородов из зоны реакции. Для выделения чистого B₄H₁₀ из смеси бороводородов применяют метод низкотемпературного высоковакуумного фракционирования ⁴¹ или газовой хроматографии ⁵¹; выход B₄H₁₀ достигает 83%. Тетраборан образуется также при восстановлении тетрабордихлорида боргидридами металлов при низкой температуре ⁵²:



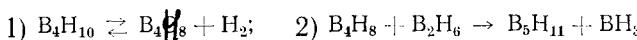
Реакция идет сложно, образуется смесь бороводородов.

Крейл и Маркус ⁵³ изучали фотохимическое превращение B₂H₆ в B₄H₁₀ и показали, что механизм этой реакции отличается от термического процесса. Авторы считают, что реакция идет радикальным путем через промежуточное образование B₂H₅:



Аналогичный механизм предложен для сенсибилизированного ртутью превращения B₂H₆ в высшие бороводороды ⁵⁴. Был взят ряд патентов на получение B₄H₁₀: из B₂H₆ в тихом электрическом разряде ⁵⁵ (выход B₄H₁₀ 43—97% при конверсии B₂H₆ от 7 до 36%); из B₅H₁₁ частичным его гидролизом при 0°, давлении 15—50 мм и времени контакта B₅H₁₁ со льдом 1 мин. ^{56, 57}. Выход B₄H₁₀ достигает 95%.

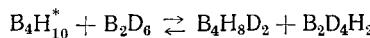
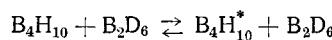
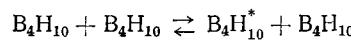
3. Физические и химические свойства тетраборана. Тетраборан — полужидкость с т. кип. 18°, т. пл. —120°; упругость пара при 0° 388 мм, плотность 0,56 при —35° ⁴¹; обладает высокой токсичностью ⁵⁸. Как показал Шток ⁴¹, B₄H₁₀ нестабилен при комнатной температуре и медленно разлагается на B₂H₆, B₅H₉, H₂ и нелетучие бороводороды. Длительный эксперимент, продолжавшийся 340 час. ⁴¹, в котором B₄H₁₀ помещали в кювету ИК спектрометра при 20° и периодически снимали ИК спектр, показал, что при этом устанавливается равновесие между B₄H₁₀ и продуктами его распада. Изучение кинетики превращения B₄H₁₀ в B₅H₁₁ ^{59, 60} показало, что реакция протекает в две стадии, причем первая стадия определяет скорость процесса:



Превращение B₄H₁₀ в B₅H₁₁ зависит только от концентрации B₄H₁₀; энергия активации реакции составляет 23,4 ккал/моль. В качестве доказательства такого хода реакции приведено образование B₄H₈CO из смеси B₄H₁₀ и CO в температурном интервале 80—110° ⁶⁰. Масс-спектрометрическое изучение пиролиза B₄H₁₀ показало ⁶¹, что при этом возникают радикалы BH₂ и BH₃.

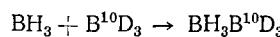
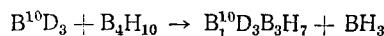
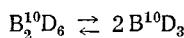
При изучении кинетики дейтерообмена между B₂D₆ и B₄H₁₀ при 25—45° было установлено ⁶², что обмен может происходить двумя различными путями. При первой реакции, имеющей большую скорость при этой температуре, обмениваются два атома H с образованием B₄H₈D₂; энергия активации равна 25,5 ккал/моль. Обмен объяснен серией бимолекулярных реакций, при которых возбуждаются 2H в молекуле B₄H₁₀, имеющие большую реакционную способность в обычных условиях. Предположено ⁶³, что эти атомы являются концевыми, связанными с 1 и 3 ато-

мами В. В условиях эксперимента, по-видимому, не происходит образования B_4H_8 , что подтверждается меньшей скоростью дейтерообмена между B_4H_{10} и D_2 по сравнению с реакцией B_4H_{10} с B_2D_6 :



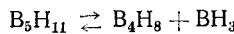
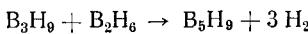
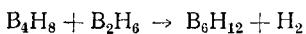
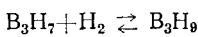
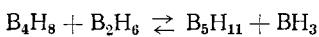
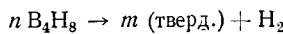
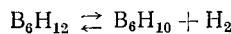
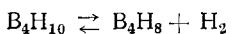
При более высоких температурах^{60, 64}, вероятно, происходит отделение двух наиболее подвижных атомов Н и образование B_4H_8 .

По второму пути⁶² реакции дейтерообмена B_4H_{10} и B_2D_6 обмениваются восемь (или все десять) атомов Н. Реакция имеет энергию активации 14,1 ккал/моль, причем скорость этой реакции меньше зависит от температуры, чем реакции первого типа. Определяющей стадией является реакция BD_3 с B_4H_{10} :



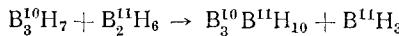
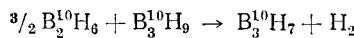
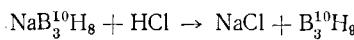
Обмен атомов В¹⁰—В¹¹ между $\text{B}_2^{10}\text{H}_6$ и B_4H_{10} происходит со скоростью в три раза меньшей, чем дейтерообмен^{62, 64}. Наличие этого обмена показывает нестабильность остова молекулы B_4H_{10} . Определяющей скорость реакции является стадия диссоциации B_4H_{10} на BH_3 и B_3H_7 .

При масс-спектрометрическом изучении осколков, получающихся при атаке B_4H_{10} и B_4H_8 быстрыми электронами (энергия 70 eV) Фелнер и Коски^{63, 65} установили, что наибольшую интенсивность в масс-спектрах имеют ионы, возникающие в результате отрыва двух атомов Н или D от молекулы тетраборана; обнаружено также значительное количество метастабильных ионов, получающихся путем отрыва 3Н или 3D от молекулы тетраборана. Авторы утверждают, что происходит отрыв двух атомов Н, связанных с одним атомом В (т. е. концевого и мостикового Н), приводящий к образованию двухцентровой В—В-связи вместо мостиковой В—Н—В-связи и выделению молекулы H_2 . Эти же авторы⁸ провели пиролиз B_2H_6 и B_4H_{10} в присутствии H_2 в реакторе с пульсирующим нагреванием, дающим возможность выделить нестабильные промежуточные продукты. Было показано, что B_4H_{10} является предшественником B_5H_{11} при пиролизе B_2H_6 , причем промежуточным продуктом является B_4H_8 . Механизм процесса представлен следующими уравнениями:



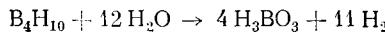
В продуктах пиролиза были обнаружены B_2H_6 , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} и высшие бороводороды. Показано, что повышение концентрации H_2 замедляет образование B_4H_8 , так как в этом случае уменьшается количество B_5H_{11} и увеличивается количество B_5H_9 . Шеффер и Теббе⁹ синтезировали борлабильный тетраборан, содержащий три атома В¹⁰ и один атом В¹¹ из $\text{B}_3^{10}\text{H}_8\text{Na}$ и

B₂¹¹H₆, а также B₄¹⁰H₁₀ и показали с помощью B¹¹ ЯМР спектра, что B¹¹ находится в 4 (или 2) положении молекулы тетраборана (триплет в области слабого поля в спектре B₃¹⁰H₇B¹¹H₃, соответствующий группе BH₂, имеет большую интенсивность, чем в спектре B₄¹⁰H₁₀). Реакция представлена следующими уравнениями:



Этот синтез является первым примером получения молекулы бороводорода с изотопным атомом B в определенном положении и демонстрирует различную подвижность атомов B в молекуле B₄H₁₀.

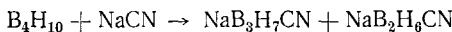
Тетраборан медленно гидролизуется водой согласно уравнению^{41, 66}:



Гидролиз ускоряется при нагревании или перемешивании смеси; медленность гидролиза объясняется плохой растворимостью B₄H₁₀ в воде. Гидролиз разбавленными кислотами идет аналогичным путем. При действии на B₄H₁₀ сухого HCl происходит образование B₄H₉Cl⁶⁶:

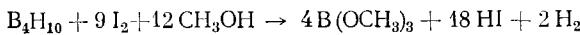


Реакция при комнатной температуре идет очень медленно даже в присутствии AlCl₃. Продукт реакции нестабилен и распадается на B₄H₁₀ и BCl₃. При повышенной температуре (50°) под действием HCl происходит распад B₄H₁₀. Взаимодействие амальгам щелочных металлов с избытком B₄H₁₀ при 170° приводит к образованию солей B₄H₁₀ состава K₂B₄H₈ (Na₂B₄H₈) и выделению H₂⁶⁷; при дальнейшем нагревании смеси выделяется H₂ и образуются M₂B₄H₆ и M₂B₄H₄. При действии HCl соли замещают H на Cl⁶⁷. Реакция NaCN с B₄H₁₀⁶⁸ приводит к расщеплению последнего и образованию солей со смешанными анионами:



При реакции с C₂H₅OH при —78° тетраборан частично (на 13%) превращается в бесцветный полимер, содержащий этоксильные группы, а в основном образует HB(OC₂H₅)₂ и B(OC₂H₅)₃, а также следы B₂H₆; в ходе реакции выделяется эквимолекулярное количество H₂²⁵. Шапиро и Вейс⁶⁹ изучали алкогольный B₄H₁₀ дейтерированного этанолом при 20° и показали, что реакция идет несколько иначе, чем в случае B₂H₆ из-за наличия связи B—B. Промежуточными продуктами реакции являются DB(OC₂H₅)₂ и HB(OC₂H₅)₂, т. е. связи B—B разрушаются одновременно с разрывом B—H связей. Конечным продуктом реакции является B(OC₂H₅)₃.

При действии иода в метаноле на B₄H₁₀ происходит быстрое экзотермическое разложение последнего с выделением H₂. Эта реакция предложена для аналитического определения B₄H₁₀⁷⁰:



Кроме приведенных здесь превращений B₄H₁₀, ведущих к распаду молекулы, для него характерны реакции «симметричного» двойного мостикового расщепления, приводящие к образованию BH₃ и B₃H₇, и «несимметричного» двойного мостикового расщепления, при котором образуются ионы BF₂⁺ и B₃H₈[—]. Обе эти реакции происходят при действии на B₄H₁₀ оснований. На рис. 6 показаны схемы расщепления, а также для сравнения приведен «симметричный» распад молекулы B₂H₆.

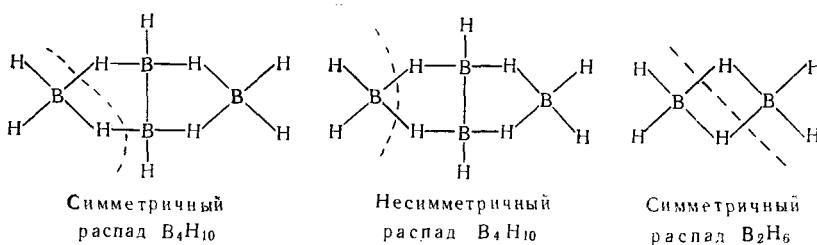
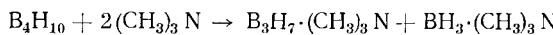
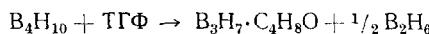


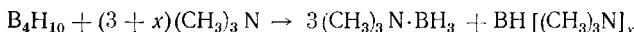
Рис. 6

Большинство оснований Льюиса вызывает симметричный распад B_4H_{10} ^{23, 25, 26, 71}; в этом проявляется сходство химии тетраборана и диборана.

При обработке B_4H_{10} эфирами, аминами или тиоэфирами образуются комплексы $B_3H_7 \cdot L$:

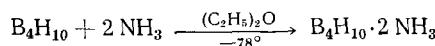


Вторым продуктом реакции является B_2H_6 или комплекс $BH_3 \cdot L$, в зависимости от координационной способности основания; от этого же зависит стабильность образующегося комплекса $B_3H_7 \cdot L$ ²⁶. Поскольку в присутствии избытка амина происходит симметричный распад $B_3H_7 \cdot L$, то реакция B_4H_{10} в этих условиях представлена следующим уравнением²⁵:

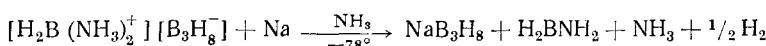


Избыток B_4H_{10} разлагает комплекс $B_3H_7 \cdot L$ на B_2H_6 , B_5H_9 и H_2 .

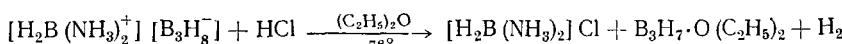
Реакция тетраборана с NH_3 идет по пути «несимметричного» расщепления молекулы. Шток в своих работах^{66, 72} указывает на образование двух нестабильных соединений тетраборана с аммиаком состава $B_4H_{10} \cdot 4NH_3$ и $B_4H_{10} \cdot 2.5NH_3$. При повторении и подробном изучении реакции B_4H_{10} с NH_3 в различных условиях Пэрри и Кодама^{20, 73} установили, что вещества, полученные Штоком, являются не индивидуальными соединениями, а смесью нескольких. Авторы выделили в чистом виде новое соединение «диаммиакат тетраборана» в виде стабильного белого мелкокристаллического порошка и изучили его физические и некоторые химические свойства.



Необходимым условием получения «диаммиаката тетраборана» является низкая температура и постоянное наличие небольшого избытка B_4H_{10} . На основании химических превращений была установлена ионная структура соединения $[H_2B(NH_3)_2^+] [B_3H_8^-]$, подтвержденная данными рентгеноструктурного анализа¹⁶. Реакция его с натрием идет по уравнению:



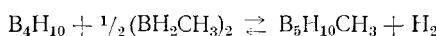
При этом NaB_3H_8 получается с выходом 60–70%. Эта реакция доказывает строение аниона. Доказательством строения катиона служит реакция с HCl , в результате которой были выделены хлористый (диаммин)-бороний и эфират триборана:



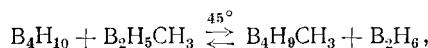
Установлено также образование соединений $B_4H_{10} \cdot 6NH_3$ и $B_4H_{10} \cdot 7NH_3$ при длительной реакции тетраборана с избытком NH_3 при

—78° без растворителя²⁰. Было показано, что в реакции NH₃ с B₄H₁₀ играет важную роль растворитель. При применении растворителей со значительной координационной способностью (ТГФ, ТГП) происходит симметричное расщепление B₄H₁₀ и образуется B₃H₇·NH₃, если же в качестве растворителя используют слабое основание Льюиса — (C₂H₅)₂O, который не реагирует с B₄H₁₀ при низкой температуре (—78°), то происходит несимметричный распад молекулы под действием NH₃. В этих реакциях обнаруживается аналогия химии B₄H₁₀ и B₂H₆.

Интересная реакция, ведущая к усложнению остова молекулы B₄H₁₀, была открыта Буни и Бергом⁵⁷. При действии на B₄H₁₀ бис-(диметиламинно)-борана при —78° образуется аддукт эмпирической формулы [(CH₃)₂N]₂BH·B₄H₁₀, который при нагревании до —15° разлагается с образованием B₅H₉, B₄H₁₀, B₂H₆, [CH₃)₂N]₂BH и (CH₃)₂NBH₂. При реакции B₄H₁₀ с 1,2-диметилдигораном получается производное B₅H₁₁⁷⁴:

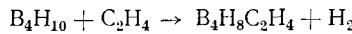


Следующим типом превращений B₄H₁₀ являются его реакции замещения атомов H без разрушения остова молекулы. При действии CH₃B₂H₅ на B₄H₁₀ получается B₄H₉CH₃⁷⁴



который был идентифицирован и охарактеризован с помощью ИК, ЯМР и масс-спектров. ИК спектр B₄H₉CH₃ обнаруживает асимметрию молекулы; основные изменения найдены в части спектра, характеризующей колебания в группе BH₂B, поэтому авторы считают, что замещается атом H, связанный с атомом B типа II.

Харрисон и другие⁷⁵ первыми изучили реакцию бороводородов с непредельными углеводородами на примере реакции C₂H₄ с B₄H₁₀ в присутствии AlCl₃ и показали, что в этом случае также происходит замещение концевых связей B—H в группе BH₂ на связи B—C с образованием диметилентетраборана (70%). Соединение более устойчиво, чем B₄H₁₀:



ИК спектр показывает отсутствие BH₂-групп и наличие двух типов связей B—H. Авторы считают, что соединение имеет циклическую мостиковую структуру уникального типа, ранее неизвестного (рис. 7). ЯМР спектры показывают⁷⁶, что замещение атомов H происходит у 2 и 4 атомов B.

Химические свойства соединения (гидролиз и алкоголиз) согласуются с предлагаемым строением⁷⁵.

Очень интересным производным тетраборана является тетраборан-8-карбонил B₄H₈CO. Впервые он был синтезирован Бергом и Шпильманом⁷⁷ реакцией B₅H₁₁ с CO в запаянной ампуле при комнатной температуре; позднее он был получен⁶⁰ нагреванием B₄H₁₀ в присутствии избытка CO при 80—100°. Соединение — нестабильная жидкость, разлагающаяся при комнатной температуре с выделением CO и высших бороводородов, самовоспламеняющаяся на воздухе (т. пл. —114°, упругость пара 71,2 мм при 0°, т. кип. 59,6°⁷⁷). Опубликовано^{78, 79} подробное описание получения B₄H₈CO из B₄H₁₀ или B₅H₁₁ и CO и его физических и химических свойств. Для установления его структуры были использованы спектральные методы. ИК спектр показывает, что молекула содержит BН₂-группы, и что связь B—CO подобна связи в BH₃·CO; ИК спектр и

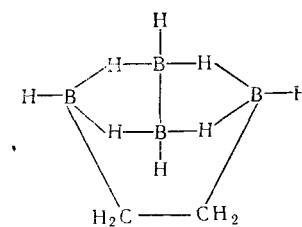


Рис. 7

спектр комбинационного рассеяния B_4H_8CO существенно отличаются от таковых B_4H_{10} ^{79, 80}. B^{11} ЯМР спектр B_4H_8CO ^{77, 79} содержит дублет в области сильного поля, типичный для групп $B-H$, и несимметричный триплет в слабой области, приписываемый группе BH_2 . Асимметрию триплета объясняют⁷⁸ таутомерией атомов Н мостиковой $B-H-B$ и концевой $B-H$ связей (подобно таутомерии в молекуле B_5H_{11})⁸¹. Однозначно строение и механизм образования B_4H_8CO не установлены, но высказано предположение, что наиболее вероятным местом присоединения CO к остатку B_4H_8 является атом B, соответствующий вершинному в B_5H_{11} , или типу I в B_4H_{10} ⁷³. Наиболее вероятной структурой является расположение атомов B в углах плоской тригональной пирамиды; вершинный атом B связан, вероятно, двухцентровыми связями с двумя атомами B основания, к одному из которых присоединена группа CO; с третьим атомом B основания вершинный атом связан через мостик, подобный уникальному мостику в B_5H_{11} . Одна из предложенных для B_4H_8CO структур изображена на рис. 8.

