

УДК 546.271

ХИМИЯ БОРОВОДОРОДОВ (B_3 — B_9)*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_4H_{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_8H_{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, поглотителей 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 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 уделено 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 (двухцентрковой) связи двух атомов 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 В—Н является «нормальной» двухцентральной связью; из-за очень небольшой разницы в электроотрицательности атомов В и Н эти связи считают неполярными. Каждый атом В имеет не более двух концевых В—Н связей.

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

электронная плотность сконцентрирована вблизи центра треугольника, соединяющего атомы В.

4. Орбиты и электроны атомов В распределены так, чтобы в первую очередь удовлетворить требования концевых связей В—Н и мостиковых связей В—Н—В. Оставшиеся орбиты и электроны используются для связи с другими атомами В, 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 В в виде фрагментов октаэдра или икосаэдра; наличие мостиковых атомов Н в открытых частях молекул; координационные числа атомов В, равные 5 или 6, и отчетливая тенденция к образованию треугольников из атомов В. Треугольники, образованные мостиковым Н и двумя примыкающими к нему атомами В, и треугольники из атомов В 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

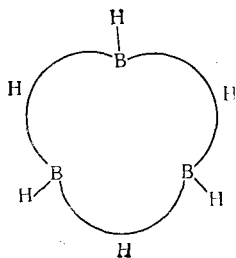


Рис. 1

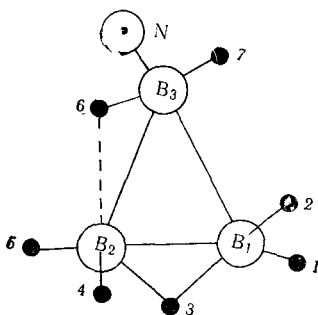


Рис. 2

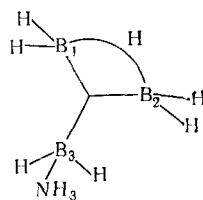


Рис. 3

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 (моноклинные 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): $B_1-B_2=1,744 \pm 0,005$; $B_1-B_3=1,820 \pm 0,006$; $B_2-B_3=1,803 \pm 0,006$; $N-B_3=1,581 \pm 0,003$; $B-N_{\text{конц}}=1,13 \pm 0,07$; $B_1-H_3=1,23 \pm 0,03$; $B_2-H_3=1,39 \pm 0,05$; $B_3-H_6=1,12 \pm 0,03$; $B_2-H_6=1,75 \pm 0,03$; 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 B_3 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 В—Н-связью, а атом B_2 не связан с атомом H_6 . Все три атома бора связаны друг с другом центральной трехцентровой связью, каждый атом В имеет два концевых атома Н. Атомы B_1 и B_2 связаны мостиковой водородной связью, а вакантная орбита атома B_3 используется для координационной связи с атомом Н. В пользу указанного строения свидетельствуют следующие данные:

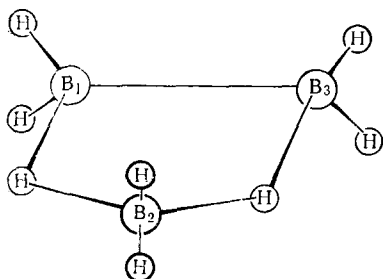


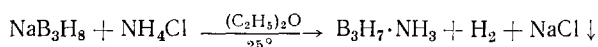
Рис. 4

1) длина связи B_1-B_3 значительно больше длины ковалентной связи В—В в B_4H_{10} (1,712 Å); 2) расстояние между атомами B_1 и B_2 (1,744 Å) меньше, чем расстояние между атомами В, соединенными мостиковыми Н атомами (1,84 Å); 3) расстояние B_3H_6 равно среднему значению концевой В—Н связи, тогда как B_2H_6 на 0,4 Å больше длины обычной мостиковой связи.

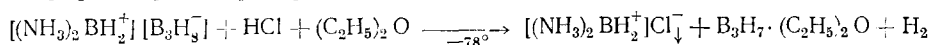
Для иона $B_3H_8^-$ строение было установлено рентгенографически и по спектрам ЯМР. Рентгеноструктурный анализ¹⁶ «диаммиаката тетраборана» $[(NH_3)_2BH_2^+][B_3H_8^-]$ при 25 и -100° показывает, что атомы В в анионе образуют треугольник икосаэдра с основанием 1,80 Å и сторонами по 1,77 Å. На основании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

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 В, связанных с одинаковыми атомами Н (подобно случаю $Al(BH_4)_3$, где все атомы Н идентичны).

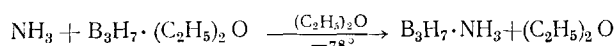
Химические соединения B_3H_7 . L. Наиболее подробно изученным производным триборана является аммиакат триборана $B_3H_7 \cdot NH_3$. Впервые его получили Кодама и сотрудники¹⁴ действием NH_4Cl на эфирный раствор NaB_3H_8 ¹⁹:



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} серийей 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:



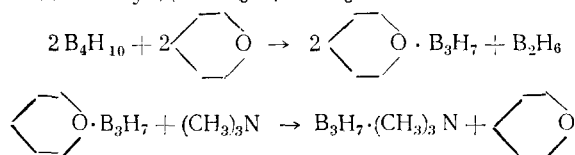
Полученный эфират триборана при обработке NH_3 образует $B_3H_7 \cdot NH_3$:



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 $73-75^\circ$ 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 $\text{NH}_3 \cdot \text{V}_3\text{H}_7$ были определены давление²¹, теплоемкость и другие термодинамические константы²². Были изучены некоторые химические свойства $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$ ¹⁴. Установлено, что реакция с триметиламином не идет при -78° , при 25° образуется $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{VH}_3$ 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 $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$ натрия в жидком аммиаке также происходит разрушение V_3H_7 , при этом выделяется эквимолекулярное количество H_2 и образуется NaBH_4 .

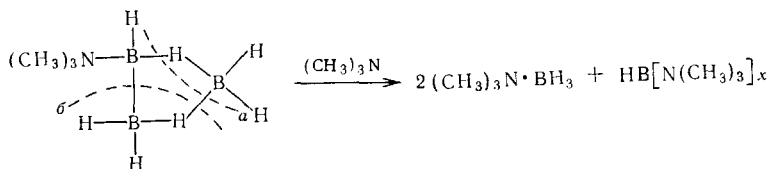
Триметиламинотриборан $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ был получен²⁴ методом, аналогичным приведенному для $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$:



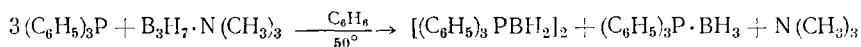
Выход $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ составляет 65—70%. Соединение по свойствам подобно $\text{NH}_3 \cdot \text{V}_3\text{H}_7$: в чистом состоянии оно устойчиво к гидролизу (для полного гидролиза требуется нагревание с 10%-ной HCl в течение 100 часов при 150°), не разлагается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

Изучены некоторые химические свойства $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ и показана неустойчивость фрагмента V_3H_7 . Избыток $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ приводит к расщеплению соединения с образованием $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{VH}_3$ 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 V_3H_7 , причем вначале разрывается мостиковая B—N—B связь (а) с выделением VH_3 -группы, затем происходит расщепление B—B -связи с образованием еще одной VH_3 -группы (б):



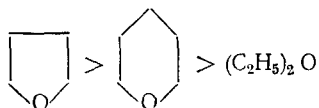
$\text{V}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ расщепляется также трифенилфосфином²⁷, но в этом случае происходит неполное расщепление остова триборгидрида:



Аддукты V_3H_7 с фосфорными основаниями Льюиса были синтезированы методом, разработанным для получения $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$. При действии $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ на аддукт V_3H_7 с тетрагидрофураном (ТГФ) происходит вытеснение ТГФ и образование комплекса $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ с 54%-ным выходом²⁷; при реакции $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ с $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$ образуется небольшое количество $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ и значительно больше $\text{VH}_3 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Показано, что направление реакции зависит от прочности связи лиганда с атомом В в исходном комплексе $\text{V}_3\text{H}_7 \cdot \text{L}$: чем прочнее эта связь, тем больше 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.

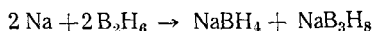
Прочность дативной связи $\text{B}-\text{P}$ в координационных соединениях B_3H_7 меньше, чем связи $\text{B}-\text{N}$ в $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Изучение комплексов B_3H_7 с различными основаниями Льюиса (эфиры, NH_3 , амины, замещенные фосфины, сульфиды и др.) показало, 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 .

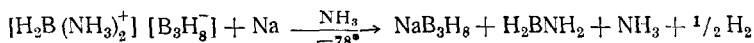
3. *Свойства соединений типа $\text{B}_3\text{H}_8^- \cdot \text{X}^+$* . Из соединений триборана, имеющих ионную структуру, получены $\text{NaB}_3 \cdot \text{H}_8$, $(\text{CH}_3)_4\text{NB}_3\text{H}_8$ и $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+ [\text{B}_3\text{H}_8]^-$.

Натрийтриборгидрид NaB_3H_8 впервые получили Хок, Эдвардс и Мак-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, жидком 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 «диаминаката тетраборана» в жидком аммиаке²⁰:

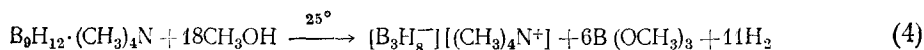
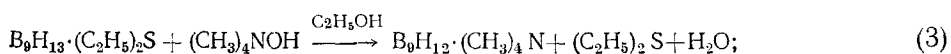
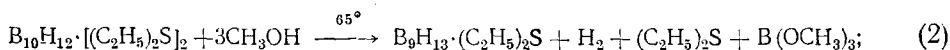
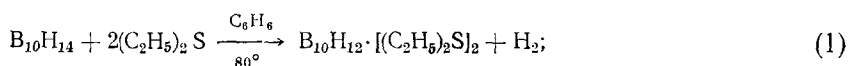


Выход достигает 60—70%. Эта реакция аналогична реакции получения NaBH_4 из «диаминаката диборана». NaB_3H_8 получают с выходом до 90% реакцией NaBH_4 с дибораном в диметоксиэтаноле³⁰.

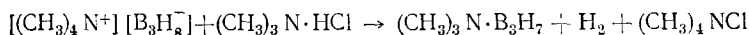
При действии на NaB_3H_8 хлористого аммония в эфире при 25° образуется нейтральный комплекс триборана $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3$ ¹⁴. Поведение NaB_3H_8 в этой реакции также аналогично NaBH_4 , из которого в тех же условиях образуется $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$.

Джейнс и сотрудники³¹ предложили быстрый и удобный метод синтеза соединений $\text{X}^+ \text{B}_3\text{H}_8^-$ 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, определенно охарактеризованным как химическое соединение Штоком и Массенезом³² в 1912 г. Положение атомов B и H в B₄H₁₀ установлено однозначно методами рентгеноструктурного анализа^{33–35} и дифракции электронов³⁶, а также с помощью H¹ и B¹¹ ЯМР спектров³⁷. На основа-

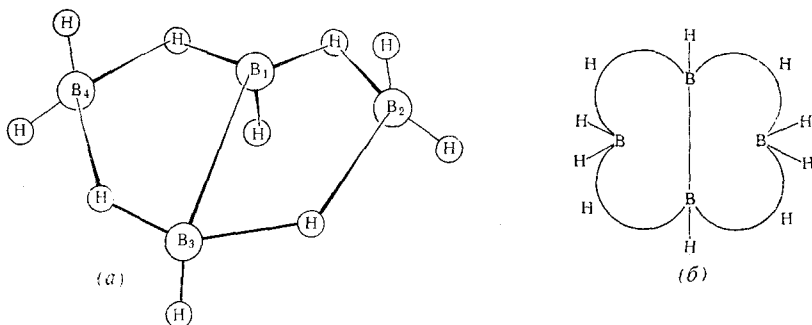


Рис. 5

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 расстояния между атомами B и молекулярных углов рентгенографические данные, а для расстояний B—H — электронографические. Основные данные по геометрии

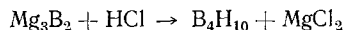
молекулы B_4H_{10} (в Å): $B_1-B_2=1,842$; $B_1-B_3=1,712$; $B_2-B_4=2,800$; $B-H_{\text{конц}}=1,19$; $B_1-H_{\text{мост}}=1,16$; $B_2-H_{\text{мост}}=1,37$; углы (в °): $\angle B_1-B_2-B_3=56,6$; $\angle B_1-B_3-B_2=61,7$; $\angle B_2-B_1-B_4=98$; $\angle B_1-B_3-H_1=118$; \angle между плоскостями $B_1-B_3-B_2$ и $B_1-B_3-B_4=118,1$.

