

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 11

НОЯБРЬ — 1970 г.

ТОМ XXXIX

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.271

## КАТИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ БОРА

*О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, В. А. Тартаковский  
и С. С. Новиков*

В обзоре рассматриваются работы по интересному классу соединений бора, интенсивно развивающейся области исследований, стоящих на границе неорганической и элементоорганической химии.

Библиография — 189 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1913
II. Получение катионных комплексов бора	1914
III. Физические свойства катионных комплексов бора	1933
IV. Химические свойства катионных комплексов бора	1934

## I. ВВЕДЕНИЕ

Химия катионных комплексов бора\* берет свое начало с работы Дильтея, получившего в 1906 г. первые борониевые катионы при взаимодействии  $\beta$ -дикетоннов с треххлористым бором<sup>1</sup>.

В последнее десятилетие после работ Шора и Перри<sup>2-9</sup> по установлению строения «диаммиаката диборана» эта область химии бора получила широкое развитие.

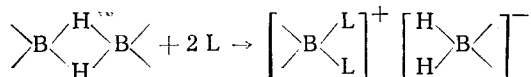
Сейчас опубликован ряд фундаментальных монографий<sup>10-21</sup>, посвященных тем или иным аспектам химии бора. Здесь в первую очередь следует указать на книги Михайлова<sup>17</sup>, Жигача<sup>19</sup>, Стейнберга<sup>15</sup>, Муэт-тертиса<sup>18</sup>. В этих монографиях содержатся отдельные сведения, о методах синтеза и свойствах борониевых солей, однако в них нет полной информации о данных соединениях. Кроме того за последние годы накопилось много новых сведений, которые нигде не обобщались. В настоящем обзоре собрана литература по катионным комплексам бора до середины 1969 г.

\* Комплексные соединения бора, включающие бор в качестве центрального атома катиона, принято называть катионными комплексами бора или борониевыми солями. В настоящем обзоре используются оба эти термина.

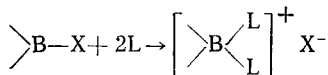
## II. ПОЛУЧЕНИЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

Способы получения многочисленных и разнообразных по своему строению катионных комплексов бора можно подразделить на четыре основные группы.

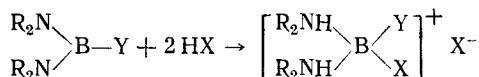
1. Несимметричное расщепление бороводородов основаниями Льюиса:



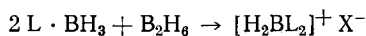
2. Превращение замещенных боранов под действием аминов:



3. Присоединение галогидоводородов к аминоборанам:



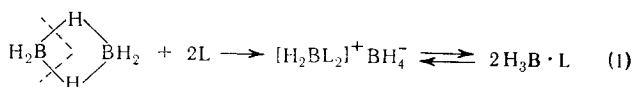
4. Взаимодействие бороводородов с амин-боранами при повышенных температурах:



### 1. Несимметричное расщепление бороводородов основаниями Льюиса

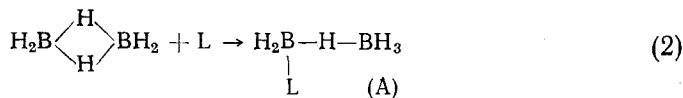
В настоящее время существуют две точки зрения на механизм образования катионных комплексов бора при взаимодействии оснований Льюиса с дибораном.

По мнению Бичли<sup>22</sup>, основания при низкой температуре всегда вызывают несимметричное расщепление диборана, причем образующиеся катионные комплексы бора могут перегруппироваться в соответствующие амин-бораны, если последние термодинамически более устойчивы при данной температуре:

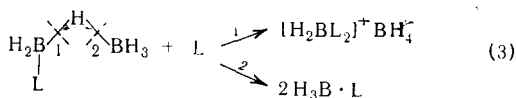


Однако Шор и Перри<sup>3</sup>, а также Айну и Кодама<sup>23</sup> показали, что в жидких аминах и в эфире не существует равновесия между катионными комплексами бора и соответствующими им амин-боранами.

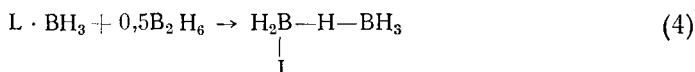
Согласно другой точке зрения<sup>5, 24</sup>, реакция диборана с основаниями Льюиса начинается с разрыва одной мостиковой связи и образования промежуточного продукта (А):



Характер конечного соединения определяется направлением разрыва трехцентровой связи  $\text{H}_2\text{B} \text{—} \text{H} \text{—} \text{BH}_3$  в результате атаки продукта А второй молекулой основания:

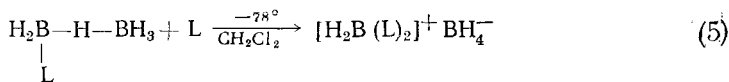


Направление атаки зависит как от строения реагентов, так и от температуры реакции. В ряде случаев реакция может протекать по обоим направлениям одновременно. Такой механизм образования борониевых солей был подтвержден получением соединений типа (А) при тензометрическом титровании амин-боранов дибораном при  $-78^\circ$  в хлористом метиле<sup>24, 25</sup>:

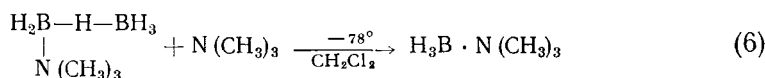


где  $\text{L} = \text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Наличие в них  $\text{H}_2\text{B}$ - и  $\text{BH}_3$ -групп было установлено на основании данных ЯМР-спектров \*  $\text{B}^{11}$ .

Прибавление второго моля амина приводит к соединениям, указанным ниже:

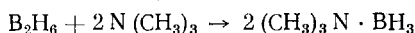
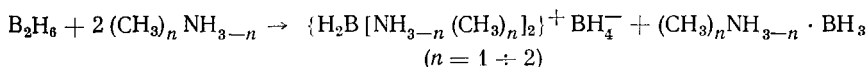
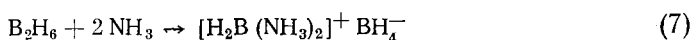


где  $\text{L} = \text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ .

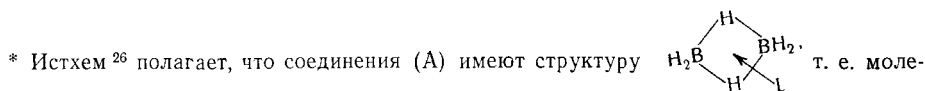


Таким образом, в реакциях (5—6) получены те же самые продукты, которые образуются и при взаимодействии диборана с избытком соответствующего амина при низкой температуре.

Интересно отметить влияние степени метилирования аминов на соотношение конечных продуктов в реакции с дибораном. Если с аммиаком<sup>28—32</sup> образуется в основном борониевая соль \*\*, то в реакции с триэтиламин<sup>39</sup> был получен исключительно нейтральный комплекс<sup>39</sup>. Метиламин и диметиламин<sup>22, 23, 39</sup> образуют смеси обоих возможных соединений с преобладанием в первом случае борониевой соли, а во втором — нейтрального комплекса:

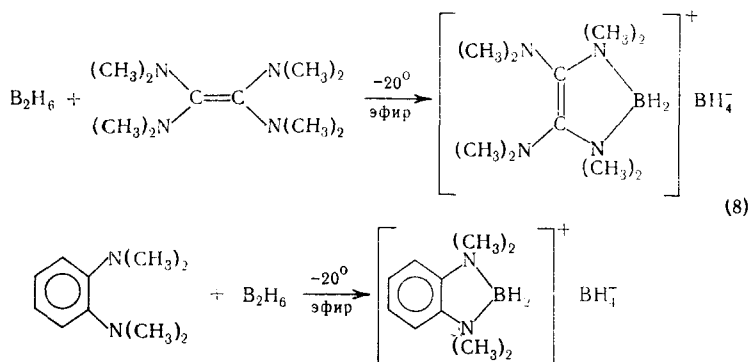


По-видимому, направление расщепления промежуточного продукта (А) определяется в основном стерическими факторами. Это подтверждают данные Виберга<sup>40</sup> о получении борониевых солей в реакции третиных диаминов с дибораном:



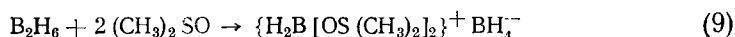
кула диборана связана с лигандом  $\pi$ -связью, образованной свободной орбитой диборана и парой электронов амина. Однако эта структура была отвергнута на основании исследований с использованием меченных атомов и определения теплот реакций<sup>27</sup>.

\*\* О строении «диаминаката диборана»  $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{BH}_4^-$  см. работы<sup>2—9, 28, 33—38</sup>.

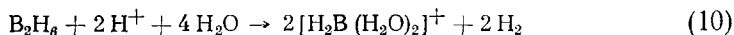


Легкость получения таких солей объяснена образованием стерически благоприятной циклической системы<sup>14</sup>.

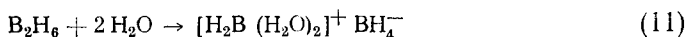
Другие основания Льюиса могут также реагировать с дибораном по схеме (2—3) с образованием катионных комплексов бора. Мак-Ахран и Шор<sup>41</sup> на основании тензометрического изучения реакции диборана с диметилсульфоксидом в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $-78^\circ$  показали, что в этом случае образуется борониевая соль:



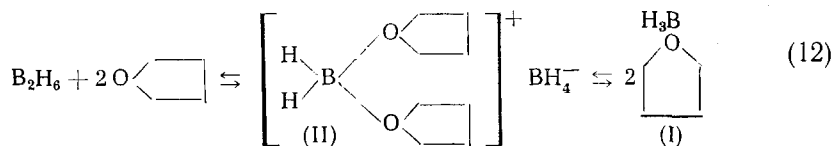
Получение гидратированного иона  $\text{BH}_2^+$  постулировано в реакции диборана с 8*N* раствором хлористоводородной кислоты при  $-70^\circ$ <sup>42, 43</sup>.



Образование катиона может быть результатом несимметричного расщепления диборана водой\*.



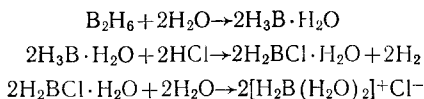
На основании электропроводности растворов диборана в тетрагидрофуране (ТГФ) и диглиме Браун<sup>44</sup> и Михайлов с сотр.<sup>45</sup> пришли к выводу о существовании в этих растворах соответствующих катионных комплексов бора. Михайлов и сотр.<sup>45</sup> считают, что в тетрагидрофурановом растворе диборана существует равновесие между нейтральным комплексом (I) и катионным комплексом бора (II):



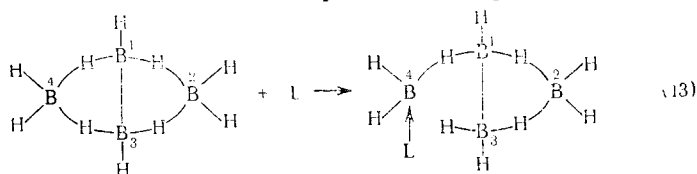
Помимо диборана несимметричному расщеплению под действием оснований Льюиса могут подвергаться и высшие борводороды.

Механизм взаимодействия тетраборана с основаниями Льюиса аналогичен механизму расщепления диборана и заключается в разрыве

\* Однако не исключены и другие схемы протекания этой реакции, например:



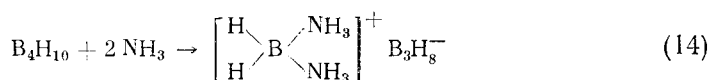
одной из мостиковых связей на первой стадии реакции <sup>46</sup>:



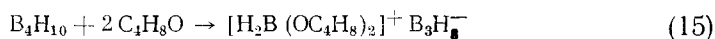
Вторая молекула основания атакует связь  $\text{B}^4\text{—H—B}^1$ , которая разрывается с образованием катиона  $(\text{H}_2\text{BL}_2)^+$  и аниона  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  (несимметричное расщепление) или комплексов  $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{L}$  и  $\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{L}$  (симметричное расщепление).

Шток и сотр. <sup>47</sup>, изучавшие реакцию тетраборана с аммиаком, пришли к выводу, что продуктами ее являются нестойкие соединения состава  $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 4\text{NH}_3$  и  $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot 2,5\text{NH}_3$ .

Однако Кодама и Перри <sup>48, 49</sup> показали, что продуктом реакции эфирного раствора тетраборана с аммиаком при  $-78^\circ$  является октагидротриборан *бис*-(аммин)борония:



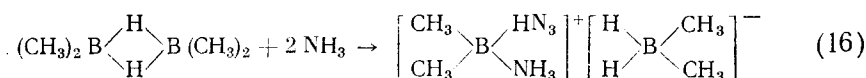
Шеффер и сотр. <sup>50</sup> с помощью ЯМР-спектров  $\text{B}^{11}$  зафиксировали в растворах тетраборана в ТГФ при  $-53^\circ$  наличие аниона  $\text{B}_3\text{H}_8^-$ , что свидетельствует об образовании борониевой соли.



Однако соответствующий катион  $[\text{H}_2\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_8)_2]^+$  не был ими обнаружен.

Эти данные находятся в некотором противоречии с более ранними работами, в которых было обнаружено, что реакции тетраборана с аминами, эфирами или диалкисилсульфидами приводят лишь к образованию продуктов симметричного расщепления тетраборана <sup>51–53</sup>.

Мойс и Перри <sup>54</sup> описали несимметричное расщепление тетраметилдидборана аммиаком при  $-78^\circ$  \*.



Таким образом, хотя в настоящее время и трудно заранее с уверенностью предсказать строение конечных продуктов взаимодействия гидридов бора с основанием Льюиса, опубликованный материал позволяет достаточно четко проследить влияние строения реагентов на направление процесса.

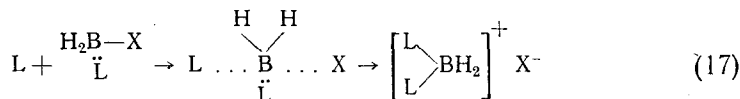
## 2. Превращение замещенных боранов под действием аминов

Взаимодействие замещенных боранов с основаниями является самым распространенным способом получения катионных комплексов бора.

Образование катионных комплексов бора этим методом в большинстве случаев можно рассматривать как реакцию нуклеофильного заме-

\* Впервые эта реакция была исследована Шлезингером и сотр. <sup>55</sup>. Однако состав и структура продукта реакции не были тогда установлены.

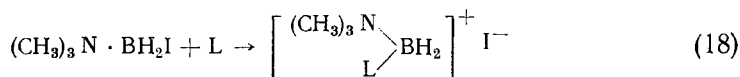
щения основанием электроотрицательного заместителя (X) у атома бора, протекающую, вероятно, по  $S_N2$ -механизму<sup>56-58</sup>:



В ряде случаев, при наличии объемных заместителей в молекуле амин-борана или возможной стабилизации заряженных промежуточных частиц нельзя также исключить и возможность протекания реакции по  $S_N1$ -механизму. Эту возможность обсуждали Рушкевич и сотр.<sup>59</sup>, исследовавшие реакцию  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{I}$  с метилпиридинами, а также Нот<sup>56</sup>— в случае пиридин-хлорборана, для которого возможно образование стабилизированного мезомерией катиона. Однако в более поздней работе Найнан и Рушкевич<sup>58</sup> полностью исключают ионизацию иодборанов в неполярных растворителях и образование в этих условиях борониевых солей по  $S_N1$ -механизму.

При получении борониевых солей по схеме (17) необходимо учитывать ряд факторов, которые влияют на стабильность борониевых солей в условиях реакции: 1) размер и природа аниона; 2) пространственные и электронные эффекты заместителей у атома бора; 3) строение оснований.

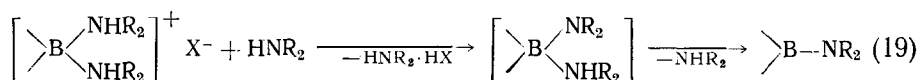
Увеличение объема аниона приводит к большей стабилизации борониевой соли. Так, используя триметиламин-иодборан вместо триметиламин-хлорборана<sup>56, 58, 60</sup>, удалось получить борониевые соли, содержащие в катионе третичные алифатические амины:



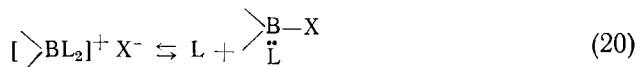
где  $L = (\text{CH}_3)_3\text{N}, (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}, 4$ -метилпиридин.