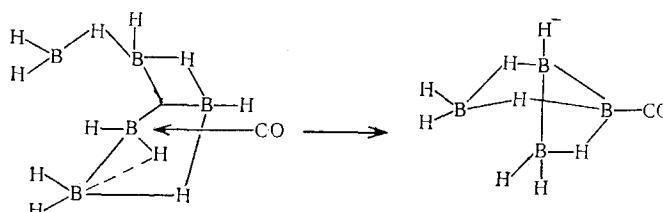


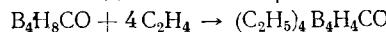
Рис. 8

Химические реакции B_4H_8CO характеризуются быстрой, но неполной потерей CO и сильными электроно-акцепторными свойствами группы B_4H_8 ⁷⁸. Существуют два пути разложения B_4H_8CO :



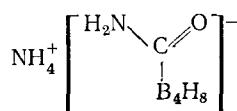
Первый путь доказан образованием B_4H_{10} в присутствии H_2 или B_5H_{11} в присутствии B_2H_6 , второй — тем, что при нагревании в вакууме B_4H_8CO окись углерода не выделяется, а образуется высокомолекулярное вещество, содержащее B и CO⁷⁸.

Изучены⁷⁸ реакции B_4H_8CO с электроно-донарными соединениями — $(CH_3)_3N$, C_2H_4 , $(C_2H_5)_2O$ и показано, что B_4H_8CO обнаруживает склонность к реакциям замещения атомов H, связь же B—CO является достаточно прочной. Наиболее однозначно протекает реакция с этиленом:

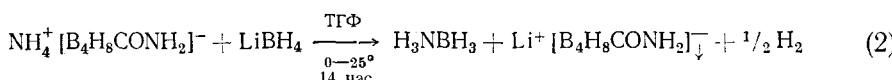
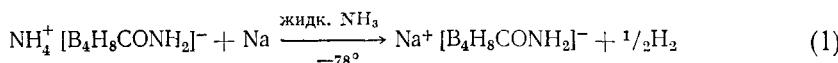


Вода гидролизует B_4H_8CO , но не количественно; при этом остается неидентифицированный остаток, содержащий связи B—B.

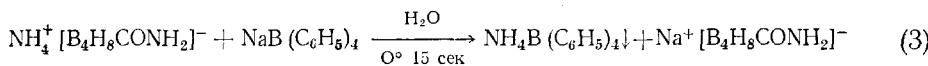
Пэрри и сотрудники⁸² показали, что B_4H_8CO реагирует с избытком NH_3 при низкой температуре (от -95 до -50°) с образованием соединения состава $B_4H_8CO \cdot 2NH_3$, которому на основании химических реакций, ИК спектров (наличие связей N—H, B—H и амидной CO-связи), а также по аналогии со строением $BH_3CO \cdot 2NH_3$, изученному этими же авторами, приписывают ионное строение с анионом, аналогичным карбамату (если принять, что группа B_4H_8 изоэлектронна атому кислорода):



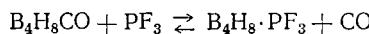
Доказательством такой структуры служат следующие реакции:



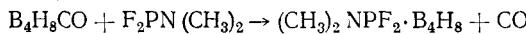
строение катиона:



Точно строение аниона $[B_4H_8CONH_2]$ не выяснено; предложены два наиболее вероятных варианта. Группа CO в B_4H_8CO легко замещается на PF_3^{78} , причем реакция является обратимой:



Было показано, что при действии $F_2PN(CH_3)_2$ на B_4H_8CO при -20° также легко происходит замещение CO:



В этом соединении B_4H_8 координирован с атомом P (связь P—B в P^{31} ЯМР спектре), ИК спектр подобен ИК спектру $B_4H_8CO^{83}$. Если проводить реакцию B_4H_8CO с избытком сильного основания Льюиса $(CH_3)_3N$, PF_3 , то вначале происходит замещение CO на H, а затем разрушение B_4H_8 и образование $BH_3 \cdot (CH_3)_3N$ или $BH_3 \cdot PF_3^{83,84}$.

V. ПЕНТАБОРАН-9

1. *Строение пентаборана-9*. Пентаборан-9 является одним из наиболее изученных бороводородов, и геометрия его молекулы точно определена несколькими физическими методами, дающими совпадающие результаты: рентгенографически^{85, 86}; методом дифракции электронов⁸⁷ и методом микроволновой спектроскопии⁸⁸. Из всех этих данных вытекает, что молекула B_5H_9 имеет строение, изображенное на рис. 9.

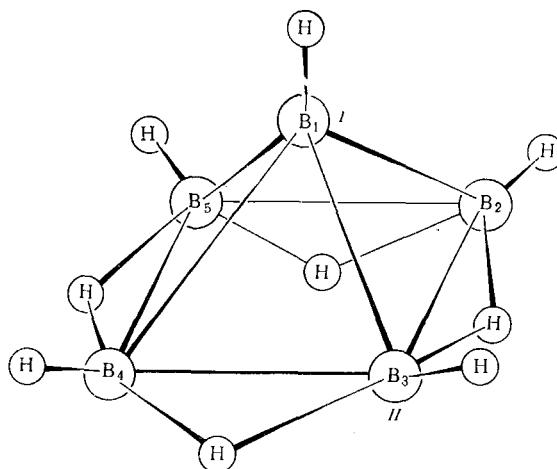


Рис. 9

Наиболее точные данные по межатомным расстояниям B_5H_9 , полученные из микроволновых спектров⁸⁸, следующие: $B_1 - B_3 = 1,687 \pm 0,005 \text{ \AA}$; $B_3 - B_4 = 1,800 \pm 0,003 \text{ \AA}$; $B - H_{\text{конц}} = 1,22 \pm 0,04 \text{ \AA}$;

$B_2 - H_{\text{мост}} = B_3 - H_{\text{мост}} = 1,35 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $\angle B_1 B_2 H_2 = 136^\circ 10' \pm 30'$; угол между плоскостями $B_1 B_2 B_3$ и $B_2 B_3 H_{\text{мост}} = 196 \pm 2^\circ$. Методом рентгено-структурного анализа^{85, 86} показано, что кристаллы B_5H_9 принадлежат к группе симметрии C_{4v} , содержат две молекулы в элементарной ячейке с параметрами $a = 7,16$; $c = 5,38 \text{ \AA}$.

На основании данных геометрии молекулы Липскомб и сотрудники¹¹ предложили для B_5H_9 структуру, в которой пять атомов В образуют тетрагональную пирамиду, являющуюся фрагментом октаэдра. Каждый атом В в основании пирамиды (типа *II* на рис. 9) образует одну концевую связь $B - H$ и две мостиковые связи $B - H - B$. На эти связи используются по три sp^3 -орбиты и два электрона атомов В основания; оставшаяся sp^3 -орбита и электрон каждого атома B_{11} используются для связи с вершинным атомом В (тип *I* на рис. 9), который образует одну концевую связь $B - H$, направленную вдоль оси симметрии молекулы. Оставшиеся три орбиты и два электрона вершинного атома В используются для связи с атомами В основания. Допускается, что одна из этих орбит имеет sp -гибридизацию и направлена вдоль оси симметрии к центру молекулы; две другие орбиты являются «чистыми» p -орбитами, направленными перпендикулярно оси симметрии, причем одна из них расположена в плоскости $B_2 - B_1 - B_4$ и направлена к B_4 , а вторая расположена в плоскости $B_3 - B_1 - B_5$ и направлена к B_3 . Несколько позже Липскомб^{10, 89}, а также Мур⁹⁰, рассчитав молекулярные орбиты B_5H_9 и их интегралы перекрывания, пришли к выводу, что вершинный атом B_1 образует две двухцентровые связи с двумя атомами В основания и одну открытую трехцентровую связь с двумя другими атомами В основания, при этом используются все оставшиеся шесть электронов и семь орбит атомов бора. Так как при этом не получается симметрия молекулы C_{4v} , авторы считают, что здесь возможно написание двух равноценных структурных формул (как в молекуле C_6H_6), в которых открытая трехцентровая $B_{11} - B_1 - B_{11}$ связь и две двухцентровые $B_1 - B_{11}$ связи заменяют друг друга. Мур⁹⁰ рассчитал также формальные заряды атомов бора ($B_1 = -0,870 e$; $B_{11} = +0,217 e$) и из этих данных получил расчетное значение дипольного момента $B_5H_9 = 1,7 - 2,0 D$ (с учетом гидридного характера мостиковых атомов Н ($-0,2 e$) и вершинного атома Н ($-0,1 e$)). Это значение совпадает с экспериментальным значением, равным $2,13 \pm 0,04 D$ ⁸⁸.

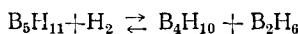
B^{11} ЯМР спектр B_5H_9 ⁹¹ показывает, что молекула имеет четыре идентичных атома В (каждый из которых связан с одним концевым атомом Н), и один атом В, имеющий резонанс в области более сильного поля, т. е. более отрицательный, связанный также с одним атомом Н (два дублета с отношением интенсивностей пиков $4:4:1:1$). Эти результаты согласуются с предложенной структурой $B_5H_9 \cdot H^1$. ЯМР спектр B_5H_9 ^{91, 92}, полученный с использованием техники «спинового насыщения» B^{11} , позволяет предположить, что атом Н, связанный с вершинным атомом В, несколько более отрицателен, чем концевые Н при атомах В основания, но менее отрицателен, чем мостиковые атомы Н.

На основании экспериментальных данных по геометрии молекулы^{85, 87} Глоклер рассчитал⁹³ энергию связей в B_5H_9 . Полученная из расчетных данных теплота образования молекулы ($\Delta H_{\text{а}} = 1146,7 \text{ ккал/моль}$) значительно отличается от определенной экспериментально (1092,73 ккал/моль).

2. *Получение пентaborана-9.* В небольших количествах B_5H_9 содержится в газовой смеси, получающейся при разложении боридов металлов кислотами. Впервые из этой смеси пентaborан-9 выделили Шток и Кусс⁹⁴, однако выход B_5H_9 при этом чрезвычайно мал (менее 1%), соединение загрязнено другими бороводородами, в частности B_5H_{11} , от которого B_5H_9 трудно отделить из-за близости их температур кипения (разность т. кип. при 100 $^{\circ}\text{C}$ составляет 4°). Поэтому B_5H_9 был практи-

чески недоступным соединением, пока Шлезингер и Берг в 1931 г.⁴⁶ не получили его с 20%-ным выходом нагреванием B₂H₆ при 120—130° с небольшим количеством сухого HCl при BCl₃. Несколько позже эти же авторы⁴⁷ увеличили выход B₅H₉ до 33%. Затем Шток нашел⁴⁸, что при пиролизе диборана над ртутью при 250—300° или тетраборана при 100—200° образуется смесь B₅H₉ (54—56%) и B₅H₁₁ (10—26%).

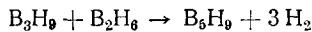
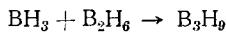
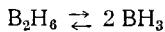
Была подробно изучена кинетика пиролиза B₂H₆⁹⁵ в температурном интервале 80—120° тремя методами: 1) по скорости повышения общего давления в системе; 2) по скорости образования H₂ и 3) масс-спектрометрически. Сделаны следующие выводы: 1) продуктами реакции являются H₂, B₄H₁₀, B₅H₁₁, B₅H₉ и высшие бороводороды; 2) процесс идет сложным путем; 3) B₅H₁₁ является промежуточным в образовании большинства других бороводородов из B₂H₆; 4) реакция образования B₅H₉ из B₅H₁₁ имеет первый порядок. Высказано мнение⁹⁶, что стадией, определяющей скорость пиролиза B₂H₆, является реакция:



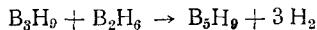
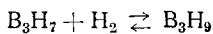
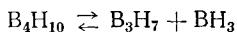
Образующийся B₄H₁₀ вступает в реакцию с B₅H₁₁:



Эти две стадии предложены для объяснения превращения B₅H₁₁ в B₅H₉. Фелнер и Кошки⁸ методом пульсационного нагревания B₂H₆ показали, что продуктами реакции являются H₂, B₄H₁₀, B₅H₉, B₅H₁₁, B₆H₁₀, B₆H₁₂, B₇H₁₁, B₇H₁₃ и высшие бороводороды. Изотопным методом и на основании состава промежуточных и конечных продуктов реакции, а также пиролизом искусственных смесей, авторы установили механизм процесса пиролиза диборана, включающий ряд конкурирующих реакций и равновесий. Было показано, что образование B₅H₉ идет по другому пути, чем образование B₄H₁₀ и B₆H₁₀, а именно через образование триборана по реакциям:

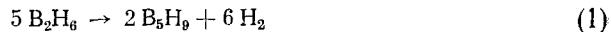


Подтверждением служит тот факт, что при пиролизе B₄H₁₀ в присутствии H₂ повышение концентрации последнего увеличивает степень превращения B₄H₁₀ в B₅H₉, протекающего также через образование B₃H₉:



С целью разработки наиболее благоприятных условий превращения B₂H₆ в B₅H₉ Мак-Карти и Ди-Джорджио⁹⁷, изучили влияние на реакцию температуры (в интервале 175—250°), добавок H₂, N₂ и времени реакции и показали, что пиролиз диборана является экзотермической реакцией, и что варьирование условий дает возможность направлять процесс в сторону нужного бороводорода. Были найдены условия, при которых B₅H₉ получается без примеси B₅H₁₁, тем самым был ликвидирован один из главных недостатков методов получения B₅H₉. (Ранее очистку B₅H₉ от B₅H₁₁ проводили или при помощи дополнительного нагревания их смеси до разложения B₅H₁₁, или контактированием смеси при 0° с основаниями Льюиса и последующей отгонкой чистого B₅H₉; при этом потери пентаборана-9 были значительными.) На основании этой работы⁹⁷ и работы Брэгга и других⁹⁵ был разработан метод промышленного получения

B_5H_9 ⁹⁸. Суммарно пиролиз диборана представляют следующими схемами:



По реакциям (1) и (2) разлагается от 70 до 85% взятого B_2H_6 ; остаток состоит из высокомолекулярного бороводорода неизвестного состава. Условия получения B_5H_9 : температура реакционной зоны 240—290°, давление ~3,5 atm, время нахождения B_2H_6 при этой температуре 3 сек. (затем реакционные газы охлаждали до 35°), в качестве реакционной среды использовали эквимолекулярное количество H_2 . В реакцию входит не менее 80% B_2H_6 , выход чистого B_5H_9 38% (чистота 99,9%).

Джефферс⁹⁹ предложил удобный путь синтеза пентаборана-9 пиролизом диборана по методу горячей (200°) — холодной (—90°) трубы, выход B_5H_9 составляет 60% при конверсии B_2H_6 90%.

На аналогичный метод получения B_5H_9 взят патент¹⁰⁰: температура горячей зоны 205°, холодной — 40°, время контакта 2 сек.; выход достигает 80%.

3. *Физические свойства пентаборана-9.* B_5H_9 — бесцветная подвижная жидкость с неприятным запахом, т. кип. 58°⁴¹; 60,0¹⁰¹; т. пл. —46,6°⁴¹; 226,41±0,02° K¹⁰². Для плотности B_5H_9 при 0° приводят несколько значений: 0,61 g/ml⁴¹; 0,642 g/cm³¹⁰³; 0,637±0,002 g/ml¹⁰⁴; в последних двух работах, по-видимому, данные более точные; определена также зависимость плотности B_5H_9 от температуры: $d=0,8674-0,00082 T$ ¹⁰³. Упругость пара B_5H_9 при 0° составляет 66 mm⁴¹, по более новым данным¹⁰² $P_{B_5H_9}=64,77 \text{ мм}$ при 272,99° K; зависимость упругости пара B_5H_9 от температуры в интервале 226—298° K описывается уравнением:

$$\lg P_{mm} = 9,96491 - \frac{1951,14}{T} - 0,0036884 T$$

Определена вязкость B_5H_9 при 274,1° K ($\eta=3,94$ миллипуаз) и поверхностное натяжение при 269,5° K ($\gamma=24,5$ дин/см) и 286,2° K ($\gamma=-22,0$ дин/см)¹⁰³. Определены¹⁰² электрические свойства B_5H_9 и показано, что жидкий B_5H_9 имеет высокую диэлектрическую постоянную, изменяющуюся в пределах от 21,1 (298° K) до 53,1 (при температуре плавления 226,41° K). Каждый дипольный момент B_5H_9 изменяется от 3,37 D при 298° K до 4,54 D при температуре плавления, в газовой фазе дипольный момент равен 2,13 D, т. е. пентаборан-9 является высокополярным веществом¹⁰². Значение 2,13 D для B_5H_9 приведено и в другой работе⁸⁸. Кристаллы B_5H_9 имеют две модификации¹⁰²: в интервале 130—140° K происходит превращение центрированных тетрагональных кристаллов в простые тетрагональные кристаллы. Определена теплота образования газообразного B_5H_9 из элементов¹⁰⁵, равная $12,99 \pm 0,39$ ккал/моль и энтропия 65,75 кал/град·моль¹⁰⁶.

Пентаборан-9 — сильно ядовитое соединение¹⁰⁷, более токсичное, чем диборан и декаборан. Систематическое вдыхание B_5H_9 в концентрации 0,2 частей/млн различными животными приводит к потере аппетита и веса, апатии, понижению физической и умственной активности.