В молекуле B_4H_{10} содержатся атомы бора двух типов. Каждый атом типа I образует одну двухцентровую связь $B-H$ и две мостиковые трехцентровые связи $B-H-B$; 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 $B-H$ и по две трехцентровые мостиковые $B-H-B$ связи, при этом используются все четыре sp^3 -орбиты и все три электрона атома бора. Плоскости двух треугольников, образованных атомами В, расположены под углом $118,1^\circ$. Остов, образованный атомами бора B_4H_{10} , можно рассматривать как фрагмент октаэдра или икосаэдра, так как валентный угол $B_2-B_1-B_4$, равный 98° , является средним между углами октаэдра (90°) и икосаэдра (108°).

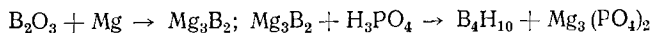
Виллиамс, Гиббинс и Шапиро³⁷ детально изучили и интерпретировали H^1 и B^{11} ЯМР спектры B_4H_{10} , подтверждающие приведенную на рис. 5 структуру молекулы. B^{11} ЯМР спектр содержит триплет в области слабого поля, соответствующий группам BH_2 , и дублет в области сильного поля, соответствующий группам BH ; интерпретация такой структуры дублета, как следствия $B^{10}-B^{11}$ 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 В электрически нейтральны; небольшая поляризация молекулы вызвана эффектами второго порядка.

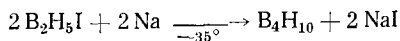
2. *Получение тетраборана.* Тетраборан впервые получен действием HCl на борид магния³²:



Этот способ дает ничтожные выходы ($\sim 1\%$) 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 ($\sim 1,5-2\%$) 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) $8N$ H_3PO_4 получается тетраборан с выходом $\sim 11\%$:



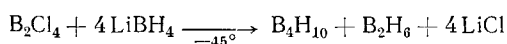
В более поздней работе⁴⁴ указано, что этим путем можно получить B_4H_{10} с выходом до $14,5\%$. Тетраборан был синтезирован⁴⁵ из B_2H_5I и амальгамы натрия с 30% -ным выходом:



Однако метод мало пригоден для получения сравнительно больших количеств тетраборана из-за нестабильности B_2H_5I .

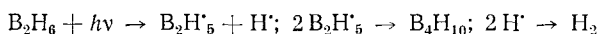
После разработки метода получения диборана из галогенидов бора и H_2 в электрическом разряде⁴⁶ тетраборан стали получать пиролизом B_2H_6 , вначале через промежуточную стадию превращения его в B_5H_{11} (100° , 10 минут) и пиролизом последнего⁴⁷, а в дальнейшем — прямым пиролизом B_2H_6 при 180° и пониженном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

чению B_4H_{10} с выходом 20—35%⁴⁹. Все эти методы имели различные недостатки. В 1958 г. был предложен⁵⁰ удобный лабораторный метод получения B_4H_{10} или B_5H_{11} (в зависимости от условий реакции) пиролизом B_2H_6 , 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 B_4H_{10} из смеси бороводородов применяют метод низкотемпературного высоковакуумного фракционирования⁴¹ или газовой хроматографии⁵¹; выход B_4H_{10} достигает 83%. Тетраборан образуется также при восстановлении тетрабордихлорида боргидридами металлов при низкой температуре⁵²:



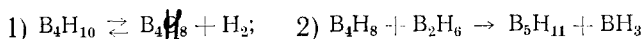
Реакция идет сложно, образуется смесь бороводородов.

Крейл и Маркус⁵³ изучали фотохимическое превращение B_2H_6 в B_4H_{10} и показали, что механизм этой реакции отличается от термического процесса. Авторы считают, что реакция идет радикальным путем через промежуточное образование B_2H_5 :



Аналогичный механизм предложен для сенсibilизированного ртутью превращения B_2H_6 в высшие бороводороды⁵⁴. Был взят ряд патентов на получение B_4H_{10} : из B_2H_6 в тихом электрическом разряде⁵⁵ (выход B_4H_{10} 43—97% при конверсии B_2H_6 от 7 до 36%); из B_5H_{11} частичным его гидролизом при 0°, давлении 15—50 мм и времени контакта B_5H_{11} со льдом 1 мин.^{56, 57}. Выход B_4H_{10} достигает 95%.

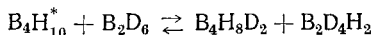
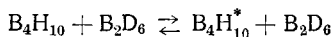
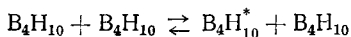
3. *Физические и химические свойства тетраборана.* Тетраборан — подвижная жидкость с т. кип. 18°, т. пл. —120°; упругость пара при 0° 388 мм, плотность 0,56 при —35°⁴¹; обладает высокой токсичностью⁵⁸. Как показал Шток⁴¹, B_4H_{10} нестабилен при комнатной температуре и медленно разлагается на B_2H_6 , B_5H_9 , H_2 и нелетучие бороводороды. Длительный эксперимент, продолжавшийся 340 час.⁴¹, в котором B_4H_{10} помещали в кювету ИК спектрографа при 20° и периодически снимали ИК спектр, показал, что при этом устанавливается равновесие между B_4H_{10} и продуктами его распада. Изучение кинетики превращения B_4H_{10} в B_5H_{11} ^{59, 60} показало, что реакция протекает в две стадии, причем первая стадия определяет скорость процесса:



Превращение B_4H_{10} в B_5H_{11} зависит только от концентрации B_4H_{10} ; энергия активации реакции составляет 23,4 ккал/моль. В качестве доказательства такого хода реакции приведено образование B_4H_8CO из смеси B_4H_{10} и CO в температурном интервале 80—110°⁶⁰. Масс-спектрометрическое изучение пиролиза B_4H_{10} показало⁶¹, что при этом возникают радикалы BH_2 и BH_3 .

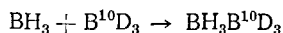
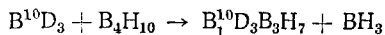
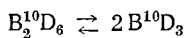
При изучении кинетики дейтерообмена между B_2D_6 и B_4H_{10} при 25—45° было установлено⁶², что обмен может происходить двумя различными путями. При первой реакции, имеющей большую скорость при этой температуре, обмениваются два атома H с образованием $B_4H_8D_2$; энергия активации равна 25,5 ккал/моль. Обмен объяснен серией бимолекулярных реакций, при которых возбуждаются 2H в молекуле B_4H_{10} , имеющие большую реакционную способность в обычных условиях. Предположено⁶³, что эти атомы являются концевыми, связанными с 1 и 3 ато-

мами В. В условиях эксперимента, по-видимому, не происходит образования V_4H_8 , что подтверждается меньшей скоростью дейтерообмена между V_4H_{10} и D_2 по сравнению с реакцией V_4H_{10} с B_2D_6 :



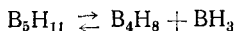
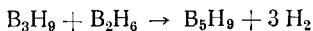
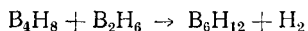
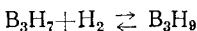
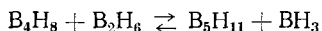
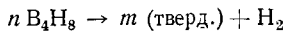
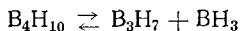
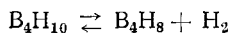
При более высоких температурах^{60, 64}, вероятно, происходит отделение двух наиболее подвижных атомов Н и образование V_4H_8 .

По второму пути⁶² реакции дейтерообмена V_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 V_4H_{10} :



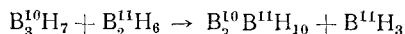
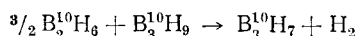
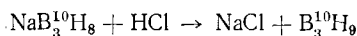
Обмен атомов B^{10} — B^{11} между $B_2^{10}H_6$ и V_4H_{10} происходит со скоростью в три раза меньшей, чем дейтерообмен^{62, 64}. Наличие этого обмена показывает нестабильность остова молекулы V_4H_{10} . Определяющей скоростью реакции является стадия диссоциации V_4H_{10} на VH_3 и V_3H_7 .

При масс-спектрометрическом изучении осколков, получающихся при атаке V_4H_{10} и V_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. концевой 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 V_4H_{10} в присутствии H_2 в реакторе с пульсирующим нагреванием, дающим возможность выделить нестабильные промежуточные продукты. Было показано, что V_4H_{10} является предшественником V_5H_{11} при пиролизе B_2H_6 , причем промежуточным продуктом является V_4H_8 . Механизм процесса представлен следующими уравнениями:



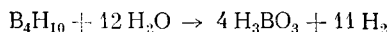
В продуктах пиролиза были обнаружены B_2H_6 , V_5H_9 , V_5H_{11} , V_6H_{10} и высшие бороводороды. Показано, что повышение концентрации H_2 замедляет образование V_4H_8 , так как в этом случае уменьшается количество V_5H_{11} и увеличивается количество V_5H_9 . Шеффер и Теббе⁹ синтезировали борлабильный тетраборан, содержащий три атома B^{10} и один атом B^{11} из $B_3^{10}H_8Na$ 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:

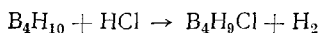


Этот синтез является первым примером получения молекулы бороводорода с изотопным атомом В в определенном положении и демонстрирует различную подвижность атомов В в молекуле B₄H₁₀.

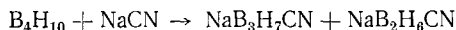
Тетраборан медленно гидролизуется водой согласно уравнению ^{41, 66}:



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 B₄H₉Cl ⁶⁶:

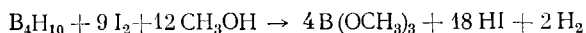


Реакция при комнатной температуре идет очень медленно даже в присутствии AlCl₃. Продукт реакции нестабилен и распадается на B₄H₁₀ и BCl₃. При повышенной температуре (50°) под действием HCl происходит распад B₄H₁₀. Взаимодействие амальгам щелочных металлов с избытком B₄H₁₀ при 170° приводит к образованию солей B₄H₁₀ состава K₂B₄H₈ (Na₂B₄H₈) и выделению H₂ ⁶⁷; при дальнейшем нагревании смеси выделяется H₂ и образуются M₂B₄H₆ и M₂B₄H₄. При действии HCl соли замещают Н на Cl ⁶⁷. Реакция NaCN с B₄H₁₀ ⁶⁸ 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 H₂ ²⁵. Шапиро и Вейс ⁶⁹ изучали алкоголиз B₄H₁₀ дейтерированным этанолом при 20° и показали, что реакция идет несколько иначе, чем в случае B₂H₆ из-за наличия связи В—В. Промежуточными продуктами реакции являются DB(OC₂H₅)₂ и HB(OC₂H₅)₂, т. е. связи В—В разрушаются одновременно с разрывом В—Н 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 B₄H₁₀ ⁷⁰:



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 BH₂⁺ 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.

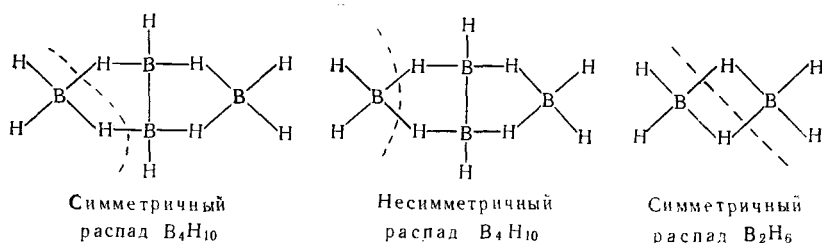
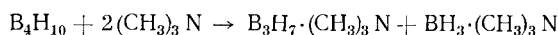
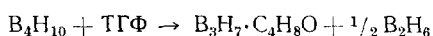


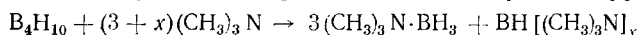
Рис. 6

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 $B_3H_7 \cdot L$:

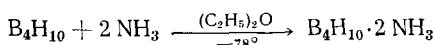


Вторым продуктом реакции является B_2H_6 или комплекс BH_3L , в зависимости от координационной способности основания; от этого же зависит стабильность образующегося комплекса B_3H_7L ²⁶. Поскольку в присутствии избытка амина происходит симметричный распад B_3H_7L , то реакция B_4H_{10} в этих условиях представлена следующим уравнением²⁵:

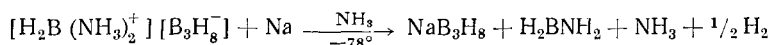


Избыток B_4H_{10} разлагает комплекс B_3H_7L на B_2H_6 , B_5H_9 и H_2 .