Соли, образованные анионами слабых кислот ( $\text{SR}-$ ), оказываются стабильными лишь при наличии в катионе лиганд относительно небольшого объема<sup>61</sup>.

Увеличение объема заместителей у бора или гетероатома основания приводит к уменьшению стабильности борониевого катиона, разложение которого в процессе реакции можно представить двумя схемами: 1) в случае первичных и вторичных аминов конечными продуктами реакции могут быть аминобораны:



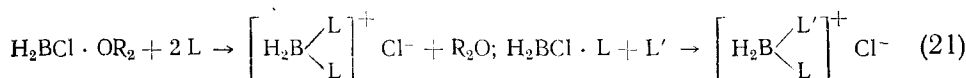
где  $R = \text{H}$ , алкил, арил, 2) в случае третичных аминов возможна, по нашему мнению, регенерация исходного комплекса



Для получения катионных комплексов бора методом замещения был использован ряд соединений бора: а) комплексы галондборанов с основаниями Льюиса; б) амин-бораны; в) меркаптобораны и их аминные комплексы; г) арил-, алкил-, amino- и алкоксиборгалогениды; д) бортригалогениды  $\text{BX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{F}$ ).

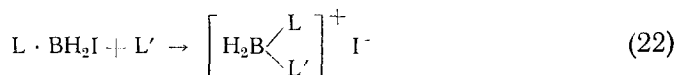
а. Получение борониевых солей из комплексов галогидборанов основаниями Льюиса.

Нот и сотр.<sup>56, 62-64</sup>, исследуя реакцию эфирных и аминных комплексов хлорборана с аминами, обнаружили, что реакция протекает с образованием борониевых солей\*:



где L и L' = NH<sub>n</sub>R<sub>3-n</sub>, n = 1 ÷ 2; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.

Рушкевич и сотр.<sup>58-60, 66</sup> получили борониевые соли, содержащие в катионе различные третичные амины,



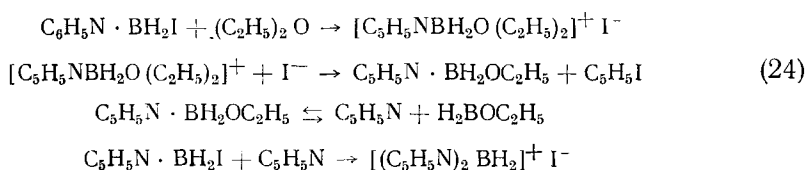
где L = R<sub>3</sub>N (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), пиридин; L' = замещенные пиридины, хинолин, N,N-диметилапилин.

Дугласс и сотр.<sup>67</sup> выделили борониевые соли с алкильными заместителями у атома бора:

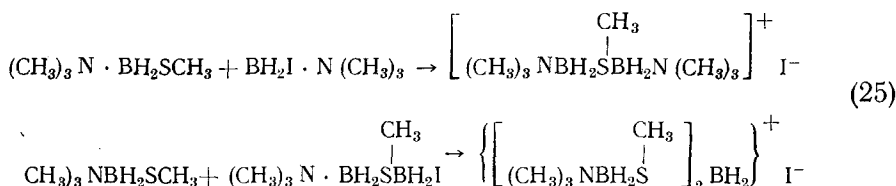


где R' = 1,1,2-триметилпропил, R'' = H; R' = R'' = циклогексил.

Обнаружено, также, что бис-(пиридин) борониевый катион образуется при кипячении пиридин-иодборана в эфирнобензольном растворе при 40°<sup>68</sup>. Авторы приводят следующую схему реакции:

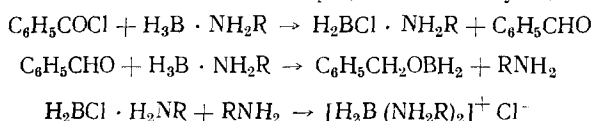


Описано получение катионных комплексов бора, содержащих в катионе алкилмеркаптидные группы, непосредственно связанные с атомом бора<sup>69</sup>:

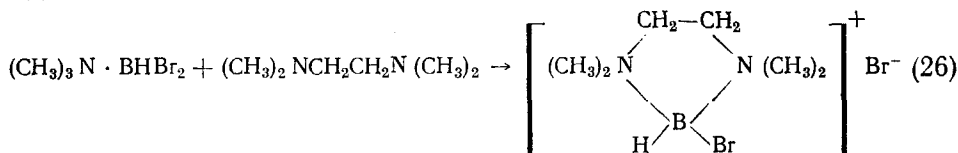


а также борониевых солей с полифункциональными основаниями<sup>70, 71</sup>, третичными аминами, фосфинами, арсинами, сульфидами<sup>72</sup> и их окисями<sup>73</sup>.

\* Впервые борониевые соли выделили Нот и сотр.<sup>65</sup> в качестве побочных продуктов при восстановлении бензоилхлорида комплексами H<sub>3</sub>B · NH<sub>2</sub>R (R = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, трет.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). Образование этих солей может быть представлено следующими уравнениями<sup>17</sup>:

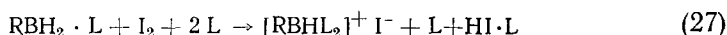


При взаимодействии триметиламин-дибромборана с N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамином был получен монобромированный борониевый катион<sup>72</sup>:

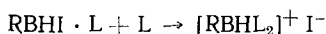
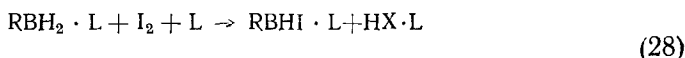


#### б. Получение борониевых солей из амин-боранов

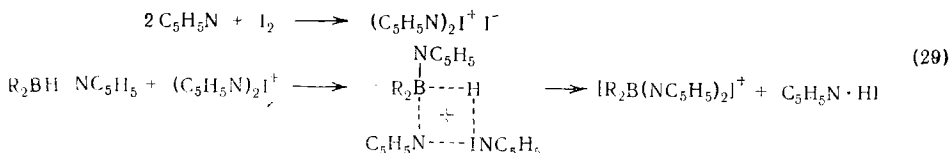
Дугласс<sup>74, 75</sup>, изучая взаимодействие аминных комплексов борана или его производных с иодом в избытке амина, выделил катионные комплексы бора:



где (а) R=фенил, циклогексил; L=C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N; (б) R=H; L=(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N. Первоначально был предложен двухступенчатый механизм реакции: на первой стадии образуется аминный комплекс иодборана, превращающийся далее в борониевую соль под влиянием избытка амина

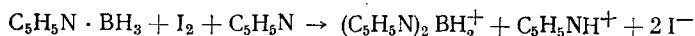
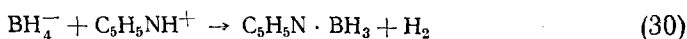
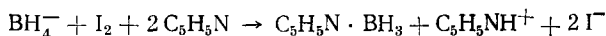


Однако дальнейшее исследование реакции<sup>67</sup> показало, что амин-бораны, содержащие объемные заместители у бора, не реагируют с иодом в избытке амина. Поэтому Дугласс предложил другой механизм с четырехзвенным переходным комплексом:

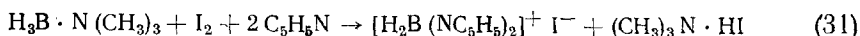


Такой механизм лучше согласуется с экспериментальными данными, так как известно, что циклические переходные состояния весьма чувствительны к стерическим факторам.

Рушкевич<sup>76</sup> получил бис-(пиридин)борониевые соли реакцией боргидрида натрия или триметиламин-борана с иодом в избытке пиридина. Образование бис-(пиридин)борониевого катиона из боргидрида натрия, как считает автор, можно представить следующей последовательностью реакций:



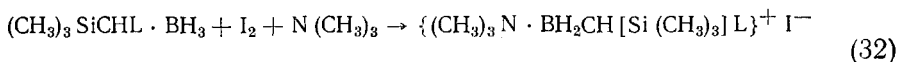
На основании измерения скоростей реакций дейтерированного и нормального триметиламин-борана с иодом автор делает вывод, что определяющей стадией реакции (31) является гидридный перенос от триметиламин-борана к иоду:



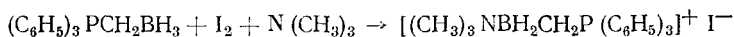


Аналогичный борониевый катион образуется при кипячении триметил-амин-борана с хлористой ртутью в пиридине<sup>76</sup>.

В реакцию Дугласа могут быть введены и комплексы борана с производными фосфора и мышьяка<sup>70</sup>:

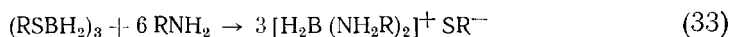


где  $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{As}(\text{CH}_3)_3$ .



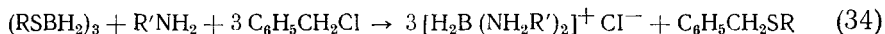
#### в. Получение борониевых солей из меркаптоборанов

Михайлов и сотр.<sup>61, 77</sup> показали, что при взаимодействии тримеров алкилмеркаптоборанов с первичными аминами независимо от соотношения реагентов получают меркаптиты *бис*-(алкиламин)борония:



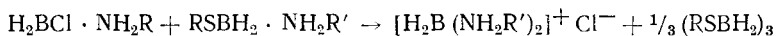
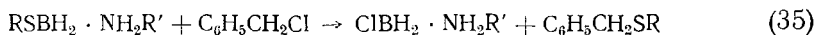
где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$ .

При проведении реакции с высшими аминами в присутствии хлористого бензила образуются хлориды *бис*-(алкиламин)борония:

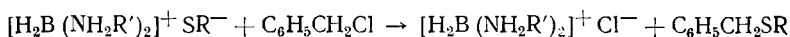
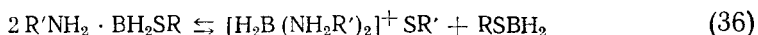


где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{R}' = i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{трет.-C}_4\text{H}_9, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ .

Авторы предложили две схемы образования хлоридов *бис*-(алкиламин)борония, не отдавая предпочтения ни одной из них. Первая схема является модификацией метода Нота, основанного на использовании в качестве исходного компонента галоидборана:

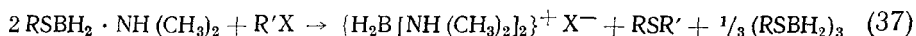


Вторая схема предполагает частичное превращение в эфире алкиламин-алкилмеркаптоборана в меркаптит *бис*-(алкиламин)борония, который далее реагирует с хлористым бензилом:



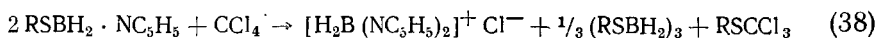
Следует заметить, что вторая схема (36) кажется нам менее вероятной, поскольку, как указывалось выше<sup>5, 23</sup>, комплексы амин-боранов и их борониевые соли, по-видимому, не превращаются друг в друга в эфире.

Катионные комплексы бора получают также при действии хлористого водорода и галоид-производных углеводов на комплексы алкилмеркаптоборанов с диметиламином<sup>78, 79</sup>:

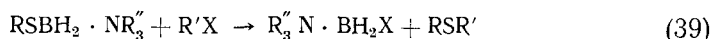


где  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{H}' = \text{CCl}_3, \text{CHBr}_2, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ;  $\text{H}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

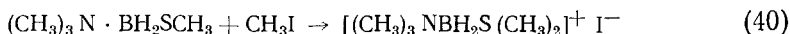
Аналогичные превращения происходят с пиридин-алкилмеркаптоборанами при действии четыреххлористого углерода:



Из реакций триалкиламин-алкилмеркаптоборанов с галоидными производными углеводов были выделены лишь аминные комплексы галоидборанов и диалкилсульфиды <sup>79</sup>:



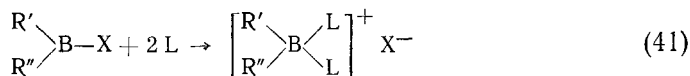
Однако позже удалось получить и борониевую соль <sup>80</sup>:



Очевидно, образование борониевых солей во всех вышеприведенных примерах, происходит по схеме (35).

#### г. Получение борониевых солей из алкил-, арил-, amino и алкоксиборгалогенидов

Большая группа катионных комплексов бора была синтезирована Михайловым и сотр. <sup>78, 81-86</sup> в процессе изучения реакции диарил- и диалкилборгалогенидов с аминами:

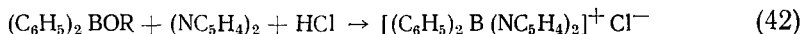


где R' и R'' = алкил, арил; X = Cl, Br; L = амины.

Подобные борониевые соли получили также Нот <sup>63, 87, 88</sup> и другие исследователи <sup>89, 90</sup>, при смешении реагентов в инертном растворителе (эфир, бензол, пентан) при комнатной или более низкой температуре.

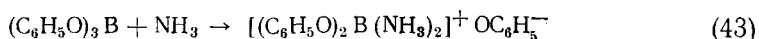
Следует отметить, что к борониевым солям, без сомнения, можно отнести и тройные комплексы дибутилборхлорида и дибутилборбромиды с пиридином,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BX} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (X = Cl, Br) <sup>91</sup>, а также группу комплексов алкоксиарилборхлоридов <sup>92-94</sup>, алкоксибордихлоридов <sup>95-97</sup> и диалкоксиборхлоридов <sup>95</sup> с двумя молями пиридина, о получении которых сообщали Джеррард и Лапперт с сотр.

Хлористый дифенил- ( $\alpha, \alpha'$ -дипиридил) бороний получен с 50%-ным выходом при кипячении дифенилборной кислоты или ее 2-аминоэтилового эфира с  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилом и 5 N раствором хлористоводородной кислоты в течение 2—3 часов <sup>89</sup>:

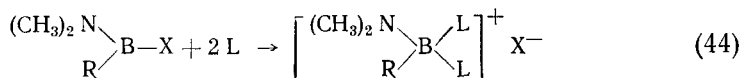


где R = H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Описан единственный случай получения катионного комплекса бора из бората <sup>98</sup>:

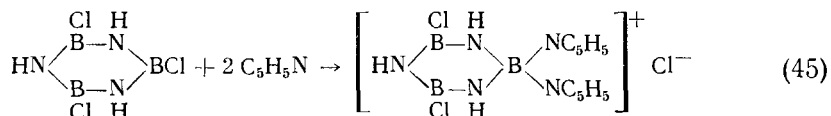


При взаимодействии аминоксборгалогенидов с аминами удалось также выделить борониевые соли <sup>89, 99</sup>:

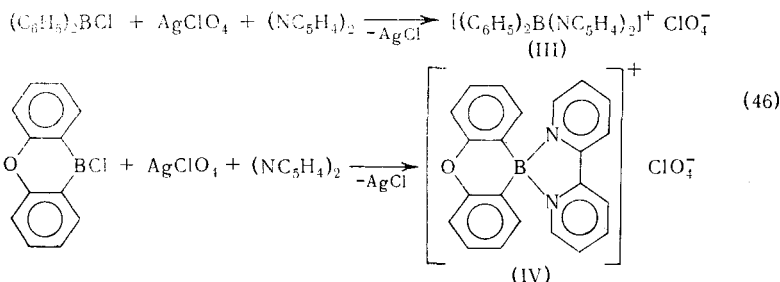


где R =  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ , Cl; X = Cl; L = пиридин, 4- $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_4\text{N}$ ,  $\alpha, \alpha'$ -дипиридил.

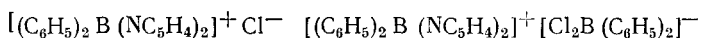
Своеобразная борониевая соль образуется в реакции В-трихлорборазина с пиридином <sup>99</sup>:



Борониевые соли (III) и (IV) синтезировали Давидсон и Френч действием стехиометрического количества  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила на эквимольную смесь дифенилборхлорида или 9-окси-10-бора-антраценхлорида с перхлоратом серебра в нитрометане<sup>100, 101</sup>:



Как показали авторы<sup>100, 101</sup>, дифенилборхлорид в зависимости от взятого количества  $\alpha, \alpha'$ -дипиридила образует комплексы состава 1 : 1 и 2 : 1, которым приписывают ионные структуры:

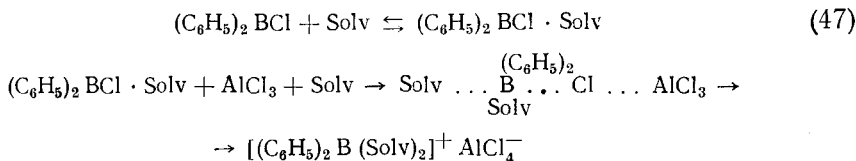


На основании данных по электропроводности растворов  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br} - \text{AlCl}_3$  в нитробензоле, а также УФ-спектров этих систем в метилэтилкетоне. Давидсон и Френч<sup>102</sup> считают, что из  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$  в ионизирующих растворителях в присутствии ионных добавок образуется борониевый катион  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^+$ , изoeлектронный дифенилметилкарбонiu  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}^+$ .

