

УДК 547.1127'118

## ФОСФОР-БОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

© 1992 г. Никонов Г.Н., Балуева А.С.

В обзоре рассмотрены синтез и свойства фосфор-борсодержащих соединений, в которых имеются фрагменты  $P=B$ ,  $P-C-B$ ,  $P-N-B$ ,  $P-O-B$ ,  $P-C-C-B$ ,  $P-C=C-B$ ,  $P=C-O-B$ ,  $P-C-O-B$ ,  $P-C\equiv C-B$ ,  $P-(C)_n-B$ , а также фосфорсодержащих борогидридов, карборанов и координационных соединений с фосфор- и борсодержащими лигандами. Особое внимание удалено взаимодействию гетероатомных функциональных групп; там, где это возможно, отмечалось появление у соединений новых свойств, обусловленных этими взаимодействиями.

Библиография – 139 ссылок.

## СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение .....	616
II. Соединения с фрагментом $P=B$ .....	617
III. Соединения с фрагментом $P-C-B$ .....	618
IV. Соединения с фрагментом $P-N-B$ .....	622
V. Соединения с фрагментом $P-O-B$ .....	628
VI. Соединения с фрагментами $P-C-C-B$ и $P-C=C-B$ .....	629
VII. Соединения с фрагментом $P=C-O-B$ .....	632
VIII. Соединения с фрагментом $P-C-O-B$ .....	632
IX. Соединения с фрагментом $P-C\equiv C-B$ .....	636
X. Соединения с фрагментом $P-(C)_n-B$ и другие .....	637
XI. Фосфаборогидриды .....	638
XII. Координационные соединения .....	639

## I. ВВЕДЕНИЕ

Введение в одну органическую молекулу различных элементсодержащих групп приводит к взаимному обогащению химии соответствующих классов органических соединений. Одним из наиболее интересных примеров такого рода является введение атомов фосфора в бороганические соединения. Известно, что фосфор и бор имеют различную электронную природу (атом с НЭП и атом с вакантной орбиталью, донор и акцептор, основание и кислота), способны обратимо менять свою координацию, образовывать координационные связи с металлами, а многообразие свойств и типов получающихся соединений обусловлено разнообразием фрагментов, с помощью которых могут быть связаны фосфор- и борсодержащие группы. В результате взаимного влияния функциональных групп, содержащих эти элементы, появляются новые свойства. В этой связи целесообразно рассмотреть известные к настоящему времени классы Р, В-содержащих соединений (ФБС) и попытаться проследить за изменением взаимодействия гетероатомов. В фосфиноборанах и фосфинборанах это взаимодействие имеет характер химической связи. При наличии какого-либо фрагмента между атомами Р и В влияние гетероатомных функций носит характер дополнительного взаимодействия, тип и способ передачи которого определяются рядом факторов: удаленностью гетероатомов друг от друга, пространственным расположением, способностью разделяющего фрагмента "проводить" электронные эффекты и т.д. Такой подход позволяет объединить в одном обзоре разные классы Р, В-содержащих соединений. Одним из наиболее перспективных направлений развития химии функционально замещенных соединений фосфора, к которым относятся и ФБС, является изучение коорди-

национных соединений. Введение борсодержащих функциональных групп в молекулу фосфорсодержащего лиганда может привести к принципиальным изменениям в координационной сфере металла. В обзоре рассмотрены немногочисленные примеры координационных соединений ФБС.

Такой подход при изучении и сравнении свойств различных типов ФБС может быть распространен и на другие системы, имеющие две или несколько гетероатомных функций, например P-Al, As-B и т.д.

Известные в настоящее время фосфор-борсодержащие соединения можно разделить на три основные группы: соединения, в которых атомы P и B связаны координационной связью – фосфинбораны; соединения, содержащие трехкоординированные атомы P и B, непосредственно связанные между собой – ациклические и циклические мономерные фосфинобораны; соединения, в которых атомы P и B разделены каким-либо фрагментом – атомами углерода, гетероатомами, атомами металлов, фрагментами C-O, C-N и т.д. Последней группе соединений, привлекающей внимание многих исследователей, посвящен настоящий обзор. Существует ряд монографий и обзоров, в которых рассматриваются методы получения и свойства ФБС, в том числе и таких, в которых атомы P и B разделены фрагментами [1–7]. Однако в них не прослежено взаимное влияние элементсодержащих групп, приводящее к появлению новых свойств у соединений, а также не выявлена зависимость взаимодействия гетероатомов от природы разделяющих их фрагментов.

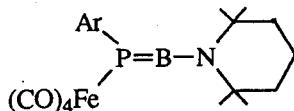
Для достижения этих целей приведенные ниже соединения классифицированы по типу фрагментов, разделяющих атомы фосфора и бора.

Возможны три типа взаимодействия фосфор-борсодержащих функциональных групп: передающееся по системе связей разделяющего фрагмента, транс-анулярное внутримолекулярное (координационная связь P→B) и транс-анулярное межмолекулярное (координационная связь P→B). Эти взаимодействия, проявляющиеся в поведении функциональных групп, определяются координацией атомов P и B, типом фрагмента между ними, структурными особенностями молекулы.

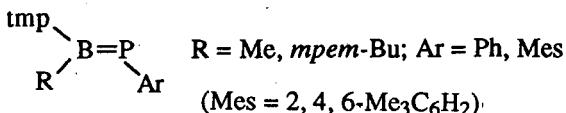
## II. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ P=B

Наиболее очевидный путь получения соединений с фрагментом P=B (борафосфенов) – взаимодействие фосфинов с галогенборанами или галогенфосфинов с бороводородами в присутствии акцепторов галогенводородов – не приводит к ожидаемому результату. Как правило, в этом случае образуются фосфинобораны, существующие в виде димеров, тримеров или олигомеров. Тем не менее дифосфадиборетены могут рассматриваться как исходные соединения для получения борафосфенов, что подтверждается появлением в их масс-спектрах катион-радикалов соответствующих борафосфенов [8, 9].

Впервые борафосфены были обнаружены в газовой фазе в масс-спектрометре для (*tmp*B=PAr)<sub>2</sub> (*tmp* = 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидино, Ar – 2, 4, 6-(*трет*-Bu)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) [10, 11]. Авторы работы [10] полагают, что им удалось зафиксировать борафосфен в виде комплекса с тетракарбонилом железа