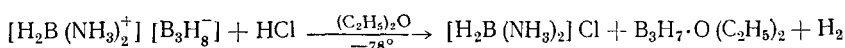
Реакция тетраборана с NH_3 идет по пути «несимметричного» расщепления молекулы. Шток в своих работах^{66, 72} указывает на образование двух нестабильных соединений тетраборана с аммиаком состава $B_4H_{10} \cdot 4NH_3$ и $B_4H_{10} \cdot 2,5NH_3$. При повторении и подробном изучении реакции B_4H_{10} 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:



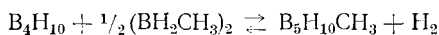
При этом NaB_3H_8 получается с выходом 60—70%. Эта реакция доказывает строение аниона. Доказательством строения катиона служит реакция с HCl , в результате которой были выделены хлористый (диамин)-бороний и эфират триборана:



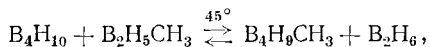
Установлено также образование соединений $B_4H_{10} \cdot 6NH_3$ и $B_4H_{10} \cdot 7NH_3$ при длительной реакции тетраборана с избытком NH_3 при

-78° без растворителя²⁰. Было показано, что в реакции NH_3 с B_4H_{10} играет важную роль растворитель. При применении растворителей со значительной координационной способностью (ТГФ, ТГП) происходит симметричное расщепление B_4H_{10} и образуется $B_3H_7 \cdot NH_3$, если же в качестве растворителя используют слабое основание Льюиса — $(C_2H_5)_2O$, который не реагирует с B_4H_{10} при низкой температуре (-78°), то происходит несимметричный распад молекулы под действием NH_3 . В этих реакциях обнаруживается аналогия химии B_4H_{10} и B_2H_6 .

Интересная реакция, ведущая к усложнению остова молекулы B_4H_{10} , была открыта Буни и Бергом⁵⁷. При действии на B_4H_{10} бис- (диметил-амино)-борана при -78° образуется аддукт эмпирической формулы $[(CH_3)_2N]_2BH \cdot B_4H_{10}$, который при нагревании до -15° разлагается с образованием B_5H_9 , B_4H_{10} , B_2H_6 , $[(CH_3)_2N]_2BH$ и $(CH_3)_2NBH_2$. При реакции B_4H_{10} с 1,2-диметилдибораном получается производное B_5H_{11} ⁷⁴:

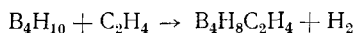


Следующим типом превращений B_4H_{10} являются его реакции замещения атомов Н без разрушения остова молекулы. При действии $CH_3B_2H_5$ на B_4H_{10} получается $B_4H_9CH_3$ ⁷⁴



который был идентифицирован и охарактеризован с помощью ИК, ЯМР и масс-спектров. ИК спектр $B_4H_9CH_3$ обнаруживает асимметрию молекулы; основные изменения найдены в части спектра, характеризующей колебания в группе BH_2B , поэтому авторы считают, что замещается атом Н, связанный с атомом В типа II.

Харрисон и другие⁷⁵ первыми изучили реакцию бороводородов с непредельными углеводородами на примере реакции C_2H_4 с B_4H_{10} в присутствии $AlCl_3$ и показали, что в этом случае также происходит замещение концевых связей $B-H$ в группе BH_2 на связи $B-C$ с образованием диметилтетраборана (70%). Соединение более устойчиво, чем B_4H_{10} :



ИК спектр показывает отсутствие BH_2 -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 Н происходит у 2 и 4 атомов В.

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

Очень интересным производным тетраборана является тетраборан-8-карбонил B_4H_8CO . Впервые он был синтезирован Бергом и Шпильманом⁷⁷ реакцией B_5H_{11} с CO в запаянной ампуле при комнатной температуре; позднее он был получен⁶⁰ нагреванием B_4H_{10} в присутствии избытка CO при $80-100^\circ$. 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. $59,6^\circ$ ⁷⁷). Опубликовано^{78, 79} подробное описание получения B_4H_8CO из B_4H_{10} или B_5H_{11} и CO и его физических и химических свойств. Для установления его структуры были использованы спектральные методы. ИК спектр показывает, что молекула содержит BH_2 -группы, и что связь $B-CO$ подобна связи в $BH_3 \cdot CO$; ИК спектр и

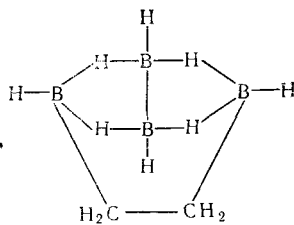


Рис. 7

спектр комбинационного рассеяния V_4H_8CO существенно отличаются от таковых V_4H_{10} ^{79, 80}. В¹¹ ЯМР спектр V_4H_8CO ^{77, 79} содержит дублет в области сильного поля, типичный для групп В—Н, и несимметричный триплет в слабой области, приписываемый группе VH_2 . Асимметрию триплета объясняют⁷⁸ таутомерией атомов Н мостиковой В—Н—В и концевой В—Н связей (подобно таутомерии в молекуле V_5H_{11})⁸¹. Однозначно строение и механизм образования V_4H_8CO не установлены, но высказано предположение, что наиболее вероятным местом присоединения СО к остатку V_4H_8 является атом В, соответствующий вершинному в V_5H_{11} , или типу I в V_4H_{10} ⁷³. Наиболее вероятной структурой является расположение атомов В в углах плоской тригональной пирамиды; вершинный атом В связан, вероятно, двухцентровыми связями с двумя атомами В основания, к одному из которых присоединена группа СО; с третьим атомом В основания вершинный атом связан через мостик, подобный уникальному мостику в V_5H_{11} . Одна из предложенных для V_4H_8CO структур изображена на рис. 8.

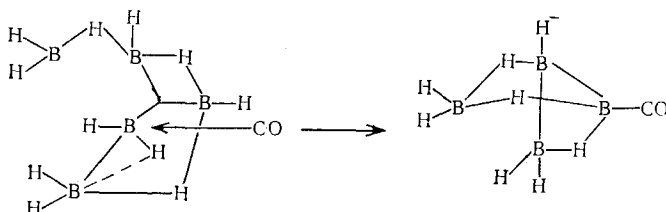


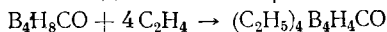
Рис. 8

Химические реакции V_4H_8CO характеризуются быстрой, но неполной потерей СО и сильными электроно-акцепторными свойствами группы V_4H_8 ⁷⁸. Существуют два пути разложения V_4H_8CO :



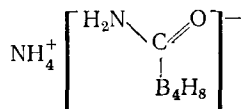
Первый путь доказан образованием V_4H_{10} в присутствии H_2 или V_5H_{11} в присутствии V_2H_6 , второй — тем, что при нагревании в вакууме V_4H_8CO окись углерода не выделяется, а образуется высокомолекулярное вещество, содержащее В и СО⁷⁸.

Изучены⁷⁸ реакции V_4H_8CO с электроно-донорными соединениями — $(CH_3)_3N$, C_2H_4 , $(C_2H_5)_2O$ и показано, что V_4H_8CO обнаруживает склонность к реакциям замещения атомов Н, связь же В—СО является достаточно прочной. Наиболее однозначно протекает реакция с этиленом:

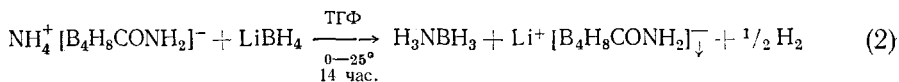
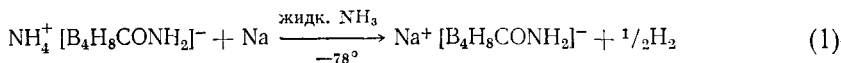


Вода гидролизует V_4H_8CO , но не количественно; при этом остается неидентифицированный остаток, содержащий связи В—В.

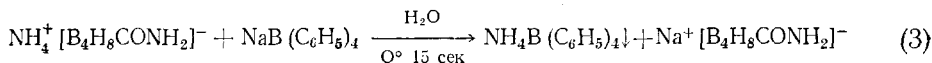
Пэрри и сотрудники⁸² показали, что V_4H_8CO реагирует с избытком NH_3 при низкой температуре (от -95 до -50°) с образованием соединения состава $V_4H_8CO \cdot 2NH_3$, которому на основании химических реакций, ИК спектров (наличие связей Н—Н, В—Н и амидной СО-связи), а также по аналогии со строением $VH_3CO \cdot 2NH_3$, изученному этими же авторами, приписывают ионное строение с анионом, аналогичным карбамату (если принять, что группа V_4H_8 изоэлектронна атому кислорода):



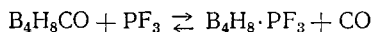
Доказательством такой структуры служат следующие реакции:



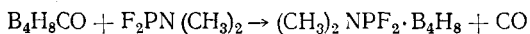
строение катиона:



Точно строение аниона [B₄H₈CONH₂]⁻ не выяснено; предложены два наиболее вероятных варианта. Группа CO в B₄H₈CO легко замещается на PF₃⁷⁸, причем реакция является обратимой:



Было показано, что при действии F₂PN(CH₃)₂ на B₄H₈CO при -20° также легко происходит замещение CO:



В этом соединении B₄H₈ координирован с атомом P (связь P—B в P³¹ ЯМР спектре), ИК спектр подобен ИК спектру B₄H₈CO⁸³. Если проводить реакцию B₄H₈CO с избытком сильного основания Льюиса (CH₃)₃N, PF₃, то вначале происходит замещение CO на H, а затем разрушение B₄H₈ и образование BH₃·(CH₃)₃N или BH₃·PF₃^{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 электроном⁸⁷ и методом микроволновой спектроскопии⁸⁸. Из всех этих данных вытекает, что молекула B₅H₉ имеет строение, изображенное на рис. 9.

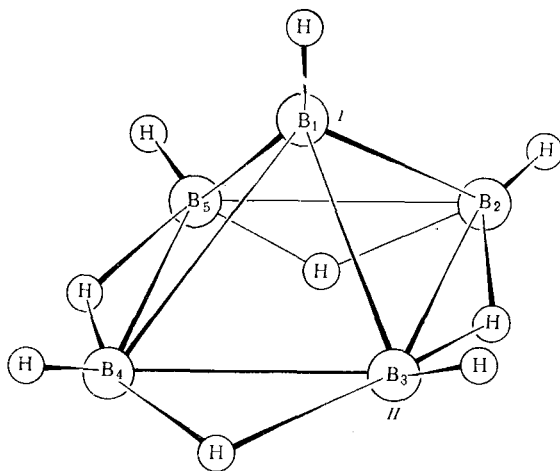


Рис. 9

Наиболее точные данные по межатомным расстояниям B₅H₉, полученные из микроволновых спектров⁸⁸, следующие: B₁—B₃=1,687±±0,005 Å; B₃—B₄=1,800±0,003 Å; B—H_{конц}=1,22±0,04 Å;

$B_2 - H_{\text{мост}} = B_3 - H_{\text{мост}} = 1,35 \pm 0,02 \text{ \AA}$; $\angle B_1 B_2 H_2 = 136^\circ 10' \pm 30'$; угол между плоскостями $B_1 B_2 B_3$ и $B_2 B_3 H_{\text{мост}} = 196 \pm 2^\circ$. Методом рентгеноструктурного 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 В—Н и две мостиковые связи В—Н—В. На эти связи используются по три sp^3 -орбиты и два электрона атомов В основания; оставшаяся sp^3 -орбита и электрон каждого атома В_{II} используются для связи с вершинным атомом В (тип I на рис. 9), который образует одну концевую связь В—Н, 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 В_I 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 $B_{II} - B_I - B_{II}$ связь и две двухцентровые $B_I - B_{II}$ связи заменяют друг друга. Мур⁹⁰ рассчитал также формальные заряды атомов бора ($B_I = -0,870 e$; $B_{II} = +0,217 e$) 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.

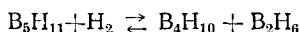
B^{11} ЯМР спектр B_5H_9 ⁹¹ показывает, что молекула имеет четыре идентичных атома В (каждый из которых связан с одним концевым атомом Н), и один атом В, имеющий резонанс в области более сильного поля, т. е. более отрицательный, связанный также с одним атомом Н (два дублета с отношением интенсивностей 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 энергии связей в B_5H_9 . Полученная из расчетных данных теплота образования молекулы ($\Delta H_{a0} = 1146,7 \text{ ккал/моль}$) значительно отличается от определенной экспериментально ($1092,73 \text{ ккал/моль}$).