Однако Моди и сотр.<sup>103</sup> на основании анализа ПМР-спектров продуктов реакции дифенилборхлорида и перхлората серебра в сульфолане пришли к заключению, что в растворе ион  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^+$  координирован с двумя молекулами растворителя и, таким образом, является борониевым катионом  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}(\text{сульфолан})_2]^+$ .

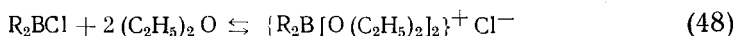
К такому же выводу пришли Армстронг и Перкинс<sup>104</sup> на основании совпадения электронного перехода, рассчитанного по методу Паризер — Парр — Поппа, с наблюдаемым поглощением в УФ-спектре для дифенилборного катиона.

Таким образом, вывод Давидсона и Френча о наличии иона  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}^+$ , очевидно, следует считать ошибочным, а значительное увеличение электропроводности раствора дифенилборхлорида в нитробензоле при добавлении хлористого алюминия может быть объяснено образованием катионного комплекса бора по следующей схеме:

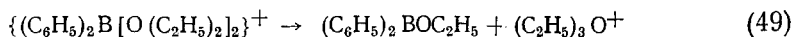


где  $\text{Solo} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

Михайлов и сотр.<sup>45</sup> обнаружили, что эфирные растворы некоторых диарилборхлоридов  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BCl}$ ,  $(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BCl}$ ,  $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{BCl}$ ,  $(\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7)_2\text{BCl}$  и  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BCl}]$  проводят электрический ток и объяснили это явление существованием в эфире равновесия между борорганическими хлоридами и соответствующими им борониевыми солями:

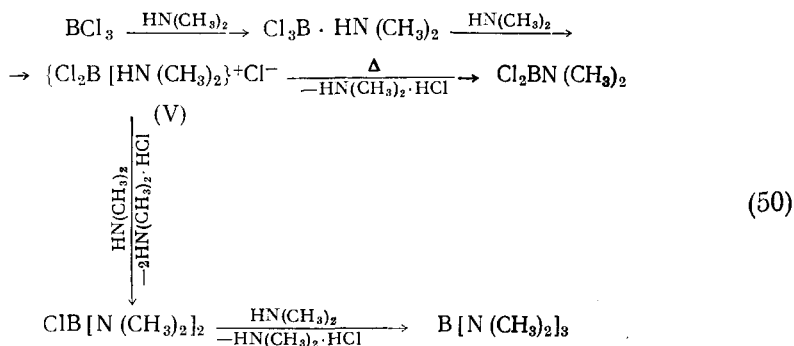


Однако на основании данных ПМР спектров Моди и сотр.<sup>103</sup> показали, что катион борониевой соли  $\{(C_6H_5)_2B[O(C_2H_5)_2]_2\}^+ClO_4^-$  \* недостаточно стабилен и полностью разлагается за несколько часов по следующей схеме:

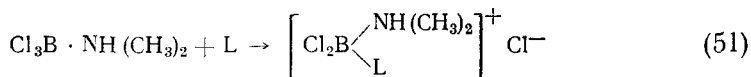


д. *Получение борониевых солей из бортригалогенидов*

При взаимодействии бортригалогенидов с аминами получен ряд катионных комплексов бора. Реакция является многостадийным процессом, а характер конечных продуктов зависит от многих факторов<sup>105-111</sup>. Так, Нот и сотр.<sup>112</sup> при исследовании реакции треххлористого бора с диметиламином показали, что аминолиз треххлористого бора протекает через стадию образования борониевой соли — хлористого дихлор-бис-(диметиламин)борония (V), а диметиламинобордихлорид возникает лишь при термическом разложении V в процессе аминолиза:



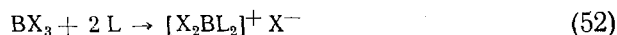
Реакцией диметиламин→бортрихлорида с аминами в эфире или бензоле синтезированы борониевые соли, содержащие в катионе различные амины<sup>112, 113</sup>.



где  $L = NH_3$ ,  $i-C_3H_7NH_2$ ,  $C_4H_9NH_2$ ,  $(CH_3)_2NH$ ,  $(C_2H_5)_2NH$ ,  $N(CH_3)_3$ , пиридин, 4-метилпиридин.

При кипячении триметиламин-бортрибромид с 3-хлорпиридином также выделена борониевая соль  $[Br_2B_1NC_5H_4Cl]_2^+ Br^-$ <sup>114</sup>.

Подобные соли получены при действии аминов на растворы бортригалогенидов в бензоле или хлороформе<sup>115-118</sup> \*\*.



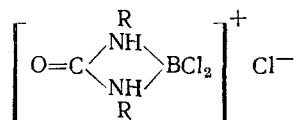
где (а)  $X = Cl, Br$ ;  $L = NH(CH_3)_2$ ,  $RNH_2$ ,  $C_5H_5N$ ; (б)  $X = I$ ,  $L = C_5H_5N$ .

Аддуктам, полученным при взаимодействии треххлористого бора с

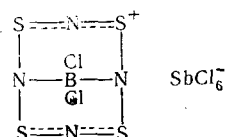
\* Следует отметить, что в работе<sup>45</sup> рассматриваются соли с анионом  $Cl^-$ , однако борониевые соли, содержащие анион  $ClO_4^-$ , как правило, более стабильны<sup>67</sup>.

\*\* Интересно, что при изучении с помощью ПМР-спектроскопии растворов бортригалогенидов в пиридинах в интервале температур от  $-50^\circ$  до  $+35^\circ$  не было обнаружено образование борониевых солей<sup>119</sup>.

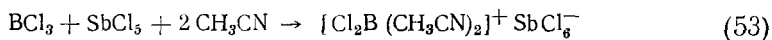
мочевинами, на основании данных по электропроводности, Гринвуд и Робинсон<sup>120</sup> приписывают ионную структуру:



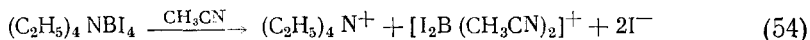
Следует упомянуть, что ИК-спектр соединения, выделенного в реакции  $\text{SbCl}_5$  с аддуктом нитрида серы с треххлористым бором наиболее близко отвечает структуре борониевой соли<sup>121</sup>.



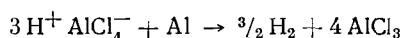
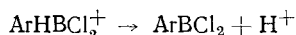
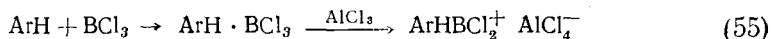
Подобный катионный комплекс бора зафиксирован при изучении фазовых диаграмм  $\text{BCl}_3\text{—SbCl}_5\text{—CH}_3\text{CN}$  при  $25^\circ$ <sup>122</sup>.



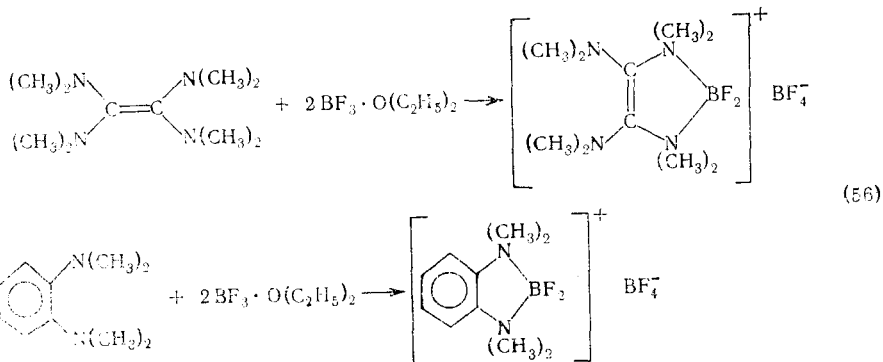
На основании анализа спектральных характеристик и данных по электропроводности растворов треххлористого и трехбромистого бора в ацетонитриле Шмультбах и Ахмед<sup>123,124</sup> пришли к заключению о существовании в растворе ионных пар  $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{BX}_2]^+ \text{BX}_4^-$ . Однако сделанные авторами выводы, по-видимому, нуждаются в дальнейшем подтверждении. Эти же авторы<sup>125</sup> полагают, что борониевый катион  $[\text{I}_2\text{B}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  образуется при растворении  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBI}_4$  в ацетонитриле:



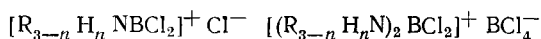
Образование борониевого катиона постулировано в реакции получения арилборгалогенидов из ароматических углеводородов и треххлористого бора в присутствии треххлористого алюминия и алюминия<sup>126,127</sup>:



Единственным примером получения катионных комплексов бора из трехфтористого бора является реакция эфирата трехфтористого бора с третичными диаминами<sup>40,128</sup>:



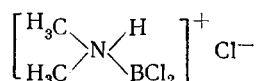
Большинство исследователей для комплексов бортригалогенидов с аминами принимают ковалентную структуру  $R_{3-n}H_nN \rightarrow BX_3$ . Однако известен ряд работ, в которых аминным комплексам треххлористого бора приписывают ионные структуры:



Так, образование ионного комплекса в системе диметиламин — треххлористый бор предположили Браун и Остгофф<sup>111</sup>, которые на основании изучения давления паров диметиламин-бортрихлорида, сделали вывод о существовании в газовой фазе равновесия:

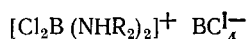


Это наблюдение позволило им записать структуру амин-борана в равной степени и в виде соли:



Подтверждением ионной структуры может служить реакция данного комплекса с хлорным железом, приводящая к образованию  $[\text{Cl}_2\text{BNH}(\text{CH}_3)_2]^+ \text{FeCl}_4^-$ <sup>129</sup>. Кроме того, диметиламин-бортрихлорид легко гидролизует в водном растворе азотнокислого серебра с образованием  $\text{AgCl}$ , что находится в резком противоречии с поведением трудно гидролизуемого триметиламин-бортрихлорида, который также не реагирует с  $\text{FeCl}_3$ . В то же время, низкая проводимость растворов данного комплекса в хлороформе не говорит в пользу ионной структуры<sup>130</sup>.

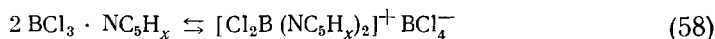
Джеррард и сотр.<sup>131</sup> предложили рассматривать комплексы треххлористого бора с алифатическими вторичными аминами как тетрахлорбораты дихлор-бис-(диалкиламин)борония:



где  $\text{R} = \text{CH}_3, i\text{-C}_4\text{H}_9$ .

Основанием для такого предложения явился анализ ИК-спектров этих соединений, в которых имеются полосы поглощения, характерные для  $\text{BCl}_2$ -группы; а также частоты, отвечающие аниону  $\text{BCl}_4^-$ .

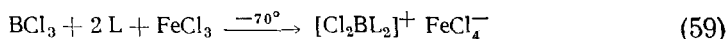
При изучении вязкости и электропроводности расплавов комплексов треххлористого бора с пиридином и пиперидином в широком интервале температур Гринвуд и Вейд<sup>132</sup> пришли к выводу о наличии диссоциации этих комплексов на ионы, примерно на 1%. На этом основании было предложено следующее равновесие ковалентных и ионных форм:



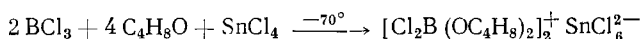
где  $x=5,11$ .

ИК-спектры твердого комплекса пиридина с треххлористым бором и его растворов в бензоле<sup>132</sup>, а также ЯМР-спектры  $\text{B}^{11}$  комплексов пиридина с  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) в ацетонитриле и хлористом метиле соответствуют ковалентной структуре  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BX}_3$ <sup>118, 123</sup>.

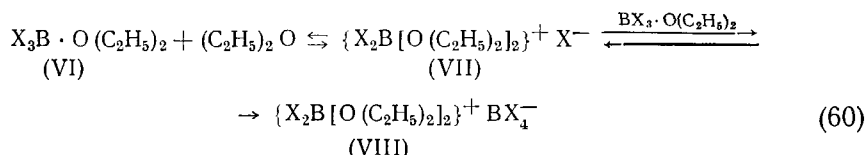
Борониевые соли с эфирными лигандами в катионе были синтезированы Михайловым и сотр.<sup>115–117</sup> при действии хлорного железа или олова на эфирные растворы треххлористого бора.



где  $L = (C_2H_5)_2O, C_4H_8O$ .

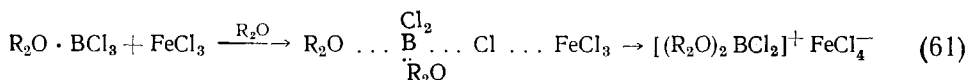


На основании результатов данной реакции, а также на основании определения молекулярных весов эфиров бортригалогенидов в эфире по методу Зингера\* и способности эфирных растворов бортригалогенидов проводить ток, сделан вывод<sup>45</sup> о существовании равновесия в эфире между нейтральным комплексом (VI) и борониевыми солями (VII) и (VIII):



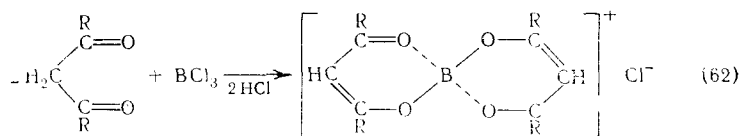
где  $X = Cl, Br, F$ .

Однако эти результаты могут быть объяснены и с других позиций. Например, электропроводность комплекса трехфтористого бора с анизолом Печалин и Панченко объясняют образованием комплекса с переносом заряда<sup>133</sup>. Фортиэлло, Онак и Шустер<sup>134</sup> обнаружили, что эфирные растворы комплексов  $BCl_3 \cdot OC_4H_8$  и  $BBr_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  нестабильны, вследствие чего электропроводность может быть вызвана наличием продуктов разложения. Кроме того, ЯМР-спектры эфирных комплексов бортригалогенидов, содержащие всегда один сигнал  $B^{11}$  и один сигнал соответствующий каждому виду протонов закомплексованного эфира, также не подтверждают наличие ионных структур<sup>134</sup>. Принимая во внимание данные работы<sup>134</sup>, структуры типа  $[(R_2O)_2BX_2]^+ X^-$  вообще можно отвергнуть для эфирных комплексов бортригалогенидов. Взаимодействие эфирных растворов треххлористого бора с кислотами Льюиса не обязательно должно сопровождаться их ионизацией, а может происходить по схеме  $S_N2$ :



Все это не позволяет считать окончательно решенным вопрос о существовании равновесия в эфирных растворах тригалогенидов бора.

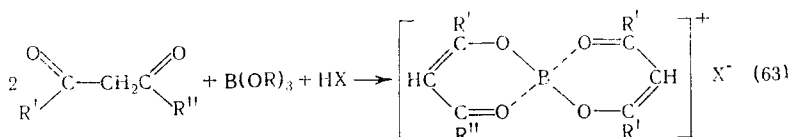
Треххлористый бор может реагировать с  $\beta$ -дикетонами, давая катионные комплексы бора. Именно этой реакцией в 1906 г. Дильтеем были получены первые катионные комплексы бора<sup>1</sup>:



где  $R = CH_3, C_6H_5$ .

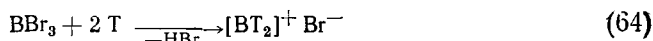
Впоследствии метод был усовершенствован и распространен на другие  $\beta$ -дикетоны Балабаном и сотр.<sup>135</sup>

\* Определенные молекулярные веса эфиров треххлористого, трехфтористого и трехбромистого бора превышают значения для нейтральных комплексов соответственно на 50, 40 и 20%<sup>45</sup>.



где  $\text{R}'=\text{R}''=\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}=\text{H}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ .

Хелатные катионные комплексы бора, содержащие в качестве аддуктов производные тропонов, синтезировали Муэттертис и сотр.<sup>136-142</sup> реакцией между соответствующими производными тропонов с  $\text{BBr}_3$  в хлороформе или хлористом метиле:

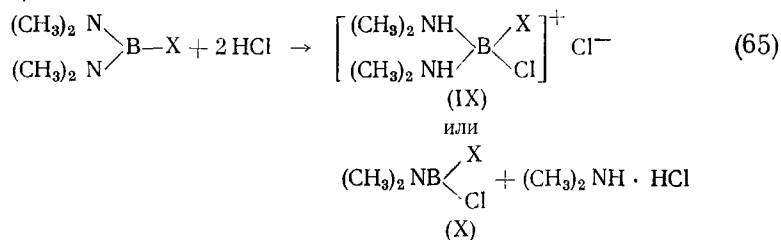


где  $\text{T}$  = трополон, тиотрополон,  $\text{Li}$  = соль  $\text{N,N}$ -диметиламинотропоимина,  $\text{N}$ -метиламинутиотропон.

В случае трополона хелатные комплексы бора могут быть получены из борной кислоты и трополона в водном растворе в присутствии неорганических кислот.

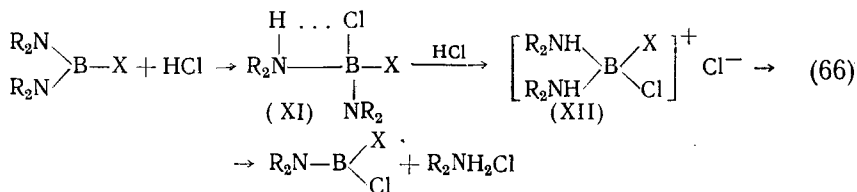
### 3. Получение катионных комплексов при присоединении галогенидов к аминоборанам

Наиболее подробное исследование реакции аминоборанов с галогеноводородами было проведено Нотом и сотр.<sup>63, 87, 143-147</sup>. Они установили что реакция может приводить к двум различным продуктам, причем структура соединения зависит главным образом от характера заместителей у атома бора. В случае объемных заместителей образуются производные аминоборанов, если же заместители имеют небольшой объем, получают борониевые соли:



где (IX)  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Cl}^*$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; (X)  $\text{X}=\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

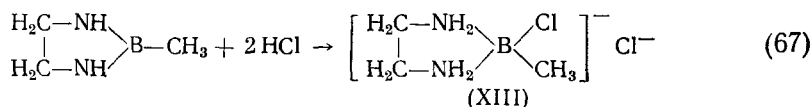
Механизм реакции аминоборанов с хлористым водородом заключается, по-видимому, в присоединении  $\text{HCl}$  к связи  $\text{B}-\text{N}$  аминоборана с образованием **XI**. Последующее присоединение второй молекулы  $\text{HCl}$  приводит к образованию борониевой соли (XII), катион которой при наличии объемных заместителей оказывается нестабильным и разлагается с образованием продуктов замещения.



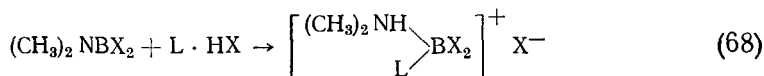
\* Интересно отметить, что Вибег и Шустер<sup>109</sup> описали продукт с таким же составом более, чем за 30 лет до работ Нота.



Реакции хлористого водорода с аминоборанами, исследованы в ряде работ. Так, описано<sup>148</sup> получение катионного комплекса бора (XIII) реакцией В-метилдизаборолина с хлористым водородом:

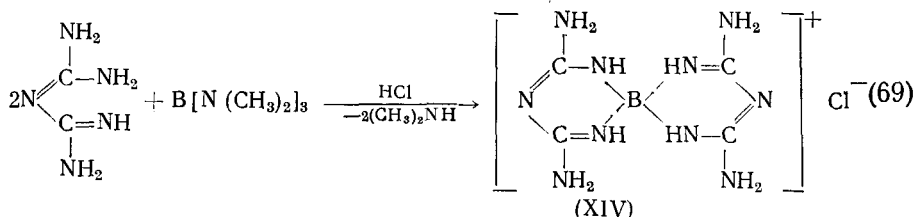


Михайлов и сотр.<sup>115-117</sup> показали, что взаимодействие диметиламинобордигалогенида с гидрогалогенидами аминов в хлороформе приводит к получению борониевых солей:

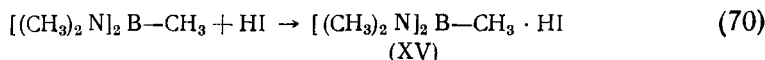


где  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{L}=(\text{CH}_3)_2\text{NH}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

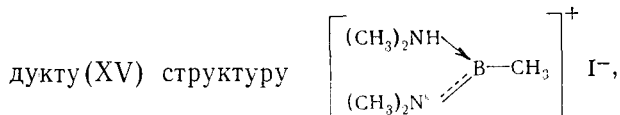
Реакцией бигуанидина с *трис*-(диметиламино)бораном в кипящем пиридине с последующей обработкой 0,5 *N* хлористоводородной кислотой синтезирован катионный комплекс бора (XIV)<sup>149</sup>:



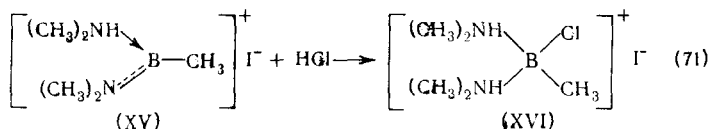
Следует отметить особое поведение иодистого водорода по отношению к аминоборанам. В противоположность реакциям с хлористым и бромистым водородами метил-*бис*-(диметиламино)боран присоединяет в толуоле только один моль иодистого водорода, давая нерастворимый комплекс (XV):



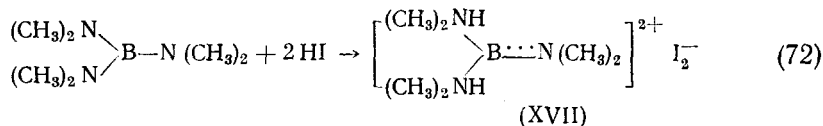
Нот и сотр.<sup>145</sup> на основании данных ИК-спектра приписывают про-



в которой катион стабилизирован образованием  $\pi$ -связи между атомами бора и азота. Дополнительным подтверждением такой структуры катиона является реакция XV с хлористым водородом, приводящая к получению борониевой соли (XVI) и исчезновению в ИК-спектре полосы поглощения ( $1576 \text{ см}^{-1}$ ), характерной для связи  $\text{B} \equiv \text{N}$ :



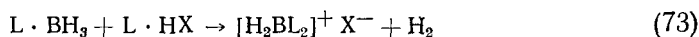
Сходно реагирует иодистый водород и с *трис*-(диметиламино)бораном.



Строение (XVII) основано на данных ИК-спектра.

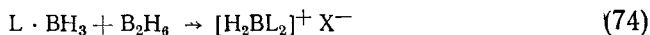
#### 4 Взаимодействие бороводородов с амин-боранами при повышенных температурах

Одним из общих методов получения катионных комплексов бора является предложенная Миллером и Муэттертисом<sup>70, 138, 140, 150</sup>, реакция между соответствующими комплексами борана и ониевыми солями, проводимая при повышенном давлении и температуре 100—180°:



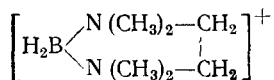
Этим методом синтезированы разнообразные борониевые соли, содержащие во внутренней сфере катиона амины, фосфины, арсины и диалкилсульфиды, а в качестве аниона различные кислотные остатки. Вместо ониевой соли могут быть использованы эквивалентные количества оснований и кислоты.

Катионные комплексы бора получают и при взаимодействии комплексов борана с основаниями с дибораном или высшими бороводородами при 100—250°<sup>138, 151—155</sup>:



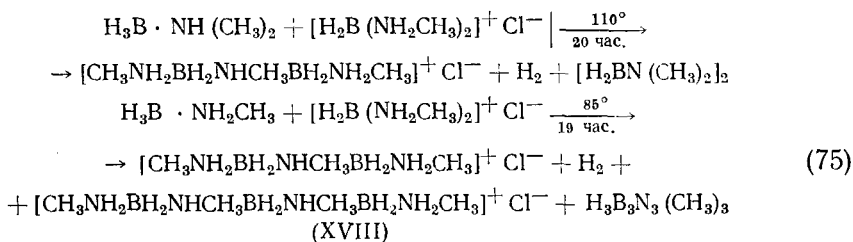
где  $\text{X} = \text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ;  $\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{L}^{1-}$  и др.;  $\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ ;  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ .

Борониевые соли, содержащие катион



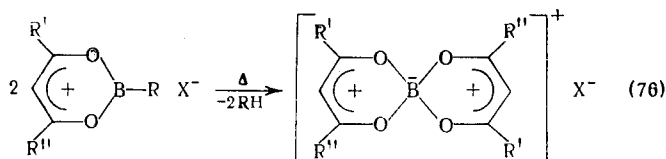
образуются при разложении при 140—150° аддуктов пентаборана-9 с *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамином (ТМЕД) и  $\text{B}_4\text{H}_8 \cdot \text{ТМЕД}$ <sup>156</sup>.

Бичли, исследуя пиролиз аминных комплексов борана как в присутствии хлористого *бис*-(метиламин)борония, так и без него, выделил борониевые соли с катионами, содержащими несколько атомов бора<sup>157, 158</sup>:



Те же самые продукты получены при частичном пиролизе 1,3,5-триметилциклотриборазана, в присутствии гидрохлорида метиламина. Структура борониевой соли (XVIII) предложена Бичли на основании данных ИК- и ПМР-спектров.

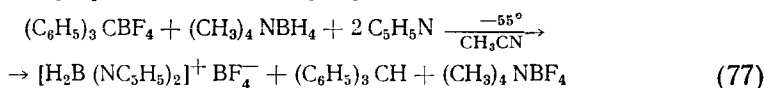
Описано получение бис-(1,3-дикетонато)борониевых солей при разложении 1,3,2-диоксаборониевых солей при 100° как в твердом состоянии, так и в инертных растворителях (толуол, CH<sub>3</sub>CN) <sup>159, 160</sup>.



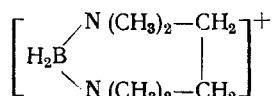
где X = Cl<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R'' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

### 5. Прочие методы получения

Запатентован метод получения борониевых солей состава [H<sub>2</sub>BL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, где L = третичный амин, фосфан или нитрил; X<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> или BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, заключающийся в обработке боргидридов или амин-боранов перхлоратом или фторборатом трифенилметила в присутствии оснований <sup>161, 162</sup>:

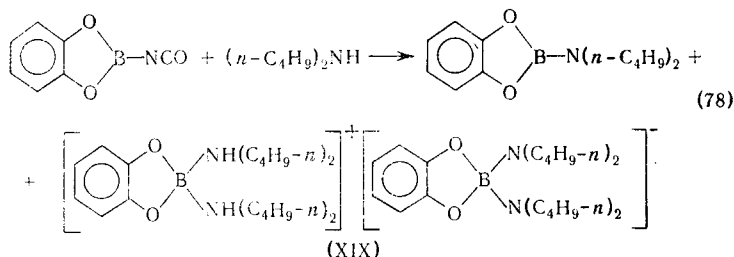


При кислотном гидролизе аддуктов пентаборана-9 с ТМЕД и В<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> · ТМЕД образуется катион



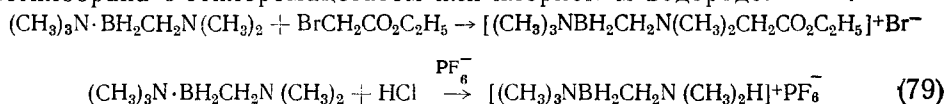
с количественным выходом. Тот же катион получается при гидролизе этих аддуктов в нейтральных условиях <sup>156</sup>.

Лапперт и сотр. <sup>163</sup> при реакции двух молей дибутиламина с одним молем 2-изоцианато-1,3,2-бензодиоксабороната выделили комплекс состава C<sub>22</sub>H<sub>41</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>B, устойчивый к пиролизу и алкоголизу. На основании данных ИК-спектра комплексу приписано строение борониевой соли (XIX):

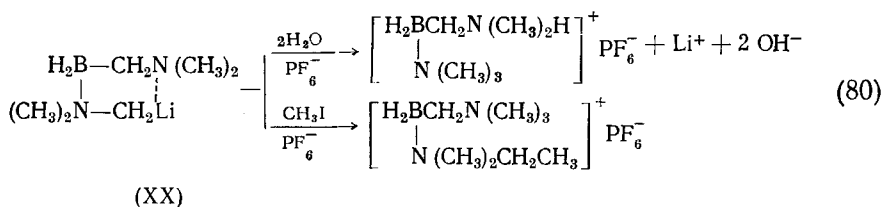


Борониевые соли [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NBH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>I<sup>-</sup> и {[ (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·SCH<sub>3</sub>}<sup>+</sup>I<sup>-</sup> были выделены при обработке H<sub>3</sub>BN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> соответственно иодистым метилом и пиридином или иодистым метилом и водой <sup>80</sup>.

Описано получение ионных соединений бора (авторы относят их к борониевым солям) при взаимодействии триметиламин — диметиламино-метилборана с этилбромацетатом или хлористым водородом <sup>71, 164</sup>:



Подобные соединения также образуются при метилировании иодистым метилом или при гидролизе литиевого производного борана (XX) <sup>71, 164</sup>:

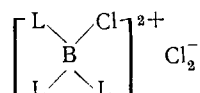


### Двух- и трехвалентные катионные комплексы бора

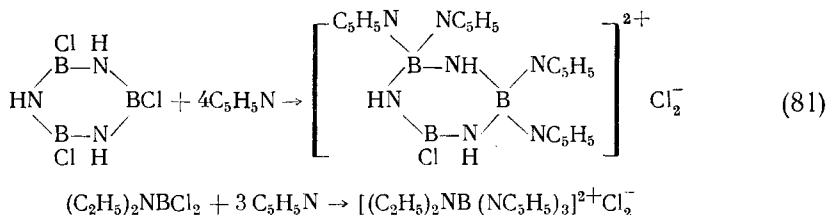
Как видно из предыдущего материала, достигнут значительный успех в разработке методов получения однозарядных катионных комплексов бора.

До недавнего времени почти ничего не было известно о катионных комплексах бора, имеющих заряд более +1. Первое упоминание об этом классе соединений относится к 1951 г., когда Сова <sup>165</sup> сообщил о получении серии борониевых катионов с зарядом от 1+ до 3+. Однако автор не привел доказательств строения данных соединений. Лишь в последние три года появился ряд работ по получению двух- и трехзарядных катионных комплексов бора, в которых строение данных соединений подтверждено данными элементарного анализа, ИК-спектрами и данными по электропроводности.

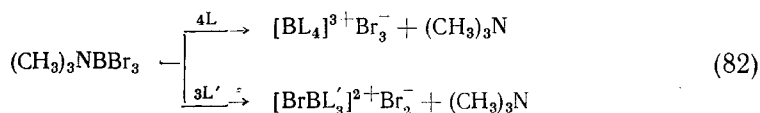
При взаимодействии треххлористого бора с различными первичными, вторичными и третичными аминами в бензоле получают комплексы состава  $\text{BCl}_3 \cdot 3\text{L}$  (L=амин) <sup>166-168</sup>, которым приписали структуру двухвалентного катионного комплекса



Подобные комплексы получены при взаимодействии В-трихлорборазина и диэтиламинобордихлорида с избытком пиридина в бензоле или петролейном эфире при 0° <sup>99</sup>:



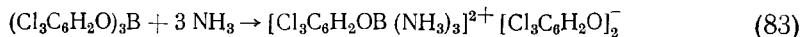
Трех- и двухвалентные комплексы бора были синтезированы при кипячении  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{VBr}_3$  с избытком пиридина или его производными <sup>114</sup>:



где L=4-этилпиридин; L'=пиридин, 3-бромпиридин.

Следует отметить, что полученные в реакциях трехбромистого бора с ароматическими и циклическими аминами комплексы  $3C_5H_{10}NH \cdot BBr_3$ ,  $3(C_6H_5)_2NH \cdot BBr_3$ , а также комплексы  $[(CH_3)_2N]_3B \cdot 3HI$  и  $3(CH_3)_2NH \cdot BCl_3$  следует, по-видимому, рассматривать как двухвалентные катионные комплексы бора<sup>112, 145, 169</sup>.