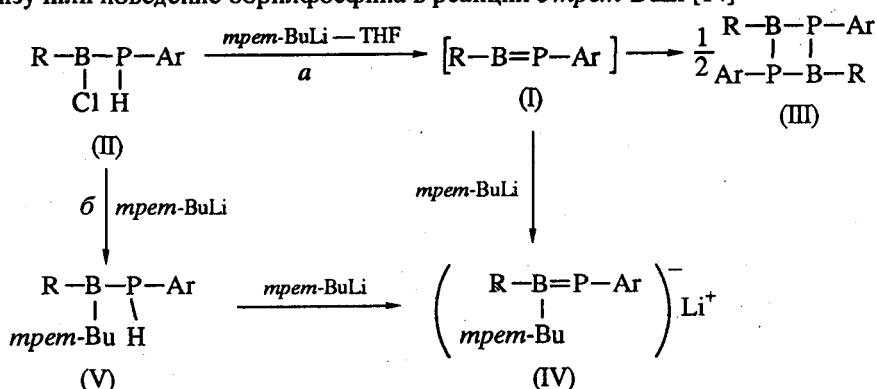


В результате взаимодействий *tmp*BCl<sub>2</sub> и ArP(SiMe<sub>3</sub>)Li в Et<sub>2</sub>O при 0°C был получен димер (*tmp*B-PAr)<sub>2</sub>. Термолиз этого соединения при 250°C дал борафосфен в газовой фазе, что подтверждено масс-спектрами. Из расчетов *ab initio* модельной молекулы борафосфена H-B=P-H следовало, что для борафосфенов минимум энергии соответствует структуре со свободной НЭП атома P и двойной связью P=B, (H-P=B-H) в отличие от иминоборанов, где наблюдается тройная связь N≡B (H-N≡B-H) [10]. При попытке получить борафосфен обработкой MeLi или *трет*-BuLi соединения (*tmp*)B(Cl)PAr в Et<sub>2</sub>O при 25°C был найден новый фосфид-анион



Таким образом была синтезирована серия соединений, содержащих кратную связь P=B. В [12, 13] впервые приведены структурные параметры двоесвязанных атомов P и B в комплексах  $[Li(Et_2O) RPBMe_2]$  (R = Ph,  $C_6H_{11}$ , Mes) и в ионных парах  $[Li(12\text{-краун-}4)_2] [RPBMe_2]$ . ТГФ, полученных действием двух эквивалентов 12-краун-4 на эти комплексы. Окружение атомов P и B плоское, наблюдается небольшое скручивание между плоскостями, в которых лежат атомы, и имеется короткая связь между ними (1,823 Å). Длина связи P=B значительно короче известных длин связей в бор-фосфинах (1,96 Å). Ион Li координирован по атому P. Для комплексов химический сдвиг в спектрах ЯМР  $^{31}P$  равен +55 – 73 м.д.; при действии краун-эфира сигнал смещается до +91 – 103 м.д.

Были сделаны попытки химическими методами доказать существование соединений с двухкоординированными атомами Р и В, не имеющими ионной структуры. Для этого изучили поведение борилфосфина в реакции с *tert*-BuLi [14]



Из-за отсутствия в реакционной смеси соединения (V) был сделан вывод о протекании реакции по пути *a*. Имеются некоторые сведения о реакционной способности соединений с двойной связью между атомами Р и В. Так, соединения типа (I) чувствительны к воздуху, легко реагируют с такими протонодонорами, как вода и метанол (образуя при этом структуры типа (V)), а также с галогеналкилами, trimетилхлорсиланом [7].

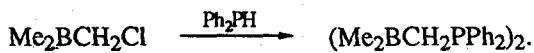
Обобщающие данные по методам синтеза и структуре соединений с фрагментом  $P=B$  приведены в [15], где подробно рассмотрены синтез и спектральные данные 17 бор-фосфорсодержащих соединений, имеющих отношение к получению структур типа  $Li(Et_2O)P(R)BR_2$ . Здесь следует выделить соединение со структурой  $P=B-P$ , имеющее два разных атома фосфора у одного атома бора ( $\delta^{31}P$  32 и -117,0 м.д., константа  $J_{P-P}$  отсутствует,  $J_{P-H} = 247$  Гц, длина связей  $P-B$  1,927,  $P=B$  1,810 Å). Оно имеет наиболее короткую связь  $P=B$  [13].

Таким образом, из известных в настоящее время соединений с фрагментом Р=В стабильны лишь фосфиниденбораты, в которых атом бора является трехкоординированным; кроме этого, стабилизация обеспечивается объемными заместителями у обоих гетероатомов.

### III. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ Р-С-В

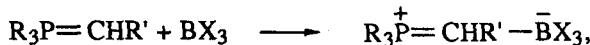
Вещества, имеющие такой фрагмент, известны давно [6, 16]. Возможны два типа структур – соединения, в которых атомы Р и В находятся в трехкоординированном состоянии, и вещества, содержащие в молекуле фосфониевый катион и борат-анион. Представителей первого типа описано немного, кроме того, они, как правило,

существуют в виде димеров. Так, в [16] изучалось взаимодействие диметилхлорометилборана с нуклеофильными реагентами, в том числе с фосфинами

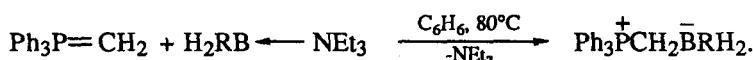
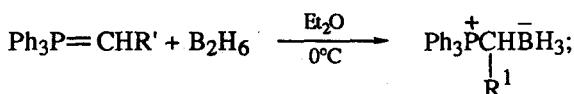


Реакции проводились в запаянных ампулах. Борилметиленфосфин существует в виде димера в газовой фазе.

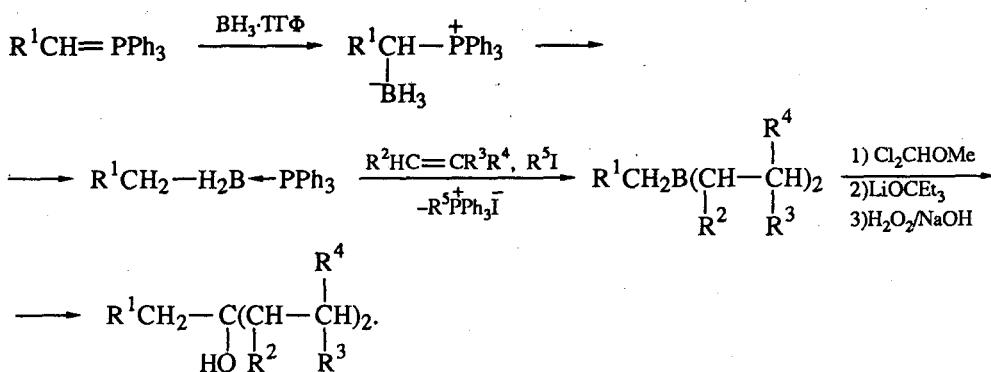
Гораздо больше работ по синтезу боратометиленфосфониевых бетаинов. В основе метода их получения лежат реакции илидов фосфора с галогенборанами [17–22] или бороводородами [22–27]



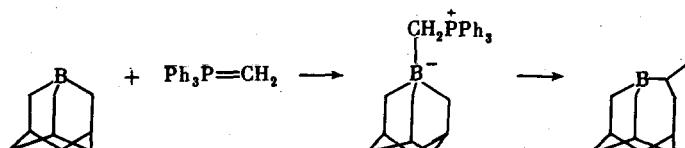
$\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$ ,  $\text{R}' = \text{H, Alk}$ ,  $\text{X} = \text{Hal}$ ;



Боратаалкилиденфосфониевые бетаины интересны тем, что они могут в результате внутримолекулярной перегруппировки давать комплекс фосфина с бораном, у которого у атома бора оказывается алкилиденовый фрагмент молекулы. Эта перегруппировка используется в органическом синтезе [28–30]