4. *Химические свойства пентаборана-9.* а. *Устойчивость пентабора, на-9.* Масс-спектрометрические исследования пентаборана-9 и дейтеро-пентаборана-9¹⁰¹ ясно обнаруживают тенденцию этих молекул к потере двух или четырех атомов H (или D), гораздо меньше склонность к потере одного или трех атомов H. Исходя из значений энергий концевых

B—H и мостиковых B—H—B-связей, равных 4,04 и 4,66 eV соответственно, Кауфман, Кошки и другие¹⁰⁸ делают вывод о том, что при атаке быстрыми электронами энергией 70 eV в молекуле B₅H₉ с большой легкостью разрываются концевые связи B—H, и затем происходит перестройка молекулы. Вероятно, при этом трехцентровая B—H—B связь превращается в двухцентровые B—H и B—B связи. Однако точно путь перестройки молекулы при образовании осколочных ионов не установлен⁶⁵. Авторами определены потенциалы появления B₅¹¹H₉, B₅¹¹D₉, равные 10,39 и 9,78 eV соответственно. Ранее¹⁰⁹ был определен ионизационный потенциал B₅H₉ — I = 10,8 ± 0,5 eV.

При действии на B₅H₉ электрического разряда¹¹⁰ происходит разрыв концевой связи B—H при вершинном атоме B и образование радикала B₅H₈, который сочетается со вторым таким же радикалом с образованием молекулы B₁₀H₁₆. Аналогичная реакция, как показали Хол и Кошки¹¹¹, протекает при облучении B₅H₉ дейтеронами с энергией 2 MeV. Эти же авторы¹¹² установили, что продуктами реакции являются H₂, B₂H₆, B₁₀H₁₆ и полимерные бороводороды; B₅H₉ разлагается на 5 %. Определены радиационно-химические выходы продуктов, равные: G_{H₂} = 13,1, G_{B₂H₆} = 1,7; G_{B₁₀H₁₆} = 0,8 моль/100 eV. Основываясь на опытах с применением D₂ в качестве индикатора, ионетных газов (He, Ne, Ar) как сенсибилизаторов и I₂ как ингибитора процесса, предложен радикальный механизм реакции.

Установлено¹¹³ при помощи ЯМР спектров, что при реакции B₅H₉ с B₂D₆ дейтеронами замещаются только концевые атомы H, мостиковые H в обменной реакции не участвуют. Скорость обмена вершинного атома H при этом оказалась такой же, как и концевых атомов H основания (в пределах ошибки опыта, равной ± 10 %). Аналогичные результаты были получены при изучении дейтерообмена между B₅H₉ и B₂D₆ при 80° без катализатора с помощью ИК и масс-спектров^{114, 115}.

При взаимодействии B₅H₉ с избытком дейтерия в присутствии хромо-алюминиевого катализатора дегидрогенизации (Cr₂O₃ · Al₂O₃) при 20—25° происходит замена всех атомов водорода на дейтерий¹⁰⁶.

Онак и Уильямс¹¹⁶ провели направленный дейтерообмен между B₅H₉ и DCI в присутствии AlCl₃ при 20°: обменивается только вершинный атом H; полученное соединение B₅H₈D довольно устойчиво; не изменяется при нагревании в течение 17 часов при 105°. Обмен H—D в присутствии электрофильного катализатора подтверждает факт наибольшей подверженности электрофильным атакам вершинного атома H. Авторы показали¹¹⁷, что в молекуле B₅H₈D в присутствии 2,6-диметилпиридина при 20° происходит внутримолекулярный обмен H—D, а без основания Льюиса при повышенной температуре (145—200°) — межмолекулярный обмен. Из всех приведенных выше реакций ясно видна разница в поведении концевых и мостиковых атомов H в молекуле B₅H₉, а также вершинного H и атомов H основания.

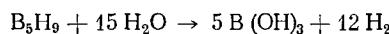
Стабильность молекулы B₅H₉ была доказана изучением обмена атомами B¹¹ и B¹⁰: в условиях, при которых происходит замена B¹¹ на B¹⁰ в молекулах диборана или тетраборана, никакого обмена в молекуле пентаборана-9 не происходит¹¹⁸: реакция между B₅H₉ и B₅¹⁰H₉ не идет до 100° в жидкой фазе и до 250° в газовой фазе. Обмен H—D между B₅H₉ и B₅D₉ наблюдается при 200° в отсутствие катализатора. В присутствии катализатора (γ-Al₂O₃) при 90°, как показали Шапиро и сотрудники¹¹⁹, происходит обмен атомами бора между B₂¹⁰H₆ и B₅H₉ через промежуточное образование комплекса Al₂O₃ · B₂¹⁰H₆, который затем медленно обменивает атомы B¹⁰ с пентабораном. Эта реакция идет значительно медленнее, чем в случае B₂H₆.

По данным Штока и сотрудников⁶⁷, пентаборан-9 реагирует с амальгамами щелочных металлов подобно B₄H₁₀ и B₂H₆, образуя соли состава

$B_2B_5H_9$; получить их в чистом виде не удалось. Однако Форд, Хок и Эдвардс¹²⁰ показали, что реакция B_5H_9 с амальгамой натрия и NaH в эфире при 20—25° не идет.

б. *Окисление пентaborана-9.* B_5H_9 самовоспламеняется при смешении с воздухом. Изучение кинетики и механизма окисления пентaborана проводили в ряде работ для определения условий наиболее удобного использования этой реакции. Кинетическое изучение системы B_5H_9 — O_2 ¹²¹ показало, что нижний предел взрыва при комнатной температуре имеет очень низкие давления B_5H_9 и O_2 ; давление B_5H_9 от 1 до 5 мм рт. ст. является критическим. Реакция протекает по типу разветвленной цепной реакции. В более поздней работе¹²² был подтвержден вывод о типе реакции окисления B_5H_9 . Промежуточные продукты выделены не были, но было обнаружено сильное ингибирующее действие $Fe(CO)_5$, что доказывает участие атомов кислорода в развитии цепи. Были определены нижние пределы взрыва для смесей B_5H_9 с O_2 при давлении B_5H_9 от 1 до 90 мм рт. ст. и температуре 15 и 21,5°, а также показано, что конечным продуктом реакции является H_3BO_3 . Показано¹²³, что при медленном окислении B_5H_9 вначале образуются H_2 , B_2H_6 и более твердое вещество неустановленного строения, для которого после изучения его ИК и масс-спектров¹²⁴ предложена формула $B_4H_{12}O$. При более подробном изучении частичного окисления B_5H_9 с использованием спектральных методов¹²⁵ был сделан вывод, что промежуточное соединение имеет формулу $B_2H_2O_3$ и строение тригональной бипирамиды, образованной атомами В и О с двумя концевыми атомами Н при обоих В. Было показано¹²⁶, что при взрывном окислении B_5H_9 образуется еще один промежуточный продукт $B_3O_3H_3$, идентичный с бороксолом¹²⁷.

в. *Реакции пентaborана-9 с кислородными соединениями.* Пентaborан-9⁴¹ медленно гидролизуется водой при комнатной температуре; для полного гидролиза требуется длительное нагревание его с водой при 90°. Однако в водно-диоксановом растворе реакция идет достаточно быстро, и можно измерить скорость гидролиза по повышению давления¹²⁸:



Первая стадия гидролиза была изучена с помощью масс-спектроскопии¹²⁹; B_5H_9 гидролизовали водой, содержащейся в силикагеле в связанным состоянии в виде ионов OH^- . Масс-спектр продукта реакции схож с масс-спектром B_4H_{10} . Полагают, что первой стадией гидролиза является вытеснение водой атома В из молекулы B_5H_9 (вероятно, одного из 4 атомов, лежащих в основании пирамиды) с последующей регенерацией водорода. Баланс по В и Н продуктов реакции, найденных на силикагеле и в летучих продуктах, подтверждает этот вывод.

Взаимодействие B_5H_9 со спиртами¹³⁰ приводит к образованию эфиров борной кислоты и водорода:



При добавлении спирта к B_5H_9 в стехиометрическом отношении эфир борной кислоты образуется с количественным выходом в мягких условиях; реакция экзотермична. Промежуточный продукт — диэтоксиборан $HB(OC_2H_5)_2$ был выделен в чистом виде. Алкоголиз связи В—В в пентaborане был изучен с применением дейтерированного этанола⁶⁹ и сравнен с алкоголизом диборана. Показано, что ход алкоголиза в случае B_5H_9 иной, чем для B_2H_6 , и подобен алкоголизу B_4H_{10} ; при действии спирта на B_5H_9 происходит одновременное образование $HB(OC_2H_5)_3$ и $B(OC_2H_5)_3$, т. е. связи В—В расщепляются одновременно со связями В—Н, а не последовательно. Относительные концентрации промежуточных продуктов $HB(OC_2H_5)_2$ и $DB(OC_2H_5)_2$ зависят от структуры боро-

водорода (B_4H_{10} и B_5H_9), а именно, от характера и количества связей B — B и мостиковых связей B — H — B . При расщеплении дейтероэтанолом связи B — H — B образуется только $HB(OC_2H_5)_2$, при расщеплении же связей B — B — $DB(OC_2H_5)_2$. С ацетоном пентаборан-9 реагирует экзотермично как при комнатной температуре, так и при -80° ¹³⁰. Реакция протекает сложно, механизм реакции не был выяснен. Из реакционной смеси выделен изопропилборат с выходом 25—30%. При действии на B_5H_9 сухого ацетона водород не выделяется, т. е. реакция, вероятно, не идет.

г. Галоидные производные пентаборана-9. При тщательно контролируемых условиях B_5H_9 реагирует с галоидами, галоидоводородами или BCl_3 с замещением одного атома H на галоид. Шлезингер и Берг⁷¹ получили B_5H_8Cl прямым хлорированием B_5H_9 при -80° . B_5H_8Cl , B_5H_8Br и B_5H_8I получены галоидированием пентаборана-9 в присутствии $AlCl_3$ в среде Cs_2 ¹³¹, при этом B_5H_8Br (т. пл. 32—34°) и B_5H_8I (т. пл. 53°) получали с хорошими выходами и в чистом виде; B_5H_8Cl удалось получить только в микроколичествах (из-за его взрывчатых свойств) и загрязненным CCl_4 . На метод получения B_5H_8Br бромированием B_5H_9 в описанных условиях ранее был взят патент¹³² (выход 70%, т. пл. 34—63°, т. кип. 80—82°/34 мм рт. ст.). Положение галоида в молекулах моногалоидпентаборанов точно установлено с помощью ИК и ЯМР спектров. ИК спектр B_5H_8Br ¹³³ подобен спектру B_5H_9 ; симметрия молекулы сохраняется, что возможно только при замещении на B атома H , связанного с вершинным атомом B . ЯМР спектры B_5H_8X ¹³⁴ также с определенностью показывают, что замещение происходит у вершинного атома B ; H^1 ЯМР спектры B_5H_8Br и B_5H_8I содержат дублет из пиков равной интенсивности, показывающий равное количество концевых и мостиковых атомов водорода; в B^{11} ЯМР спектрах B_5H_8Br и B_5H_8I исчезает дублет, соответствующий взаимодействию вершинного атома B с концевым H , превращаясь в синглет двойной интенсивности; дублет, соответствующий группам BH основания, не изменяется. Обнаружено индуктивное влияние галогенов на химический сдвиг B^{11} в B^{11} ЯМР спектре B_5H_8X ($X=Br, I$). Эффект перемещения сдвига в область более слабого поля с увеличением электроотрицательности атомов, связанных с B , показан также и для других соединений B ¹³⁵. Проведена¹³⁶ реакция обмена галоида в $1-BrB_5H_8$ на атом Cl , при которой происходит перемещение атома галоида от вершинного атома B к атому B основания. Реакция идет в присутствии $AlCl_3$ и является первым случаем обмена атома галоида в высшем бороводороде, происходящем с изменением места его присоединения. Механизм реакции неясен. Попытки получить $2-BrB_5H_8$ реакцией $1-BrB_5H_8$ с $AlBr_3$ или $2-ClB_5H_8$ — реакцией $1-BrB_5H_8$ с BCl_3 оказались безуспешными.

При масс-спектрометрическом изучении галоидпентаборанов ($1-ClB_5H_8$, $1-BrB_5H_8$ и $1-IB_5H_8$) установлено¹³¹: 1) относительно легко разрывается B — I связь; 2) отщепление атома Br (или Cl) от молекулы B_5H_8X происходит только при разрушении остова, т. е. путем отщепления $BrB(BCl)$ группы; 3) общее распределение осколочных ионов в масс-спектре B_5H_8I (и частично B_5H_8Br) подобно таковому в B_5H_9 . Из этих данных выведен ряд относительной легкости разрыва связей в галоидпентаборанах: $BI > BH > BB > BrB(Cl)$.

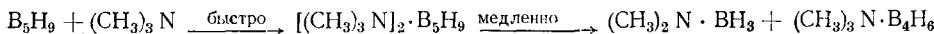
д. Реакции пентаборана-9 с азотистыми и фосфорными соединениями. Реакция B_5H_9 со вторичными и третичными аминами подробно изучена в работе Жигача и сотрудников¹³⁷. B_5H_9 при низкой температуре (до 0°, обычно от -3 до -5°) присоединяет вторичные амины с образованием комплексов состава $B_5H_9 \cdot nNHR_2$ ($n=2, 3, 4, 5$; $R=CH_3, C_2H_5$); при действии третичных аминов образуются соединения $B_5H_9 \cdot 2NR_3$ ($R=CH_3, C_2H_5$), устойчивые до 0°. При повышенной температуре (100—120°) комплексы полностью разлагаются с выделением H_2 , расщеплением молекулы B_5H_9 и образованием алкиламинопроизводных дигорана и борана

и полимеров. Увеличение содержания амина в исходном комплексе приводит к увеличению количества производных борана и уменьшению количества производных диборана в продуктах его разложения.

Берг¹³⁸ одновременно показал, что $(CH_3)_3N$ при -78° присоединяется к B_5H_9 с образованием комплекса $B_5H_9 \cdot 2(CH_3)_3N$, который при нагревании в вакууме частично распадается на исходные вещества, а частично превращается в $BH_3 \cdot (CH_3)_3N$ и полимер состава $(BH)_x$. При нагревании комплекса выше 100° с избытком триметиламина образуется 2 моля $BH_3 \cdot (CH_3)_3N$ на 1 моль B_5H_9 и полимер, обладающий термопластичными свойствами¹³⁹.

При реакции B_5H_9 с $(CH_3)_3NH$, а также с $(CH_3)_2NBH_2$ или $[(CH_3)_2N]_2BH$ в стехиометрическом соотношении Берг¹³⁸ получил мало стабильное на воздухе соединение, которое, как показал рентгеноструктурный анализ¹⁴⁰, является тримером диметиламиnobорана. К этому же выводу пришли Кэмпбелл и Джонсон¹⁴¹, изучавшие реакцию B_5H_9 с $[(CH_3)_2NBH_2]_2$ и идентифицировавшие продукты реакции по H^1 и B^{11} ЯМР спектрам, анализу и молекулярному весу.

Хок и сотрудники¹⁴² также изучали реакцию B_5H_9 с $(CH_3)_3N$ и считают, что при $20-25^\circ$ реакция протекает согласно уравнению:



При действии избытка амина происходит образование двух молей $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ и 1 моля полимера $(CH_3)_3N_x \cdot (B_3H_3)_x$ на 1 моль B_5H_9 ¹⁴³. Из приведенных данных видно, что реакция B_5H_9 с аминами протекает сложно с расщеплением молекулы B_5H_9 . Реакция пентаборана с аммиаком изучена мало. Шлезингер и Бёрг⁷¹ указывают, что при реакции B_5H_9 с NH_3 образуется «диаммиакат пентаборана», в котором один азот содержится в виде иона аммония; дальнейшая медленная реакция B_5H_9 с NH_3 приводит к образованию «тетраамиаката пентаборана», однако не было определено, является ли это вещество индивидуальным¹.

В работе Шеффера, посвященной реакции декаборана с CH_3CN ¹⁴⁴, есть указание на то, что B_5H_9 реагирует с CH_3CN с выделением H_2 и образованием продукта замещения. При реакции B_5H_9 с $NaCN$ образуется смешанная соль NaB_5H_9CN ⁶⁸.

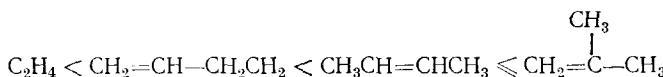
Муттертьюз с сотрудниками¹⁴⁵ показали, что при реакции B_5H_9 с N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамином (ТМЭД) при 25° образуется аддукт $B_5H_9 \cdot$ ТМЭД, который под действием CH_3OH при 0° превращается в $B_4H_8 \cdot$ ТМЭД. Авторы рассматривают эти два аддукта как производные гипотетических анионов $B_5H_{11}^{-2}$ и $B_4H_{10}^{-2}$.

Реакция B_5H_9 с фосфорсодержащими основаниями Льюиса подробно изучена Бёргом¹³⁹, который показал, что при этом происходит расщепление молекулы B_5H_9 , хотя и с гораздо большим трудом, чем в случае B_4H_{10} . Продуктами реакции являются: циклический тример состава $[R_2P-BH_2]_3$ и тетramer $[R_2P-BH_2]_4$ в небольшом количестве, а также чрезвычайно стабильные бороводородные термопластичные полимеры. Полимер при нагревании до $250-300^\circ$ не изменяется и не выделяет H_2 , $(CH_3)_3P$ или $(CH_3)_3P \cdot BH_3$; при нагревании до 400° происходит частичное выделение H_2 и увеличение соотношения $B : P$. Подобным образом реагирует пентаборан-9 с аминофосфинами и дифосфинами, при этом также образуются соответствующие циклические тримеры и полимеры. Джейферс⁹⁹ изучал реакцию B_5H_9 с $(CH_3)_3P$ и пиролиз образующихся при этом аддуктов, в результате которого получается полимер с элементарным составом $BH(PR_3)_{0.2}$. Предполагается, что полимер образует бороводородную цепочку каучукового вида, в которую внедрены молекулы основания, связанные с атомами В координационной связью.

е. *Алкилирование пентаборана-9*. Реакция алкилирования B₅H₉ изучена довольно подробно. Алкилирование проводили в условиях электрофильной и нуклеофильной реакции, применяли различные алкилирующие агенты. Выделение и определение строения продуктов производили с помощью хроматографии, ИК и ЯМР спектров.

При электрофильном алкилировании B₅H₉ по Фриделю—Крафтсу замещается водород при вершинном атоме B, где плотность заряда наибольшая. В условиях нуклеофильной атаки при реакции олефинов с B₅H₉ происходит замещение атомов H, связанных с атомами бора, расположеными в основании пирамиды.