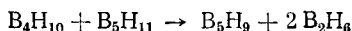
2. *Получение пентаборана-9.* В небольших количествах B_5H_9 содержится в газовой смеси, получающейся при разложении боридов металлов кислотами. Впервые из этой смеси пентаборан-9 выделили Шток и Кусс⁹⁴, однако выход B_5H_9 при этом чрезвычайно мал (менее 1%), соединение загрязнено другими борводородами, в частности B_3H_{11} , от которого B_5H_9 трудно отделить из-за близости их температур кипения (разность т. кип. при 100 мм 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 B_2H_6 при 120—130° с небольшим количеством сухого HCl при BCl_3 . Несколько позже эти же авторы⁴⁷ увеличили выход B_5H_9 до 33%. Затем Шток нашел⁴⁸, что при пиролизе диборана над ртутью при 250—300° или тетраборана при 100—200° образуется смесь B_5H_9 (54—56%) и B_5H_{11} (10—26%).

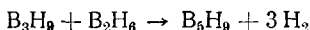
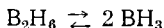
Была подробно изучена кинетика пиролиза B_2H_6 ⁹⁵ в температурном интервале 80—120° тремя методами: 1) по скорости повышения общего давления в системе; 2) по скорости образования H_2 и 3) масс-спектрометрически. Сделаны следующие выводы: 1) продуктами реакции являются H_2 , B_4H_{10} , B_5H_{11} , B_5H_9 и высшие бороводороды; 2) процесс идет сложным путем; 3) B_5H_{11} является промежуточным в образовании большинства других бороводородов из B_2H_6 ; 4) реакция образования B_5H_9 из B_5H_{11} имеет первый порядок. Высказано мнение⁹⁶, что стадией, определяющей скорость пиролиза B_2H_6 , является реакция:



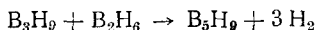
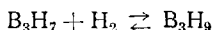
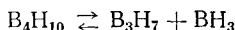
Образующийся B_4H_{10} вступает в реакцию с B_5H_{11} :



Эти две стадии предложены для объяснения превращения B_5H_{11} в B_5H_9 . Фелнер и Коски⁸ методом пульсационного нагревания B_2H_6 показали, что продуктами реакции являются H_2 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , B_6H_{12} , B_7H_{11} , B_7H_{13} 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 B_5H_9 идет по другому пути, чем образование B_4H_{10} и B_6H_{10} , а именно через образование триборана по реакциям:



Подтверждением служит тот факт, что при пиролизе B_4H_{10} в присутствии H_2 повышение концентрации последнего увеличивает степень превращения B_4H_{10} в B_5H_9 , протекающего также через образование B_3H_9 :



С целью разработки наиболее благоприятных условий превращения B_2H_6 в B_5H_9 Мак-Картти и Ди-Джорджио⁹⁷, изучили влияние на реакцию температуры (в интервале 175—250°), добавок H_2 , N_2 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 B_3H_9 получается без примеси B_5H_{11} , тем самым был ликвидирован один из главных недостатков методов получения B_5H_9 . (Ранее очистку B_5H_9 от B_5H_{11} проводили или при помощи дополнительного нагревания их смеси до разложения B_5H_{11} , или контактированием смеси при 0° с основаниями Льюиса и последующей отгонкой чистого B_5H_9 ; 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 атм, 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°) трубки, 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° К¹⁰². Для плотности B_5H_9 при 0° приводят несколько значений: 0,61 г/мл⁴¹; 0,642 г/см³¹⁰³; 0,637 ± 0,002 г/мл¹⁰⁴; 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 мм⁴¹, по более новым данным¹⁰² $P_{B_5H_9} = 64,77$ мм при 272,99° К; зависимость упругости пара B_5H_9 от температуры в интервале 226—298° К описывается уравнением:

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

Определена вязкость B_5H_9 при 274,1° К ($\eta = 3,94$ миллипуаз) и поверхностное натяжение при 269,5° К ($\gamma = 24,5$ дин/см) и 286,2° К ($\gamma = 22,0$ 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° К) до 53,1 (при температуре плавления 226,41° К). Кажущийся дипольный момент B_5H_9 изменяется от 3,37 D при 298° К 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° К происходит превращение центрированных тетрагональных кристаллов в простые тетрагональные кристаллы. Определена теплота образования газообразного B_5H_9 из элементов¹⁰⁵, равная 12,99 ± 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 пентаборана-9.* Масс-спектрометрические исследования пентаборана-9 и дейтеропентаборана-9¹⁰¹ ясно обнаруживают тенденцию этих молекул к потере двух или четырех атомов Н (или D), гораздо меньше склонность к потере одного или трех атомов Н. Исходя из значений энергий концевых

$B-H$ и мостиковых $B-H-B$ -связей, равных 4,04 и 4,66 eV соответственно, Кауфман, Коски и другие¹⁰⁸ делают вывод о том, что при атаке быстрыми электронами энергией 70 eV в молекуле B_5H_9 с большей 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 $B_5^{11}H_9$, $B_5^{11}D_9$, равные 10,39 и 9,78 eV соответственно. Ранее¹⁰⁹ был определен ионизационный потенциал B_5H_9 — $I = 10,8 \pm 0,5$ eV.

При действии на B_5H_9 электрического разряда¹¹⁰ происходит разрыв концевой связи $B-H$ при вершинном атоме B и образование радикала B_5H_8 , который сочетается со вторым таким же радикалом с образованием молекулы $B_{10}H_{16}$. Аналогичная реакция, как показали Хол и Коски¹¹¹, протекает при облучении B_5H_9 дейтеронами с энергией 2 MeV. Эти же авторы¹¹² установили, что продуктами реакции являются H_2 , B_2H_6 , $B_{10}H_{16}$ и полимерные бороводороды; B_5H_9 разлагается на 5%. Определены радиационно-химические выходы продуктов, равные: $G_{H_2} = 13,1$, $G_{B_2H_6} = 1,7$; $G_{B_{10}H_{16}} = 0,8$ моль/100 eV. Основываясь на опытах с применением D_2 в качестве индикатора, инертных газов (He , Ne , Ar) как сенсibilизаторов и I_2 как ингибитора процесса, предложен радикальный механизм реакции.

Установлено¹¹³ при помощи ЯМР спектров, что при реакции B_5H_9 с B_2D_6 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 $\pm 10\%$). Аналогичные результаты были получены при изучении дейтерообмена между B_5H_9 и B_2D_6 при 80° без катализатора с помощью ИК и масс-спектров^{114, 115}.

При взаимодействии B_5H_9 с избытком дейтерия в присутствии хромо-алюминиевого катализатора дегидрогенизации ($Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$) при $20-25^\circ$ происходит замена всех атомов водорода на дейтерий¹⁰⁶.

Онак и Уильямс¹¹⁶ провели направленный дейтерообмен между B_5H_9 и DCl в присутствии $AlCl_3$ при 20° : обменивается только вершинный атом H ; полученное соединение B_5H_8D 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 B_5H_8D в присутствии 2,6-диметилпиридина при 20° происходит внутримолекулярный обмен $H-D$, а без основания Льюиса при повышенной температуре ($145-200^\circ$) — межмолекулярный обмен. Из всех приведенных выше реакций ясно видна разница в поведении концевых и мостиковых атомов H в молекуле B_5H_9 , а также вершинного H и атомов H основания.

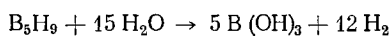
Стабильность молекулы B_5H_9 была доказана изучением обмена атомами B^{11} и B^{10} : в условиях, при которых происходит замена B^{11} на B^{10} в молекулах диборана или тетраборана, никакого обмена в молекуле пентаборана-9 не происходит¹¹⁸: реакция между B_5H_9 и $B_5^{10}H_9$ не идет до 100° в жидкой фазе и до 250° в газовой фазе. Обмен $H-D$ между B_5H_9 и B_5D_9 наблюдается при 200° в отсутствие катализатора. В присутствии катализатора ($\gamma-Al_2O_3$) при 90° , как показали Шапиро и сотрудники¹¹⁹, происходит обмен атомами бора между $B_5^{10}H_6$ и B_5H_9 через промежуточное образование комплекса $Al_2O_3 \cdot B_5^{10}H_6$, который затем медленно обменивает атомы B^{10} с пентабораном. Эта реакция идет значительно медленнее, чем в случае B_2H_6 .

По данным Штока и сотрудников⁶⁷, пентаборан-9 реагирует с амальгамами щелочных металлов подобно B_4H_{10} и B_2H_6 , образуя соли состава

$M_2B_5H_9$; получить их в чистом виде не удалось. Однако Форд, Хок и Эдвардс¹²⁰ показали, что реакция B_5H_9 с амальгамой натрия и NaN в эфире при 20—25° не идет.

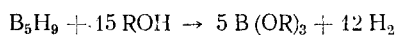
б. *Окисление пентаборана-9.* B_5H_9 самовоспламеняется при смешении с воздухом. Изучение кинетики и механизма окисления пентаборана проводили в ряде работ для определения условий наиболее удобного использования этой реакции. Кинетическое изучение системы $B_5H_9-O_2$ ¹²¹ показало, что нижний предел 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 пентаборана-9 с кислородными соединениями.* Пентаборан-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 связанном 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 — диэтоксидборан $NB(OC_2H_5)_2$ был выделен в чистом виде. Алкоголиз связи В—В в пентаборане 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 $NB(OC_2H_5)_3$ и $B(OC_2H_5)_3$, т. е. связи В—В расщепляются одновременно со связями В—Н, а не последовательно. Относительные концентрации промежуточных продуктов $NB(OC_2H_5)_2$ 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 $B-N-B$. При расщеплении дейтерозтанолом связи $B-N-B$ образуется только $NB(OC_2H_5)_2$, 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 Н 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. $32-34^\circ$) 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. $34-63^\circ$, т. кип. $80-82^\circ/34$ 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 Br атома Н, связанного с вершинным атомом В. ЯМР спектры B_5H_8X ¹³⁴ также с определенностью показывают, что замещение происходит у вершинного атома В; H^1 ЯМР спектры B_5H_8Br и B_5H_8I содержат дублет из пиков равной интенсивности, вызывающий 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 В с концевым Н, превращаясь в синглет двойной интенсивности; дублет, соответствующий группам ВН 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 В, показан также и для других соединений В¹³⁵. Проведена¹³⁶ реакция обмена галоида в $1-BrB_5H_8$ на атом Cl, при которой происходит перемещение атома галоида от вершинного атома В к атому В 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_nH_nX происходит только при разрушении остова, т. е. путем отщепления $BBr(BCl)$ 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: $BI > BH > BB > BBr(Cl)$.

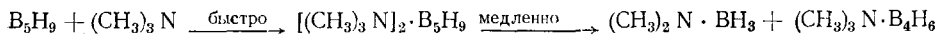
д. *Реакции пентаборана-9 с азотистыми и фосфорными соединениями.* Реакция B_5H_9 со вторичными и третичными аминами подробно изучена в работе Жигача и сотрудников¹³⁷. B_5H_9 при низкой температуре (до 0° , обычно от -3 до -5°) присоединяет вторичные амины с образованием комплексов состава $B_5H_9 \cdot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

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

Берг¹³⁸ одновременно показал, что $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ при -78° присоединяется к B_5H_9 с образованием комплекса $\text{B}_5\text{H}_9 \cdot 2(\text{CH}_3)_3\text{N}$, который при нагревании в вакууме частично распадается на исходные вещества, а частично превращается в $\text{BN}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ и полимер состава $(\text{BN})_x$. При нагревании комплекса выше 100° с избытком триметиламина образуется 2 моля $\text{BN}_3 \cdot (\text{CH}_3)_3\text{N}$ на 1 моль B_5H_9 и полимер, обладающий термопластичными свойствами¹³⁹.

При реакции B_5H_9 с $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, а также с $(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2$ или $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}$ в стехиометрическом соотношении Берг¹³⁸ получил мало стабильное на воздухе соединение, которое, как показал рентгеноструктурный анализ¹⁴⁰, является тримером диметиламиноборана. К этому же выводу пришли Кэмпбелл и Джонсон¹⁴¹, изучавшие реакцию B_5H_9 с $[(\text{CH}_3)_2\text{NBH}_2]_2$ и идентифицировавшие продукты реакции по ^1H и ^{11}B ЯМР спектрам, анализу и молекулярному весу.