Синтезирован двухвалентный катионный комплекс, при взаимодействии *трис*-2,4,6-трихлорфенилбората с аммиаком<sup>98</sup>.



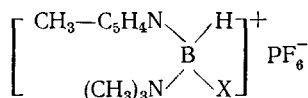
### III. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

Катионные комплексы бора представляют собой кристаллические вещества. Большинство из них не растворимо в углеводородных растворителях, четыреххлористом углероде и простых эфирах. Борониевые соли с небольшими анионами ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и т. д.) являются гигроскопичными веществами. Они заметно растворяются в галоидуглеводородах (хлороформе, хлористом метиле, дихлорэтане), ацетонитриле, ацетоне, спиртах и воде\*, причем из последней некоторые соли кристаллизуются в виде гидратов<sup>89, 150</sup>. Гидратационная вода легко удаляется сушкой в вакууме над пятиокисью фосфора или перекристаллизацией из ацетонитрила или хлороформа. Борониевые соли с большими анионами ( $PF_6^-$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$  и т. д.) значительно хуже растворимы в органических растворителях и воде.

Борониевые соли, выделяемые из реакций, проводимых в хлороформе или четыреххлористом углероде, часто содержат от 0,2 до 0,9 моля растворителя<sup>75, 76, 136</sup>.

Солеобразная природа катионных комплексов бора подтверждается их способностью проводить ток в водных растворах<sup>89, 114</sup>, органических растворителях<sup>66, 99, 102, 125, 145</sup> или аминах<sup>54</sup>. Ионная структура хлористого *бис*-(аммин)борония,  $[H_2B(NH_3)_2]^+Cl^-$  и «диаммиаката тетраборана»,  $[H_2B(NH_3)_2]^+B_3H_8^-$ , подтверждена также данными рентгеноструктурного анализа<sup>170-172</sup>. Молекулярные веса этих комплексов определены в жидком аммиаке<sup>49, 173, 174</sup>.

Катионные комплексы бора с асимметричным атомом бора должны существовать в оптически активных формах. После ряда неудачных попыток<sup>135, 150</sup> были выделены оптически активные катионные комплексы<sup>60, 66, 175</sup>:



где  $X = Cl, Br$ .

#### ЯМР-спектры катионных комплексов бора

ЯМР-спектры  $B^{11}$  катионных комплексов бора с двумя  $BH$  связями представляют собой триплеты с соотношением интенсивности 1:2:1 и величинами констант  $J_{BH}$  90÷120 *гц*<sup>39, 40, 58-60, 67, 72, 75, 76, 150, 176, 177</sup>, спектры катионов с одной  $BH$  связью состоят из симметричных дублетов с  $J_{BH} = 134 \div 160$  *гц*<sup>60, 66, 67, 150</sup>. Спектр *бис*-(триметилфосфин)борония состоит из квинтета (0,5:4,4:5,5:4,4:0,5)<sup>150</sup>. Описаны также ПМР-спектры различных катионных комплексов бора<sup>40, 58-60, 66, 67, 69-73, 76, 82, 103, 128, 135, 147, 150, 151, 178</sup>.

\* Определена растворимость ряда борониевых солей в воде<sup>90</sup>.

### ИК и УФ-спектры катионных комплексов бора

В ИК-спектрах борониевых солей типа  $[H_2BL_2]^+X^-$ , (где L — основные Льюиса) имеется дублет в области  $2380—2600\text{ см}^{-1}$ , отвечающий валентным колебаниям ВН-связей. Форма этого дублета оказывается симметричной для *бис*-арсиновых и *бис*-фосфиновых катионов, но асимметричной для *бис*-аминных катионов, причем полоса меньшей интенсивности лежит в области длинных волн. Частоты, обусловленные деформационными колебаниями  $BH_2$ -группы, находятся в области  $1065—1170\text{ см}^{-1}$ . В дейтерозамещенном катионе  $[D_2BL_2]^+$  частоты валентных и деформационных колебаний  $BD_2$ -группы смещаются соответственно до  $1900—1760$  и  $915\text{ см}^{-1}$ . Катионы типа  $[HB(R)L_2]^+$  имеют в области  $2430—2600\text{ см}^{-1}$  синглет значительно меньшей интенсивности, чем дублет  $BH_2$ -группы <sup>22, 23, 40, 56—59, 67, 69—76, 143, 150, 158</sup>.

Спектры комбинационного рассеивания боргидридов *бис*-(аммин)-борония и *бис*-(диметилсульфоксид)борония содержат по две полосы  $BH_2$ -группы ( $2371—2315$ ,  $2437—2422\text{ см}^{-1}$  <sup>8, 41</sup>).

Описаны ИК-спектры борониевых солей  $(R'R''BL_2)^+X^-$ , содержащие у атома бора различные заместители ( $R'$  и  $R''$  = галоид, алкил, арил и др.) <sup>40, 54, 67, 88, 90, 99—101, 114, 123, 128, 144, 145, 163</sup>, ИК-спектры комплексов Дильтея <sup>135, 159, 178—179</sup>, а также УФ-спектры различных борониевых катионов <sup>40, 59, 76, 101, 102, 104, 114, 118, 135, 179</sup>.

### IV. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА

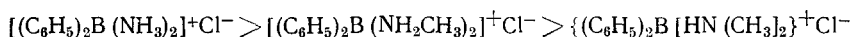
Химические реакции катионных комплексов бора можно разделить на три группы:

1. Реакции, протекающие с разрушением борониевой соли (пиролиз, гидролиз и алкоголиз, реакции с основаниями).
2. Реакции, связанные с изменениями в борониевом катионе, но не приводящие к его разрушению (реакции замещения, реакции обмена лиганд).
3. Реакции анионов борониевых солей.

#### 1. Реакции с разрушением борониевой соли

##### а. Термическая стабильность и пиролиз борониевых солей

Термическая стабильность борониевых солей зависит как от природы лиганд и заместителей у атома бора в катионе, так и от природы и размеров анионов. Михайлов <sup>46</sup> приводит следующий ряд закомплексованных с атомом бора оснований, расположенных в порядке уменьшения стабильности борониевых катионов: диамины > амины > фосфины > арсины > простые эфиры > сульфиды. В пределах каждого из перечисленных типов оснований устойчивость борониевого катиона определяется в основном пространственными факторами. Например, в случае аминных лиганд можно составить следующий ряд по убыванию термической стабильности борониевых солей <sup>56</sup>:

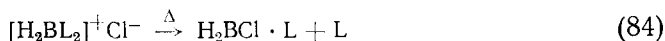


Если боргидрид *бис*-(аммин)борония, стабилен до  $80^\circ$ , то боргидриды *бис*-(метиламин)борония и *бис*-(диметиламин)борония устойчивы при комнатной температуре лишь в вакууме <sup>10, 23</sup>.

На стабильность борониевых солей заметное влияние оказывает и размер заместителя у атома бора, с увеличением которого стойкость соли, как правило, падает. Так, хлористый этил-*бис*-(диметиламин)бороний

разлагается при комнатной температуре, а хлористый метил-бис-(диметиламин)бороний не изменяется в отсутствие влаги при этой же температуре<sup>145</sup>.

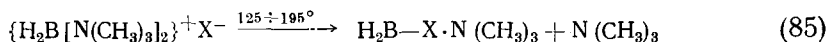
Размер и природа аниона также оказывают существенное влияние на термическую стабильность солей. Борониевые соли, образованные анионами слабых кислот, стабильны лишь при наличии во внутренней сфере катиона лиганд небольшого объема ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ )<sup>61</sup>. Борониевые соли с анионами сильных кислот отличаются большей стабильностью. Если борониевая соль  $[(\text{CH}_3)_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{H}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2]^-$  разлагается при  $10^\circ$ , то ее хлорид устойчив в этих условиях<sup>54</sup>. При образовании солей с анионами сильных кислот и объемными лигандами решающее значение для их устойчивости приобретает размер аниона, поскольку анионы небольшого размера способны вытеснять лиганд из катиона при повышенных температурах:



в то время как анионы большого размера ( $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) позволяют получать стабильные борониевые соли с такими лигандами, как триметиламин, диметилэтиламин, триэтиламин, 2,6-диметилпиридин<sup>58, 59, 140, 150</sup>.

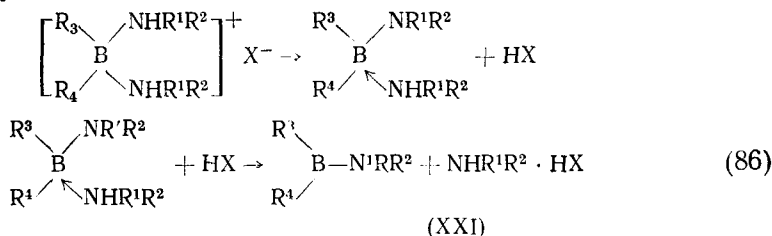
Для борониевых солей в зависимости от природы лиганд характерны два типа термических превращений.

Пиролиз борониевых солей с третичными аминами в качестве лиганд и анионами небольшого размера приводит к вытеснению амина из внутренней сферы катиона анионом и образованию комплексов аминов с производными борана<sup>138, 140, 150, 180</sup>:

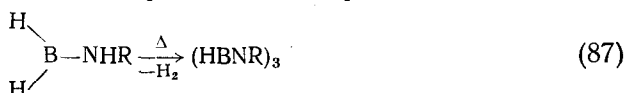


где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{N}_3$ .

Другой тип термических превращений свойствен для борониевых солей, содержащих в катионе первичные и вторичные алифатические амины. При нагревании этих солей получают аминобораны и производные циклоборазанов и боразолов, образование которых можно представить следующими уравнениями:



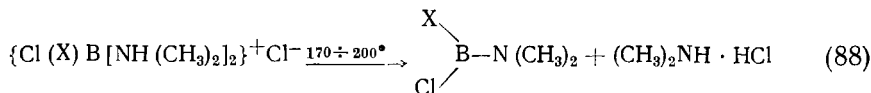
Если  $\text{R}^3$  и  $\text{R}^4 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{Cl}$ , то пиролиз заканчивается на этой стадии. В случае  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$  продукт (XXI) может циклизироваться с образованием циклоборазанов  $(\text{H}_2\text{BNHR})_3$ , или подвергаться дальнейшим превращениям, приводящим к производным боразолов:



Иллюстрацией к этой схеме могут служить приведенные ниже примеры превращений борониевых солей при нагревании.

Широкий интервал плавления борониевых солей  $\{\text{Cl}(\text{X})\text{B}[\text{NH} \cdot (\text{CH}_3)_2]_2\}^+\text{Cl}^-$ , по-видимому, может быть объяснен их частичным раз-

ложением при нагревании. Эта реакция, приводящая к образованию аминоборанов, протекает гладко при 170—200°<sup>63, 88, 112, 143—145</sup>.

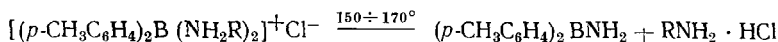


где X=H, Cl, Br, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Следует отметить, что введение объемных заместителей, связанных с бором, в катион борониевой соли приводит к снижению температуры, при которой начинается превращение<sup>81, 84</sup>:



где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

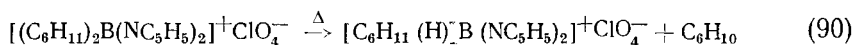


где R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

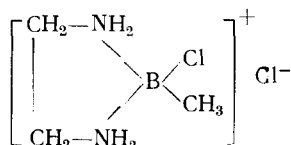
При разложении солей [H<sub>2</sub>B(NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> и [CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>NHCH<sub>3</sub>—BH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>, где X=BH<sub>4</sub><sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup>, при 100—125°, образуются 1,3,5-триметилциклотриборазан и 1,3,5-триметилборазол<sup>157, 158, 181</sup>.

Пиролиз диамиакатов диборана и тетраборана при 180—190° приводит к образованию боразола<sup>47, 182</sup>. N-Три-*n*-бутилборазол, бис-(*n*-бутиламино)боран и *n*-бутиламин-боран были выделены при термическом разложении этилмеркапид-бис-(*n*-бутиламин) борония<sup>77</sup>.

Совершенно иной вид термического превращения обнаружен при нагревании перхлората дициклогексил-бис-(пиридин)борония в CHCl<sub>3</sub>. При этом образуется циклогексен и перхлорат циклогексил-бис-(пиридин)борония<sup>67</sup>:

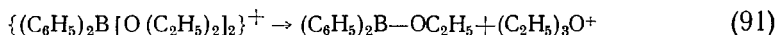


Пиролиз борониевой соли

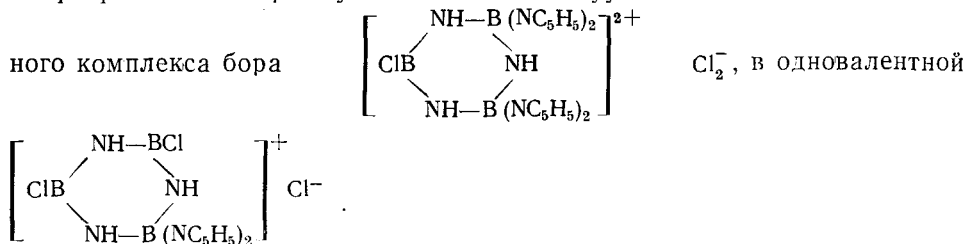


при 300° в присутствии хлористого водорода приводит к образованию метана и CH<sub>3</sub>BCl<sub>2</sub> с незначительными выходами<sup>148</sup>.

Описано также разложение дифенил-бис-(этоксид)борония<sup>103</sup>:



и превращение<sup>99</sup> при сублимации в вакууме 2-валентного катионного комплекса бора





## 6. Гидролиз и алкоголиз

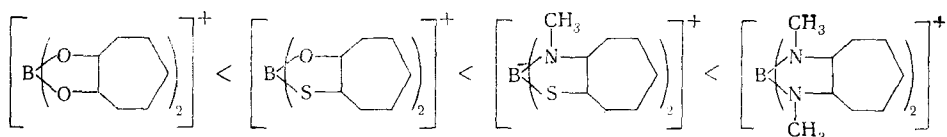
Гидролиз и алкоголиз борониевых солей являются важнейшими реакциями катионных комплексов бора.

Следует отметить, что большинство борониевых солей устойчивы к воде и кислотам, но достаточно быстро разрушаются под действием щелочей<sup>39, 56, 58, 66, 67, 69–71, 73–76, 88, 89, 114, 158</sup>. Таким образом, эта реакция, очевидно, сводится к нуклеофильной атаке борониевого катиона.

Хотя не было систематического исследования отношения борониевых солей к гидролизу, рассмотрение литературного материала позволяет выделить ряд факторов, определяющих гидролитическую стабильность катионных комплексов бора.

Гидролитическая устойчивость борониевых солей, в первую очередь, определяется основностью лиганд в катионе. С увеличением основности лиганд соли становятся стабильнее. Так борониевые катионы, содержащие малоосновные тиоэфирные лиганды  $[H_2B(SR_2)_2]^+$ , легко гидролизуются водой\*. Соли бис-(триалкиларсин)борония,  $(H_2B(AsR_3)_2)^+X^-$  в которых лиганды более основны, уже могут быть перекристаллизованы из воды, но кипящая вода медленно их гидролизует. Катионы с еще более основными третичными фосфинами  $[H_2B(PR_3)_2]^+$ , устойчивы даже к кипящим минеральным кислотам, но медленно разлагаются в горячих щелочах. Бис-(амин)борониевые катионы,  $[H_2B(NR_3)_2]^+$ , не подвергаются воздействию концентрированных кислот ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ) и 10%-ной щелочи даже при нагревании<sup>70, 140, 150</sup>. Однако замена  $NR_3$  в борониевом катионе на 4-метилпиридин приводит к резкому снижению гидролитической стабильности соли<sup>58</sup>.

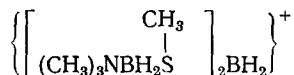
Аналогичная зависимость гидролитической устойчивости по отношению к щелочам при переходе к более основным лигандам обнаружена Муэттертисом<sup>136–138, 140–141</sup> и для хелатных катионных комплексов бора:



Скорость гидролиза борониевых катионов  $[H_2BL_2]^+$ , где L — производные пиридина, обратно пропорциональна относительной силе оснований<sup>114</sup>. Неожиданно повышенную стабильность к гидролизу проявляют борониевые соли с такими слабо основными лигандами, как диметилформамид и диметилацетамид<sup>70</sup> и N-окиси третичных оснований<sup>73</sup>.