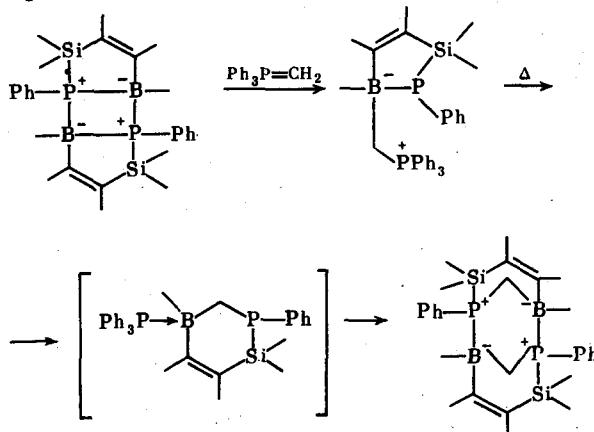
Аналогичная перегруппировка была осуществлена для производных борадаманта. При взаимодействии илида трифенилфосфина с борадамантом образуется соответствующая фосфониевая соль, которая перегруппировывается с изменением борадамильного каркаса в гомоадамильный. После снятия трифенилфосфина выделяется 4-алкил-3-боргомоадамантан [31]



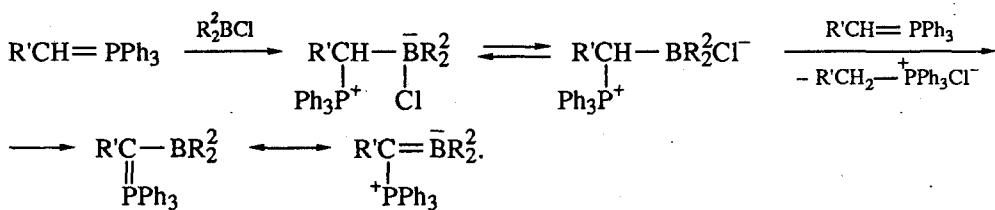
По данным рентгеноструктурного анализа боратафосфониевого бетаина, образующегося в этой реакции, некоторые геометрические параметры окружения атома Р

существенно отличаются от соответствующих характеристик фосфониевых систем и являются промежуточными между величинами, наблюдаемыми в них и в илидных молекулах [32].

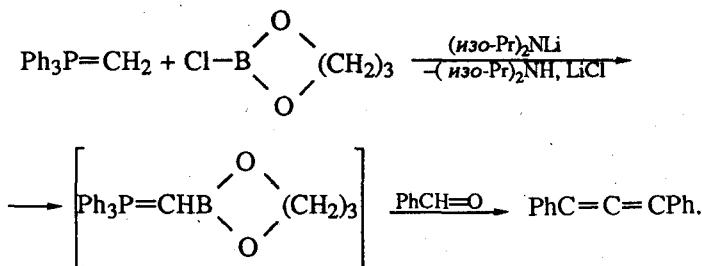
Перегруппировка боратаалкиленфосфониевых солей может протекать с участием двух атомов фосфора [33]. При этом происходит разрыв одного фрагмента  $P-C-B$  и образование нового



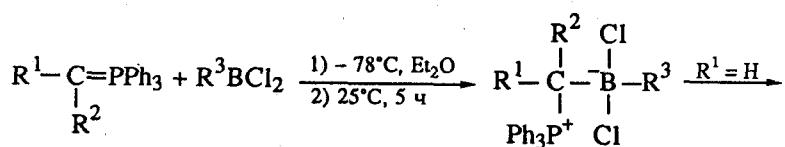
Замена бороводорода на галогенбораны в реакциях с илидами фосфора позволила получить борилалкилиденфосфораны [34], т.е. соединения с фрагментом  $P=C-B$

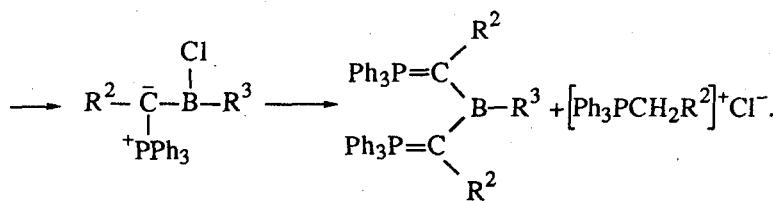


Борилалкилиденфосфораны представляют интерес для синтеза труднодоступных органических соединений. При этом реакции могут проводиться без выделения ФБС [35]



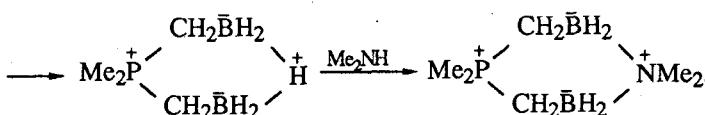
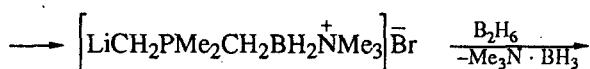
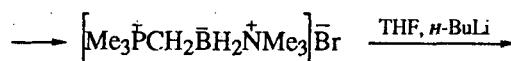
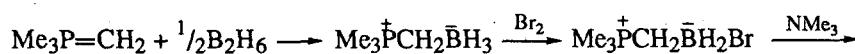
Теми же авторами был получен и диилидборан по следующей схеме [36]:



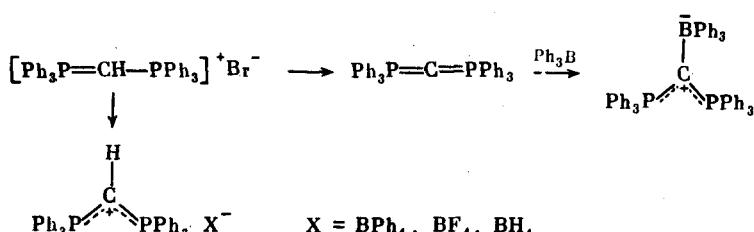


Способность бориалкилиденфосфоранов реагировать с протонодонорами и бромом позволила получить дейтерированные и бромированные илиды фосфора, что в свою очередь дало возможность стереоселективно синтезировать дейтерированные и бромзамещенные винильные соединения по реакции Виттига [37].