Хок и сотрудники¹⁴² также изучали реакцию B_5H_9 с $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и считают, что при $20-25^\circ$ реакция протекает согласно уравнению:



При действии избытка амина происходит образование двух молей $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BN}_3$ и 1 моля полимера $(\text{CH}_3)_3\text{N}_x \cdot (\text{B}_3\text{H}_3)_x$ 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 «тетрааммиаката 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 $\text{NaB}_5\text{H}_9\text{CN}$ ⁶⁸.

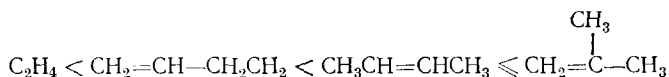
Муттертьюз с сотрудниками¹⁴⁵ показали, что при реакции B_5H_9 с N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин (ТМЭД) при 25° образуется аддукт $\text{B}_5\text{H}_9 \cdot \text{ТМЭД}$, который под действием CH_3OH при 0° превращается в $\text{B}_4\text{H}_8 \cdot \text{ТМЭД}$. Авторы рассматривают эти два аддукта как производные гипотетических анионов $\text{B}_5\text{H}_{11}^{-2}$ и $\text{B}_4\text{H}_{10}^{-2}$.

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 $[\text{R}_2\text{P}-\text{BH}_2]_3$ и тетрамер $[\text{R}_2\text{P}-\text{BH}_2]_4$ в небольшом количестве, а также чрезвычайно стабильные бороводородные термопластичные полимеры. Полимер при нагревании до $250-300^\circ$ не изменяется и не выделяет H_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ или $(\text{CH}_3)_3\text{P} \cdot \text{BN}_3$; при нагревании до 400° происходит частичное выделение H_2 и увеличение соотношения $\text{B} : \text{P}$. Подобным образом реагирует пентаборан-9 с аминофосфинами и дифосфинами, при этом также образуются соответствующие циклические тримеры и полимеры. Джефферс⁹⁹ изучал реакцию B_5H_9 с $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ и пиролиз образующихся при этом аддуктов, в результате которого получается полимер с элементарным составом $\text{BN}(\text{PR}_3)_{0.2}$. 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 B_5H_9 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 B_5H_9 по Фриделю—Крафтсу замещается водород при вершинном атоме В, где плотность заряда наибольшая. В условиях нуклеофильной атаки при реакции олефинов с B_5H_9 происходит замещение атомов Н, связанных с атомами бора, расположенными 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 B_5H_9 и $B_{10}H_{14}$ и алкилирующими агентами: C_2H_4 , этилдиборанами и $(C_2H_5)_3B$. Было доказано, что замещаются атомы Н при В основания. Ришкевич и сотрудники¹⁴⁷ получили ряд алкилпроизводных B_5H_9 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 B_5H_9 в местах наименьшей электронной плотности. Отсутствие изомерных алкильных радикалов, присоединенных к бороводороду, объяснено тем, что молекула олефина присоединяется к B_5H_9 атомом С, имеющим наибольшую электронную плотность. Реакционная способность олефинов повышается в ряду:



B^{11} ЯМР спектры RB_5H_8 содержат два дублета, что указывает на наличие атома Н при вершинном В. 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 B_5H_9 .

При реакции пентаборана с этиленом в условиях электрофильного замещения в присутствии $AlCl_3$ получается этилпентаборан^{133, 148}; хроматографически и с помощью ИК и ЯМР спектров показано, что в этих условиях происходит замещение только Н, связанного с вершинами атомов В. Аналогичные результаты получены при алкилировании B_5H_9 при 100° хлористым метилом или этиленом в присутствии $AlCl_3$ ¹⁴⁹, при этом $1-CH_3B_5H_8$ получается с выходом 80%, а $1-C_2H_5B_5H_8$ — с выходом 50%. Предложено¹⁵⁰ использовать реакцию олефинов или алкилгалогенидов с пентабораном в присутствии $AlCl_3$, $FeCl_3$ или $SnCl_4$ как общий метод получения алкилпентаборанов с алкильным радикалом при вершинном атоме В. 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 B_5H_9 в отношении дальнейшего каталитического алкилирования. Замещенные при вершине B_5H_8R термодинамически менее стабильны, чем замещенные при атоме В основания на 3 ккал/моль, поэтому направление замещения определяется

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

На методы получения алкилпентаборанов 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-алкилпентаборанов 65—68%.

2. Взаимодействие B_5H_9 с олефином в присутствии основных катализаторов (пиридина и алкилпиридинов¹⁵³, 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 моногалогидалкилами с применением катализаторов Фриделя—Крафуса, выход 1-алкилпентаборанов 80—90%^{156, 157}.

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

Для освобождения алкилпентаборанов 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-алкилпентаборан-9 ($\text{R}=\text{CH}_3$ или C_2H_5) количественно превращается в 2-алкилпентаборан-9 в присутствии 2,6-диметилпиридина при комнатной температуре. Строение исходных и конечных продуктов доказано ИК и V^{11} ЯМР спектрами. Аналогичное превращение 1-этилпентаборана, 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 этилпентаборанов более высокой степени алкилирования. Эта перегруппировка объясняется большей термодинамической устойчивостью замещенного у основания алкилпентаборана¹⁵⁰. 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° изучали Хок и другие¹⁶³. Перегруппировка в присутствии оснований Льюиса (2,6-диметилпиридина или триметиламина) происходит, вероятно, путем внутримолекулярного обмена алкильных групп, облегченного образованием аддукта алкилпентаборана 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°, 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-диметилпиридина в 1-дейтеропентаборане-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 полидейтеропентабораны. В случае алкилпентаборана отсутствие ди- и полиалкилпентаборанов 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-алкилпентаборана и быстрая рекомбинация с образованием 2-алкилпентаборана, предложенный вначале Онаком¹⁴⁹ на основании теории Пэрри²³, в свете более поздних исследований представляется маловероятным.

Изучение термической стабильности газообразного этилпентаборана¹⁶⁴ 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-пентаборил)метан^{165, 166}, $(\text{B}_5\text{H}_8)_2\text{CH}_2$, реакцией B_5H_9 с галогидными алкилами (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2ClBr) в при-

сутствии $AlCl_3$. Наиболее высокий выход ($\sim 5\%$) получен при использовании CH_2Cl_2 . ИК спектр показал замещение у вершинного атома В. $(B_5H_8)_2CH_2$ — 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 $135-145^\circ$ 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 $a=6,76$; $b=8,51$; $c=10,14$ Å; $\beta=94^\circ 3'$; 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 В—Н—В связи основания (рис. 10).

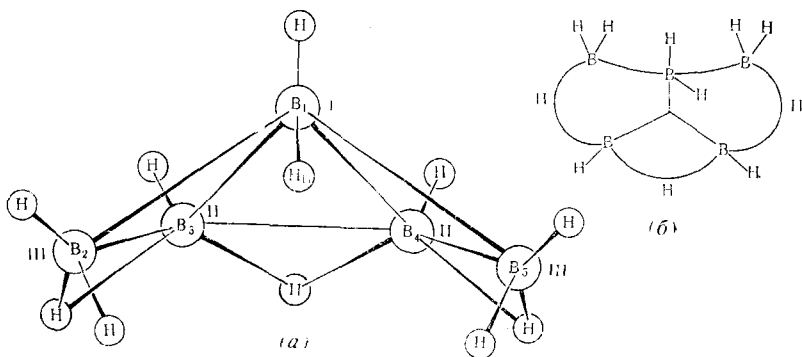


Рис. 10

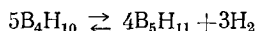
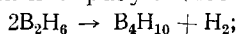
Определены межатомные расстояния в молекуле B_5H_{11} : $B_1-B_3=1,71 \pm 0,02$ Å; $B_1-B_2=1,87$ Å; $B_2-B_3=1,76 \pm 0,01$ Å; $B_3-B_4=1,77$ Å; $B_4-B_5=1,10 \pm 0,09$ Å; $B_2-H_{\text{мост.}}=1,17$ Å; $B_3-H_{\text{мост.}}=1,08$ Å; $B_4-H_{\text{мост.}}=1,01$ Å; $B_5-H_{\text{мост.}}=1,24$ Å; $B_4-H_{11}=1,37$ Å; $B_5-H_{\text{мост.}}=1,44$ Å; $B_1-H_{11}=1,09$ Å; $B_2-H_{11}=1,77$ Å; $B_3-H_{11}=1,68$ Å. Некоторое укорачивание (на $0,1$ Å) В—Н 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} . H^1 ЯМР спектр $B_5H_{11}^{170}$ показывает наличие четырех типов атомов Н: 1) шесть концевых Н образуют квартеты; 2) вершинный концевой H_4 ; 3) три мостиковые Н (мультиплет); 4) «уникальный» H_{11} образует четкий пик. B^{11} ЯМР спектр B_5H_{11} обнаруживает три типа атомов В. Спектры, приведенные в работе⁹², несколько отличаются от спектров, данных в работе¹⁷⁰, но все они содержат пики, соответствующие трем типам атомов В. Интерпретация ЯМР спектров

согласуется со структурой B_5H_{11} , однако распределение зарядов, рассчитанное Липскомбом⁸⁹, не совпадает с некоторыми выводами из спектров. Н¹ 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.

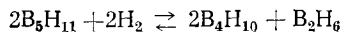
Эберхардт, Кроуфорд и Липскомб показали¹¹, что в молекуле B_5H_{11} вершинный атом B_I связан с двумя концевыми атомами Н, один из которых («уникальный» H_{II}) имеет, кроме того, очень слабую связь с двумя атомами В, лежащими в основании пирамиды. Эти атомы бора (типа B_{III}) связаны каждый двухцентровыми связями с двумя концевыми атомами Н и одним мостиковым атомом Н; оставшиеся атомы В основания (типа B_{II}) имеют по одному концевому атому Н и каждый связан с двумя мостиковыми Н. После осуществления всех этих связей у вершинного атома B_I остаются две орбиты и один электрон; по одной орбите и одному электрону у атомов B_{II} ; по одной орбите и $1/2$ электрона у атомов B_{III} , т. е. всего 6 орбит и 4 электрона, которые используются для образования связей вершинного атома B_I с атомами В, лежащими в основании. Принимают, что для связей B_I с атомами B_{II} используется sp^2 -орбита B_I и две sp^3 -орбиты B_{II} , образующие центральную трехцентровую связь, сконцентрированную в треугольнике $B_{II}-B_I-B_{II}$. Для связи B_I с атомами B_{III} используется p -орбита атома B_I и sp^3 -орбиты атомов B_{III} , при этом образуется открытая трехцентровая связь. Было рассчитано³⁵ формальное распределение зарядов между атомами В: $B_I = -2/3$; $B_{II} = +1/3$; $B_{III} = 0$. Это распределение зарядов требует асимметрии мостиков $B_{II}-H-B_{III}$ 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 $100-115^\circ$ ⁴⁷, которая в дальнейшем была ими несколько усовершенствована²⁵.

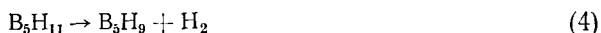
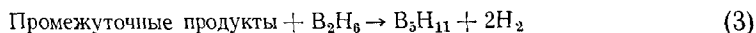
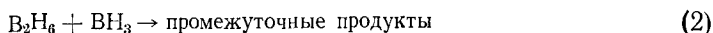
Наиболее удобный способ получения B_5H_{11} пиролизом B_2H_6 предложили Клейн и другие⁵⁰, применившие технику холодной — горячей трубки. Были подобраны условия, при которых из B_2H_6 с 70%-ным выходом получается B_5H_{11} : температура холодной трубки -30° , горячей трубки $+120^\circ$, продолжительность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



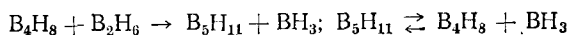
Преобразование B_4H_{10} в B_5H_{11} является обратимой реакцией;



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

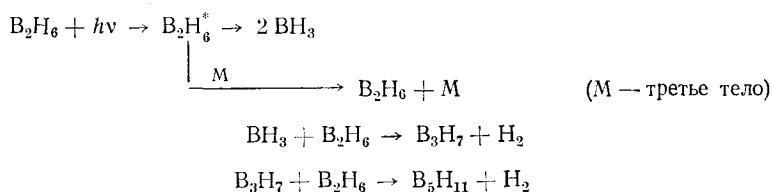


Пиролиз диборана при пульсационном нагревании⁸ позволил установить, что B_5H_{11} образуется через фрагмент тетраборана-10 (B_4H_8):



Тем самым было экспериментально подтверждено предположение^{95, 96} о том, что промежуточным продуктом при образовании B_5H_{11} из B_2H_6 является тетраборан.