Уильямс и сотрудники¹⁴⁶ проводили реакцию этилена с дибораном при 100° и получили сложную смесь продуктов, которая хроматографированием была разделена на два гомологических ряда: этилпентабораны-9 (моно-, ди- и полиэтилпентабораны) и этилдекабораны-14 (моно-, ди- и полиэтилдекабораны). Очевидно, что в этих условиях реакция протекала между образовавшимися из диборана B₅H₉ и B₁₀H₁₄ и алкилирующими агентами: C₂H₄, этилдиборанами и (C₂H₅)₃B. Было доказано, что замещаются атомы H при B основания. Ришкевич и сотрудники¹⁴⁷ получили ряд алкилпроизводных B₅H₉ реакцией олефинов (бутена-1, изобутилена, бутена-2, этилена) с пентабораном-9 при 150°. Замещение также происходило при борных атомах основания; олефины, по-видимому, прямо атакуют молекулу B₅H₉ в местах наименьшей электронной плотности. Отсутствие изомерных алкильных радикалов, присоединенных к бороводороду, объяснено тем, что молекула олефина присоединяется к B₅H₉ атомом C, имеющим наибольшую электронную плотность. Реакционная способность олефинов повышается в ряду:



B¹¹ ЯМР спектры RB₅H₈ содержат два дублета, что указывает на наличие атома H при вершинном B. Полученные алкилпентабораны¹⁴⁷ в чистом состоянии являются бесцветными подвижными жидкостями с характерным запахом; в гомогенной смеси с водой быстро гидролизуются, в контакте с чистой водой гидролизуются медленно из-за плохой растворимости; на воздухе быстро окисляются, способны к самовоспламенению; при нагревании в вакууме до 150° медленно разлагаются; реагируют с алифатическими аминами подобно B₅H₉.

При реакции пентаборана с этиленом в условиях электрофильного замещения в присутствии AlCl₃ получается этилпентаборан^{133, 148}; хроматографически и с помощью ИК и ЯМР спектров показано, что в этих условиях происходит замещение только H, связанного с вершинами атомов B. Аналогичные результаты получены при алкилировании B₅H₉ при 100° хлористым метилом или этиленом в присутствии AlCl₃¹⁴⁹, при этом 1-CH₃B₅H₈ получается с выходом 80%, а 1-C₂H₅B₅H₈ — с выходом 50%. Предложено¹⁵⁰ использовать реакцию олефинов или алкилгалогенидов с пентабораном в присутствии AlCl₃, FeCl₃ или SnCl₄ как общий метод получения алкилпентаборанов с алкильным радикалом при вершинном атоме B. Этим методом синтезированы и охарактеризованы следующие соединения: 1-метилпентаборан, 1-этилпентаборан, 1-изопропилпентаборан, 1-*втор.*-бутилпентаборан, а также дизамещенный продукт: 1-метил-2-*втор.*-бутилпентаборан. Получение дизамещенного пентаборана показывает, что алкилирование не дезактивирует молекулу B₅H₉ в отношении дальнейшего каталитического алкилирования. Замещенные при вершине B₅H₈R термодинамически менее стабильны, чем замещенные при атоме B основания на 3 ккал/моль, поэтому направление замещения определяется

механизмом реакции, а не термодинамической устойчивостью соединения. 1-Алкилпентaborаны очень чувствительны к окислению и гидролизу, не реагируют с безводным HCl , но разлагаются HCl в присутствии AlCl_3 .

На методы получения алкилпентaborанов взят ряд патентов, которые можно систематизировать следующим образом:

1. Взаимодействие B_5H_9 с олефином в присутствии катализаторов — кислот Льюиса (AlCl_3 , FeCl_3 , AlBr_3)^{151, 152}; выход 1-алкилпентaborанов 65—68%.

2. Взаимодействие B_5H_9 с олефином в присутствии основных катализаторов (пиридина и алкилпиридинов)¹⁵³, выход *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}_5\text{H}_8$ 40,4%, тетрагидрофурана¹⁵⁴, низших алкиламинов¹⁵⁵, выход *трет.*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{B}_5\text{H}_8$ 43%.

3. Реакция между B_5H_9 и моногалоидалкилами с применением катализаторов Фриделя—Крафтса, выход 1-алкилпентaborанов 80—90%^{156, 157}.

4. Алкилирующими агентами в реакции с B_5H_9 являлись алкилбораты, алкилсиликаты, диэтилборан, алкилэфираты BF_3 ^{158—160}.

Для освобождения алкилпентaborанов от примесей их нагревают с окислами металлов, лучше всего с Fe_2O_3 или Al_2O_3 ¹⁶¹.

Онак¹⁶² в 1961 г. обнаружил, что 1-алкилпентaborан-9 ($\text{R}=\text{CH}_3$ или C_2H_5) количественно превращается в 2-алкилпентaborан-9 в присутствии 2,6-диметилпиридинина при комнатной температуре. Строение исходных и конечных продуктов доказано ИК и B^{11} ЯМР спектрами. Аналогичное превращение 1-этилпентaborана, полученного из B_5H_9 и C_2H_4 в присутствии AlCl_3 , в его изомер происходит при нагревании до 200° ¹⁴⁹, при этом не получается этилпентaborанов более высокой степени алкилирования. Эта перегруппировка объясняется большей термодинамической устойчивостью замещенного у основания алкилпентaborана¹⁵⁰. Такую же перегруппировку 1- $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}_5\text{H}_8$ в 2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}_5\text{H}_8$ в присутствии $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ при $27—28^\circ$ изучали Хок и другие¹⁶³. Перегруппировка в присутствии оснований Льюиса (2,6-диметилпиридинина или триметиламина) происходит, вероятно, путем внутримолекулярного обмена алкильных групп, облегченного образованием аддукта алкилпентaborана с основанием. Такой аддукт $[(\text{CH}_3)_3\text{NHB}_5\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_5]$, образующийся из 1- $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}_5\text{H}_8$ и $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, был выделен¹⁶³ при низкой температуре; он диссоциирует при $27—28^\circ$, т. е. при температуре образования 2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{B}_5\text{H}_8$. Для объяснения механизма перегруппировки необходимо учитывать также наличие внутримолекулярного обмена атомов Н в B_5H_9 (как и в других бороводородах), доказанного исследованиями Уильямса^{17, 81}. Онак и другие¹¹⁷ показали, что в присутствии 2,6-диметилпиридинина в 1-дейтеропентaborане-9 происходит внутримолекулярный обмен и не идет межмолекулярный обмен; при повышенных температурах (выше 145°) обмен Н с D происходит по межмолекулярному механизму, при этом образуются ди- и полидейтеропентaborаны. В случае алкилпентaborана отсутствие ди- и полидейтеропентaborанов при термической перегруппировке делает более вероятным предположение о том, что миграция алкильных групп идет внутримолекулярным путем. Механизм реакции, при котором происходит медленное «симметричное» расщепление 1-алкилпентaborана и быстрая рекомбинация с образованием 2-алкилпентaborана, предложенный вначале Онаком¹⁴⁹ на основании теории Пэрри²³, в свете более поздних исследований представляется маловероятным.

Изучение термической стабильности газообразного этилпентaborана¹⁶⁴ показывает, что он менее стабилен, чем B_5H_9 . Продуктами разложения являются H_2 , CH_4 , нелетучие бороводороды и следы $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.

Получено соединение, содержащее две молекулы B_5H_9 , разделенные метиленовым мостиком — ди(1-пентaborил)метан^{165, 166}, $(\text{B}_5\text{H}_8)_2\text{CH}_2$, реакцией B_5H_9 с галоидными алкилами (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2ClBr) в при-

существии $AlCl_3$. Наиболее высокий выход ($\sim 5\%$) получен при использовании CH_2Cl_2 . ИК спектр показал замещение у вершинного атома B . $(B_5H_8)_2CH_2$ — очень нестабильное соединение, быстро со взрывом реагирует с воздухом; в вакууме медленно разлагается при комнатной температуре. Кроме того, авторам удалось получить (в недостаточно чистом виде) чрезвычайно нестойкий 1-пентаборилдихлорборилметан $B_5H_8CH_2 \cdot BCl_2$, в котором замещение также происходит у вершинного атома пентаборана (данные ИК спектра). Взят патент¹⁶⁷ на получение дипентаборилалканов, содержащих два остатка B_5H_8 , связанных алкиленовым мостиком, при реакции сопряженного алкадиена с избытком B_5H_9 при 135 — 145° и повышенном давлении.

VI. ПЕНТАБОРАН-11

1. *Строение пентаборана-11*. Пентаборан-11 менее изучен, чем пентаборан-9. Структура молекулы B_5H_{11} была определена рентгенографически и с помощью ЯМР спектров. Рентгеноструктурный анализ B_5H_{11} провели Левин и Липскомб^{168, 169}, затем расчет межатомных расстояний уточнили Липскомб с сотрудниками³³. B_5H_{11} образует моноклинные кристаллы группы симметрии $P2_{1}/n$, параметры решетки $a=6,76$; $b=8,51$; $c=10,14 \text{ \AA}$; $\beta=94^\circ 3'$; элементарная ячейка содержит четыре молекулы B_5H_{11} . Молекула B_5H_{11} имеет плоскость симметрии, атомы бора образуют остов, являющийся фрагментом икосаэдра; он может быть также получен из тетрагональной пирамиды B_5H_9 раскрытием одной $B—H—B$ связи основания (рис. 10).

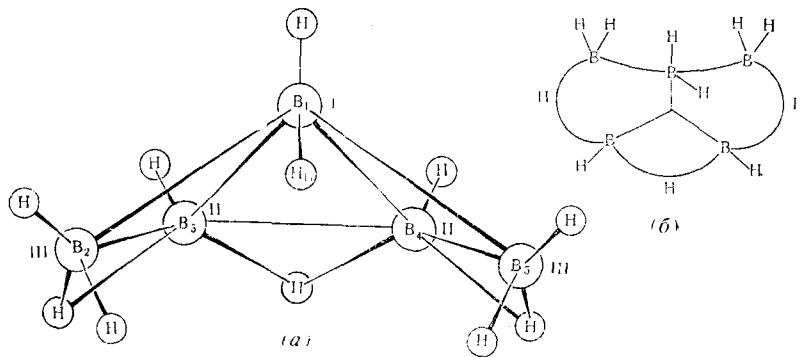


Рис. 10

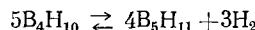
Определены межатомные расстояния в молекуле B_5H_{11} : $B_1—B_3=1,71 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $B_1—B_2=1,87 \text{ \AA}$; $B_2—B_3=1,76 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $B_3—B_4=1,77 \text{ \AA}$; $B—H_{\text{конц}}=1,10 \pm 0,09 \text{ \AA}$; $B_2H_{\text{мост.}}=1,17 \text{ \AA}$; $B_3—H_{\text{мост.}}=1,08 \text{ \AA}$; $B_3—H_{\text{мост.}}=1,01 \text{ \AA}$; $B_4—H_{\text{мост.}}=1,24 \text{ \AA}$; $B_4—H_{\text{мост.}}=1,37 \text{ \AA}$; $B_5—H_{\text{мост.}}=1,44 \text{ \AA}$; $B_1—H_{11}=1,09 \text{ \AA}$; $B_2—H_{11}=1,77 \text{ \AA}$; $B_5—H_{11}=1,68 \text{ \AA}$. Некоторое укорачивание (на $0,1 \text{ \AA}$) $B—H$ связей объясняется, вероятно, систематической ошибкой метода расчета. Были также определены молекулярные углы¹⁶⁹ в B_5H_{11} . H^1 и B^{11} ЯМР спектры пентаборана-11^{92, 170} подтверждают приведенное здесь строение $B_5H_{11} \cdot H^1$. ЯМР спектр $B_5H_{11}^{170}$ показывает наличие четырех типов атомов H : 1) шесть концевых H образуют квартеты; 2) вершинный концевой H_4 ; 3) три мостиковые H (мультиплет); 4) «уникальный» H_{11} образует четкий пик. B^{11} ЯМР спектр B_5H_{11} обнаруживает три типа атомов B . Спектры, приведенные в работе⁹², несколько отличаются от спектров, данных в работе¹⁷⁰, но все они содержат пики, соответствующие трем типам атомов B . Интерпретация ЯМР спектров

согласуется со структурой B_5H_{11} , однако распределение зарядов, рассчитанное Липскомбом⁸⁹, не совпадает с некоторыми выводами из спектров. H^1 ЯМР спектр B_5H_{11} , специально очищенного хроматографически, снятый Лутцем и Риттером⁷⁴, немного отличается от приведенных выше спектров B_5H_{11} , и распределение зарядов атомов В, по данным этого спектра, совпадает с расчетными данными Липскомба³⁸.

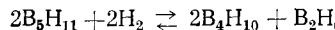
Эберхардт, Кроуфорд и Липскомб показали¹¹, что в молекуле B_5H_{11} вершинный атом B_1 связан с двумя концевыми атомами Н, один из которых («универсальный» Н_{II}) имеет, кроме того, очень слабую связь с двумя атомами В, лежащими в основании пирамиды. Эти атомы бора (типа В_{III}) связаны каждый двухцентровыми связями с двумя концевыми атомами Н и одним мостиковым атомом Н; оставшиеся атомы В основания (типа В_{II}) имеют по одному концевому атому Н и каждый связан с двумя мостиковыми Н. После осуществления всех этих связей у вершинного атома B_1 остаются две орбиты и один электрон; по одной орбите и одному электрону у атомов В_{II}; по одной орбите и $1/2$ электрона у атомов В_{III}, т. е. всего 6 орбит и 4 электрона, которые используются для образования связей вершинного атома B_1 с атомами В, лежащими в основании. Принимают, что для связей B_1 с атомами В_{II} используется sp^2 -орбита B_1 и две sp^3 -орбиты В_{II}, образующие центральную трехцентровую связь, сконцентрированную в треугольнике В_{II}—В₁—В_{II}. Для связи B_1 с атомами В_{III} используется p -орбита атома B_1 и sp^3 -орбиты атомов В_{III}, при этом образуется открытая трехцентровая связь. Было рассчитано³⁵ формальное распределение зарядов между атомами В: $B_1 = -2/3$; $B_{II} = +1/3$; $B_{III} = 0$. Это распределение зарядов требует асимметрии мостиков В_{II}—Н—В_{III} однако из экспериментальных данных не удается сделать определенных заключений, для этого требуется большая точность измерений.

2. *Получение пентаборана-11*. Имеется несколько работ по получению B_5H_{11} в лабораторных условиях. В 1933 г. Бёрг и Шлезингер предложили методику получения B_5H_{11} пиролизом диборана при 100—115°⁴⁷, которая в дальнейшем была ими несколько усовершенствована²⁵.

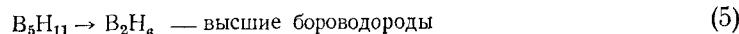
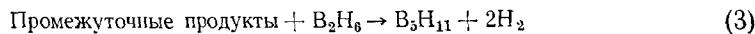
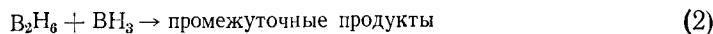
Наиболее удобный способ получения B_5H_{11} пиролизом B_2H_6 предложили Клейн и другие⁵⁰, применившие технику холодной — горячей трубки. Были подобраны условия, при которых из B_2H_6 с 70%-ным выходом получается B_5H_{11} : температура холодной трубы —30°, горячей трубы +120°, продолжительность опыта 2,5 часа, причем каждые 15 минут из реакционной зоны удаляли образующиеся B_5H_{11} и H_2 :



Превращение B_4H_{10} в B_5H_{11} является обратимой реакцией;



Изучение кинетики пиролиза диборана при 80—120°⁹⁵ позволяет сделать вывод, что B_5H_{11} является промежуточным в образовании большинства других бороводородов из B_2H_6 . Схема реакции:

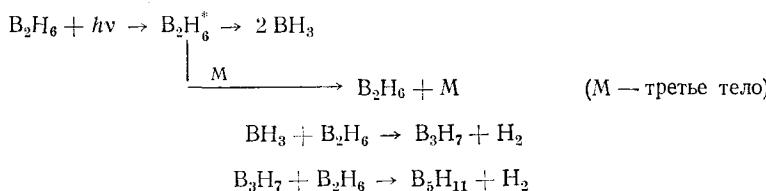


Пиролиз диборана при пульсационном нагревании⁸ позволил установить, что B_5H_{11} образуется через фрагмент тетраборана-10 (B_4H_8):



Тем самым было экспериментально подтверждено предположение^{95, 96} о том, что промежуточным продуктом при образовании B₅H₁₁ из B₂H₆ является тетраборан.

При облучении B₂H₆ пучком света с длиной волны 1849 Å образуется смесь H₂, B₄H₁₀, B₅H₁₁ и, при низком давлении, также полимер (BН)_x⁵³. На основании кинетических данных принимается, что B₅H₁₁ и B₄H₁₀ получаются независимо друг от друга. Условием образования B₅H₁₁ является диссоциация B₂H₆ на радикалы BН₃ и реакция последних в возбужденном состоянии. Повышение давления понижает скорость образования B₅H₁₁ из-за дезактивации B₂H₆ и рекомбинации BН₃. Механизм образования B₅H₁₁:



Существует различие между кинетикой и механизмом термического и фотохимического превращения B₂H₆ в B₅H₁₁.

На метод каталитического превращения B₂H₆ в B₅H₁₁ при 175° взят патент¹⁷¹. Катализатором служит борид циркония, выход B₅H₁₁ — 74,5% при конверсии диборана в 7,9%.

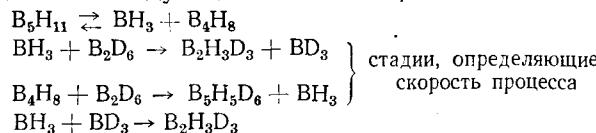
Получение совершенно чистого B₅H₁₁ описали Шпильман и Бёрг⁷⁸. Для очистки B₅H₁₁ авторы применили эффективную колонку для низкотемпературного фракционирования с высоким отношением флегмы. Примесь B₅H₉ медленно отгоняли в ловушку (—196°). B¹¹ ЯМР спектр показывает полное отсутствие примесей B₅H₉ и других бороводородов. B₅H₁₁ имеет следующие константы⁷⁸: т. пл. — 122,0 ± 0,1° (ранее приводили значение —123,3°⁴¹), упругость пара 52,8 мм при 0°; 103,1 мм при 13,5° и 116,1 мм при 16,1°. Ранее⁴⁷ была определена для B₅H₁₁ т. кип. 63° из уравнения зависимости упругости пара от температуры:

$$\lg P_{mm} = 7,901 - (1690,3/T).$$

Пентаборан-11 неустойчив при комнатной температуре и постепенно разлагается при хранении. При —78° и длительном хранении B₅H₁₁ частично разлагается с образованием B₅H₉ и высших бороводородов (B₆H₁₀, B₉H₁₃, B₁₀H₁₄), что было установлено с помощью масс-спектров¹⁷².