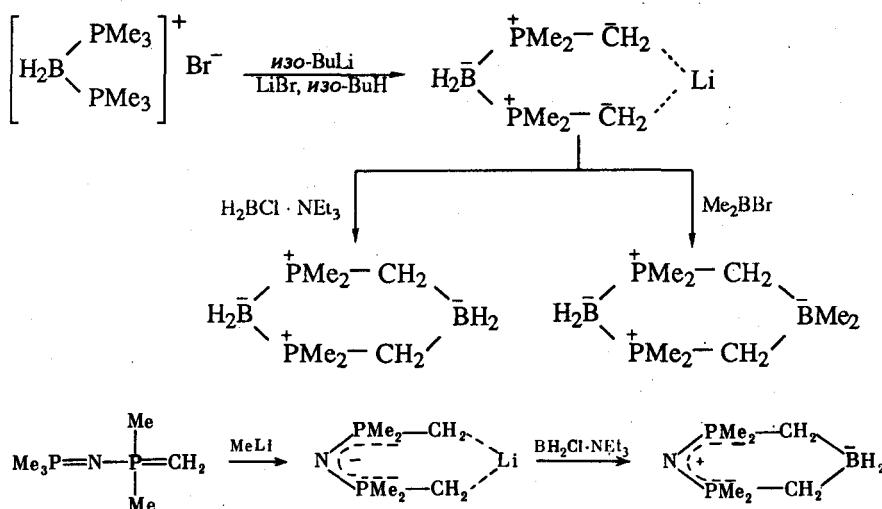
Два новых необычных гетероцикла, имеющих фрагменты  $\text{P}-\text{C}-\text{B}$ , были синтезированы по следующей схеме [38]:



Способность атомов Р и В менять свою координацию, образовывать ионные структуры дает возможность получать самые разнообразные соединения. Так, в ряду ФБС с фрагментом  $\text{P}-\text{C}-\text{B}$  известны соединения, имеющие мезоионную структуру [39–40].

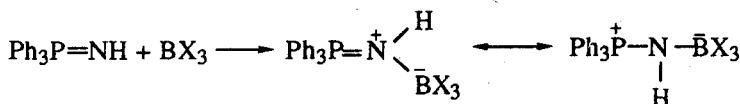


Описан синтез новых гетероциклических систем, содержащих атомы Р и В в четырехкоординированном состоянии, – бората-бис-(диметилфосфониаметилен)бората и нитридо-бис-(диметилфосфониаметилен)бората [40].

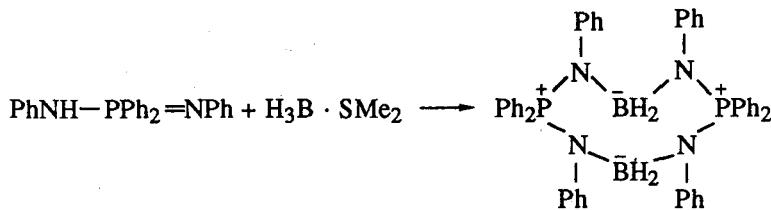


## VI. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ Р-Н-В

ФБС с таким фрагментом наиболее многочисленны среди соединений, в которых атомы Р и В разделены одним атомом. Такие соединения были описаны достаточно давно. В зависимости от исходных реагентов и метода синтеза могут быть получены вещества, содержащие трех- или четырехкоординированные атомы Р и В. Так, из иминофосфоранов и боранов, трифенилборана или трифторморбрана были получены бетаины, которые можно представить в виде двух граничных мезомерных структур [41, 42]



Амино(имино) фосфораны при взаимодействии с комплексом борана с диметилсульфидом образует димер диазаборафосфетида, в котором два атома четырехкоординированного бора и два фосфониевых центра [43]

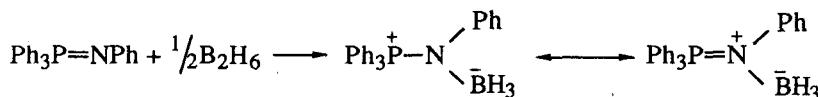


Структура комплексов фенил-, *p*-фторфенил-, бензиламинотрифенилфосфоранов с трехфтористым бором была изучена методами ИК- и ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии [44]



Комплексы имеют структуру фосфорана со значительным вкладом структуры фосфониевой соли.

Фенилиминофосфоран с дибораном образует комплекс, строение которого также можно представить в виде двух резонансных структур [42]

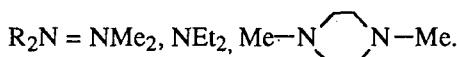


Невозможность описать строение соединений с фрагментом  $\text{P}=\text{N}-\text{B}$  одной структурой будет встречаться и далее, что обусловлено способностью гетероатомов системы  $\text{P}-\text{N}-\text{B}$  обратимо менять свою координацию, возможностью делокализации заряда по нескольким атомам.

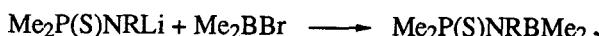
Бориламинофосфинсульфиды образуются при замещении trimетилсилильной группы в силиламинофосфинсульфидах при действии бромборанов [45]



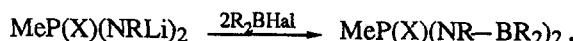
$\text{R} = \text{Me, Ph,}$



Использование амидов лития увеличивает выход до 90% [45, 46]

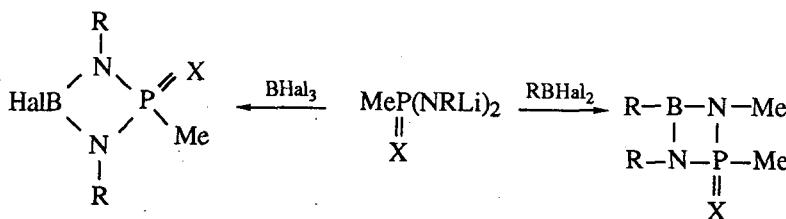


$\text{R} = \text{H, Me,}$



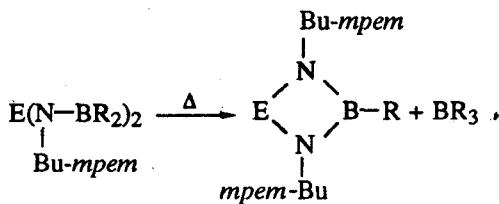
$\text{X} = \text{O, S}; \text{R} = \text{H, Me, Et.}$

Можно отметить, что из дигалогенидов или тригалогенидов бора получить *бис*-(бориламино)метилфосфинсульфиды или оксиды не удалось, так как происходит циклизация в диазаборафосфетидины [46]



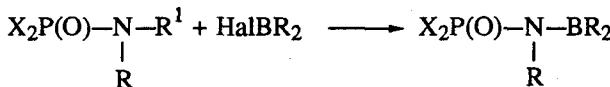
$\text{X} = \text{O, S.}$

Авторы работы [45] отмечают, что образования бориламинофосфинсульфидов не происходит при взаимодействии тиохлорфосфинов и силицированных аминоборанов. В своих следующих работах [46–50] они расширили круг исходных реагентов, используя тригалогениды бора [46, 47], дихлор(силиламино)фосфинсульфид, фосфамиды лития. Были проанализированы три метода синтеза бориламинофосфинсульфидов [48] и изучены пути их распада при термолизе [47, 49]. Показано, что при наличии у атома объемистого заместителя (*трем-Ви*) происходит образование 1,3,2,4-диазаборафосфетидинов



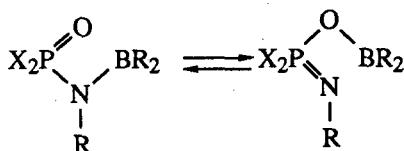
$\text{E} = \text{PPh, PMe.}$

В [50] описана серия фосфориламиноборанов, полученных замещением водорода сильной группы или лития у атома азота в соответствующих оксидах аминофосфинов или аминохлорфосфинов на борильную группу