При облучении B_2H_6 пучком света с длиной волны 1849 Å образуется смесь H_2 , B_4H_{10} , B_5H_{11} и, при низком давлении, также полимер $(BH)_x$ ⁵³. На основании кинетических данных принимается, что B_5H_{11} и B_4H_{10} получаются независимо друг от друга. Условием образования B_5H_{11} является диссоциация B_2H_6 на радикалы BH_3 и реакция последних в возбужденном состоянии. Повышение давления понижает скорость образования B_5H_{11} из-за дезактивации B_2H_6 и рекомбинации BH_3 . Механизм образования B_5H_{11} :



Существует различие между кинетикой и механизмом термического и фотохимического превращения B_2H_6 в B_5H_{11} .

На метод каталитического превращения B_2H_6 в B_5H_{11} при 175° взят патент¹⁷¹. Катализатором служит борид циркония, выход B_5H_{11} — 74,5% при конверсии диборана в 7,9%.

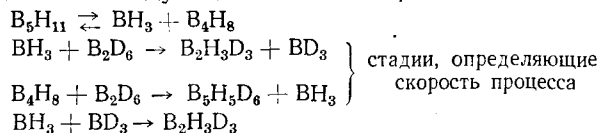
Получение совершенно чистого B_5H_{11} описали Шпильман и Бёрг⁷⁸. Для очистки B_5H_{11} авторы применили эффективную колонку для низкотемпературного фракционирования с высоким отношением флегмы. Прimesь B_5H_9 медленно отгоняли в ловушку (—196°). В¹¹ ЯМР спектр показывает полное отсутствие примесей B_5H_9 и других бороводородов. B_5H_{11} 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 B_5H_{11} т. кип. 63° из уравнения зависимости упругости пара от температуры:

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

Пентаборан-11 неустойчив при комнатной температуре и постепенно разлагается при хранении. При —78° и длительном хранении B_5H_{11} частично разлагается с образованием B_5H_9 и высших бороводородов (B_6H_{10} , B_9H_{13} , $B_{10}H_{14}$), что было установлено с помощью масс-спектров¹⁷².

3. *Изотопный обмен и пиролиз пентаборана-11.* Реакции B_5H_{11} показывают неустойчивость молекулы этого бороводорода. Коски в своих работах установил⁶⁴, что B_5H_{11} при реакции с B_2D_6 или $B_2^{10}H_6$ обменивает атомы водорода или бора, причем изучение кинетики реакции в обоих случаях показывает, что реакция имеет порядок 1/2 по отношению к B_5H_{11} и первый порядок по отношению к B_2D_6 или $B_2^{10}H_6$. Пентаборан-11 при этом расщепляется, и все атомы В¹¹, В¹⁰, Н и D обеих молекул участвуют в обмене (данные масс-спектров), реакции протекают по межмолекулярному механизму. Масс-спектрометрическое изучение в мягких условиях обменной реакции B_5H_{11} с B_2D_6 показало, что все атомы D в B_2D_6 обмениваются с одинаковой скоростью; также одинакова скорость обмена и всех атомов В, причем скорость обмена атомов D—Н в два раза больше, чем атомов В¹⁰—В¹¹. Аналогичные результаты были получены при изучении обмена бором и дейтерием между пентабораном-11 и дибораном при помощи ИК спектров.

Автор предлагает следующий механизм реакции:

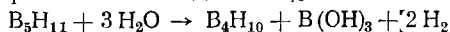


Вошедшие таким образом в молекулу пентаборана атомы D (и B^{10}) могут быстро перераспределяться в различные положения молекулы в результате внутримолекулярного обмена. Масс-спектр B_5H_{11} также показывает нестабильность его молекулы⁶⁵. При нагревании (100°) пентаборан-11 разлагается с образованием H_2 , B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 и смеси нелетучих высших бороводородов, в которой найден декаборан⁴⁶. В присутствии H_2 главными продуктами пиролиза B_5H_{11} являются B_4H_{10} и B_2H_6 (100° , 10 мин.).

Измерены константы равновесия этой обратимой реакции в интервале температур $100\text{--}140^\circ$ и определены энтропия и энтальпия процесса¹⁷³. При нагревании B_5H_{11} в присутствии H_2 ⁸ кроме B_2H_6 , B_4H_{10} и высших бороводородов, образуются также B_5H_9 и B_6H_{10} в небольших количествах; при нагревании смеси B_5H_{11} с B_2H_6 (8 и 92% соответственно) основными продуктами реакции являются B_4H_{10} , B_5H_9 , B_6H_{10} и высшие бороводороды.

4. Реакции B_5H_{11} с основаниями Льюиса. Шток и Поланд¹⁷⁴ изучали реакцию B_5H_{11} с NH_3 при температуре от -130 до $+20^\circ$ и нашли, что пентаборан-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 B_5H_{11} под влиянием оснований Льюиса в контролируемых условиях превращаться в другие бороводороды. Это интересное свойство B_5H_{11} 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) пентаборан-11 частично гидролизуется, при этом образуется тетраборан-10 с выходом 96%^{56, 57}:



Превращения B_5H_{11} в B_6H_{10} ^{175, 176} (при пропускании B_5H_{11} над большой поверхностью диглима при температуре от -78 до -20° выход B_6H_{11} до 65%) и в B_9H_{15} ¹⁷⁶ (под влиянием гексаметилентетраамина при 0° , выход B_9H_{15} 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.

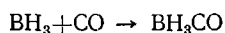
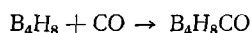
Под влиянием оснований Льюиса $\{(\text{CH}_3)_3\text{N}, [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{BH}, (\text{CH}_2)_6 \cdot (\text{NH}_2)_4, (\text{CH}_3)_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3\}$ происходит отщепление группы BH_3 от молекулы B_5H_{11} и последующее диспропорционирование фрагментов, при этом образуются как бороводороды с более низким содержанием B (B_2H_6 , B_4H_{10} ^{56, 175}), так и высшие бороводороды^{175, 176} (B_6H_{10} , B_9H_{15} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$), во всех случаях часть пентаборана-11 превращается в стабильный пентаборан-9. $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ образует с B_5H_{11} при -78° аддукт с эмпирической формулой $\text{B}_5\text{H}_{11} \cdot 1.5(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ¹⁷⁶. 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 B_5H_{11} в другие бороводороды. Аналогично объясняют превращение B_5H_{11} в B_4H_{10} под влиянием воды: отщепление фрагмента B—H , получающегося из атома B_{II} , координированного с кислородом и образование молекулы B_4H_{10} с минимальной и локализованной перестройкой структуры. Реакция пентаборана-11 с аминами

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

При реакции $(CH_3)_3N$ с B_5H_{11} ¹⁷⁵, кроме бороводородов, образуется триметиламиноборан $(CH_3)_3N \cdot BH_3$, выход которого возрастает при увеличении соотношения $(CH_3)_3N : B_5H_{11}$ до 2:1. Бороводородов же образуется гораздо меньше. Было установлено также¹⁷⁶, что $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ является катализатором превращения B_5H_{11} в другие бороводороды, что указывает на большую акцепторную способность B_5H_{11} по сравнению с BH_3 . Было показано, что сила основания Льюиса влияет на состав продуктов реакции диспропорционирования B_5H_{11} : аддукты B_5H_{11} со слабыми основаниями Льюиса легко разлагаются с выделением BH_3 . В этом случае получают высокие выходы B_2H_6 и B_4H_{10} ; слишком сильные основания Льюиса образуют прочные комплексы с отщепляющейся от B_5H_{11} группой BH_3 , непрерывно удаляя ее из зоны реакции, что приводит к уменьшению выхода высших бороводородов, в частности B_6H_{10} . Наилучший выход B_6H_{10} получается при употреблении оснований Льюиса средней силы, например диглима.

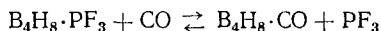
При действии на B_5H_{11} окиси углерода в мягких условиях (температура 20—25°, давление CO 7—20 атм) происходит типичное для B_5H_{11} расщепление молекулы на BH_3 и B_4H_8 и образование B_4H_8CO ⁷⁷. Опубликована статья⁷⁸, в которой подробно описано получение, физические и химические свойства B_4H_8CO .

Ход реакции B_5H_{11} с CO выражается уравнениями:



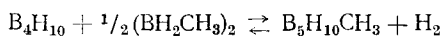
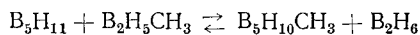
Метод получения B_4H_8CO из B_5H_{11} более простой и быстрый, чем из B_4H_{10} , однако для него требуется совершенно чистый пентаборан-11, который трудно доступен. Поэтому в настоящее время получение B_4H_8CO из B_4H_{10} более рационально.

PF_3 реагирует с B_5H_{11} аналогично CO ⁷⁸ с образованием $B_4H_8 \cdot PF_3$ и $BH_3 \cdot PF_3$ в мягких условиях (при $\sim 30^\circ$ за 2 часа). $B_4H_8 \cdot PF_3$ количественно превращается в B_4H_8CO при действии на него CO (1 час при 18°), реакция эта обратима:



5. *Алкилпроизводные пентаборана-11.* Было проведено алкилирование B_5H_{11} различными алкилирующими агентами; эти реакции также показывают лабильность молекулы пентаборана-11, ее склонность к расщеплению на B_4H_8 - и BH_3 -группы. Алкилпроизводные B_5H_{11} являются нестабильными соединениями.

Лутц и Риттер⁷⁴ получили метильные производные пентаборана-11 реакцией его с $CH_3B_2H_5$ в мягких условиях (при 35° в течение 30 минут) или реакцией B_4H_{10} с 1,2-диметилдибораном при 100° в течение 15 минут:



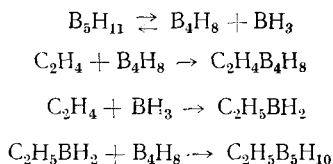
Метилпентаборан-11, $B_5H_{10}CH_3$, довольно быстро диспропорционирует при комнатной температуре (за 30 мин. на 16%) с образованием B_5H_{11} и $B_5H_9(CH_3)_2$, при нагревании (90°) вещество частично разлагается с выделением B_5H_{11} , B_2H_6 , $B_2H_5CH_3$, $B_5H_8CH_3$, следов B_5H_9 , твердых бороводородов и $B_5H_9(CH_3)_2$. При взаимодействии метилпентаборана-11 с дибораном происходит обменная реакция с образованием $B_2H_5CH_3$ и B_5H_{11} ; при 25° за 30 мин. реагирует 72% $B_5H_{10}CH_3$. 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 $B_5H_9(CH_3)_2 \cdot B_5H_{10}CH_3$ 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 В—Н расщепляются легче, чем связи В—С; кроме того, сохраняется тенденция к отщеплению Н-атомов по 2.

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

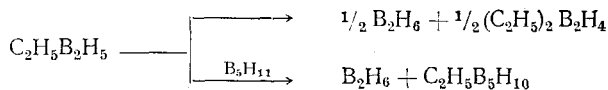
Из H^1 ЯМР спектров $B_5H_{10}CH_3$ и B_5H_{11} следует, что: 1) CH_3 -группа локализована у атомов В_{III}; 2) в молекуле $B_5H_{10}CH_3$ существует геометрическая изомерия; 3) индуктивный эффект, возможно, проявляется в делокализованной полиэдральной системе. ИК спектры $B_5H_{10}CH_3$ и $B_5H_9(CH_3)_2$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

Мэджур, Соломон и Клейн¹⁷⁷ изучили реакцию этилена с пентабораном-11. При 25° и давлении 500 мм 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 диметилтетраборана, 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 $C_2H_5B_5H_{10}$:

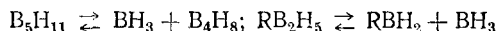


Изучено разложение $C_2H_5B_5H_{10}$ в жидкой и газовой фазе в присутствии других бороводородов с целью установления механизма реакции. При этом получалась очень сложная смесь продуктов, и определенные выводы авторам сделать не удалось.

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 Н 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 В. 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 Н и В 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 В в B_6H_{10} образуют пентагональную пирамиду (рис. 11), являющуюся фрагментом икосаэдра, и определили межатомные расстояния рентгенографическим методом.