Михайлов и сотр.<sup>183</sup> на основании данных по сольволизу ряда хлоридов бис-(алкиламин)борониевых солей установили, что с увеличением объема молекул азотистых оснований гидролитическая устойчивость солей понижается в рядах:

\* Однако описан устойчивый к кислотам и щелочам борониевый катион, содержащий S—CH<sub>3</sub>-группу,  $[(CH_3)_2NBH_2S\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{BH_2}}N(CH_3)_3]^+$ . Его повышенную гидролитическую устойчивость Миллер и Роват<sup>69</sup> объясняют экранированием атома серы двумя  $H_2BN(CH_3)_3$ -группами, которые изоэлектронны неопентильной группе. Катион



с меньшим экранированием атома серы гидролизуетсся водой.

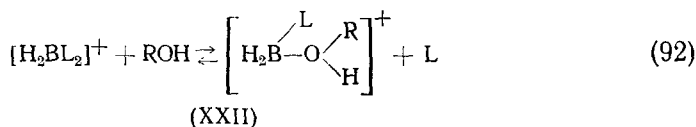
- а)  $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 > \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 > n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2 > > n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ ;  
 б)  $\text{NH}_3 > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ;  
 в)  $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 > i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ ;  
 г)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 > i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 > \text{трет.-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ .

Объемные или электроотрицательные заместители у атома бора понижают гидролитическую стабильность борониевых солей<sup>54, 56, 61, 112</sup>. Так, устойчивость солей типа  $\{(\text{Cl})\text{XB}[\text{NH}(\text{CH}_3)_2]_2\}^+\text{Cl}^-$  уменьшается с увеличением объема заместителя X в следующем ряду<sup>88, 143, 147</sup>:  $\text{H} > \text{F} > \text{Cl} \sim \sim \text{C}_6\text{H}_5$ .

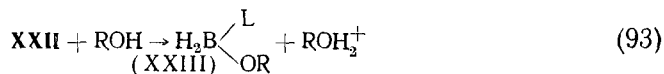
Природа аниона борониевой соли, по-видимому, также оказывает влияние на ее гидролитическую устойчивость. Борониевые соли с анионами слабых кислот,  $(\text{CH}_3)_2\text{BH}_2^-$ ,  $\text{SR}^-$ , довольно легко подвергаются гидролизу<sup>23, 151</sup>, в то время как анионы сильных кислот, особенно анионы больших размеров ( $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$ ), повышают гидролитическую устойчивость солей<sup>140, 150</sup>.

Гидролитическая стабильность катионных комплексов бора зависит от величины положительного заряда катиона и понижается с его уменьшением<sup>114</sup>.

Механизм гидролиза борониевых солей до сих пор не ясен. По данным Михайлова и сотр.<sup>46, 183</sup>, на первой стадии сольволиза борониевых солей  $(\text{H}_2\text{BL}_2)^+\text{Cl}^-$ , (где L — первичные и вторичные алифатические амины) происходит замещение одной молекулы амина молекулой воды или спирта:



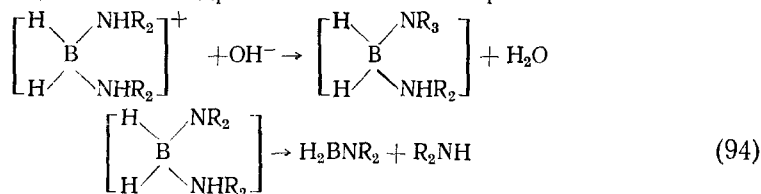
Образующийся смешанный катион (XXII) диссоциирует по связи  $\text{O}—\text{H}$  с образованием нейтрального комплекса окси- или алкоксиборана:



Соединение типа (XXIII) с большой скоростью претерпевает сольволиз с выделением водорода.

Как видно из этой схемы, возможность вытеснения лиганды на первой стадии будет определяться как основностью гидролизующего агента, так и прочностью связи бор — лиганд. Легкость же кислотной диссоциации катиона (XXII) на второй стадии будет зависеть и от природы входящего в него амина, и от основности среды. Кроме того скорость алкоголиза уменьшается с увеличением объема молекулы спирта.

В случае щелочного гидролиза борониевых солей  $[\text{H}_2\text{BL}_2]^+\text{X}^-$  (где L — первичные или вторичные амины), очевидно, нельзя исключать возможность взаимодействия гидроксил-иона с  $\text{NH}$ -протонами:

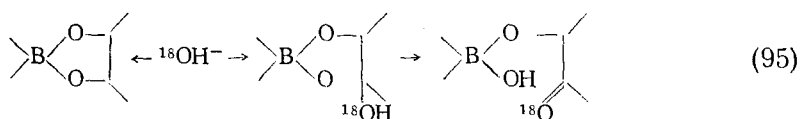


$\text{H}_2\text{B}—\text{NR}_2 \rightarrow$  гидролиз

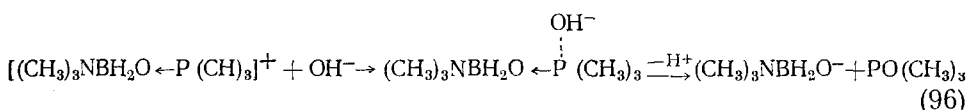
Однако последняя схема ставится под сомнение в работе<sup>117</sup>.

Для щелочного гидролиза борониевых солей с катионами  $[H_2BL_2]^+$  (где  $L=PR_3, AsR_3, SR_2$ ), Муэттертис<sup>140, 150</sup> предлагает другую схему, по которой начальной стадией процесса является атака гидроксил-ионом положительно заряженного гетероатома лиганды.

Интересно отметить, что в некоторых случаях возможна нуклеофильная атака гидроксил-ионом и более удаленного от бора атома<sup>136, 137</sup>. При щелочном гидролизе борониевого катиона, включающего в качестве лиганд молекулы трополона, в среде, содержащей  $H_2^{18}O$ , происходит обогащение трополона  $^{18}O$ , соответствующее  $1/2$  максимально возможной величины. На основании этого Муэттертис полагает, что начальная стадия гидролиза заключается в атаке  $OH^-$  ионом не центрального атома бора, а углеродного атома, связанного с кислородом:



Аналогичная схема гидролиза предложена для борониевого катиона  $[(CH_3)_3NBH_2O \leftarrow P(CH_3)_3]^+$ :

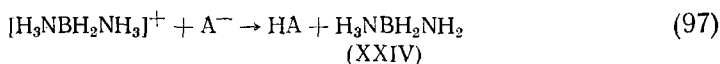


Эта реакция имеет третий порядок: первый по борониевому катиону, второй — по иону гидроксила<sup>73</sup>.

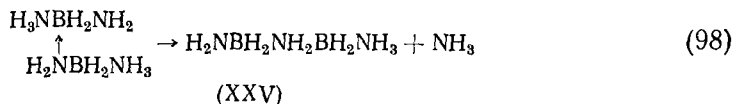
Таким образом, сейчас трудно представить себе общую схему гидролиза борониевых солей. Возможно, механизм реакции изменяется в зависимости от вида гидролизующего агента и природы борониевой соли.

в. Действие оснований на борониевые соли, содержащие в качестве лиганд амины.

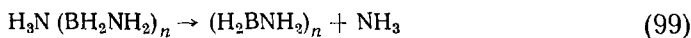
Опубликован ряд сообщений о получении аминокоборанов или продуктов их полимеризации при действии сильных оснований на катионные комплексы бора. По-видимому, протекание реакции во всех случаях можно описать общей схемой, включающей на первой стадии отщепление основанием ( $A^-$ ) протона у амина в борониевом катионе.



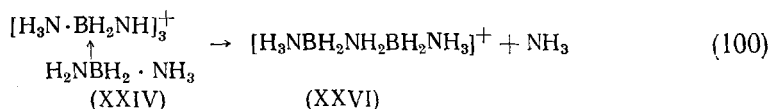
где  $A^-$  — основание  $[C \equiv CH^-, -NH_2, H^-, NH_2R (R=H, \text{ алкил})]$ . Образующийся аммин-аминоборан (XXIV) димеризуется с потерей молекулы аммиака:



Получившийся аммин-аминоборан (XXV) или продукт его дальнейшей конденсации может циклизироваться с удалением молекулы  $NH_3$ :



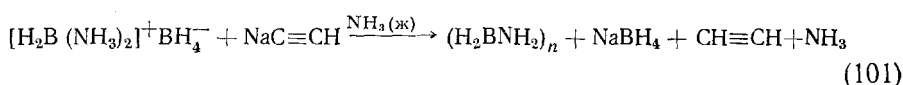
Другой путь образования циклоборазанов  $(H_2NBH_2)_n$  включает атаку атома бора в катионе *бис*-(аммин)борония аммин-аминобораном (XXIV):



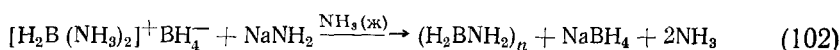
Борониевый катион (XXVI) с последующей отдачей протона основанию  $(A^-)$  (97) может удлиняться по вышеприведенной схеме (98) или циклизироваться с потерей молекулы аммиака по уравнению (99).

Приведенные ниже примеры иллюстрируют образование аминокборанов в реакциях борониевых солей с основаниями.

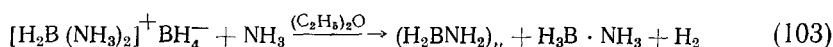
Ацетиленид натрия реагирует с боргидридом *бис*-(аммин)-борония с образованием аминокборанов в двух различных модификациях, одной из которых является циклотриборазан ( $n=3$ )<sup>185</sup>.



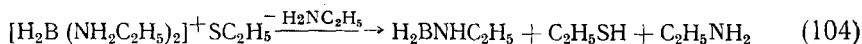
Циклоборазаны состава  $(H_2NBH_2)_n$ , где  $n=2, 3, 5$  синтезированы реакцией амида натрия с боргидридом *бис*-(аммин)борония<sup>184</sup>.



«Диаммиакат диборана», устойчивый в сухом эфире при комнатной температуре, быстро разлагается в присутствии незначительных количеств аммиака с образованием полимерного аминокборана<sup>3</sup>:

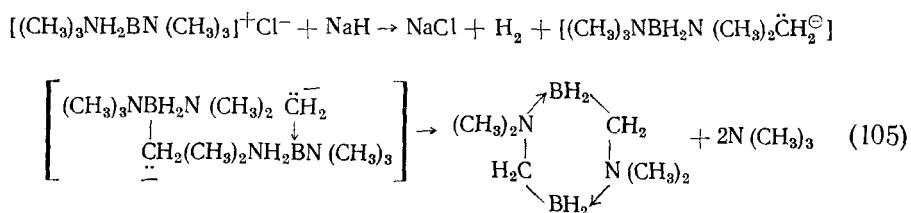


По-видимому, аналогично разлагается этилмеркаптид *бис*-(этил-амин)борония в эфире под действием следов амина<sup>61</sup>:

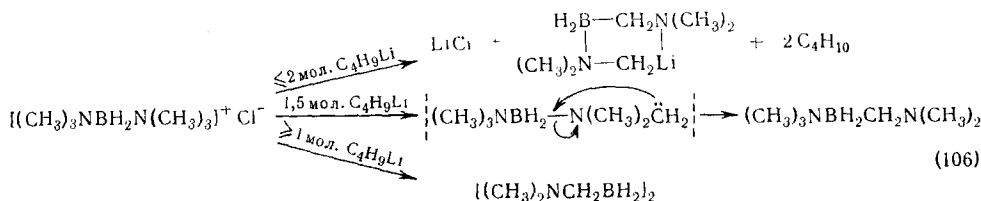


Реакции хлористого *бис*-(триметиламин)борония с гидридом натрия<sup>186</sup> и бутиллитием<sup>164</sup>, а также реакции ряда борониевых солей с металлическим натрием<sup>2, 50, 54</sup> протекают с первоначальным элиминированием протона от атома азота или от алкильной группы амина.

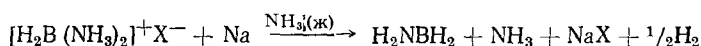
В результате реакции с гидридом натрия получается шестичленный борсодержащий гетероцикл с 5%-ным выходом. Образование этого продукта можно представить следующей схемой:



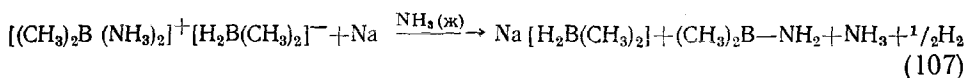
В реакции с бутиллитием в зависимости от соотношения реагентов образуется ряд продуктов<sup>71, 164</sup>:



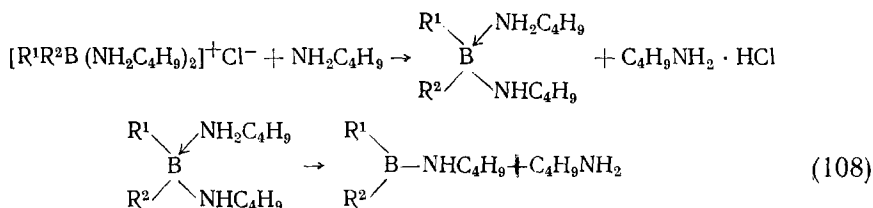
Реакции борониевых солей  $[H_2B(NH_3)_2]^+X^-$  и  $[(CH_3)_2B(NH_3)_2]^+ \cdot [H_2B(CH_3)_2]^-$  с натрием в жидком аммиаке, приводят к аминокора-нам<sup>\* 2, 49, 54</sup>:



где  $X^- = Cl^-, Br^-, BH_4^-, B_3H_8^-$ .

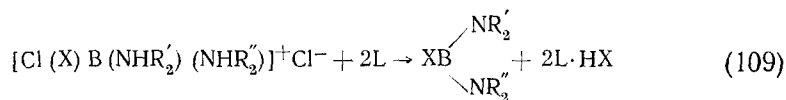


Борониевые соли, содержащие заместители у атома бора, также спо-собны распадаться под влиянием аминов с образованием аминокора-нов<sup>84, 86</sup>:



где 1)  $R^1 = R^2 = p \cdot CH_3C_6H_4$ ; 2)  $R^1 + R^2 = (CH_2)_6$ .

Следует отметить, что хлористый гексаметилен-бис-(*n*-бутиламин) бо-роний, не реагирует ни с  $CH_3NH_2$ , ни с  $(C_2H_5)_3N$ . К сожалению, в лите-ратуре<sup>86</sup> не приведено никакого объяснения этому явлению. В то же время известно, что хлористый дихлор-бис-(диалкиламин) бороний<sup>112</sup> и хлор-фенил-бис-(диметиламин) бороний<sup>88</sup> гладко распадаются под дей-ствием  $(C_2H_5)_3N$  и  $(CH_3)_2NH$ :



где  $X = Cl, C_6H_5$ ;  $L = (C_2H_5)_3N, (CH_3)_2NH$ .

Следует также отметить, что описаны реакции иного типа, приводя-щие к превращению борониевого катиона. Так, комплекс  $Cl_3B \cdot 3NH(CH_3)_2$ , который, очевидно, является 2-валентным катионным ком-плексом бора,  $\{Cl_3B[NH(CH_3)_2]_3\}^{2+}Cl_2^-$ , превращается при действии три-этиламина в одновалентную борониевую соль  $\{Cl_2B[NH(CH_3)_2]_2\}^+Cl^-$ <sup>112</sup>.

\* Источником водорода в этих реакциях являются обладающие кислыми свойства-ми протоны аммиака. Это подтвердили Пери и сотр.<sup>6</sup> при изучении реакции различных лейтепропроизводных «диаммиаката диборана» с натрием в жидком аммиаке.

## г. Окисление борониевых солей

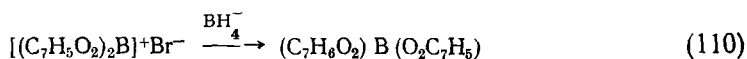
Борониевые соли, содержащие в качестве лиганд молекулы третичных аминов, чрезвычайно устойчивы к окислению. Они не изменяются при действии таких окисляющих агентов, как соли  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$  бихромат калия, 30%-ный раствор перекиси водорода. Даже «царская водка» при  $100^\circ$  не разрушает катион  $[\text{H}_2\text{B}(\text{NR}_3)_2]^+$ , а лишь превращает его в монохлорпроизводное  $\text{HB}(\text{Cl})\text{B}(\text{NR}_3)_2$ <sup>58, 140, 150, 164</sup>. Описаны случаи окисления борониевых солей перманганатом калия<sup>58, 128</sup> и N-окисью триметиламина<sup>106</sup>.