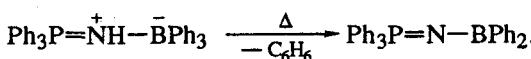


$\text{X} = \text{Cl, Me, NMe}_2; \text{R} = \text{Me, Et, Cl, Br}; \text{R}^1 = \text{H, Li, SiMe}_3.$

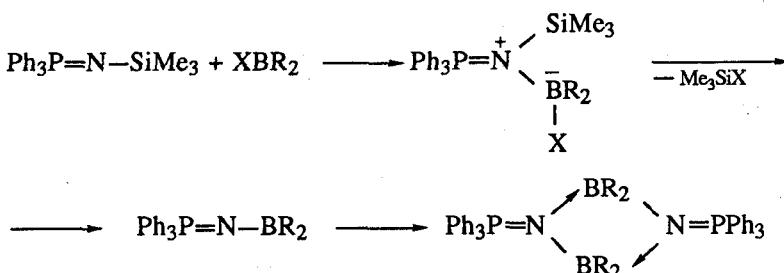
Эти соединения в растворах ( $\text{X} = \text{R} = \text{NMe}_2$ ) существуют в виде мономеров. При  $\text{X} = \text{Cl, NMe}_2$  и  $\text{R} = \text{Me}$  была обнаружена боротропная таутомерия



В дальнейшем эти же авторы описали синтез борированных иминофосфоранов [51], которые были получены ранее при термических превращениях комплекса трифенилбора с иминотрифенилфосфораном [41]

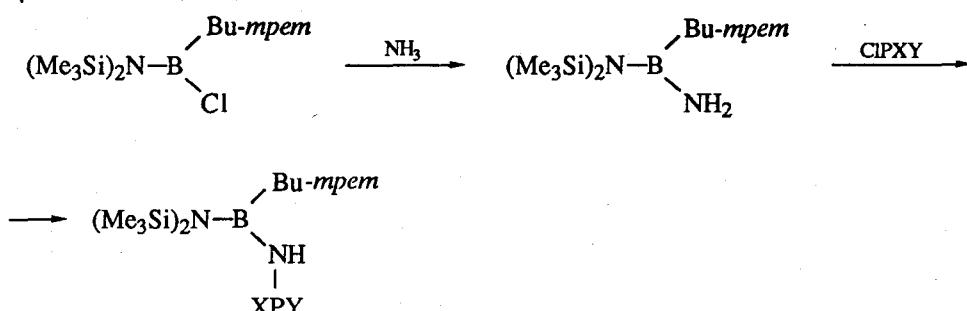


Используя тот же способ – замену сильной группы у атома азота на борильную при реакции с галогенидами бора, удалось получить серию борированных иминофосфоранов, которые в растворах ассоциированы в димеры, а в газовой фазе мономерны



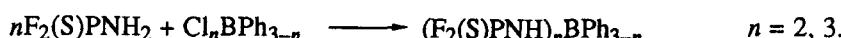
$\text{X} = \text{F, Cl, Br}; \text{R} = \text{F, Cl, Br, n-Bu, Ph.}$

Несмотря на то что авторы работ [45–50] не рекомендуют использовать силилированные аминобораны и хлорангидриды кислот фосфора для получения соединений, имеющих фрагмент  $P-N-B$ , в работе [52] описан такой путь синтеза, причем выход веществ составил 40–90%

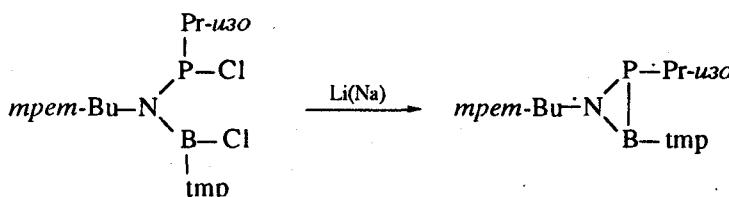


$X, Y = NMe_2, Ph, CH_2SiMe_3, N(SiMe_3)_2, Cl.$

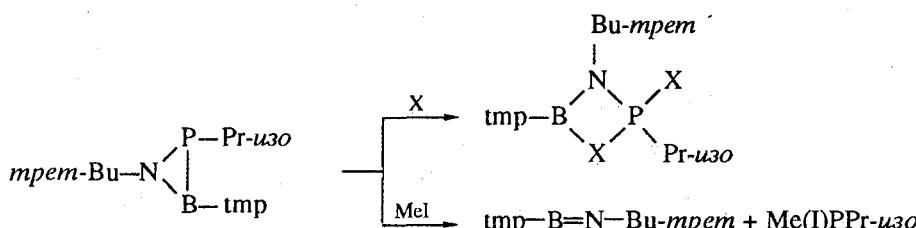
Фтор(амино)фосфины и их сульфиды с галогенидами бора дают фосфиноаминобораны [53, 54], причем в зависимости от числа атомов галогена у бора и соотношения реагентов могут быть получены производные *трис*-, *бис*- иmonoфосфиноаминоборанов



Наиболее характерным свойством производных бориламинофосфинов является способность образовывать гетероциклические структуры. Циклизация может происходить под действием какого-либо реагента за счет отрыва атомов галогена [55]

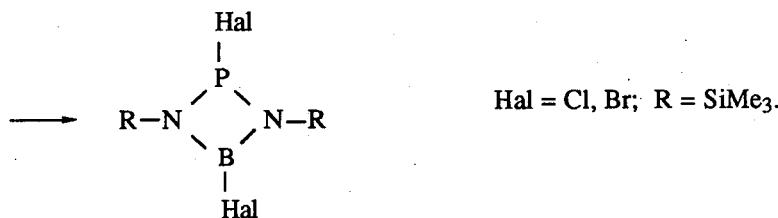
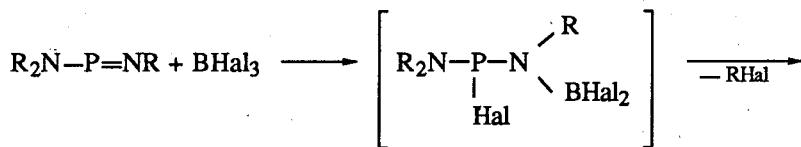


Размыкание образовавшегося трехчленного цикла под действием  $S(Se)$  или иодистого метила идет по связи  $P-B$



$X = S, Se.$

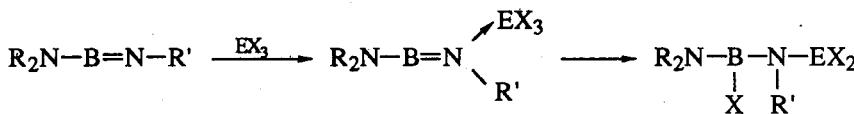
Образование 4-членного цикла – диазаборафосфетидина – может происходить за счет внутримолекулярной циклизации в N-борил(силил)аминофосфинах [56]