3. Изотопный обмен и пиролиз пентаборана-11. Реакции B₅H₁₁ показывают неустойчивость молекулы этого бороводорода. Коски в своих работах установил⁶⁴, что B₅H₁₁ при реакции с B₂D₆ или B₂¹⁰H₆ обменивает атомы водорода или бора, причем изучение кинетики реакции в обоих случаях показывает, что реакция имеет порядок 1/2 по отношению к B₅H₁₁ и первый порядок по отношению к B₂D₆ или B₂¹⁰H₆. Пентаборан-11 при этом расщепляется, и все атомы B¹¹, B¹⁰, H и D обеих молекул участвуют в обмене (данные масс-спектров), реакции протекают по межмолекулярному механизму. Масс-спектрометрическое изучение в мягких условиях обменной реакции B₅H₁₁ с B₂D₆ показало, что все атомы D в B₂D₆ обмениваются с одинаковой скоростью; также одинакова скорость обмена и всех атомов B, причем скорость обмена атомов D—H в два раза больше, чем атомов B¹⁰—B¹¹. Аналогичные результаты были получены при изучении обмена бором и дейтерием между пентабораном-11 и дибораном при помощи ИК спектров.

Автор предлагает следующий механизм реакции:

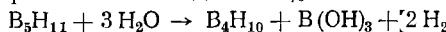


Вошедшие таким образом в молекулу пентaborана атомы D (и B¹⁰) могут быстро перераспределяться в различные положения молекулы в результате внутримолекулярного обмена. Масс-спектр B₅H₁₁ также показывает нестабильность его молекулы⁶⁵. При нагревании (100°) пентaborан-11 разлагается с образованием H₂, B₂H₆, B₄H₁₀, B₅H₉ и смеси нелетучих высших бороводородов, в которой найден декаборан⁴⁶. В присутствии H₂ главными продуктами пиролиза B₅H₁₁ являются B₄H₁₀ и B₂H₆ (100°, 10 мин.).

Измерены константы равновесия этой обратимой реакции в интервале температур 100—140° и определены энтропия и энталпия процесса¹⁷³. При нагревании B₅H₁₁ в присутствии H₂⁸ кроме B₂H₆, B₄H₁₀ и высших бороводородов, образуются также B₅H₉ и B₆H₁₀ в небольших количествах; при нагревании смеси B₅H₁₁ с B₂H₆ (8 и 92% соответственно) основными продуктами реакции являются B₄H₁₀, B₅H₉, B₆H₁₀ и высшие бороводороды.

4. *Реакции B₅H₁₁ с основаниями Льюиса.* Шток и Поланд¹⁷⁴ изучали реакцию B₅H₁₁ с NH₃ при температуре от —130 до +20° и нашли, что пентaborан-11 образует аддукт с аммиаком. Строение полученных соединений и ход реакций не были выяснены. При нагревании аддукт превращался в боразол.

Берг и Буни в ряде работ показали способность B₅H₁₁ под влиянием оснований Льюиса в контролируемых условиях превращаться в другие бороводороды. Это интересное свойство B₅H₁₁ еще раз доказывает его нестабильность. Под действием воды при низкой температуре (реагенты нагревали от —78 до 0° до начала таяния льда) и небольшом времени контакта (1 минута) пентaborан-11 частично гидролизуется, при этом образуется тетраборан-10 с выходом 96%^{56, 57}:



Превращения B₅H₁₁ в B₆H₁₀^{175, 176} (при пропускании B₅H₁₁ над большой поверхностью диглима при температуре от —78 до —20° выход B₆H₁₁ до 65%) и в B₉H₁₅¹⁷⁶ (под влиянием гексаметилентетраамина при 0°, выход B₉H₁₅ до 13%) предложены как удобные лабораторные методы этих ранее практически недоступных бороводородов. Это — принципиально новые методы превращения одних бороводородов в другие под действием химических реагентов, а не путем термического разложения молекулы.

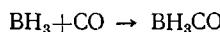
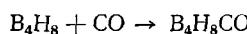
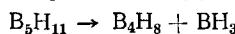
Под влиянием оснований Льюиса [(CH₃)₃N, [(CH₃)₂N]₂BH, (CH₂)₆ · (NH₂)₄, (CH₃)₂O, CH₃OCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₃] происходит отщепление группы BH₃ от молекулы B₅H₁₁ и последующее диспропорционирование фрагментов, при этом образуются как бороводороды с более низким содержанием B (B₂H₆, B₄H₁₀^{56, 175}), так и высшие бороводороды^{175, 176} (B₆H₁₀, B₉H₁₅, B₁₀H₁₄), во всех случаях часть пентaborана-11 превращается в стабильный пентaborан-9. (CH₃)₂O образует с B₅H₁₁ при —78° аддукт с эмпирической формулой B₅H₁₁ · 1,5(CH₃)₂O¹⁷⁶. Полагают, что эфир координационно присоединен к двум атомам бора типа B_{II}. Присоединение эфира к этим атомам B ослабляет связи с мостиковыми H и облегчает превращение молекулы B₅H₁₁ в другие бороводороды. Аналогично объясняют превращение B₅H₁₁ в B₄H₁₀ под влиянием воды: отщепление фрагмента B—H, получающегося из атома B_{II}, координированного с кислородом и образование молекулы B₄H₁₀ с минимальной и локализованной перестройкой структуры. Реакция пентaborана-11 с аминами

также, вероятно, начинается электроно-донорной атакой атома на эти особенно обедненные электронами атомы B₁₁ и образованием соответствующих аддуктов.

При реакции (CH₃)₃N с B₅H₁₁¹⁷⁵, кроме бороводородов, образуется триметиламиноборан (CH₃)₃N·BH₃, выход которого возрастает при увеличении соотношения (CH₃)₃N : B₅H₁₁ до 2 : 1. Бороводородов же образуется гораздо меньше. Было установлено также¹⁷⁶, что (CH₃)₃N·BH₃ является катализатором превращения B₅H₁₁ в другие бороводороды, что указывает на большую акцепторную способность B₅H₁₁ по сравнению с BH₃. Было показано, что сила основания Льюиса влияет на состав продуктов реакции диспропорционирования B₅H₁₁: аддукты B₅H₁₁ со слабыми основаниями Льюиса легко разлагаются с выделением BH₃. В этом случае получаются высокие выходы B₂H₆ и B₄H₁₀; слишком сильные основания Льюиса образуют прочные комплексы с отщепляющейся от B₅H₁₁ группой BH₃, непрерывно удаляя ее из зоны реакции, что приводит к уменьшению выхода высших бороводородов, в частности B₆H₁₀. Наилучший выход B₆H₁₀ получается при употреблении оснований Льюиса средней силы, например диглима.

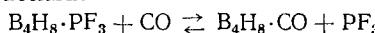
При действии на B₅H₁₁ окиси углерода в мягких условиях (температура 20—25°, давление CO 7—20 атм) происходит типичное для B₅H₁₁ расщепление молекулы на BH₃ и B₄H₈ и образование B₄H₈CO⁷⁷. Опубликована статья⁷⁸, в которой подробно описано получение, физические и химические свойства B₄H₈CO.

Ход реакции B₅H₁₁ с CO выражается уравнениями:



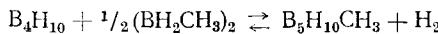
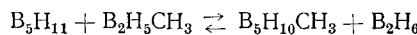
Метод получения B₄H₈CO из B₅H₁₁ более простой и быстрый, чем из B₄H₁₀, однако для него требуется совершенно чистый пентаборан-11, который трудно доступен. Поэтому в настоящее время получение B₄H₈CO из B₄H₁₀ более рационально.

PF₃ реагирует с B₅H₁₁ аналогично CO⁷⁸ с образованием B₄H₈·PF₃ и BH₃·PF₃ в мягких условиях (при ~30° за 2 часа). B₄H₈·PF₃ количественно превращается в B₄H₈CO при действии на него CO (1 час при 18°), реакция эта обратима:



5. Алкилпроизводные пентаборана-11. Было проведено алкилирование B₅H₁₁ различными алкилирующими агентами; эти реакции также показывают лабильность молекулы пентаборана-11, ее склонность к расщеплению на B₄H₈- и BH₃-группы. Алкилпроизводные B₅H₁₁ являются нестабильными соединениями.

Лутц и Риттер⁷⁴ получили метильные производные пентаборана-11 реакцией его с CH₃B₂H₅ в мягких условиях (при 35° в течение 30 минут) или реакцией B₄H₁₀ с 1,2-диметилдигибораном при 100° в течение 15 минут:



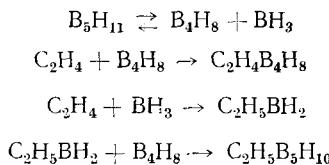
Метилпентаборан-11, B₅H₁₀CH₃, довольно быстро диспропорционирует при комнатной температуре (за 30 мин. на 16%) с образованием B₅H₁₁ и B₅H₉(CH₃)₂, при нагревании (90°) вещество частично разлагается с выделением B₅H₁₁, B₂H₆, B₂H₅CH₃, B₅H₈CH₃, следов B₅H₉, твердых бороводородов и B₅H₉(CH₃)₂. При взаимодействии метилипентаборана-11 с дигибораном происходит обменная реакция с образованием B₂H₅CH₃ и B₅H₁₁; при 25° за 30 мин. реагирует 72% B₅H₁₀CH₃. Диэтиловый эфир при низ-

кой температуре (от -78 до 0°) разлагает $B_5H_{10}CH_3$ с выделением B_5H_9 , B_5H_{11} и небольшого количества $B_5H_9(CH_3)_2$, $B_5H_{10}CH_3$ и $B_5H_9(CH_3)_2$ были идентифицированы и охарактеризованы с помощью ИК, ЯМР и масс-спектров. В масс-спектре $B_5H_{10}CH_3$ наиболее интенсивны пики, соответствующие ионам $B_5H_6CH_3^+$, $B_5H_8CH_3^+$ и $B_5H_4CH_3^+$; в масс-спектре $B_5H_9(CH_3)_2$ наиболее интенсивны пики ионов $B_5H_5(CH_3)_2^+$, $B_5H_7(CH_3)_2^+$, $B_5H_3(CH_3)_2^+$, т. е. в метилпентаборане-11 и в диметилпентаборане-11 связи $B-H$ расщепляются легче, чем связи $B-C$; кроме того, сохраняется тенденция к отщеплению H -атомов по 2.

$B_5H_9(CH_3)_2$ частично диспропорционирует при комнатной температуре; масс-спектр образца $B_5H_9(CH_3)_2$, стоявшего при $20-25^\circ$, содержит пики, соответствующие $B_5H_8(CH_3)_3$.

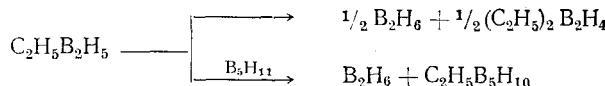
Из H^1 ЯМР спектров $B_5H_{10}CH_3$ и B_5H_{11} следует, что: 1) CH_3 -группа локализована у атомов B III; 2) в молекуле $B_5H_{10}CH_3$ существует геометрическая изомерия; 3) индуктивный эффект, возможно, проявляется в делокализованной полиэдральной системе. ИК спектры $B_5H_{10}CH_3$ и $B_5H_9(CH_3)_2$ подтверждают эти выводы.

Мэджур, Соломон и Клейн¹⁷⁷ изучили реакцию этилена с пентабораном-11. При 25° и давлении 500 mm за 30 мин. образуется $C_2H_5B_5H_{10}$ с выходом 96% при конверсии B_5H_{11} в 18%; кроме того образуются небольшие количества B_4H_{10} , H_2 , $C_2H_5B_2H_5$, $C_2H_4B_4H_8$ и следы $(C_2H_5)_2B_5H_9$. Неожиданным было образование диметилентетраборана, идентичного продукту реакции B_4H_{10} с C_2H_4 . Авторы показали, что $B_4H_8C_2H_4$ не является продуктом разложения $B_5H_{10}C_2H_5$, а образуется независимым путем, наряду с $C_2H_5B_5H_{10}$:

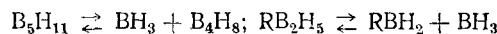


Изучено разложение $C_2H_5B_5H_{10}$ в жидкой и газовой фазе в присутствии других бороводородов с целью установления механизма реакции. При этом получалась очень сложная смесь продуктов, и определенные выводы авторам сделать не удалось.

Эти же авторы изучали обменную реакцию $C_2H_5B_2H_5$ с B_5H_{11} ¹⁷⁸ в мягких условиях (0° , 30 мин.) и установили, что при этом протекают конкурирующие реакции обмена H на C_2H_5 -группу и симметризации $C_2H_5B_2H_5$:



С симметричным $(C_2H_5)_2B_2H_4$ пентаборан-11 также вступает в обменную реакцию; при этом образуется $(C_2H_5)_2B_5H_9$, содержащий C_2H_5 -группы при разных атомах B . Другие изученные бороводороды (B_4H_{10} , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$) в этих условиях не реагируют с $C_2H_5B_2H_5$ и $(C_2H_5)_2B_2H_4$. Эти реакции являются еще одним доказательством лабильности атомов H и B в молекуле B_5H_{11} и, вероятно, протекают через расщепление реагирующих молекул:



Реакция обмена между $C_2H_5B_2H_5$ и B_5H_{11} равновесная.

На методы алкилирования B_5H_{11} взято несколько патентов. Реакцией галоидного алкила (C_2H_5Br , $n-C_3H_7Cl$, $n-C_4H_9Cl$) со смесью пентабора-

нов (70—90% B_5H_{11} и 10—30% B_5H_9) в присутствии $AlCl_3$ в мягких условиях (20° , давление 560 мм) за 1 час получали смесь алкилированных пентаборанов¹⁷⁹, которую разделяли фракционированием. При реакции B_5H_{11} с сопряженными диенами¹⁸⁰ при температуре 20 — 40° получали жидкие продукты, состав которых не приведен.

VII. ГЕКСАБОРАН-10

1. Строение гексаборана-10. Молекулярная структура гексаборана-10, B_6H_{10} , была установлена с помощью рентгеноструктурного анализа и ЯМР спектроскопии. Липскомб и сотрудники^{181, 182} показали, что атомы B в B_6H_{10} образуют пентагональную пирамиду (рис. 11), являющуюся фрагментом икосаэдра, и определили межатомные расстояния рентгено-графическим методом.

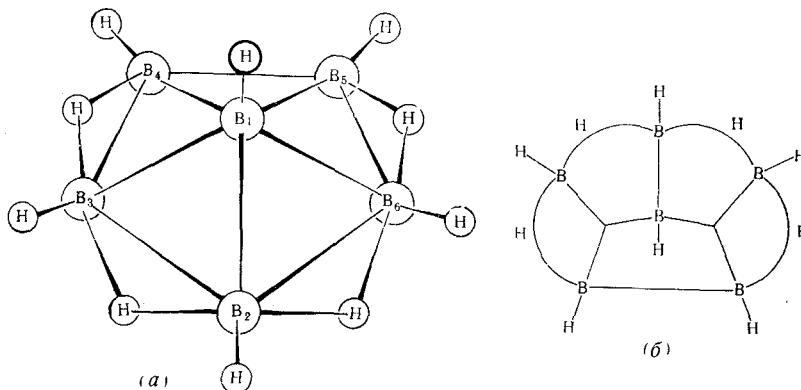


Рис. 11

В работе¹⁸² приведены следующие данные: $B_1—B_4=B_1—B_5=1,795 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $B_1—B_3=B_1—B_6=1,753 \pm 0,009 \text{ \AA}$; $B_1—B_2=1,740 \pm 0,014 \text{ \AA}$; $B_4—B_5=1,596 \pm 0,012 \text{ \AA}$; $B_4—B_3=B_5—B_6=1,737 \pm 0,001 \text{ \AA}$; $B_3—B_2=B_6—B_2=1,79 \pm 0,009 \text{ \AA}$; $B—H_{\text{конц}}=1,21 \pm 0,07 \text{ \AA}$; $B_4—H_{\text{мост}}=1,35 \text{ \AA}$; $B_3—H_{\text{мост}}=1,31 \text{ \AA}$; $B_3—H_{\text{мост}}=1,48 \text{ \AA}$; $B_4—H_{\text{мост}}=1,32 \text{ \AA}$.