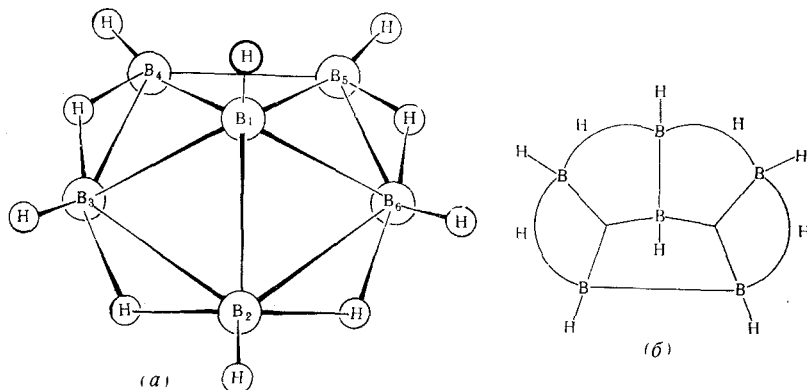


Рис. 11

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 В, 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 $B-N-B$ и плоскость симметрии. Каждый из пяти атомов бора, образующих основание пирамиды, связан с концевым атомом Н; в основании имеется четыре трехцентровые связи $B-N-B$ 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 В; 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 Н, оставшиеся 3 орбиты и 2 электрона используются для связи с атомами В 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 Å) авторы объясняют тем, что все связи, образованные этими атомами (трехцентровые $B_4-B_1-B_3$ и B_4-N-B_3 , двухцентровые $B-N$ 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 В¹⁸²; равные $-1/3$, $-1/6$, $+1/3$ и 0 для атомов В₁, В₄, В₃ и В₂. Данные ЯМР спектров¹⁸⁴ согласуются в основном с приведенной структурой гексаборана. В¹¹ ЯМР спектр содержит два дублета с относительной интенсивностью пиков 5:5:1:1, соответствующие В—Н группам основания и В—Н группе при вершине пирамиды. Атомы В основания в молекуле B_6H_{10} более электроположительны¹⁸⁴, чем соответствующие атомы В в B_5H_9 . Однако из данных В¹¹ ЯМР спектра B_6H_{10} можно сделать вывод, что все атомы В, лежащие в основании пентагональной пирамиды, идентичны; т. е. не обнаружено третьего типа атомов В, получающихся из данных Липскомба. Идентичность этих В атомов объяснена¹⁸⁵ таутомерными 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 В основания образуют три трехцентровые связи В—Н—В, а атом В₄ связан с двумя концевыми Н, т. е. в основании есть VN_2 -группа.

Рассчитаны⁹³ энергии связей в B_6H_{10} , исходя из длин связей В—В и В—Н. Расчетные данные показывают, что некоторые данные по межатомным расстояниям требуют уточнения.

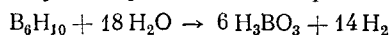
2. *Получение и свойства гексаборана-10.* Гексаборан-10 впервые в чрезвычайно малом количестве получил Шток^{41, 94} гидролизом боридов металлов кислотами в смеси с другими бороводородами, практически он был недоступен. Позже Липскомб и сотрудники¹⁸¹, а затем Котленский и Шеффер¹⁸⁶ получали B_6H_{10} действием тихого электрического разряда (15 kV) на диборан 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_3H_{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 диглима при низком давлении получают чистый B_6H_{10} с выходом до 65%¹⁷⁶. Этот метод получения гексаборана-10 наиболее удобен. Опубликована работа¹⁸⁸, 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 найдены¹⁸⁹ также теплота испарения B_6H_{10} и константа Трутона $= 25,7$, 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 Н атомов по 2. ИК спектр B_6H_{10} содержит полосы, соответствующие связям В—Н_{конц} и В—Н_{мост}; отсутствуют полосы VN_2 -групп¹⁸⁹. 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 Н атомы B_6H_{10} вступают в реакцию быстрее, чем мостиковые.

Химические реакции B_6H_{10} изучены мало. С водой на холоду B_6H_{10} реагирует медленно⁹⁴, при нагревании идет реакция:

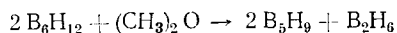


Гидролиз идет быстрее в кислой среде, чем в щелочной.

VIII. ГЕКСАБОРАН-12

1. *Строение гексаборана-12* экспериментально не определено, но Липскомб предложил¹⁸⁵ для него структуру пентагональной пирамиды по аналогии со строением B_6H_{10} и на основании принципов топологии молекул бороводородов. В предлагаемой структуре содержатся две BH_2 -группы, четыре мостиковых связи $B-N-B$, две центральных трехцентровых связи $B-B$ и одна двухцентровая связь $B-B$; молекула B_6H_{12} имеет восемь концевых атомов Н и четыре мостиковых атома Н. Другая возможная структура B_6H_{12} , по-видимому, менее стабильная, имеет три BH_2 -группы, три мостиковых связи $B-N-B$ и вершинный атом В, связанный тремя трехцентровыми связями $B-B-B$ с атомами В, лежащими в основании пирамиды. Джейнс и Шеффер¹⁹⁰ на основании топологии молекулы (4212), B^{11} ЯМР спектров и метода получения из B_3H_7 предлагают для B_6H_{12} необычную для бороводородов структуру открытого типа, не являющуюся фрагментом икосаэдра. Лутц, Филлипс и Риттер¹⁹¹ считают, что строение B_6H_{12} подобно строению B_5H_{11} и приводят структуру, получающуюся из молекулы B_5H_{11} при замене одной мостиковой связи $B-N-B$ на BH_2 -группу. Эта структура также согласуется с топологией молекулы и, в основном, с B^{11} 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 B_6H_{12} из смеси бороводородов, получающихся при действии электрического разряда на B_2H_6 ¹⁸⁶ и идентифицировали его методом масс-спектропии. Авторы показали, что B_6H_{12} гораздо менее стабилен, чем B_6H_{10} ; он разлагается при комнатной температуре. Джейнс и Шеффер^{190, 193} получили B_6H_{12} с выходом $\sim 4\%$ реакцией $(CH_3)_4NB_3H_8$ с полифосфорной кислотой и выделили его высоковакуумной перегонкой. B_6H_{12} медленно разлагается при $\sim 20^\circ$ с выделением H_2 и бороводородов; разложение ускоряется в присутствии воды или $(CH_3)_2O$. Приведены ЯМР спектры B_6H_{12} и упругость пара (17 мм при 0°). Лутц и другие¹⁹¹ выделяли и идентифицировали B_6H_{12} , получавшийся с небольшими выходами ($\sim 1\%$) при разложении B_4H_{10} и B_5H_{11} в различных условиях. Гексаборан-12 очищали методом газо-жидкостной хроматографии. Физические свойства: т. пл. $-82,3^\circ$, упругость пара 17,1 мм при 0° ; 3,8 мм при $23,6^\circ$ ¹⁹¹. Изучение разложения гексаборана-12 при 25° (чистого и в присутствии H_2 и B_2H_6) показало, что химическая стабильность B_6H_{12} увеличивается с увеличением чистоты соединения¹⁹¹; были сделаны ИК и масс-спектры B_6H_{12} . Химические свойства B_6H_{12} почти совсем не изучены. При действии H_2O и $(CH_3)_2O$ 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 B_7 -бороводородов: B_7H_{11} , B_7H_{13} и B_7H_{15} и предлагает для каждого из них структуру с менее компактным расположением атомов В, 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, триэтоксидоборан и другие примеси, образующиеся из обычно присутствующих в бороводородах следов этана и этилового эфира.

Х. 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} при-

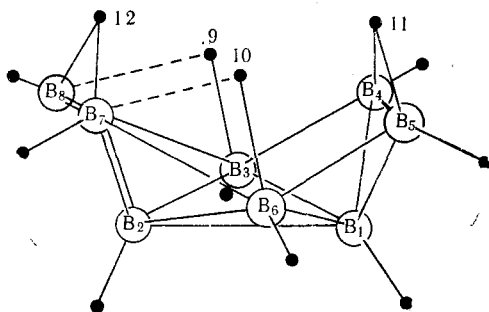


Рис. 12

вели масс-спектр октаборана-12, содержащегося в смеси с другими бороводородами, на основании которого соединению была приписана 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

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 Н; 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 Н 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 связи 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 B_8H_{12} , было получено²⁰⁰ производное октаборана состава $C_2H_5NH_2B_8H_{11}NHC_2H_5$ при действии $C_2H_5NH_2$ на комплекс иона борана — $B_9H_{13}S(C_2H_5)_2$, оно было выделено в чистом виде и изучено рентгенографически^{200, 201}. Показано, что в этом соединении существует мостиковая 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 $B_8H_{13}^-$; его строение показано на рис. 14.

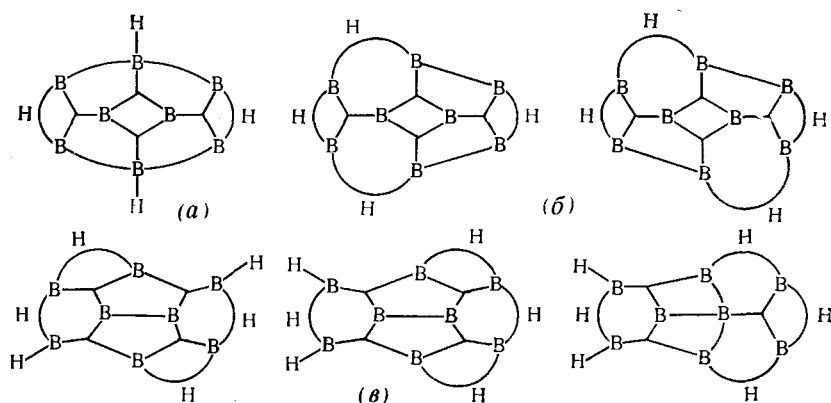


Рис. 13

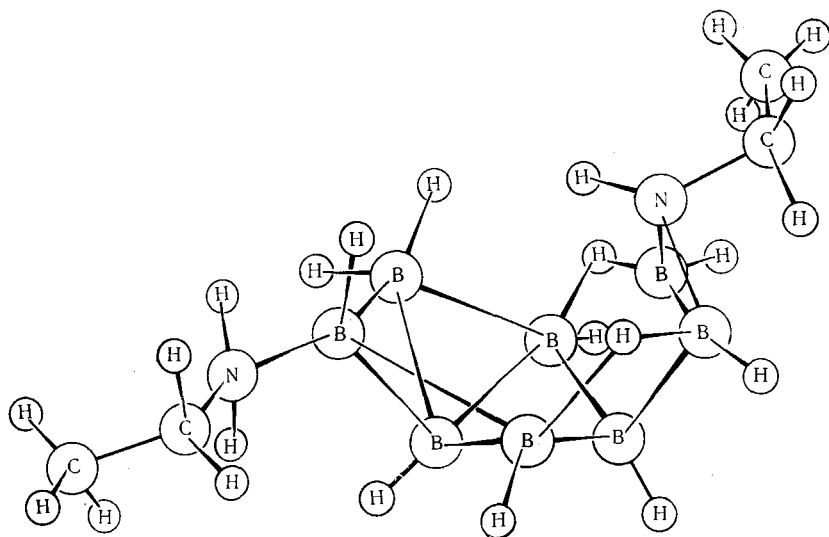


Рис. 14

Геометрия молекулы показывает, что решетка из атомов В является фрагментом икосаэдра. Были определены все межатомные расстояния и четко установлено положение всех атомов В, N и С и всех атомов Н, кроме одного атома Н в NH_2 -группе и трех Н в одной CH_3 -группе. Соединение довольно устойчиво термически и химически, вероятно, благодаря стабилизации молекулами этиламина. Если формально заменить мостиковый атом N на H, то (по аналогии с $B_2H_5NR_2$ и B_2H_6) получится $B_8H_{12} \cdot L$ (где L — лиганд), из которого можно получить гипотетический

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

Таким образом, октабораны 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 Нортон¹⁷². Впервые B_9H_{15} получили Котленский и Шеффер¹⁸⁶ 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