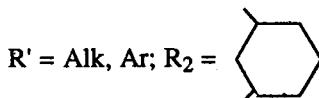
Внутримолекулярная циклизация может происходить не только из-за отрыва галогенсилана, как в приведенном выше примере, но и за счет выделения триалкилборана [57, 58]



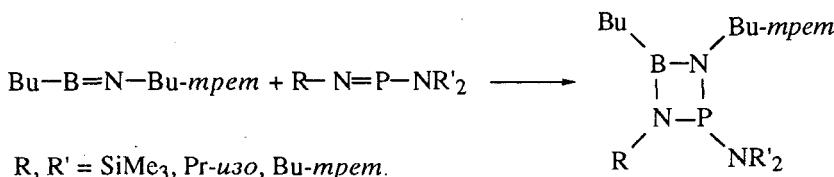
Соединения, имеющие в молекуле фрагмент  $P-N-B$ , получены в результате присоединения галогенфосфинов к соединениям двухкоординированного бора – амино-иминоборанам. Этот способ имеет общий характер, и в данной реакции могут быть использованы галогенарсины, галогенстибины, а также производные типа  $E(\text{OMe})_3$  или  $E(\text{OMe}_2)_3$ , где  $E = \text{P, As, Sb}$ . Реакция первоначально идет как комплексообразование по иммониевому атому, после чего в результате миграции заместителя от атома фосфора (мышиака, олова) к атому бора образуются элемент-аминобораны [59, 60]



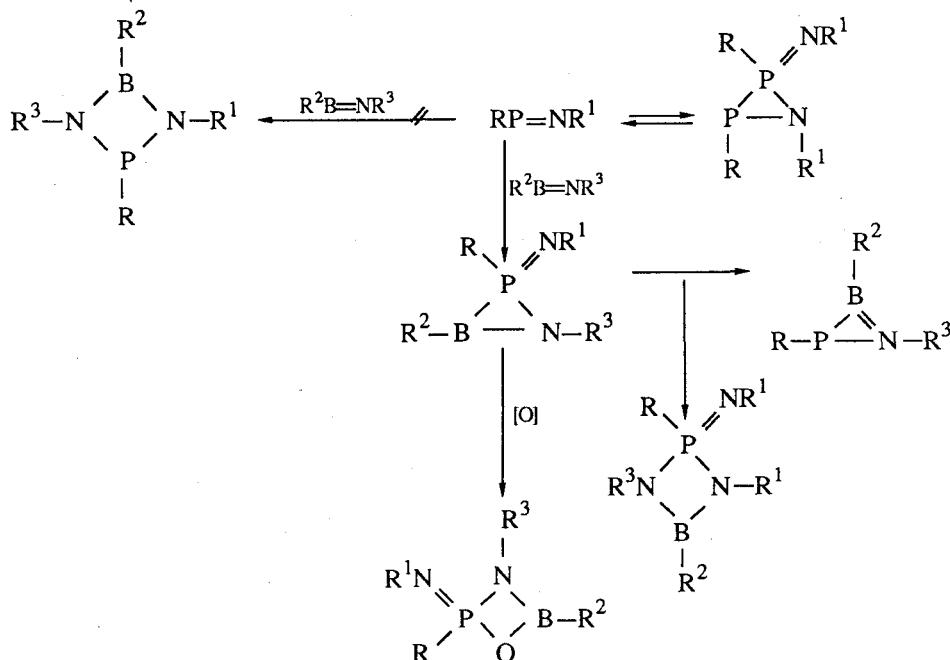
$E = \text{P, As, Sb}; X = \text{Cl, Br, F, OMe, NMe}_2;$



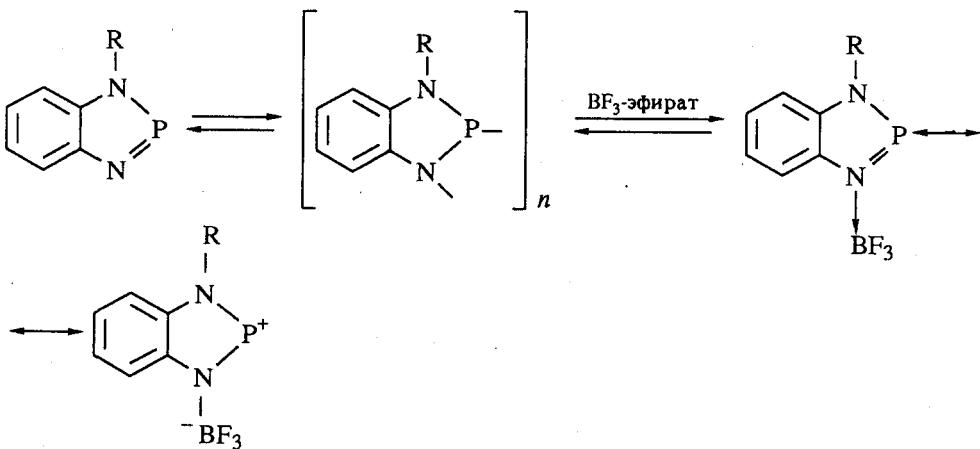
Бориламинофосфины могут быть синтезированы с использованием соединений низкоординированных атомов Р и В. В основе этого способа лежат реакции циклоприсоединения иминоборанов и иминофосфенов. Было показано, что в зависимости от радикалов реакция может идти либо как [2+2]-циклоприсоединение, либо как [2+1]-циклоприсоединение. Так, иминоборан  $\text{Bu}-\text{B}=\text{N}-\text{Bu}$ -трем и аминоиминофосфин реагируют по типу [2+2]-циклоприсоединения, давая диазаборафосфетидин [61]



Иначе реакция идет в случае алкильных заместителей у атомов Р и В. Иминофосфен  $\text{RP}=\text{NR}'$  обратимо самоциклизуется, при этом получается иминофосфоран. При его взаимодействии с иминобораном не происходит [2+2]-циклогенерации, а осуществляется реакция, аналогичная самоциклизации иминофосфена. Образовавшийся азaborафосфирен легко окисляется с разрывом связи Р–В, давая оксазaborафосфетидин, или диспропорционирует [62]

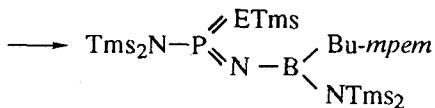
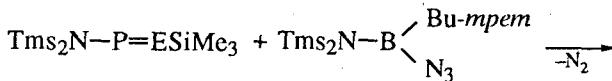
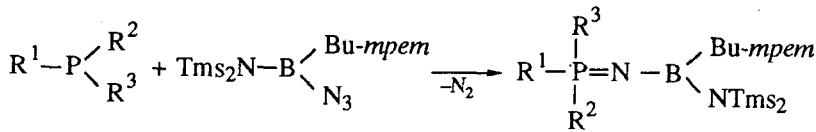


1,3-Диазафосфолы, существующие в виде олигомеров или тетramerов, мономеризуются под действием эфирата трехфтористого бора с образованием комплексов [63]



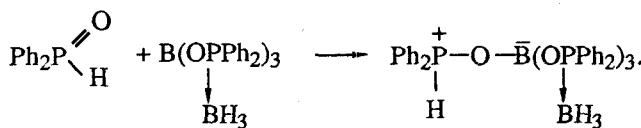
Предполагается, что строение комплекса описывается двумя граничными структурами.