Для шести атомов B, образующих пентагональную пирамиду, было предложено два типа распределения связей¹⁸³, после подробного изучения и расчетов молекулы B_6H_{10} Липскомб и другие^{10, 182} предложили структуру, которая не содержит BH_2 -групп, имеет четыре мостиковых связи $B—H—B$ и плоскость симметрии. Каждый из пяти атомов бора, образующих основание пирамиды, связан с концевым атомом H; в основании имеется четыре трехцентровые связи $B—H—B$ и одна двухцентровая связь $B—B$, соединяющая атомы $B_4—B_5$. Последние атомы используют по одной орбите и $1/2$ электрона для связи с вершинным атомом B; атомы B_3 , B_2 и B_6 для этой цели используют по одной sp^3 орбите и по одному электрону. Вершинный атом бора связан с одним концевым H, оставшиеся 3 орбиты и 2 электрона используются для связи с атомами B основания: образуются 1 двухцентровая связь $B_1—B_2$ и 2 центральные трехцентровые связи между атомами $B_4—B_1—B_3$ и $B_5—B_1—B_6$ по обе стороны плоскости симметрии. Необычно короткое расстояние между атомами B_4 и B_5 ($1,596 \text{ \AA}$) авторы объясняют тем, что все связи, образованные этими атомами (трехцентровые $B_4—B_1—B_3$ и $B_4—H—B_3$, двухцентровые $B—H$ и $B_4—B_5$), вызывают очень сильное отклонение валентных углов от тетраэдрической конфигурации и соответствующее

укорачивание связи. Эта ситуация сравнима с положением в циклопропановом кольце, где сильное напряжение цикла приводит к необычно коротким межатомным расстояниям. Исходя из предложенной для B_6H_{10} структуры, были рассчитаны заряды атомов B ¹⁸²; равные $-1/3, -1/6, +1/3$ и 0 для атомов B_1, B_4, B_3 и B_2 . Данные ЯМР спектров ¹⁸⁴ согласуются в основном с приведенной структурой гексаборана. B^{11} ЯМР спектр содержит два дублета с относительной интенсивностью пиков 5:5:1:1, соответствующие $B-H$ группам основания и $B-H$ группе при вершине пирамиды. Атомы B основания в молекуле B_6H_{10} более электроположительны ¹⁸⁴, чем соответствующие атомы B в B_5H_9 . Однако из данных B^{11} ЯМР спектра B_6H_{10} можно сделать вывод, что все атомы B , лежащие в основании пентагональной пирамиды, идентичны; т. е. не обнаружено третьего типа атомов B , получающихся из данных Липскомба. Идентичность этих B атомов объяснена ¹⁸⁵ тautомерными превращениями двух изомеров B_6H_{10} , отличающихся друг от друга типом связей. Второй изомер B_6H_{10} , менее стабильный, также имеет строение пентагональной пирамиды, но при этом атомы B основания образуют три трехцентровые связи $B-H-B$, а атом B_4 связан с двумя концевыми H , т. е. в основании есть BH_2 -группа.

Рассчитаны ⁹³ энергии связей в B_6H_{10} , исходя из длин связей $B-B$ и $B-H$. Расчетные данные показывают, что некоторые данные по межатомным расстояниям требуют уточнения.

2. *Получение и свойства гексаборана-10.* Гексаборан-10 впервые в чрезвычайно малом количестве получил Шток ^{41, 94} гидролизом боридов металлов кислотами в смеси с другими бороводородами, практически он был недоступен. Позже Липскомб и сотрудники ¹⁸¹, а затем Котленский и Шеффер ¹⁸⁶ получали B_6H_{10} действием тихого электрического разряда (15 kV) на дигборан и последующим низкотемпературным фракционированием смеси. Выход B_6H_{10} был небольшим ($\sim 1\%$), главные продукты реакции: B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} (выходы 40, 20 и 30% соответственно), кроме того, образуются небольшие количества B_9H_{15} и $B_{10}H_{14}$.

Гексаборан-10 стал доступным после того, как Буни и Берг ^{57, 175, 176, 187} разработали метод получения его из B_5H_{11} действием основных реагентов. При пропускании паров B_5H_{11} над большой поверхностью диггами при низком давлении получают чистый B_6H_{10} с выходом до 65% ¹⁷⁶. Этот метод получения гексаборана-10 наиболее удобен. Опубликована работа ¹⁸⁸, в которой предложено получать B_6H_{10} гидролизом Mg_3B_2 в несколько модифицированных условиях по сравнению с методикой Штока. Общий выход бороводородов не превышает 12%, B_6H_{10} получают с выходом от 2 до 6%.

Были определены физические свойства B_6H_{10} : т. пл. $-62,3^{\circ}$ ¹⁷⁶, $-63,2 \pm 0,1^{\circ}$ ¹⁸⁹; т. кип. 108° ¹⁷⁶; $82,2$ (расч.) ¹⁸⁹; зависимость упругости пара от температуры описывается уравнением $lg P_{mm} = 5,2124 - (1566,3/T) + 0,005841 T$ ¹⁸⁹. Были найдены ¹⁸⁹ также теплота испарения B_6H_{10} и константа Труттона $= 25,7$, показывающая, что молекулы B_6H_{10} неассоциированы в жидком состоянии. Масс-спектр чистого B_6H_{10} ¹⁸⁹ (несколько отличающийся от ранее снятого масс-спектра недостаточно чистого B_6H_{10} ¹⁸⁶) показывает, что наиболее стабилен ион B_6H^+ , обнаружена общая для всех бороводородов тенденция к потере H атомов по 2. ИК спектр B_6H_{10} содержит полосы, соответствующие связям $B-H_{\text{конц}}$ и $B-H_{\text{мост}}$; отсутствуют полосы BH_2 -групп ¹⁸⁹. B_6H_{10} медленно разлагается при температуре выше 0° ¹⁸⁹, хотя он более устойчив, чем B_5H_{11} (предложены методы очистки B_6H_{10} от B_5H_{11} , основанные на меньшей стабильности B_5H_{11} при -80° и при $+100^{\circ}$ в присутствии H_2). B_6H_{10} термически немного более устойчив, чем B_4H_{10} ⁹⁴.

Предварительное изучение дейтерообмена B_6H_{10} с B_2D_6 ¹⁸⁹ показало, что концевые H атомы B_6H_{10} вступают в реакцию быстрее, чем мостиковые.

Химические реакции B₆H₁₀ изучены мало. С водой на холода B₆H₁₀ реагирует медленно⁹⁴, при нагревании идет реакция:

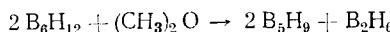


Гидролиз идет быстрее в кислой среде, чем в щелочной.

VIII. ГЕКСАБОРАН-12

1. *Строение гексаборана-12* экспериментально не определено, но Липскомб предложил¹⁸⁵ для него структуру пентагональной пирамиды по аналогии со строением B₆H₁₀ и на основании принципов топологии молекул бороводородов. В предлагаемой структуре содержатся две BН₂-группы, четыре мостиковых связи B—H—B, две центральных трехцентровых связи B—B—B и одна двухцентровая связь B—B; молекула B₆H₁₂ имеет восемь концевых атомов H и четыре мостиковых атома H. Другая возможная структура B₆H₁₂, по-видимому, менее стабильная, имеет три BН₂-группы, три мостиковых связи B—H—B и вершинный атом B, связанный тремя трехцентровыми связями B—B—B с атомами B, лежащими в основании пирамиды. Джейнс и Шеффер¹⁹⁰ на основании топологии молекулы (4212), B¹¹ ЯМР спектров и метода получения из B₃H₇ предлагают для B₆H₁₂ необычную для бороводородов структуру открытого типа, не являющуюся фрагментом икосаэдра. Лутц, Филлипс и Риттер¹⁹¹ считают, что строение B₆H₁₂ подобно строению B₅H₁₁ и приводят структуру, получающуюся из молекулы B₅H₁₁ при замене одной мостиковой связи B—H—B на BН₂-группу. Эта структура также согласуется с топологией молекулы и, в основном, с B¹¹ ЯМР спектром. Отсутствие данных рентгеноструктурного анализа не позволяет в настоящее время сделать выбор между этими структурами.

2. *Получение и свойства гексаборана-12*. Гиббинс и Шапиро¹⁹² первыми выделили B₆H₁₂ из смеси бороводородов, получающихся при действии электрического разряда на B₂H₆¹⁸⁶ и идентифицировали его методом масс-спектроскопии. Авторы показали, что B₆H₁₂ гораздо менее стабилен, чем B₆H₁₀; он разлагается при комнатной температуре. Джейнс и Шеффер^{190, 193} получили B₆H₁₂ с выходом ~4% реакцией (CH₃)₄NB₃H₈ с полифосфорной кислотой и выделили его высоковакуумной перегонкой. B₆H₁₂ медленно разлагается при ~20° с выделением H₂ и бороводородов; разложение ускоряется в присутствии воды или (CH₃)₂O. Приведены ЯМР спектры B₆H₁₂ и упругость пара (17 мм при 0°). Лутц и другие¹⁹¹ выделяли и идентифицировали B₆H₁₂, получавшийся с небольшими выходами (~1%) при разложении B₄H₁₀ и B₅H₁₁ в различных условиях. Гексаборан-12 очищали методом газо-жидкостной хроматографии. Физические свойства: т. пл. —82,3°, упругость пара 17,1 мм при 0°; 3,8 мм при 23,6°¹⁹¹. Изучение разложения гексаборана-12 при 25° (чистого и в присутствии H₂ и B₂H₆) показало, что химическая стабильность B₆H₁₂ увеличивается с увеличением чистоты соединения¹⁹¹; были сделаны ИК и масс-спектры B₆H₁₂. Химические свойства B₆H₁₂ почти совсем не изучены. При действии H₂O и (CH₃)₂O гексаборан-12 быстро разлагается согласно уравнениям¹⁹¹:



IX. ГЕПТАБОРАНЫ

Гептабораны не были получены в индивидуальном состоянии, хотя в ряде работ^{8, 186, 192, 194} указано, что они присутствуют в смеси бороводородов. Липскомб¹⁸⁵ считает возможным существование трех B₇-бороводородов: B₇H₁₁, B₇H₁₃ и B₇H₁₅ и предлагает для каждого из них структуру с менее компактным расположением атомов B, чем для других бороводородов, которой объясняется чрезвычайно малая стабильность этих со-

единений. Шеффер и сотрудники¹⁹⁵ при масс-спектрометрической проверке тетраборана, полученного из B_2H_6 , обнаружили в отдельных образцах пики неизвестного ранее бороводорода, которому авторы приписывают формулу B_7H_{13} . В этой же работе есть указание на существование B_7H_{15} . Фелнер и Коски⁸ при перегонке и масс-спектрометрическом анализе продуктов пиролиза B_2H_6 показали, что при этом, вероятно, образуются два гептаборана B_7H_{11} и B_7H_{13} (хотя авторы не исключают возможность образования другой пары гептаборанов: B_7H_{13} и B_7H_{15}). Гептабораны из смеси бороводородов выделены не были.

Диттер и сотрудники¹⁹⁶ подвергают сомнению существование гептаборанов на основании проверки масс-спектров образцов «гептаборановой» фракции после ее очистки на хроматографе. Авторы считают, что за гептабораны ошибочно были приняты этилпентаборан, триэтоксиборан и другие примеси, образующиеся из обычно присутствующих в бороводородах следов этана и этилового эфира.

X. ОКТАБОРАН-12, B_8H_{12}

Первое указание на образование октаборана-12 при пиролизе B_5H_{11} , основанное на измерении упругости пара полученного соединения, содержится в работе Берга и Шлезингера⁴⁷, однако позже было установлено¹⁷⁶, что при этом образуется B_9H_{15} . Шапиро и сотрудники^{197, 198} привели масс-спектр октаборана-12, содержащегося в смеси с другими бороводородами, на основании которого соединению была присдана формула B_8H_{12} . Липскомбу и сотрудникам¹⁹⁹ удалось получить, выделить в чистом виде и установить строение октаборана-12. B_8H_{12} получали при действии электрического разряда на смесь B_2H_6 и B_5H_9 (молярное отношение 2:1), продукты реакции быстро разделяли вакуумным низкотемпературным фракционированием с одновременным масс-спектрометрическим анализом

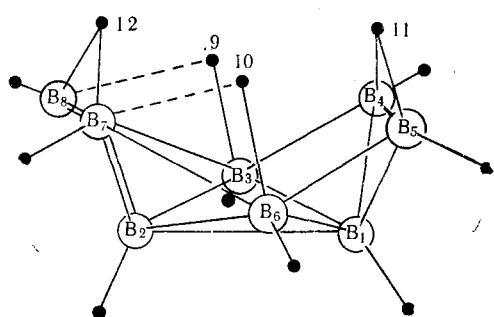


Рис. 12

фракций. Рентгеноструктурный анализ соединения показал, что молекула B_8H_{12} имеет плоскость симметрии и является фрагментом икосаэдра. Строение B_8H_{12} изображено на рис. 12.

Определены следующие межатомные расстояния: $B_1—B_3=B_2—B_3=B_3—B_4=B_5—B_6=B_6—B_7=B_2—B_6=1,790\pm 0,007$ Å; $B_1—B_4=B_1—B_5=1,690\pm 0,006$ Å; $B_2—B_7=B_2—B_8=1,720\pm 0,002$ Å; $B_1—B_2=1,803$ Å; $B_3—B_8=1,800$ Å; $B_4—B_5=1,672$ Å; $B_7—B_8=1,706$ Å; $B—H_{\text{конц}}=1,10\pm 0,03$ Å; $B_3—H_9=B_6—H_{10}=1,28\pm 0,02$ Å; $B_8—H_9=B_7—H_{10}=1,47\pm 0,01$ Å. Каждый атом В в молекуле B_8H_{12} связан с одним концевым атомом H; кроме того, содержатся два симметричных водородных мостика $B_4—H_{11}—B_5$ и $B_7—H_{12}—B_8$ и два несимметричных мостика $B_3—H_9—B_8$ и $B_6—H_{10}—B_7$, в которых атомы H расположены ближе к атомам B_3 и B_6 . Характер связей между атомами В в этой работе не разобран, однако ранее Липскомб¹, на основании топологии B_8H_{12} (4420), предложил структуры (рис. 13), в которых молекула содержит четыре центральных трехцентровых связи В—В—В и две двухцентровых связей В—В, кроме связей с атомами водорода. B_8H_{12} является чрезвычайно нестабильным соединением, поэтому изучение его строения проводили при низкой температуре (ниже -20°).

Кроме B₈H₁₂, было получено²⁰⁰ производное октаборана состава C₂H₅NH₂B₈H₁₁NHC₂H₅ при действии C₂H₅NH₂ на комплекс ионаборана — B₉H₁₃S(C₂H₅)₂, оно было выделено в чистом виде и изучено рентгенографически^{200, 201}. Показано, что в этом соединении существует мости́ковая связь B—N—B, подобная связи в аминодиборане, формально замещающая одну связь B—H—B. На этом примере такого типа связь была впервые обнаружена в высших бороводородах. Полагают, что это соединение является производным гипотетического иона B₈H₁₃[—]; его строение показано на рис. 14.

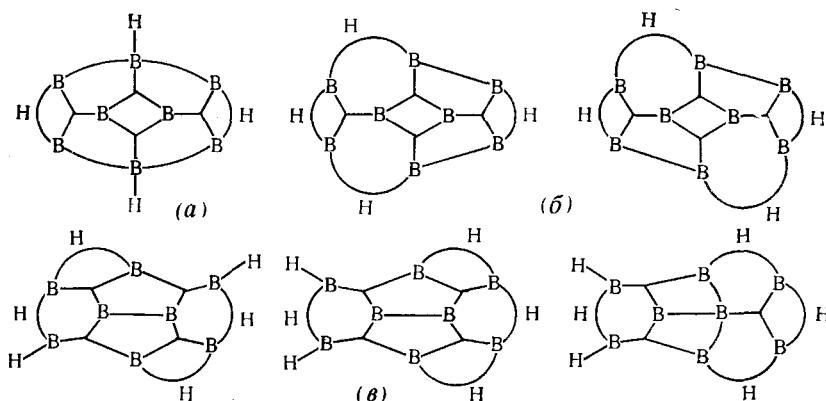


Рис. 13

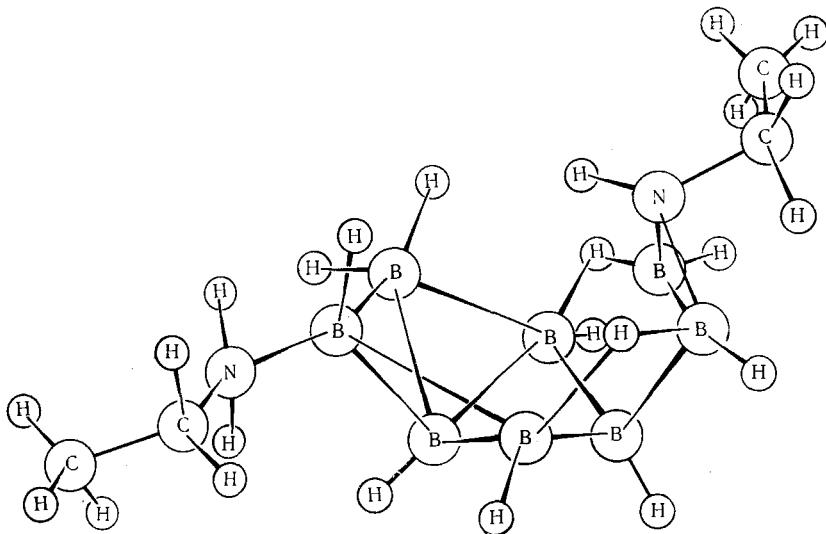


Рис. 14

Геометрия молекулы показывает, что решетка из атомов B является фрагментом икосаэдра. Были определены все межатомные расстояния и четко установлено положение всех атомов B, N и C и всех атомов H, кроме одного атома H в NH₂-группе и трех H в одной CH₃-группе. Соединение довольно устойчиво термически и химически, вероятно, благодаря стабилизации молекулами этиламина. Если формально заместить мости́ковый атом N на H, то (по аналогии с B₂H₅NR₂ и B₂H₆) получится B₈H₁₂·L (где L — лиганд), из которого можно получить гипотетический

ион $B_8H_{13}^-$, являющийся производным B_8H_{14} . Авторы предсказали неустойчивость этого октaborана из-за стерических препятствий.

Таким образом, октaborаны также являются чрезвычайно неустойчивыми представителями класса бороводородов и к настоящему времени изучены очень мало.