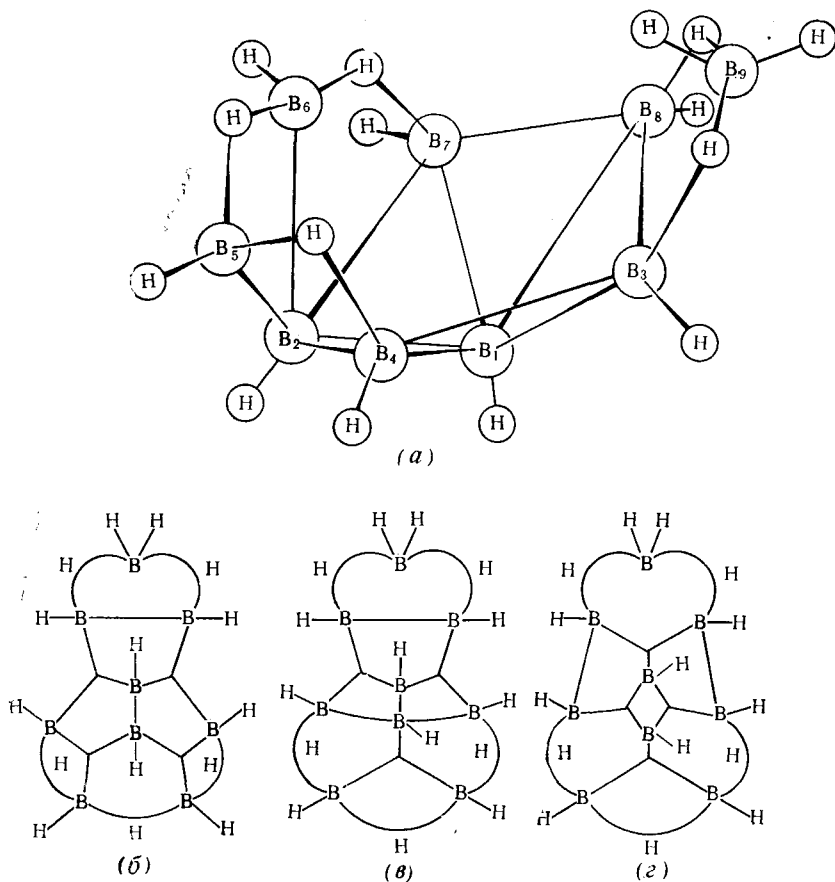


Рис. 15

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 Кратцер¹⁷⁶ разработали метод получения B_9H_{15} каталитическим разложением B_5H_{11} в присутствии гексаметилентетрамина при 0° , выход $B_9H_{15} \sim 13\%$. Константы полученного чистого нонаборана (т. пл. $+2,8^\circ$, упругость пара $0,8$ 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 B^{11} ЯМР, ИК и масс-спектров показали, что образцы идентичны по химическому строению, а разница в константах объясняется наличием примесей других бороводородов. Диттер и другие ¹⁹⁶ получили нонаборан-15 из B_5H_{11} и B_2H_6 (избыток диборана, давление 27 атм) и сняли масс-спектр чистого B_9H_{15} .

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

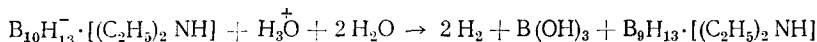
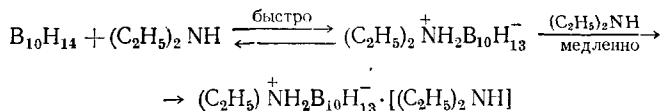
Межатомные расстояния ²⁰² (в Å): $B_1-B_3=B_1-B_8=1,76$; $B_3-B_8=1,80$; $B_3-B_9=B_8-B_9=1,86$; $B_3-B_4=B_7-B_8=1,95$; $B_1-B_4=$
 $=B_1-B_7=1,75$; $B_1-B_2=1,77$; $B_2-B_4=B_2-B_7=1,82$; $B_2-B_5=$
 $=B_2-B_6=1,76$; $B_5-B_6=1,78$; $B_4-B_5=B_6-B_7=1,84$; $B-H_{конц}=$
 $=1,15 \pm 0,32$ Å; $B-H_{мост}=1,36 \pm 0,32$ Å; точность $B-B$ расстояний 0,07 Å.

Атомы В в молекуле B_9H_{15} расположены в виде фрагмента икосаэдра, причем наблюдается некоторая деформация решетки из-за увеличения расстояний B_3-B_4 и B_7-B_8 . Каждый атом В связан с концевым атомом Н, направление этих связей приблизительно совпадает с линиями, ведущими от центра икосаэдра к данному атому В. Атом B_9 связан с двумя концевыми атомами Н, причем эти атомы направлены перпендикулярно к плоскости, образованной атомами $B_8B_9B_3$, и расположены по разные стороны этой плоскости. В молекуле B_9H_{15} существуют пять мостиковых $B-N-B$ связей и имеются шесть типов атомов В. Структура валентных связей в молекуле около атомов $B_2-B_4-B_5-B_6-B_7$ напоминает структуру молекулы B_5H_{11} ; так же как в этом соединении, три мостиковые связи $B-N-B$ направлены внутрь к центру икосаэдра. С другой стороны (близ группы BH_2), валентная структура молекулы напоминает B_4H_{10} . В молекуле B_9H_{15} атомы В связаны между собой, кроме пяти мостиковых связей $B-N-B$, еще двумя двухцентровыми и четырьмя трехцентровыми связями. Топологическим расчетом показано ¹⁸³, что такое строение для B_9H_{15} является наилучшим. Возможны три пути расположения трехцентровых связей между атомами В в молекуле B_9H_{15} , 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 B_9H_{15} методом ЛКАО-МО были рассчитаны распределение зарядов между атомами бора, энергии связей и ионизационные потенциалы ³⁸. B^{11} ЯМР спектр B_9H_{15} ¹⁷⁶ содержит два триплета в области низкого и высокого напряжения; интерпретировать этот спектр сложно, но, по-видимому, он согласуется со строением B_9H_{15} , полученным на основании рентгеноструктурного анализа соединения. ИК спектр также очень сложен, содержит линии, соответствующие трем типам связей $B-N-B$, пяти типам концевых связей $B-N$, а также нескольким типам связей $B-B$.

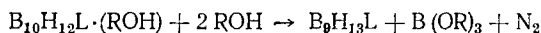
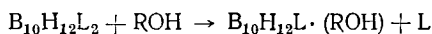
2. *Свойства B_9H_{15}* . Получены некоторые данные по устойчивости B_9H_{15} ¹⁷⁶: соединение не изменяется за 1 час при 0°, при выдержке при 74,9° и 3,89 мм в течение 40 сек. (для определения молекулярного веса) т. пл. B_9H_{15} понижается до 0,6—0°, при этом выделяется немного H_2 (0,016 молей H_2 на 1 моль B_9H_{15}), т. е. происходит в небольшой степени разложение B_9H_{15} . По устойчивости B_9H_{15} превосходит B_8H_{12} и B_7H_{11} -гидриды и сравним с B_5H_{11} . Изучена кинетика разложения нонаборана-15 в B_8H_{12} и B_6H_{10} с помощью масс-спектров ¹⁹⁶.

Производные нонаборана типа $B_9H_{13} \cdot L$ (где L — лиганд), являющиеся производными гипотетического аниона $B_9H_{14}^-$, были впервые получены и охарактеризованы Грэйбиллом, Питочелли и Хоторном ^{205, 206}; при действии диэтиламина на декаборан-14, и последующей обработке

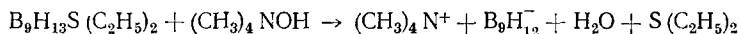
водным раствором HCl протекают следующие реакции:



Эти же соединения получают алкоголизом $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$):



Авторы показали, что в соединении $\text{B}_9\text{H}_{13}\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ лиганд вступает в реакции замещения с CH_3CN , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, пиридином и его производными, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ или $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. При обработке этого соединения избытком диэтиламина происходит частичная деградация аниона и образование производного октаборана $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{B}_8\text{H}_{11}\text{NHC}_2\text{H}_5$ ²⁰⁰. При обработке $\text{B}_9\text{H}_{13}\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ сильными основаниями происходит замещение L и образование производных нового аниона $\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ ²⁰⁵.



Соединения $\text{B}_9\text{H}_{13} \cdot \text{L}$ могут давать производные $\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ также при реакции с пиридином. Анион $\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ гораздо менее стабилен, чем $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$; структура его не установлена. Метанолиз $\text{B}_9\text{H}_{12}\text{N}(\text{CH}_3)_4$ приводит к разложению аниона $\text{B}_9\text{H}_{12}^-$ в относительно устойчивый анион B_3H_8^- , что является методом получения последнего¹⁸.

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

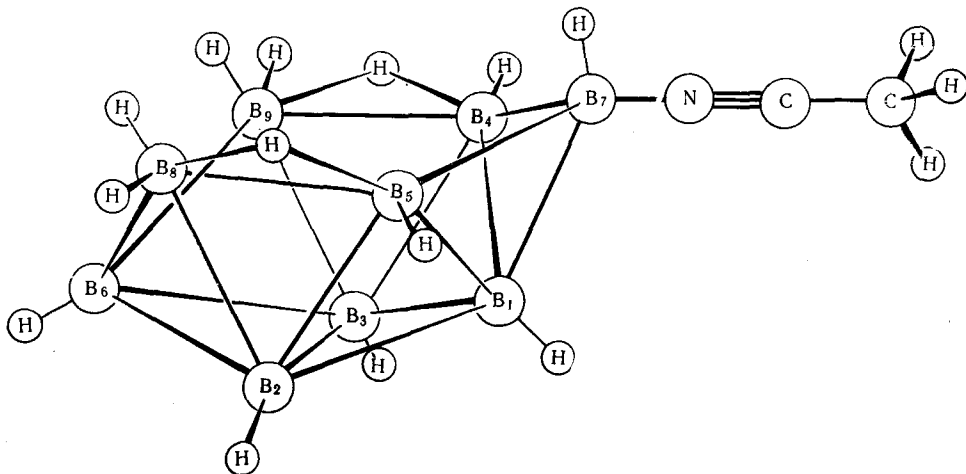
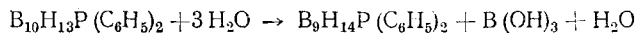


Рис. 16

Атомы В образуют фрагмент икосаэдра и расположены подобно десяти атомам бора в молекуле $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{CNCH}_3)_2$, из которой получается $\text{B}_9\text{H}_{13}\text{CNCH}_3$; два атома В имеют по два концевых Н, остальные соединены каждый с одним атомом Н; кроме того, в молекуле имеется 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 В, связанный с молекулой лиганды, имеет *sp*²-гибридизацию (аналогично атомам В₆ и В₉ 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 В—В—В (*p*-орбитой) молекулы B₉H₁₃: энергии возбуждения находятся в линейной зависимости от константы Гаммета (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.

Муттертьюз и Афтандилиан²⁰⁹ получили соединение еще одного типа производных нонаборана B₉H₁₄P(C₆H₅)₂ (однако окончательно вопрос о составе фрагмента не был выяснен) щелочным 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 B₉H₁₄−X⁺, 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 B₆H₆^{2−}, октаборан B₈H₁₈²¹⁵ и изо-нонаборан *i*-B₉H₁₅²¹⁷. Кроме того, вышли в свет статьи по отдельным вопросам химии бороводородов: по триборану²¹⁸; по тетраборану^{218–221}; по пентаборанам^{222–223}; по гексаборанам^{215, 230–232}; по октаборанам^{196, 230, 231, 233}; по нонаборанам^{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. Nordman, C. Reimann, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3538 (1959).
13. C. E. Nordman, *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. Muettterties, Там же, **81**, 4496 (1959).
16. C. R. Peters, C. E. Nordman, 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.*, 16^e, 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. Muettterties, 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. Nordman, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4116 (1953).
35. C. E. Nordman, 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. Baldeschwieler, 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. В. И. Мухеева, 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. I. Schlesinger, Там же, **55**, 4009 (1933).
48. A. Stock, W. Mathing, *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. Kreyll, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **37**, 419 (1962).
54. T. Hirata, H. E. Gunning, Там же, **27**, 477 (1957).
55. T. M. Cromwell, *Am. pat.* 2967140 (1961); *C. A.*, **55**, 9811d (1961).
56. J. L. Boone, *Am. pat.* 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. S. 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. Muettterties, *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; РЖХим., **1963**, 15Б86.
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, Dissert. 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 Crust., **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. nat. 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. Lipscomb, 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. Lauterbur, 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. Кнелль, ДАН **106**, 69 (1956).
131. I. Shapiro, H. Landesman, J. Chem. Phys., **33**, 1590 (1960).
132. M. S. Cohen, C. E. Pearl, Am. nat. 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. Dunks, *Inorgan. Chem.*, **3**, 1060 (1964).
137. А. Ф. Жигач, Е. Б. Казакова, И. С. Антонов, *ЖОХ*, **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. Muettterties, *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); *C. A.*, **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); *C. A.*, **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); *C. A.*, **58**, 2471e (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); *C. A.*, **54**, 19121e (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); *C. A.*, **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); *C. A.*, **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. Schaffer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4517 (1958).
187. J. L. Boone, Ам. пат. 3110565 (1963); *C. A.*, **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. Muetterties, 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. Levinskass, *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. Schriver, 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. Muetterties, *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. Muetterties, W. H. Knoch, *Inorg. Chem.*, **4**, 1498 (1965).