Еще одним примером разнообразия исходных реагентов, которые могут использоваться для синтеза ФБС, содержащих фрагмент  $P-N-B$ , является взаимодействие азидоборанов с фосфинами, приводящее к получению борилиминофосфоранов, причем в зависимости от типа исходного фосфоросодержащего реагента образуется четырех- или трехкоординированный фосфоран, содержащий фрагмент  $P=N-B$  [64]



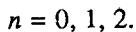
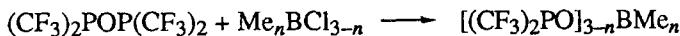
#### V. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ $P-O-B$

Соединения, содержащие фрагмент  $P-O-B$ , известны с 1951 г. [65, 66]. В обзорных работах [67, 68] рассмотрены реакции эфиров фосфорных кислот с различными бороводородами. В системе  $P-O-B$  атом Р сохраняет способность образовывать комплексы с боранами. Так, соединение, содержащее четырехкоординированные атомы Р и В во фрагменте  $P-O-B$ , получено по следующей схеме:



Строение бетамина доказано рентгеноструктурным анализом [68].

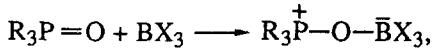
Борфосфиниты с сильными электроноакцепторными заместителями получены при разрыве фосфинитного фрагмента под действием галогенборанов [69]



Авторы отмечают устойчивость борфосфинитов к перегруппировке по типу реакции Арбузова. Трифторметильные группы как сильные акцепторы электронов повышают

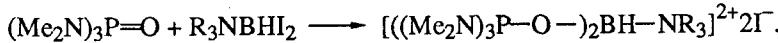
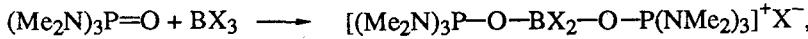
шают кислотность атома бора, в результате чего все три борфосфинита образуют комплексы с диметиловым эфиrom.

Соединения с фрагментом  $P-O-B$ , в которых атомы  $P$  и  $B$  находятся в четырехкоординированном состоянии, могут быть получены при действии галогенборанов на оксиды фосфинов [70] или аминофосфинов [71,72]

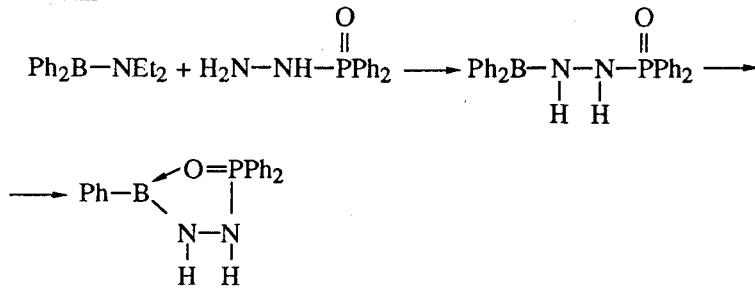


$R = Alk, NMe_2; X = Cl, F.$

Если в реакции с оксидами аминофосфинов использовались бромиды или иодиды боранов, удается выделить необычные ионы соединения, в катионе которых имеется обрат-аационный фрагмент [71]

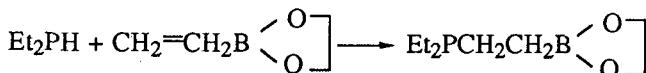


Можно отметить еще одну работу, в целом посвященную получению аминоборанов, но описывающую синтез соединения, имеющего фосфорсодержащий фрагмент [73]. Согласно данным спектральных методов, атом бора в этом соединении находится в состоянии



## VI. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ $P-C-C-B$ и $P-C=C-B$

Описано лишь несколько соединений такого типа. Наиболее очевидным методом их синтеза является фосфорилирование винильных производных бора [74, 75]

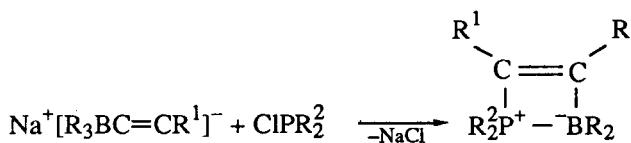


Эта реакция имеет общий характер – к этиленовому фрагменту могут присоединяться гидриды кремния, олова, серы [74].

Имеется большое число работ, посвященных синтезу и изучению свойств соединений с фрагментом  $P-C=C-B$ . Известны 1,2-гетероэтины, содержащие атомы  $P$ ,  $As$ ,  $Si$ ,  $Sn$ ,  $B$ ,  $O$ ,  $N$ ,  $Al$  в различном их сочетании. Особый интерес вызывают те соединения, в которых гетероатомы, например атомы фосфора и бора, обладают различными электронными характеристиками. Такое сочетание приводит к взаимодействию гетероатомов, их взаимному влиянию друг на друга и появлению новых свойств соединений.

Первый представитель борилфосфиноэтенов описан в [76]. Основным методом синтеза соединений, содержащих фрагмент  $P-C=C-B$  с трехкоординированными атомами  $P$  и  $B$ , является взаимодействие галогенфосфинов или фосфинов соответственно с

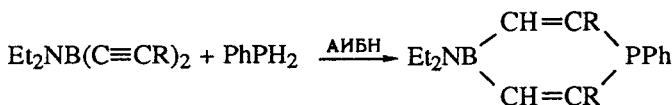
алкинилборатами или алкинилборанами [76–79]. Так, при реакции триалкил(алкинил)боратов натрия с диорганилхлорфосфинами были выделены замещенные 1-бората-4-фосфоницикlobутены-2 [76, 79]



$\text{R, R}^1, \text{R}^2 = \text{Me, Et, Bu, цикло-Hex, Me}_3\text{Si}$ .

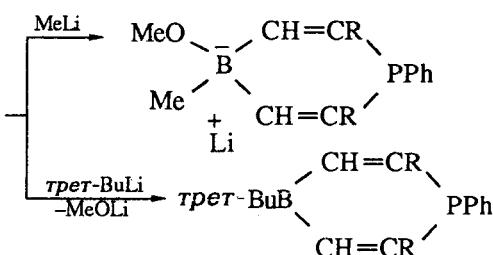
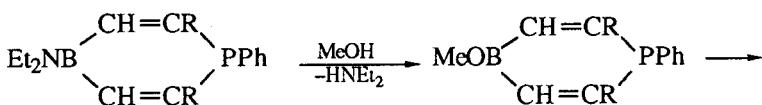
Четырехчленная циклическая структура была приписана этим соединениям на основании данных ЯМР  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$  и масс-спектроскопии, криоскопического определения молекулярной массы и строения продуктов протолиза. Впоследствии их строение было подтверждено рентгеноструктурным анализом [80], определением дипольного момента и изучением химических свойств (см. ниже).