XI. НОНАБОРАН-15

Нонаборан-15, B_9H_{15} , является еще одним бороводородом, полученным сравнительно недавно. Упоминание о содержании нонаборана в продуктах разложения пентаборана-11 при длительном хранении последнего содержится в работе Нортон ¹⁷². Впервые B_9H_{15} получили Котленский и Шеффер ¹⁸⁶ как побочный продукт, получающийся в чрезвычайно небольших количествах в смеси с B_6H_{10} и $B_{10}H_{14}$ (общее количество трех бороводородов $\sim 1\%$) при действии тихого электрического разряда на

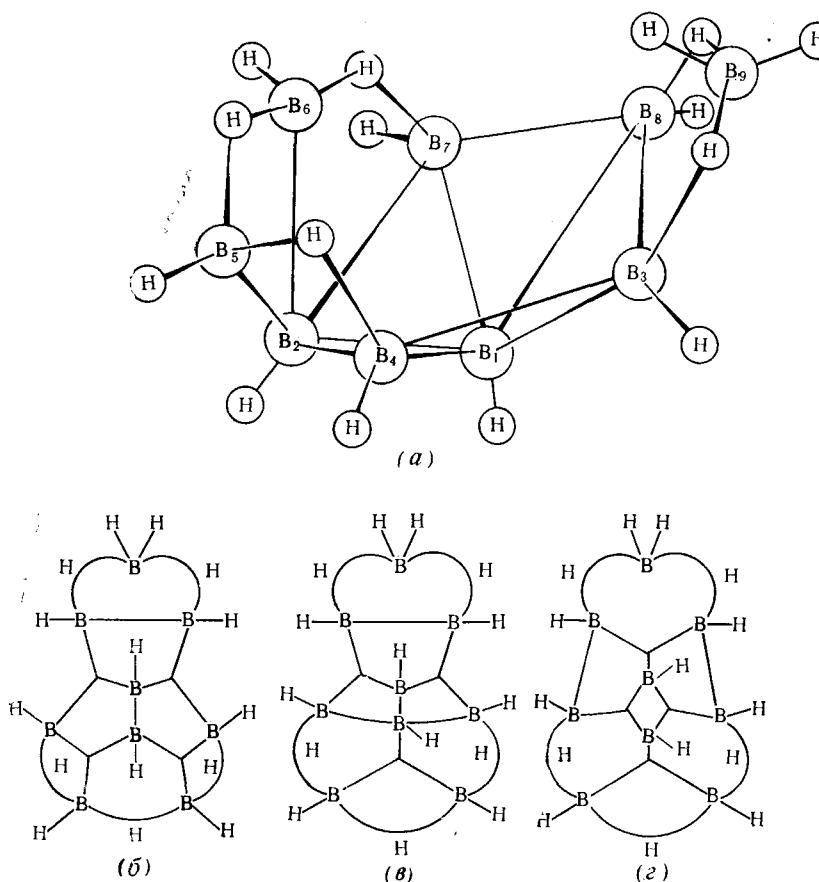


Рис. 15

диборан. Его формула и строение были установлены методом рентгеноструктурного анализа и масс-спектрометрически ^{202, 203}, причем были использованы чрезвычайно малые количества вещества, химически недостаточно чистого. В 1962 г. Бёрг и Кратцер ¹⁷⁶ разработали метод получения B_9H_{15} катализитическим разложением B_5H_{11} в присутствии гексаметилентетраамина при 0° , выход $B_9H_{15} \sim 13\%$. Константы полученного чистого нонаборана (т. пл. $+2,8^\circ$, упругость пара $0,8 \text{ мм}$ при 28°) значительно отличаются от констант образца, использованного ранее Липскомбом ^{202, 204}, для установления структуры B_9H_{15} (т. пл. $-18-20^\circ$),

однако Бёрг и Кратцер с помощью B¹¹ ЯМР, ИК и масс-спектров показали, что образцы идентичны по химическому строению, а разница в константах объясняется наличием примесей других бороводородов. Диттер и другие¹⁹⁶ получили нонаборан-15 из B₅H₁₁ и B₂H₆ (избыток диборана, давление 27 атм) и сняли масс-спектр чистого B₉H₁₅.

Нонаборан-15 имеет строение, изображенное на рис. 15.

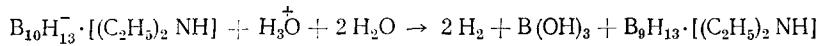
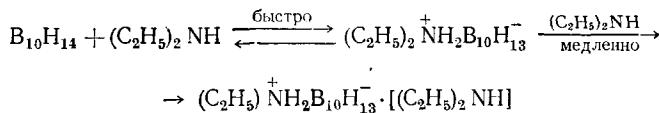
Межатомные расстояния²⁰² (в Å): B₁—B₃=B₁—B₈=1,76; B₃—B₈=1,80; B₃—B₉=B₈—B₉=1,86; B₃—B₄=B₇—B₈=1,95; B₁—B₄=B₁—B₇=1,75; B₁—B₂=1,77; B₂—B₄=B₂—B₇=1,82; B₂—B₅=B₂—B₆=1,76; B₅—B₆=1,78; B₄—B₅=B₆—B₇=1—84; B—H_{конц}=1,15±0,32 Å; B—H_{мост}=1,36±0,32 Å; точность B—B в расстояний 0,07 Å.

Атомы B в молекуле B₉H₁₅ расположены в виде фрагмента икосаэдра, причем наблюдается некоторая деформация решетки из-за увеличения расстояний B₃—B₄ и B₇—B₈. Каждый атом B связан с концевым атомом H, направление этих связей приблизительно совпадает с линиями, ведущими от центра икосаэдра к данному атому B. Атом B₉ связан с двумя концевыми атомами H, причем эти атомы направлены перпендикулярно к плоскости, образованной атомами B₈B₉B₃, и расположены по разные стороны этой плоскости. В молекуле B₉H₁₅ существуют пять мостиковых B—H—B связей и имеются шесть типов атомов B. Структура валентных связей в молекуле около атомов B₂—B₄—B₅—B₆—B₇ напоминает структуру молекулы B₅H₁₁; так же как в этом соединении, три мостиковые связи B—H—B направлены внутрь к центру икосаэдра. С другой стороны (близ группы BH₂), валентная структура молекулы напоминает B₄H₁₀. В молекуле B₉H₁₅ атомы B связаны между собой, кроме пяти мостиковых связей B—H—B, еще двумя двухцентровыми и четырьмя трехцентровыми связями. Топологическим расчетом показано¹⁸³, что такое строение для B₉H₁₅ является наилучшим. Возможны три пути расположения трехцентровых связей между атомами B в молекуле B₉H₁₅, являющейся фрагментом икосаэдра, при наличии плоскости симметрии (рис. 15, б, в, г). Все эти структуры могут превращаться друг в друга при небольшом изменении атомных орбит. Для идеальной молекулы B₉H₁₅ методом ЛКАО-МО были рассчитаны распределение зарядов между атомами бора, энергии связей и ионизационные потенциалы³⁸. B¹¹ ЯМР спектр B₉H₁₅¹⁷⁶ содержит два триплета в области низкого и высокого напряжения; интерпретировать этот спектр сложно, но, по-видимому, он согласуется со строением B₉H₁₅, полученным на основании рентгеноструктурного анализа соединения. ИК спектр также очень сложен, содержит линии, соответствующие трем типам связей B—H—B, пяти типам концевых связей B—H, а также некоторым типам связей B—B.

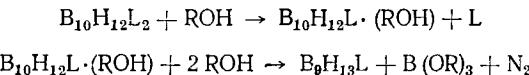
2. Свойства B₉H₁₅. Получены некоторые данные по устойчивости B₉H₁₅¹⁷⁶: соединение не изменяется за 1 час при 0°, при выдержке при 74,9° и 3,89 мм в течение 40 сек. (для определения молекулярного веса) т. пл. B₉H₁₅ понижается до 0,6—0°, при этом выделяется немного H₂ (0,016 молей H₂ на 1 моль B₉H₁₅), т. е. происходит в небольшой степени разложение B₉H₁₅. По устойчивости B₉H₁₅ превосходит B₈H₁₂ и B₇-гидриды и сравним с B₅H₁₁. Изучена кинетика разложения нонаборана-15 в B₈H₁₂ и B₆H₁₀ с помощью масс-спектров¹⁹⁶.

Производные нонаборана типа B₉H₁₃·L (где L — лиганд), являющиеся производными гипотетического аниона B₉H₁₄⁻, были впервые получены и охарактеризованы Грэйбиллом, Питочелли и Хоторном^{205, 206}, при действии диэтиламина на декаборан-14, и последующей обработке

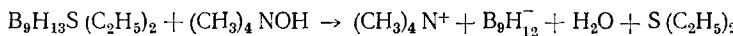
водным раствором HCl протекают следующие реакции:



Эти же соединения получаются алкоголизом $B_{10}H_{12}L_2$ ($L = CH_3CN$ или $(C_2H_5)_2S$):

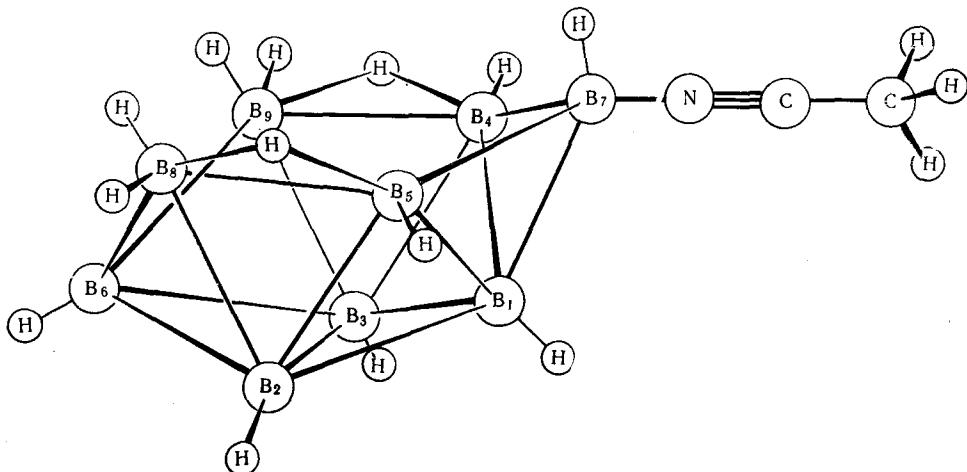


Авторы показали, что в соединении $B_9H_{13}S(C_2H_5)_2$ лиганд вступает в реакции замещения с CH_3CN , $P(C_6H_5)_3$, пиридином и его производными, $(C_2H_5)_2NH$ или $(C_2H_5)_3N$. При обработке этого соединения избытком диэтиламина происходит частичная деградация аниона и образование производного октаборана $C_2H_5NH_2B_8H_{11}NHC_2H_5$ ²⁰⁰. При обработке $B_9H_{13}S(C_2H_5)_2$ сильными основаниями происходит замещение L и образование производных нового аниона $B_9H_{12}^-$ ²⁰⁵.



Соединения $B_9H_{13}\cdot L$ могут давать производные $B_9H_{12}^-$ также при реакции с пиридином. Анион $B_9H_{12}^-$ гораздо менее стабилен, чем $B_9H_{14}^-$; структура его не установлена. Метанолиз $B_9H_{12}N(CH_3)_4$ приводит к разложению аниона $B_9H_{12}^-$ в относительно устойчивый анион $B_3H_8^-$, что является методом получения последнего¹⁸.

Строение $\text{B}_9\text{H}_{13}\text{CNCN}_3$ было установлено рентгенографически^{207, 208} и изображено на рис. 16.

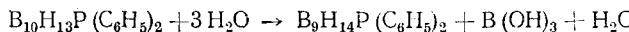


PHC, 16

Атомы В образуют фрагмент икосаэдра и расположены подобно девяти атомам бора в молекуле $B_{10}H_{12}(CNCH_3)_2$, из которой получается $B_9H_{13}CNCH_3$; два атома В имеют по два концевых Н, остальные соединены каждый с одним атомом Н; кроме того, в молекуле имеются две мостиковые связи В—Н—В. Характер связей между атомами бора в

молекуле B₉H₁₃CNCH₃ несколько отличается от молекулы B₉H₁₅; это различие авторы объясняют таутомерией атомов Н в бороводороде, в результате которой образуется еще одна BH₂-группа в отрицательном ионе (или его производном). Грэйбилл и другие²⁰⁵ предполагают, что атом B, связанный с молекулой лиганда, имеет *sp*²-гибридизацию (аналогично атомам B₆ и B₉ в B₁₀H₁₂·L₂). Авторы нашли, что в возбужденном состоянии в молекуле B₉H₁₃·L (где L — сам пиридин или замещенный в кольце пиридин) существует взаимодействие между π-электронной орбитой пиридинового кольца и открытой трехцентровой связью B—B—B (*p*-орбитой) молекулы B₉H₁₃: энергии возбуждения находятся в линейной зависимости от константы Гамметта (σ) в пиридиновом ряду. Соединения типа B₉H₁₃·L (где L — нейтральная молекула, донор электронов) являются уникальным классом комплексных соединений, объединяющим свойства соединений с внутри- и межмолекулярным обменом зарядов.

Муттертиюз и Афтандилиан²⁰⁹ получили соединение еще одного типа производных ионана B₉H₁₄P(C₆H₅)₂ (однако окончательно вопрос о составе фрагмента не был выяснен) целочным гидролизом B₁₀H₁₃P(C₆H₅)₂ в спиртовой среде:



Несколько солей аниона B₉H₁₄⁻ [с катионами Cs⁺, (CH₃)₄N⁺, (CH₃)₃NH⁺] получены²¹⁰ при гидролизе B₁₀H₁₄ водными основаниями; соли выделили и анион охарактеризовали. Проведен ряд взаимных превращений соединений B₉H₁₃·L и B₉H₁₄X⁺, что подтверждает структурное подобие этих типов молекул.

Изложенный материал показывает, что бороводороды являются чрезвычайно реакционноспособными соединениями, способными к различным типам химических реакций в зависимости от имеющихся в них видов связей. В настоящее время химия бороводородов интенсивно развивается как по линии более детального изучения уже известных соединений, так и по синтезу и изучению новых представителей этого класса. Теория химического строения бороводородов еще нуждается в дальнейших уточнениях, поскольку геометрия некоторых бороводородов и их ЯМР спектры не вполне ею объясняются.

За время пребывания рукописи в редакции были опубликованы обзорные статьи в сборниках: Адамса²¹¹, посвященная химии бороводородов, Шеффера²¹² по ЯМР спектрам, Кэмпбелла²¹³ по строению и Левинскаса²¹⁴ по токсичности гидридов бора; а также получены новые бороводороды: анион B₆H₅²⁻, октаборан B₈H₁₅²¹⁵ и изо-нонаборан i-B₉H₁₅²¹⁷. Кроме того, вышли в свет статьи по отдельным вопросам химии бороводородов: по триборану²¹⁸; по тетраборану^{218—221}; по пентаборанам^{225—229}; по гексаборанам^{215, 230—232}; по октаборанам^{196, 230, 231, 233}; по ионарам^{196, 227, 234}.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. N. Lipscomb, Boron hydrides, N. Y., 1963.
2. Б. М. Михайлов, Усп. химии, 31, 417 (1962).
3. В. И. Станко, Ю. А. Чаповский, В. А. Братцев, Л. И. Захаркин, Усп. химии, 34, 1011 (1965).
4. Г. В. Самсонов, Л. Д. Марковский, А. Ф. Жигач, М. Г. Валяшко, Бор. Его соединения и сплавы, Киев, 1960.
5. R. P. Clarke, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., 73, 2132 (1951).
6. W. N. Lipscomb, J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 1 (1959).
7. R. E. Enrione, R. Schaeffer, Там же, 18, 103 (1961).
8. T. P. Fehlner, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., 86, 1012 (1964).
9. R. Schaeffer, F. N. Tebbe, Там же, 84, 3974 (1962).
10. W. N. Lipscomb, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 1, 117 (1959).
11. W. N. Eberhardt, B. Crawford, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., 22, 989 (1954); Усп. химии, 25, 1249 (1956).

12. C. E. Nordmann, C. Reimann, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3533 (1959).
13. C. E. Nordmann, *Acta Cryst.*, **10**, 777 (1957).
14. G. Kodama, R. W. Parry, J. C. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3534 (1959).
15. W. D. Phillips, H. C. Miller, E. L. Muetterties, Там же, **81**, 4496 (1959).
16. C. R. Peters C. E. Nordmann, Там же, **82**, 5758 (1960).
17. R. F. Williams, *Inorgan. Chem.*, **1**, 971 (1962).
18. B. M. Graybill, J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2669 (1961).
19. W. V. Hough, L. J. Edwards, A. D. McElroy, Там же, **78**, 689 (1956).
20. G. Kodama, R. W. Parry, Там же, **82**, 6250 (1960).
21. E. R. Alton, R. D. Brown, J. C. Carter, R. C. Taylor, Там же, **81**, 3550 (1959).
22. E. F. Westrum, N. E. Levitin, Там же, **81**, 3544 (1959).
23. R. W. Parry, L. J. Edwards, Там же, **81**, 3554 (1959).
24. N. E. Levitin, E. F. Westrum, J. C. Carter, Там же, **81**, 3547 (1959).
25. A. B. Burg, F. G. A. Stone, Там же, **75**, 228 (1953).
26. L. J. Edwards, W. V. Hough, M. D. Ford, *Congr. intern. chim. pure et appl.*, 16th, Paris, 1957, *Mém. sect. chim. minérale*, 475–81; *C. A.*, **54**, 15062f (1960).
27. B. M. Graybill, J. K. Ruff, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1062 (1962).
28. C. W. Heitsch, J. G. Verkade, *Inorgan. Chem.*, **1**, 392 (1962).
29. W. V. Hough, L. J. Edwards, A. D. McElroy, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1828 (1958).
30. H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, Там же, **85**, 3886 (1963).
31. D. F. Gaines, R. Schaeffer, F. Tebbe, *Inorgan. Chem.*, **2**, 526 (1963).
32. A. Stock, C. Massenez, *Ber.*, **45**, 3539 (1912).
33. E. B. Moore, R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **27**, 209 (1957).
34. C. E. Nordmann, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4116 (1953).
35. C. E. Nordmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1856 (1953).
36. M. E. Jones, K. Hedberg, V. Schomaker, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4116 (1953).
37. R. E. Williams, S. G. Gibbins, I. Shapiro, Там же, **81**, 6164 (1959).
38. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2872 (1962).
39. J. S. Rigden, R. S. Hopkins, J. D. Baldeschwiler, Там же, **35**, 1532 (1961).
40. J. R. Weaver, C. W. Heitsch, R. W. Parry, Там же, **30**, 1075 (1959).
41. A. Stock, *Hydrides Boron and Silicon*, N. Y., 1957.
42. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **188**, 32 (1930).
43. E. Wiberg, K. Schuster, *Ber.*, **67B**, 1807 (1934).
44. Б. И. Михеева, В. Ю. Маркина, *Ж. неорг. химии*, **1**, 169 (1956).
45. A. Stock, E. Poland, *Ber.*, **59B**, 2223 (1926).
46. H. J. Schlesinger, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 4321 (1931).
47. A. B. Burg, H. J. Schlesinger, Там же, **55**, 4009 (1933).
48. A. Stock, W. Matting, *Ber.*, **69B**, 1456 (1936).
49. *Advances in Chemistry*. Series № 32, Borax to Boranes, Washington, 1961, стр. 73.
50. M. J. Klein, B. C. Harrison, I. J. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4149 (1958).
51. J. J. Kaufman, J. E. Todd, W. S. Koski, *Anal. Chem.*, **29**, 1032 (1957).
52. G. Urry, T. Wartik, R. E. Moore, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5293 (1954).
53. W. C. Kreyl, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **37**, 419 (1962).
54. T. Hirata, H. E. Gunning, Там же, **27**, 477 (1957).
55. T. M. Cromwell, Ам. пат. 2967140 (1961); *C. A.*, **55**, 9811d (1961).
56. J. L. Boone, Ам. пат. 3071440 (1963); *C. A.*, **58**, 7640a (1963).
57. J. L. Boone, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1519 (1958).
58. R. L. Friede, A. M. A. Arch, *Ind. Health*, **20**, 448 (1959).
59. J. A. Dupont, R. Schaeffer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **15**, 310 (1960).
60. G. L. Brennan, R. Schaeffer, Там же, **20**, 205 (1961).
61. T. P. Fehlner, W. C. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2733 (1964).
62. J. E. Todd, W. S. Koski, Там же, **81**, 2319 (1959).
63. T. P. Fehlner, W. S. Koski, Там же, **85**, 1905 (1963).
64. W. S. Koski, см. ⁴⁹, стр. 78.
65. T. P. Fehlner, W. S. Koski, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 581 (1964).
66. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, *Ber.*, **63**, 2927 (1930).
67. A. Stock, H. Laudenklos, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **229**, 178 (1936).
68. V. D. Aftandilian, H. C. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2471 (1961).
69. I. Shapiro, H. G. Weiss, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1319 (1959).
70. A. E. Messner, *Anal. Chem.*, **30**, 547 (1958).
71. H. J. Schlesinger, A. B. Burg, *Chem. Rev.*, **31**, 1 (1942).
72. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, A. Niclas, *Ber.*, **65B**, 1711 (1932).