## д. Восстановление борониевых солей

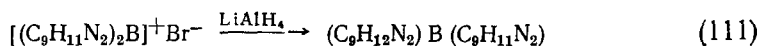
В настоящее время известно очень мало примеров восстановления борониевых солей. Сообщалось о получении боразанов при действии  $\text{LiBH}_4$  на  $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_2\text{R})_2]^+\text{Cl}^-$ <sup>4, 56, 62</sup>.

Единственным продуктом, выделенным при восстановлении  $[(\text{CH}_3)_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Br}^-$  водородом при  $120^\circ$  и давлении 3200 ат., оказался бромистый аммоний<sup>54</sup>.

Описано восстановление катионного комплекса бора, содержащего в качестве лиганд трополон:



Аналогично восстанавливается алюмогидридом лития бромид бис-(N,N-диметиламинотрополонимин) борония:



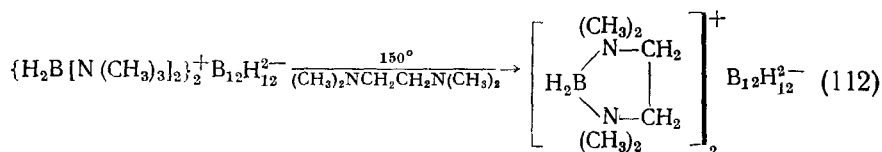
Оба этих борониевых катиона устойчивы к полярографическому восстановлению<sup>136, 140</sup>.

## 2. Реакции в катионе

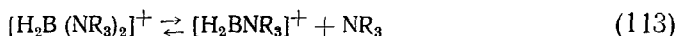
## а. Обменные реакции лиганд

Лиганды, находящиеся внутри борониевого катиона, могут быть вытеснены более сильными основаниями без разрушения комплекса. Миллер и Муэттертис<sup>140, 150</sup> приводят следующий ряд оснований, расположенных в порядке уменьшения легкости обмена лиганд в катионах борониевых солей: сульфиды  $\gg$  арсины  $>$  фосфины  $>$  амины  $>$  диамины. В том же направлении увеличиваются донорные свойства этих оснований.

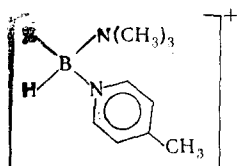
Стерические эффекты заместителей в основаниях также оказывают существенное влияние на возможность вытеснения лиганд из катиона. Например, замещение диметилсульфида в  $\{\text{H}_2\text{B}[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2\}^+\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$  осуществляется быстро при комнатной температуре триметиламино,  $\alpha, \alpha'$ -дипиридилем и N,N-диметилпиперазином, тогда как N-метилпиперидин и этилдиметиламин оказываются неспособными вытеснить диметилсульфид. Вытеснение третичных аминов диаминами протекает при повышенной температуре (до  $\sim 150^\circ$ ):



Как полагает Муеттертис, первой стадией реакции является диссоциация,



поскольку образование переходного состояния по  $S_N2$  механизму маловероятно из-за пространственных затруднений. Однако, отсутствие релаксации оптически активного борониевого катиона

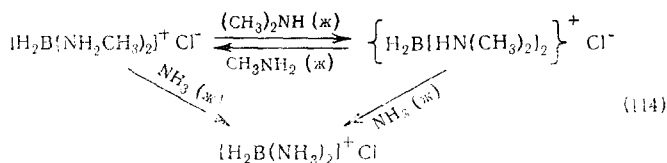


как при комнатной температуре, так и при  $100^\circ$ , вызывает сомнение в возможности обратимой диссоциации одного из лиганд у бора <sup>66</sup>.

Описаны примеры замещения триметиламина в катионе на пиридин или его производные при  $100-110^\circ$  <sup>58</sup>.

Слабое основание — 4-ацетилпиридин оказалось неспособным вытеснить молекулу триметиламина из катиона при кипячении в бензоле в течение 4 часов <sup>58</sup>. Интересно отметить, что сравнительно сильное основание триметиламин не вытесняет N-окись пиридина из борониевого катиона при  $50^\circ$  <sup>73</sup>.

Обмен лиганд первичных и вторичных аминов в борониевых солях с небольшими анионами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BH}_4^-$ ) протекает в мягких условиях <sup>54</sup>. Так, катионы  $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2]^+$  и  $[\text{H}_2\text{B}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2]^+$  подвергаются реакциям обмена лиганд при растворении в жидком аммиаке или жидких аминах <sup>23</sup>:

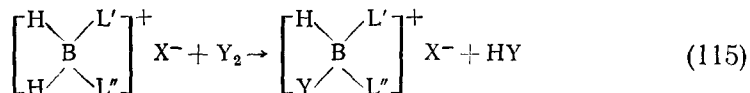


Поскольку в этих солях при низкой температуре не происходит диссоциации амина из борониевого катиона, то можно допустить в этом случае протекание реакций обмена лиганд по  $S_N2$ -механизму.

Попытки замещения лиганд в двух- или трехвалентных борониевых катионах другими аминами привели к разложению продуктов или возвращению исходных соединений <sup>114</sup>.

#### б. Реакции замещения атомов водорода в катионе $[\text{H}_2\text{BL}_2]^+$

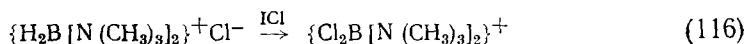
При действии хлора или брома на растворы борониевых солей  $[\text{H}_2\text{BL}_2]^+\text{X}^-$  в воде <sup>138, 140, 150, 154</sup> или хлористом метиле <sup>60, 66</sup> происходит замещение одного атома водорода, связанного с бором на галоген. Однако хлорирование в воде идет медленно даже при  $90^\circ$ .



где  $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$ ;  $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$ .

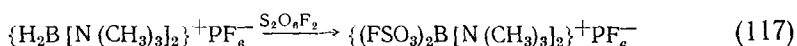
При действии на борониевые соли  $[\text{H}_2\text{B}(\text{NR}_3)_2]^+\text{Cl}^-$  таких реагентов, как «царская водка»,  $\text{NCl}_3$  и  $\text{SF}_5\text{Cl}$  образуются моноклорзамещенные катионы  $[\text{H}(\text{Cl})\text{B}(\text{NR}_3)_2]^+$ .

Реакция иодирования борониевых солей не идет ни с иодом, ни с одноклористым иодом. В последнем случае при 80° оба атома водорода замещаются на хлор:



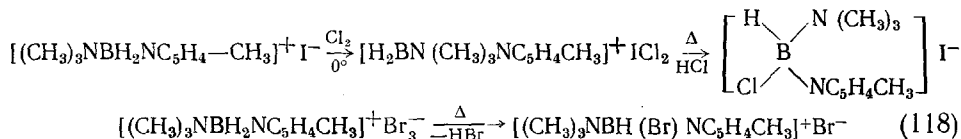
При пропускании фтора в токе азота через водный раствор  $\{H_2B[N(CH_3)_3]_2\}^+$  при 0° получаются моно- и дифторированные катионы  $\{(F)HB[N(CH_3)_3]_2\}^+$  и  $\{F_2B[N(CH_3)_3]_2\}^+$ . При фторировании в присутствии иона хлора образуется смешанный катион  $\{Cl(F)B[N(CH_3)_3]_2\}^+$ .

Пероксидисульфурилфторид замещает оба атома водорода в катионе борониевой соли:

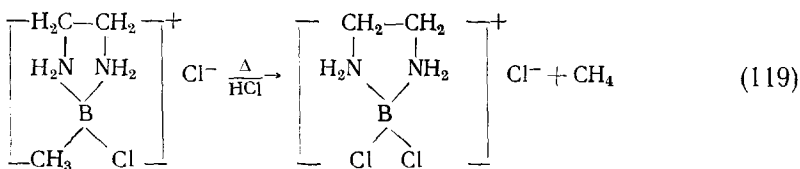


Как полагают Миллер и Муеттертис, механизм вышеприведенных реакций является радикальным. Однако Рушкевич и сотр.<sup>66</sup> на основании данных по хлорированию бороиновой соли  $[(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CH}_3]^+\text{I}^-$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при низкой температуре и в отсутствие света предполагают, что механизм реакции галоидирования бороиновых катионов заключается в электрофильной атаке связи ВН молекулой галогенида.

Галлоидзамещенные катионы получают и при нагревании полигал-  
лоидных борониевых солей <sup>66</sup>:

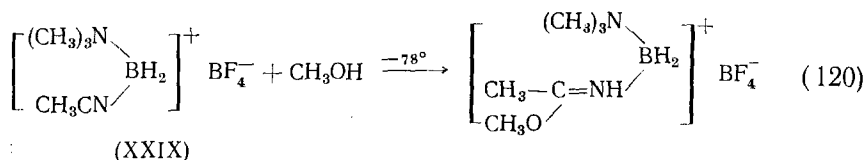


Описано также замещение на хлор метильной группы, связанной с атомом бора в катионном комплексе, при нагревании последнего с хлористым водородом. Однако не указаны условия реакции и свойства конечного продукта <sup>148</sup>:



При взаимодействии  $[(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{SCH}_3]^+$  с иодистоводородной кислотой образуется  $\{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{BH}_2\}^+$  <sup>70</sup>.

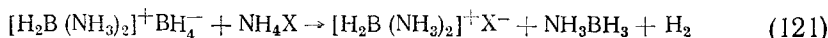
Следует отметить, что в настоящее время описаны химические превращения катионов в комплексах бора, содержащих в катионе в качестве лиганда лишь молекулы аминов. Единственным исключением, по-видимому, является реакция борониевой соли (XXIX), содержащей в качестве лиганда ацетонитрил, с метиловым спиртом<sup>187</sup>:





### 3. Реакции анионов борониевых солей

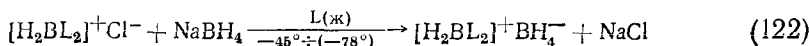
Реакции обмена анионов в борониевых солях широко используются для идентификации этих соединений и модификации их свойств. Так, при обработке боргидрида *бис*-(аммин)борония хлористым или бромистым аммонием в жидком аммиаке получены хлористый и бромистый *бис*-(аммин)бороний<sup>2</sup>:



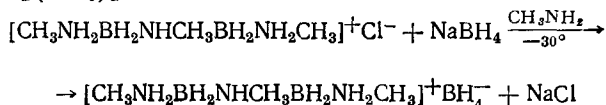
где X = Cl, Br.

При действии эфирных или водных растворов галогеноводородов (HCl, HBr) на борониевые соли, содержащие анионы  $\text{BH}_4^-$ <sup>2, 3, 22, 41</sup>,  $\text{B}_3\text{H}_8^-$ <sup>49</sup>,  $\text{H}_2\text{B}(\text{CH}_3)_2^-$ <sup>54</sup> получаются соответствующие галогениды.

Обратная реакция — замена иона хлора на боргидрид-анион — осуществлена при взаимодействии боргидрида натрия с хлористыми борониевыми солями в жидких аминах<sup>23, 158</sup>:



где L =  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ .



Меркаптид-ион замещается на ион хлора при обработке меркаптидов борония хлористым водородом<sup>61</sup> или хлористым бензилом<sup>61, 79</sup>. Галогениды борониевых солей при обработке перхлоратами аммония или металлов ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) как в воде, так и в органических растворителях, превращаются в соответствующие перхлораты<sup>67, 74–76, 90, 100–101, 103, 135</sup>. Гексафторфосфаты<sup>58–60, 67, 70–73, 76, 80, 114, 136, 139, 141, 150, 151</sup>, гексафторарсинаты<sup>58, 66, 114</sup>, тетрафенилборанаты<sup>56, 58, 59, 89</sup> осаждаются при действии на водные или спиртовые растворы галогенидов борониевых солей соответствующих солей аммония, натрия, калия.

Хлориды борониевых солей реагируют с хлоридами железа<sup>56, 78, 88, 115, 116, 135, 143–145, 158</sup>, алюминия<sup>56, 135</sup>, олова<sup>1, 83, 116, 135</sup>, сурьмы<sup>63, 135</sup>, золота<sup>1, 150, 152</sup>, платины<sup>1, 145</sup>, цинка, кадмия, ртути<sup>1, 58, 66, 188</sup> с образованием солей с комплексными анионами. Обработка спиртовых растворов борониевых солей, содержащих анионы  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{SnCl}_6^{2-}$ , 70%-ной хлорной кислотой приводит к получению соответствующих перхлоратов<sup>135</sup>, а в реакциях  $\text{KPF}_6$  или  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  с борониевыми солями, имеющими анионы  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BH}_4^-$ , образуются гексафторфосфаты или тетрафенилборанаты<sup>40, 128</sup>.

При использовании ионообменных смол или реакцией хлоридов борониевых солей с окисью серебра в воде получают катионные комплексы бора, содержащие гидроксил-ион и являющиеся сильными основаниями. При действии на эти комплексы кислот синтезируются борониевые соли с различными анионами<sup>89, 150, 152, 155, 180</sup>. Обменными реакциями получены также борониевые соли, содержащие анионы:  $\text{B}_9\text{H}_{14}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{SSP}(\text{SH}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{C}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2^-$ ,  $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CHC}=(\text{CN})_2^-$  и др.<sup>58, 136, 150, 189</sup>. Описано также несколько реакций борониевых солей, связанных с превращениями в анионе. При пропускании  $\text{SO}_2$  через спиртовой раствор диодиодаата *бис*-(1,3-дикетоната)борония получен соответствующий иодид<sup>135</sup>. Количественное превращение борониевых солей с анионами  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{I}_2\text{Cl}^-$  в соответст-

вующие галогениды происходит при обработке их  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , ацетоном или олефином<sup>66</sup>. При взаимодействии тетрафторбората дифторо-[тетра-кис-(диметиламино)этилен]борония с фенилмагнийбромидом образуется тетрафенилборонат соответствующего катиона<sup>40</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Dilley, *Ann.*, **344**, 300 (1906).
2. D. R. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4 (1958).
3. S. G. Shore, R. W. Parry, *Там же*, **80**, 8 (1958).
4. S. G. Shore, R. W. Parry, *Там же*, **80**, 12 (1958).
5. R. W. Parry, S. G. Shore, *Там же*, **80**, 15 (1958).
6. S. G. Shore, P. R. Girdardot, R. W. Parry, *Там же*, **80**, 20 (1958).
7. R. W. Parry, G. Kodama, D. R. Schultz, *Там же*, **80**, 24 (1958).
8. R. C. Taylor, D. R. Schultz, A. R. Emery, *Там же*, **80**, 27 (1958).
9. E. R. Alton, J. C. Carter, C. Cluff, A. R. Emery, C. W. Heitsch, R. W. Parry, R. C. Taylor, C. E. Nordmann, G. Kodama, S. G. Shore, C. R. Peters, C. Reimann, I. R. Weaver, M. Yamauchi, *U. S. Dept. Com., Office Tech. Service, P. R. Rept.* 161080, p. 178 (1959); *C. A.*, **55**, 17327 (1961).
10. A. Stock, *Hydrides of Boron and Silicon*, N. Y., Cornell Univ. Press, Ithaca, 1933.
11. В. Джерард, *Химия органических соединений бора*, М., «Химия», 1966, стр. 190.
12. R. W. Adams, A. R. Siedle, *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, Intersc. Publ., 1964, стр. 488.
13. H. Steinberg, A. L. McCloskey, *Progress in Boron Chemistry*, v. 1, Pergamon Press, 1964, стр. 100.
14. К. Ниденцу, Дж. Даусон, *Химия боразотных соединений*, «Мир», М., 1968, стр. 42.
15. H. Steinberg, R. J. Brotherton, *Organoboron Chemistry*, v. 2, Boron-nitrogen and Boron-phosphorous Compounds, Intersc. Publ., 1966, стр. 458.
16. А. Нэjos, *Komplexe Hydride und ihre Anwendung in der organischen Chemie*, Berlin, Deutscher Verl. der Wissenschaften, 1966, стр. 54.
17. Б. М. Михайлов, *Химия бороводородов*, «Наука», М., 1967, стр. 243.
18. E. L. Muettterties, *The Chemistry of Boron and its Compounds*, N. Y., 1967.
19. А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич, *Химия гидридов*, «Химия», Л., 1969, стр. 219.
20. В. Д. Шелудяков, *Катионные комплексы бора*, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1964.
21. W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides*, New York — Amsterdam, W. A. Benjamin Inc., 1963.
22. O. T. Beachley, *Inorg. Chem.*, **4**, 1823, (1965).
23. M. Inoue, C. Kodama, *Там же*, **7**, 430 (1968).
24. S. G. Shore, C. L. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5346 (1966).
25. H. C. Brown, P. F. Stehle, P. A. Tierney, *Там же*, **79**, 2020 (1957).
26. J. F. Eastham, *Там же*, **89**, 2237 (1967).
27. S. G. Shore, C. L. Hall, *Там же*, **89**, 3947 (1967).
28. A. Stock, E. Kuss, *Ber.*, **56**, 789 (1923).
29. S. G. Shore, K. W. Boeddeker, *Inorg. Chem.*, **3**, 914 (1964).
30. W. H. Schechter, S. L. Walters, *Am. пат.* 2708152 (1955); *C. A.*, **49**, 11969f (1955).
31. E. Wiberg, H. Michaud, *Naturforsch.*, **9b**, 497 (1954).
32. J. M. Marhlout, *Am. пат.* 3437456 (1965); *C. A.*, **71**, 4989f (1969).
33. A. Stock, E. Pohland, *Ber.*, **58**, 657 (1923).
34. E. Wiberg, *Chem. Ber.*, **69**, 2816 (1936).
35. H. I. Schlesinger, A. B. Burg, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 290 (1938).
36. A. B. Burg, *Там же*, **69**, 747 (1947).
37. G. W. Schaeffer, M. D. Adams, F. J. Koeng, *Там же*, **78**, 725 (1956).
38. S. G. Shore, R. W. Parry, *Там же*, **77**, 6084 (1955).
39. S. G. Shore, C. W. Hickam, Y. D. Cowles, *Там же*, **87**, 2755 (1965).
40. N. Wiberg, J. W. Ruchler, *Ber.*, **96**, 3000 (1963).
41. G. E. McAchran, S. G. Shore, *Inorg. Chem.*, **4**, 125 (1965).
42. W. L. Jolly, T. Schmitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4282 (1966).
43. W. L. Jolly, T. Schmitt, *Inorg. Chem.*, **6**, 344 (1967).
44. H. C. Brown, W. J. Wallace, *Abstr. 142nd Meeting, Am. Chem. Soc.*, стр. 9N, Atlantic city (sept. 1962), из кн. R. M. Adams, A. R. Siedle, *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*, N. Y., 1964, стр. 489.
45. Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Б. М. Михайлов, *ДАН*, **152**, 888 (1963).

46. Б. М. Михайлов. Химия бороводородов, «Наука», М., 1967, стр. 340.
47. A. Stock, E. Wiberg, H. Martini, Ber., **63B**, 2927 (1930).
48. G. Kodama, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1007 (1957).
49. G. Kodama, R. W. Parry, Там же, **82**, 6250 (1960).
50. R. Schaeffer, F. Tebbe, C. Phillips, Inorg. Chem., **3**, 1475 (1964).
51. L. J. Edwards, W. V. Hough, M. D. Ford, 16 Congr. Intern. chim. pure et. appl., Paris, 1957, стр. 475; C. A., **54**, 15062 (1960).
52. R. W. Parry, L. J. Edwards, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3554 (1959).
53. W. V. Hough, M. D. Ford, G. T. Hefferan, L. J. Edwards, U. S. At. Energy Comm., CCC — 1024 — TR — 274; C. A., **55**, 18414 (1961).
54. P. C. Moews, P. W. Parry, Inorg. Chem., **5**, 1552 (1966).
55. H. I. Schlesinger, L. Horvits, A. Burg, J. Am. Chem. Soc., **58**, 499 (1936).
56. H. Noth, H. Beyer, H. J. Veiter, Ber., **97**, 110 (1964).
57. G. E. Ryschkewitsch, Adv. Chem. Ser., **42**, 54 (1964).
58. K. C. Nainan, G. E. Ryschkewitsch, J. Am. Chem. Soc., **91**, 330 (1969).
59. K. C. Nainan, G. E. Ryschkewitsch, Inorg. Chem., **7**, 1316 (1968).
60. G. E. Ryschkewitsch, J. M. Garrett, J. Am. Chem. Soc., **89**, 4240 (1967).
61. В. Д. Шелудяков, Т. А. Щеголева, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 632.
62. H. Nöth, H. Beyer, Angew. Chem., **71**, 383 (1959).
63. H. Nöth, Там же, **74**, 506 (1962).
64. H. Nöth, Там же, **72**, 638 (1960).
65. H. Nöth, H. Beyer, Ber., **93**, 1078 (1960).
66. G. E. Ryschkewitsch, J. M. Garrett, J. Am. Chem. Soc., **90**, 7234 (1968).
67. J. E. Douglass, G. R. Roehrig, Оп-Нотума, J. Organometall. Chem., **8**, 421 (1967).
68. G. E. Ryschkewitsch, W. W. Lochmaier, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6260 (1968).
69. R. J. Rowatt, N. E. Miller, Там же, **89**, 5509 (1967).
70. N. E. Miller, D. L. Reznicek, R. J. Rowatt, K. R. Lundberg, Inorg. Chem., **8**, 862 (1969).
71. N. E. Miller, D. L. Reznicek, Там же, **8**, 275 (1969).
72. G. L. Smith, H. C. Kelly, Там же, **8**, 2000 (1969).
73. N. E. Miller, Там же, **8**, 1693 (1969).
74. J. E. Douglass, J. Am. Chem. Soc., **84**, 121 (1962).
75. J. E. Douglass, Там же, **86**, 5431 (1964).
76. G. E. Ryschkewitsch, Там же, **89**, 3145 (1967).
77. Т. А. Щеголева, Е. М. Пашкова, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 366.
78. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, ДАН, **145**, 340 (1962).
79. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 816.
80. K. L. Lundberg, R. J. Rowatt, N. E. Miller, Inorg. Chem., **8**, 1336 (1969).
81. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1482.
82. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Там же, **1960**, 1590.
83. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, Там же, **1961**, 1913.
84. Б. М. Михайлов, Н. С. Федотов, ДАН, **154**, 1128 (1964).
85. Т. А. Щеголева, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН, **1965**, 714.
86. Б. М. Михайлов, Т. К. Козминская, Л. В. Тарасова, ДАН, **160**, 315 (1965).
87. H. Noth, Naturforsch., **16b**, 471 (1961).
88. H. Noth, S. Lukas, P. Schweizer, Chem. Ber., **98**, 962 (1965).
89. L. Banford, G. E. Coates, J. Chem. Soc., **1964**, 3564.
90. H. Holzapfel, P. Nenning, G. Kerns, C. Tuschick, Ztschr. Chem., **7**, 467 (1967).
91. W. Gerrard, M. F. Lappert, R. Schafferman, J. Chem. Soc., **1957**, 3823.
92. P. V. Bridley, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1956**, 1540.
93. S. H. Dandegaonker, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1957**, 2893.
94. S. H. Dandegaonker, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1957**, 2872.
95. W. Gerrard, M. F. Lappert, H. B. Silver, Там же, **1956**, 3285.
96. J. D. Edwards, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1955**, 1471.
97. E. W. Abel, J. D. Edwards, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1957**, 501.
98. T. Colclough, W. Gerrard, M. F. Lappert, Там же, **1956**, 3006.
99. M. F. Lappert, G. Srivastava, Там же, А, **1967**, 602.
100. J. M. Davidson, C. M. French, Chem. a Ind., **1959**, 750.
101. J. M. Davidson, C. M. French, J. Chem. Soc., **1962**, 3364.
102. J. M. Davidson, C. M. French, Там же, **1958**, 114.
103. R. B. Moodie, B. Ellul, T. M. Conner, Chem. a Ind., **1966**, 767.

104. D. R. Armstrong, P. G. Perkins, J. Chem. Soc., **A1966**, 1026.
105. W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, Chem. a. Ind., **1958**, 292.
106. R. Köster, Y. Morita, Ann., **704**, 70 (1967).
107. W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, J. Chem. Soc., **1962**, 113.
108. E. Wiberg, A. Bolz, P. Buchheit, Ztschr. anorg. allg. Chem., **256**, 285 (1948).
109. E. Wiberg, K. Schuster, Там же, **213**, 77, 89 (1933).
110. E. Wiberg, W. Sutterlin, Там же, **256**, 285 (1948).
111. C. A. Brown, R. C. Osthoff, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2340 (1952).
112. H. Nöth, P. Schweizer, F. Ziegelgaensberger, Chem. Ber., **99**, 1089 (1966).
113. J. F. Brown, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1219 (1952).
114. C. W. Makosky, G. L. Galloway, G. E. Ryschkewitsch, Inorg. Chem., **6**, 1972 (1967).
115. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1698.
116. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Там же, **1964**, 2165.
117. Б. М. Михайлов, Т. А. Щеголева, Н. С. Федоров, В. Д. Шелудяков, Некоторые вопросы органической химии, изд. Казанского университета, 1964, стр. 71.
118. E. L. Muetterties, J. Inorg. Nucl. Chem., **15**, 182 (1960).
119. A. Fratiello, R. E. Schuster, Inorg. Chem., **7**, 1581 (1968).
120. N. N. Greenwood, B. H. Robinson, J. Chem. Soc., A, **1967**, 511.
121. K. J. Wynne, W. L. Jolly, Inorg. Chem., **6**, 107 (1967).
122. A. P. Zuur, J. I. Van Houte, W. Z. Groeneveld, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas., **87**, 755 (1968).
123. C. D. Schmulbach, I. J. Ahmed, Inorg. Chem., **8**, 1414 (1969).
124. C. D. Schmulbach, I. J. Ahmed, J. Chem. Soc., A, **1969**, 3008.
125. I. J. Ahmed, C. D. Schmulbach, Inorg. Chem., **8**, 1411 (1969).
126. E. L. Muetterties, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4163 (1960).
127. E. L. Muetterties, F. N. Tebbe, Inorg. Chem., **7**, 2663 (1968).
128. N. Wiberg, I. W. Buchler, J. Am. Chem. Soc., **85**, 243 (1963).
129. S. Lukas, Dissertation, Munchen, 1962.
130. J. Goubeau, M. Rahtz, H. I. Becher, Ztschr. anorg. allg. Chem., **275**, 161 (1954).
131. W. Gerrard, H. R. Hudson, E. F. Mooney, J. Chem. Soc., **1960**, 5168.
132. N. N. Greenwood, K. Wade, Там же, **1960**, 1130.
133. Л. И. Печалин, Г. М. Панченко, ЖФХ, **41**, 682 (1967).
134. A. Fratiello, T. P. Onak, R. E. Schuster, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1194 (1968).
135. A. Barabas, E. Isfan, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romas, A. T. Balaban, Tetrahedron, **24**, 1133 (1968).
136. E. L. Muetterties, C. W. Wright, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5132 (1964).
137. E. L. Muetterties, C. W. Wright, Там же, **87**, 21 (1965).
138. E. L. Muetterties, Angew. Chem., **77**, 264 (1965).
139. E. L. Muetterties, Am. pat. 3177240 (1963); C. A., **63**, 14776b (1965).
140. E. L. Muetterties, Pure Appl. Chem., **10**, 53 (1965).
141. E. L. Muetterties, H. Roesky, C. W. Wright, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4856 (1966).
142. E. L. Muetterties, Am. pat. 3336380 (1963); C. A., **69**, 2582q (1968).
143. H. Nöth, W. A. Dorochov, P. Fritz, E. Pfab, Ztschr. anorg. allg. Chem., **318**, 293 (1962).
144. H. Nöth, S. Lukas, Ber., **95**, 1505 (1962).
145. H. Nöth, P. Fritz, Ztschr. anorg. allg. Chem., **322**, 297 (1963).
146. H. Nöth, W. Schraegle, Ber., **97**, 2218 (1964).
147. H. Nöth, H. Vahrenkamp, Там же, **99**, 2757 (1966).
148. J. Goubeau, A. Zappel, Ztschr. anorg. allg. Chem., **279**, 38 (1955).
149. J. E. Mills, G. M. Kennerly, J. H. Polevy, J. Am. Chem. Soc., **84**, 2529 (1962).
150. N. E. Miller, E. L. Muetterties, Там же, **86**, 1033 (1964).
151. H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, Там же, **85**, 3885 (1963).
152. N. E. Miller, Am. pat. 3217023 (1962); C. A., **64**, 3103d (1966).
153. N. E. Miller, Am. pat., 3314990 (1961); C. A., **67**, 99645g (1967).
154. N. E. Miller, Пат. ФРГ, 1235912 (1963); C. A., **67**, 218244 (1967).
155. N. E. Miller, Франц. пат., 1394178 (1962); C. A., **63**, 15897a (1965).
156. N. E. Miller, N. C. Miller, E. L. Muetterties, Inorg. Chem., **3**, 866 (1964).
157. O. T. Beachley, Там же, **7**, 701 (1968).
158. O. T. Beachley, Там же, **6**, 870 (1967).
159. A. T. Balaban, A. Arsene, J. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv, E. Romas, Tetrahedron Letters, **1965**, 9317.
160. A. Barabas, A. T. Balaban, Там же, **1965**, 3925.
161. S. F. Stafiej, D. A. Carvalho, Am. pat., 3296274 (1964); C. A., **66**, 85700p (1967).

162. S. F. Statiej, E. A. Takas, Ам. пат., 3305555 (1964); C. A., **68**, 95705z (1968).
163. M. F. Lappert, H. Pyszora, M. Rieber, J. Chem., Soc., 1965, 4256.
164. N. E. Miller, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4284 (1966).
165. F. J. Sowa, Ам. пат. 2655524 (1953); C. A., **48**, 13710f (1954).
166. S. Prasad, N. Prasad Singh, Ztschr. anorg. allg. Chem., **346**, 217 (1966).
167. S. Prasad, N. Prasad Singh, J. Proc. Inst. Chemists (India), **38**, 22 (1966); C. A., **64**, 17023a (1966).
168. S. Prasad, N. Prasad Singh, Ztschr. anorg. allg. Chem., **350**, 332 (1967).
169. A. R. Johnson, J. Phys. Chem., **16**, 1 (1912).
170. C. E. Nordmann, C. R. Peters, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3551 (1959).
171. C. E. Nordmann, C. Reinmann, C. R. Peters, Adv. Chem. Ser., **32**, 204 (1961).
172. C. R. Peters, C. E. Nordmann, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5758 (1958).
173. B. Z. Egan, S. G. Shore, Там же, **83**, 4717 (1961).
174. J. R. Weaver, S. G. Shore, R. W. Parry, J. Chem. Phys., **29**, 1 (1958).
175. G. R. Ryschikewitsch, S. Lawrence, C. Makosky, G. L. Galloway, Chem. Eng. News, **45**, 48 (1967).
176. T. P. Onak, I. Shapiro, J. Chem. Phys., **32**, 952 (1960).
177. C. W. Heitsch, Inorg. Chem., **4**, 1019 (1965).
178. N. M. D. Brown, P. Pladon, J. Chem. Soc., **1969**, A, 526.
179. A. Arsene, A. T. Balaban, J. Bally, A. Barabas, M. Paraschiv, C. N. Renea, Spectrochim. acta A., **23**, 1373 (1967).
180. N. E. Miller, B. L. Chamberland, E. L. Muettterties, Inorg. Chem., **3**, 1064 (1964).
181. T. C. Bissof, R. W. Parry, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3481 (1955).
182. A. Stock, E. Poland, Ber., **59**, 2215 (1926).
183. Т. А. Щеголева, В. Д. Шелудяков, Б. М. Михайлов, ЖОХ, **35**, 1066 (1965).
184. K. W. Böddiker, S. Shore, R. K. Bunting, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4396 (1966).
185. S. G. Shore, C. W. Hickam, Inorg. Chem., **2**, 638 (1962).
186. N. E. Miller, E. L. Muettterties, Там же, **3**, 1196 (1964).
187. S. F. Statiej, E. A. Takas, Ам. пат., 3341582 (1964); C. A., **68**, 68486x (1968).
188. G. E. Coates, D. Ridley, J. Chem. Soc., **1964**, 166.
189. S. F. Statiej, E. A. Takacs, Ам. пат., 3383399 (1964); C. A., **69**, 4989t (1968).

Институт органической химии АН СССР  
им. Н. Д. Зелинского,  
Москва.