73. G. Kodama, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1007 (1957).
 74. C. A. Lutz, D. M. Ritter, Canad. J. Chem., **41**, 1344 (1963).
 75. B. C. Harrison, I. J. Solomon, R. D. Hites, M. J. Klein, J. Inorg. Nucl. Chem., **14**, 195 (1960).
 76. I. Shapiro, R. E. Williams, S. G. Gibbins, J. Phys. Chem., **65**, 1061 (1961).
 77. A. B. Burg, J. R. Spielman, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3479 (1959).
 78. J. R. Spielman, A. B. Burg, Inorgan. Chem., **2**, 1139 (1963).
 79. J. R. Spielman, Dissertation Abstr., **23**, 2318 (1963).
 80. R. C. Taylor, A. J. Dahl, G. L. Ter-Haar, Internat. Symposium Molec. Struct. and Spectroscop., Tokyo, 1962; РЖХМ., **1963**, 15E86.
 81. R. E. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, 198 (1961).
 82. R. W. Parry, C. E. Nordman, J. C. Carter, G. Ter-Haar, см.⁴⁹, № 42, 1964, стр. 302.
 83. G. Ter-Haar, Dissertation Abstr., **23**, 3627 (1963).
 84. G. Ter-Haar, M. A. Fleming, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1767 (1962).
 85. W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, Там же, **73**, 3539 (1951).
 86. W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, Acta Cryst., **5**, 260 (1952).
 87. K. Hedberg, M. E. Jones, V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3538 (1951).
 88. H. J. Hrostowski, R. J. Myers, J. Chem. Phys., **22**, 262 (1954).
 89. W. N. Lipscomb, Там же, **25**, 38 (1956).
 90. E. B. Moore, J. Am. Chem. Soc., **85**, 676 (1963).
 91. J. N. Schoolery, Disc. Faraday Soc., **19**, 215 (1955).
 92. R. Schaeffer, J. N. Schoolery, R. Jones, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4606 (1957).
 93. G. Glockler, Trans. Faraday Soc., **59**, 1080 (1963).
 94. A. Stock, E. Kuss, Ber., **56**, 789 (1923).
 95. J. K. Bragg, L. V. McCarty, F. J. Norton, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2134 (1951).
 96. R. Schaeffer, J. Chem. Phys., **26**, 1349 (1957).
 97. L. V. McCarty, P. A. Di Giorgio, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3138 (1951).
 98. C. S. Herrick, N. Kirk, T. L. Etherington, A. E. Schubert, Ind. Eng. Chem., **52**, 105 (1960).
 99. W. Jeffers, J. Chem. Soc., **1963**, 1919.
 100. I. Shapiro, Am. pat. 2857248 (1958); C. A., **53**, 3624c (1959).
 101. I. Shapiro, J. F. Ditter, J. Chem. Phys., **26**, 798 (1957).
 102. H. E. Wirth, E. D. Palmer, J. Phys. Chem., **60**, 914 (1956).
 103. S. H. Smith, R. R. Miller, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1452 (1950).
 104. P. S. Gakle, S. Tannenbaum, Там же, **77**, 5289 (1955).
 105. E. J. Prosen, W. H. Johnson, F. Y. Pergiel, J. Res. Natl. Bur. Stand., **61**, 247 (1958).
 106. H. J. Hrostowski, G. S. Pimentel, J. Am. Chem. Soc., **76**, 998 (1954).
 107. G. L. Levinskas, M. R. Paslian, W. R. Bleckman, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **19**, 46 (1958).
 108. J. J. Kaufman, W. S. Koski, L. J. Kuhns, S. S. Wright, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1369 (1963).
 109. J. L. Margrave, J. Chem. Phys., **32**, 1889 (1960).
 110. R. Grimes, F. E. Wang, W. N. Lepscomb, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **47**, 996 (1961).
 111. L. H. Hall, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4205 (1962).
 112. V. V. Subbanna, L. H. Hall, W. S. Koski, Там же, **86**, 1304 (1964).
 113. W. S. Koski, J. J. Kaufman, P. Lauterburg, Там же, **79**, 2382 (1957).
 114. J. J. Kaufman, W. S. Koski, J. Chem. Phys., **24**, 403 (1956).
 115. W. S. Koski, J. J. Kaufman, L. Friedman, A. P. Irsa, Там же, **24**, 221 (1956).
 116. T. P. Onak, R. E. Williams, Inorgan. Chem., **1**, 106 (1962).
 117. T. P. Onak, F. J. Gerhart, R. E. Williams, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1754 (1963).
 118. I. Shapiro, B. Keilin, Там же, **77**, 2663 (1955).
 119. H. G. Weiss, J. A. Knight, I. Shapiro, Там же, **81**, 1826 (1959).
 120. M. D. Ford, W. V. Hough, L. J. Edwards, Nuclear Sci. Abstr., **11**, № 6233 (1957).
 121. F. P. Price, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2141 (1951).
 122. H. C. Baden, W. H. Bauer, S. E. Wiberley, J. Phys. Chem., **62**, 331 (1958).
 123. H. C. Baden, S. E. Wiberley, W. H. Bauer, Там же, **59**, 287 (1955).
 124. W. H. Bauer, S. E. Wiberley, см.⁴⁹, № 32, 1961, стр. 115.
 125. J. F. Ditter, I. Shapiro, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1022 (1959).
 126. G. H. Lee, W. H. Bauer, S. E. Wiberley, J. Phys. Chem., **67**, 1742 (1963).
 127. W. P. Sholette, R. F. Porter, Там же, **67**, 177 (1963).
 128. I. Shapiro, H. G. Weiss, J. Am. Chem. Soc., **76**, 6020 (1954).
 129. I. Shapiro, H. G. Weiss, Там же, **76**, 1205 (1954).
 130. А. Ф. Жигач, Е. Б. Казакова, Р. А. Кигель, ДАН **106**, 69 (1956).
 131. I. Shapiro, H. Landesman, J. Chem. Phys., **33**, 1590 (1960).
 132. M. S. Cohen, C. E. Pearl, Am. pat. 2894803 (1959); C. A., **53**, 20722c (1959).

133. B. Figgis, R. L. Williams, *Spectrochim. Acta*, **1959**, 331.
134. R. Schaeffer, J. N. Schoolery, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2670 (1958).
135. T. P. Onak, H. Landesman, R. E. Williams, I. Shapiro, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1533 (1959).
136. T. P. Onak, G. B. Dunk, *Inorgan. Chem.*, **3**, 1060 (1964).
137. А. Ф. Жигач, Е. Б. Казакова, И. С. Антонов, *ЖХ*, **27**, 1655 (1957).
138. A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2129 (1957).
139. A. B. Burg, *Angew. Chem.*, **72**, 190 (1960).
140. L. M. Trefonas, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4435 (1959).
141. G. W. Campbell, L. Johnson, *Там же*, **81**, 3800 (1959).
142. S. H. Bauer, см. ⁴⁹, № 32, 1961, стр. 103.
143. F. G. A. Stone, *Advances Inorg. Chem. Radiochem.*, **2**, 279 (1960).
144. R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1006 (1957).
145. N. E. Miller, H. C. Miller, E. L. Muettteries, *Inorgan. Chem.*, **3**, 866 (1964).
146. N. J. Blay, J. Williams, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 424.
147. G. E. Ryschkewitsch, E. J. Messey, E. R. Altwicker, H. S. Sisler, A. B. Garrett, *Inorgan. Chem.*, **2**, 893 (1963).
148. N. J. Blay, J. Dunstan, R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 430.
149. T. P. Onak, F. J. Gerhart, *Inorgan. Chem.*, **1**, 742 (1962).
150. G. E. Ryschkewitsch, S. W. Harris, E. J. Messey, H. H. Sisler, E. A. Weilmuenster, A. B. Garrett, *Там же*, **2**, 890 (1963).
151. E. J. Mezey, S. W. Harris, Ам. пат. 2987553 (1961); С. А., **55**, 25756g (1961).
152. J. A. Neff, E. I. Wandel, Ам. пат. 2977388 (1961); РЖХим., **1962**, 8Л89.
153. G. E. Ryschkewitsch, Ам. пат. 2971031 (1961); РЖХим., **1962**, 2М394.
154. G. E. Ryschkewitsch, Ам. пат. 2983760 (1961); С. А., **55**, 20960b (1961).
155. G. E. Ryschkewitsch, Ам. пат. 3030417 (1962) РЖХим., **1963**, 15Н49П.
156. E. B. Altwicker, A. B. Garrett, E. A. Weilmuenster, S. W. Harris, Ам. пат. 3038012 (1962); РЖХим., **1963**, 15П204П.
157. E. R. Altwicker, A. B. Garrett, E. A. Weilmuenster, S. W. Harris, Ам. пат. 3052725 (1962); С. А., **58**, 2471е (1963).
158. H. Landesman, Ам. пат. 2977392 (1961); РЖХим., **1962**, 7Л113.
159. R. E. Williams, Ам. пат. 2917547 (1959); РЖХим., **1961**, 3М340.
160. H. Landesman, Ам. пат. 2964568 (1960); РЖХим., **1962**, 3М303.
161. J. W. Shepherd, Ам. пат. 3013084 (1961); РЖХим., **1963**, 4Н69.
162. T. P. Onak, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2584 (1961).
163. W. V. Hough, L. J. Edwards, A. F. Stang, *Там же*, **85**, 831 (1963).
164. G. E. McDonald, *Natl. Advis. Comm. Aeronaut. Res. NE56D26* (1956); С. А., **54**, 1912е (1960).
165. E. R. Altwicker, G. E. Ryschkewitsch, A. B. Garrett, H. H. Sisler, *Inorg. Chem.*, **3**, 454 (1964).
166. E. R. Altwicker, S. W. Harris, E. A. Weilmuenster, Ам. пат. 3118936 (1964); С. А., **60**, 9311b (1964).
167. J. R. Gould, J. E. Paustian, Ам. пат. 2977387 (1961); РЖХим., **1962**, 7Л112.
168. L. R. Lavine, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2087 (1953).
169. L. R. Lavine, W. N. Lipscomb, *Там же*, **22**, 614 (1954).
170. R. E. Williams, S. G. Gibbins, I. Shapiro, *Там же*, **30**, 320 (1959).
171. J. P. Faust, D. J. Mangold, E. D. Whitney, Ам. пат. 2849290 (1958); С. А., **53**, 4671f (1959).
172. F. J. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1849 (1950).
173. R. G. Adler, R. D. Stewart, *J. Phys. Chem.*, **65**, 172 (1961).
174. A. Stock, E. Poland, *Ber.*, **59**, 2210 (1926).
175. J. L. Boone, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1766 (1959).
176. A. B. Burg, R. Kratzer, *Inorgan. Chem.*, **1**, 725 (1962).
177. R. G. Maguire, I. J. Solomon, M. J. Klein, *Там же*, **2**, 1133 (1963).
178. I. J. Solomon, M. J. Klein, R. G. Maguire, K. Hattori, *Там же*, **2**, 1136 (1963).
179. A. Levy, E. A. Weilmuenster, Ам. пат. 2987554 (1961); РЖХим., **1962**, 11М278.
180. E. A. Lawton, E. A. Weilmuenster, Ам. пат. 3013083 (1961); РЖХим., **1963**, 6Н61П.
181. K. Eriks, W. N. Lipscomb, R. Schaeffer, *J. Chem. Phys.*, **22**, 754 (1954).
182. F. L. Hirshfeld, K. Eriks, R. E. Dickerson, E. L. Lippert, W. N. Lipscomb, *Там же*, **28**, 56 (1958).
183. R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, *Там же*, **27**, 212 (1957).
184. R. E. Williams, S. G. Gibbins, I. Shapiro, *Там же*, **30**, 333 (1959).
185. W. N. Lipscomb, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1064 (1961).
186. W. V. Kotlensky, R. Schaeffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4517 (1958).
187. J. L. Boone, Ам. пат. 310565 (1963); С. А., **60**, 2569b (1964).
188. R. L. Timms, C. S. G. Phillips, *Inorgan. Chem.*, **3**, 297 (1964).
189. S. G. Gibbins, I. Shapiro, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1483 (1959).

190. D. F. Gaines, R. Schaeffer, Inorgan. Chem., **3**, 438 (1964).
 191. C. A. Lutz, D. A. Phillips, D. M. Ritter, Там же, **3**, 1191 (1964).
 192. S. G. Gibbins, I. Shapiro, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2968 (1960).
 193. D. F. Gaines, R. Schaeffer, Proc. Chem. Soc., **1963**, 267.
 194. J. F. Ditter, H. E. Landesman, R. E. Williams, U. S. Dept. Com. Office Tech. Serv. AD 275784 (1961); C. A., **59**, 14874a (1963).
 195. R. W. Schaeffer, K. H. Ludlum, S. E. Wiberley, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3157 (1959).
 196. J. F. Ditter, J. R. Spielman, R. E. Williams, Inorg. Chem., **5**, 118 (1966).
 197. I. Shapiro, B. Keilin, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3864 (1954).
 198. I. Shapiro, C. O. Wilson, J. F. Ditter, W. J. Lehmann, см. ⁴⁹, № 32, 1961, стр. 127.
 199. R. E. Enrione, F. P. Boer, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1451 (1964).
 200. R. Lewin, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, Там же, **85**, 478 (1963).
 201. R. Lewin, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **39**, 1532 (1963).
 202. R. E. Dickerson, P. J. Wheatley, P. A. Howell, W. N. Lipscomb, Там же, **27**, 200 (1957).
 203. R. E. Dickerson, P. J. Wheatley, P. A. Howell, W. N. Lipscomb, R. Schaeffer, Там же, **25**, 606 (1956).
 204. P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, Там же, **35**, 1340 (1961).
 205. B. M. Graybill, A. R. Pitochelli, M. F. Hawthorne, Inorgan. Chem., **1**, 626 (1962).
 206. M. F. Hawthorne, B. M. Graybill, A. R. Pitochelli, Angew. Chem., **73**, 79 (1961).
 207. F. E. Wang, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys., **35**, 1335 (1961).
 208. F. E. Wang, P. G. Simpson, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **83**, 491 (1961).
 209. E. L. Muettterties, V. D. Aftandilian, Inorgan. Chem., **1**, 731 (1962).
 210. L. E. Benjamin, S. F. Stafiej, E. A. Takacs, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2674 (1963).
 211. R. M. Adams, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, N. Y., 1964, стр. 507.
 212. R. Schaeffer, Progress in Boron Chemistry, 1964, vol. 1, 417.
 213. G. W. Campbell, м. л. Там же, стр. 167.
 214. A. J. Levinckass, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, N. Y., 1964.
 215. J. L. Boone, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5036 (1964).
 216. J. Dobson, D. F. Gaines, R. Schaeffer, Там же, **87**, 4072 (1965).
 217. J. Dobson, Ph. C. Keller, R. Schaeffer, Там же, **87**, 3522 (1965).
 218. A. B. Baylis, G. A. Pressley, E. J. Sinke, F. E. Stafford, Там же, **86**, 5358 (1964).
 219. P. L. Timms, C. S. G. Phillips, Inorg. Chem., **3**, 606 (1964).
 220. R. W. Parry, R. W. Rudolph, D. F. Schriven, Там же, **3**, 1479 (1964).
 221. R. Schaeffer, F. N. Tebbe, C. S. G. Phillips, Там же, **3**, 1475 (1964).
 222. A. A. Beall, W. N. Lipscomb, Там же, **3**, 1783 (1964).
 223. J. Dobson, R. Schaeffer, Там же, **4**, 593 (1965).
 224. R. Schaeffer, F. N. Tebbe, A. Norman, J. Chem. Phys., **43**, 975 (1965).
 225. L. H. Hall, V. V. Subbana, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3969 (1964).
 226. L. H. Hall, Там же, **86**, 4729 (1964).
 227. A. B. Burg, J. S. Sandhu, Там же, **87**, 3787 (1965).
 228. T. P. Onak, R. P. Drake, I. W. Searcy, Chem. Ind., **1964**, 1865.
 229. H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muettterties, Inorg. Chem., **3**, 1456 (1964).
 230. R. E. Enrione, F. P. Boer, W. N. Lipscomb, Там же, **3**, 1659 (1964).
 231. H. A. Beall, W. N. Lipscomb, Там же, **3**, 1783 (1964).
 232. Q. Johnson, R. Schaeffer, G. Smith, Там же, **4**, 917 (1965).
 233. R. E. Williams, F. J. Gerhart, J. Am. Chem. Soc., **87**, 3513 (1965).
 234. E. L. Muettterties, W. H. Knoth, Inorg. Chem., **4**, 1498 (1965).