Присоединение фенилфосфина к диалкинил(диэтиламино)боранам протекает как радикальный процесс и приводит к 1,4-борофосфациклогекса-2,5-диенам [77, 78]



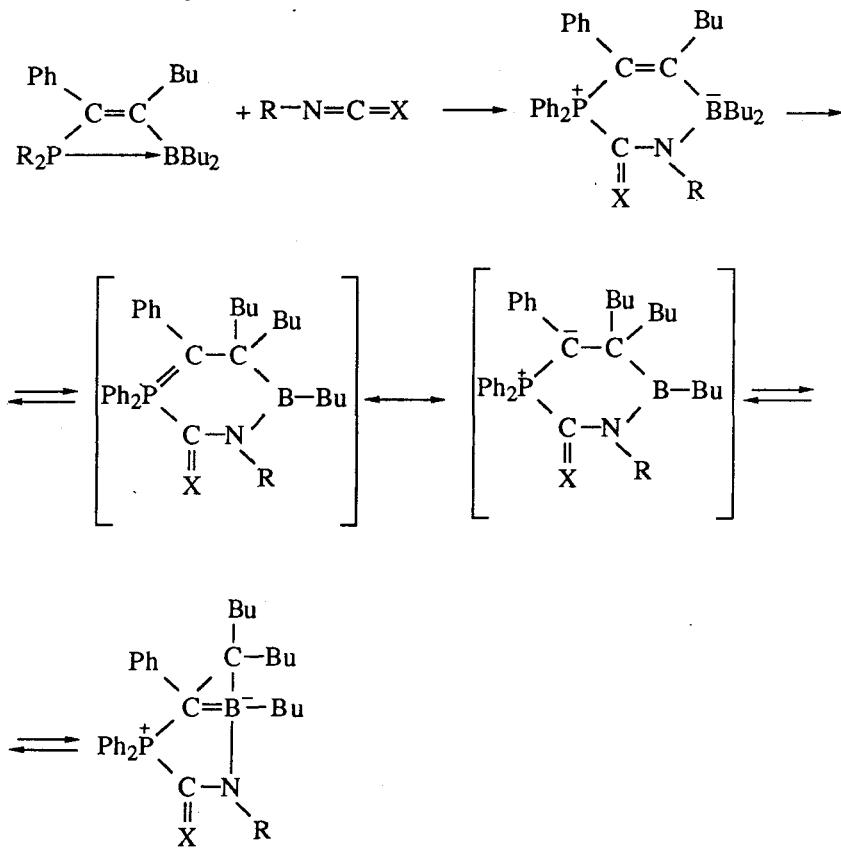
$\text{R} = \text{H, Me}$ .

Термически эти соединения устойчивы, но чувствительны к окислению. Реакционная способность бора в них несколько снижена вследствие сопряжения его вакантной орбитали с орбиталью НЭП атома N, что ведет к отсутствию межмолекулярной координации, однако они подвергаются метанолизу. Образовавшееся метоксипроизводное взаимодействует с литийалкилами, давая в зависимости от их природы бораты или B-алкилированные производные



1-Бора-4-фосфациклогексадиены-2,5 проявляют реакционную способность, типичную для третичных фосфинов, что в совокупности с данными ЯМР-спектроскопии свидетельствует о том, что НЭП атома Р в этих циклах не делокализована и атомы Р и В не оказывают друг на друга существенного влияния. Этим данные гетероциклы отличаются от циклических соединений, содержащих фрагмент Р—С—О—В, которые будут рассмотрены ниже.

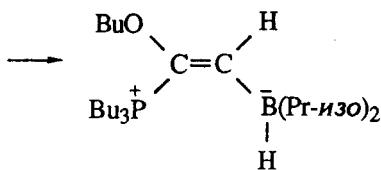
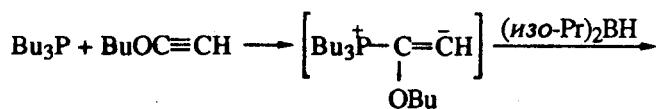
В последние годы авторами настоящего обзора проводились систематические исследования свойств 1,2-борилфосфиноэтенов [81–89], результаты которых сгруппированы в одном из разделов обзора [4]. Недавно было показано [90–93], что для борилфосфиноэтенов характерны реакции с гетерокумуленами, которые идут как [4+2]-циклоприсоединение и приводят к образованию б-оксо(тиоксо, имино)-1-аза-5-фосфона-2-боратациклогекса-3-енов. Эти моноциклические бетаины подвергаются анионотропной перегруппировке, приводящей к бициклическим бетаинам – 2-аза-4-фосфониа-1-боратабицикло [3.1.0] гексанам. Особо следует отметить, что эта перегруппировка обратима и обратный процесс протекает как миграция бутиланиона от  $Sp_3$ -гибридного атома С к  $Sp_3$  гибридному атому В



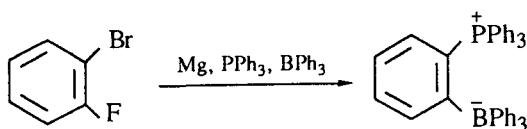
$R = Ph; X = NPh, O, S; R = C_6H_{11}, X = NC_6H_{11}.$

Структура соединений была установлена методом РСА. Равновесные процессы изучались методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

В приведенных выше работах описывались примеры циклических бетаинов, содержащих фрагмент Р—С=С—В. Такой же фрагмент имеется и в ациклической молекуле 1-борато-2-бутокси-2-фосфонийэтена [94].

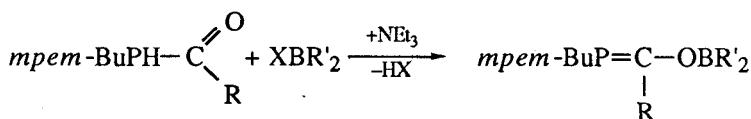


Бетаин, в котором фосфоний-катион и борат-анион разделены фениленовым фрагментом, был получен в качестве побочного продукта с небольшим выходом при взаимодействии *o*-бромфтогензола с Mg, Ph<sub>3</sub>P и BPh<sub>3</sub> [95, 96].

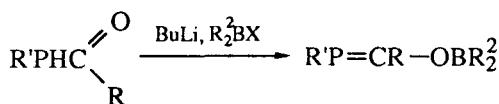


## VII. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ P=C—O—B

Соединения такого типа могут быть получены из ацилфосфитов [97] или из их лигативных производных [98–100] при взаимодействии с галогенборанами



X = Cl, Br, R = Alk, R' = Alk, NMe<sub>2</sub>;



R', R = Alk, Ar; R<sup>2</sup> = Alk, NAlk<sub>2</sub>.

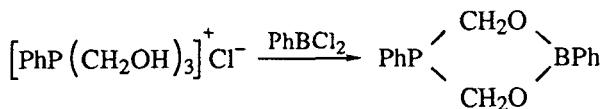
В реакциях были использованы галогениды германия, олова, фосфора, однако в этих случаях образуются не метиленфосфины, а элементозамещенные ацилфосфины.

Борилоксиметиленфосфины, т.е. соединения, содержащие двухкоординированный атом фосфора, – интересный класс элементоорганических производных, обладающих большими синтетическими возможностями.

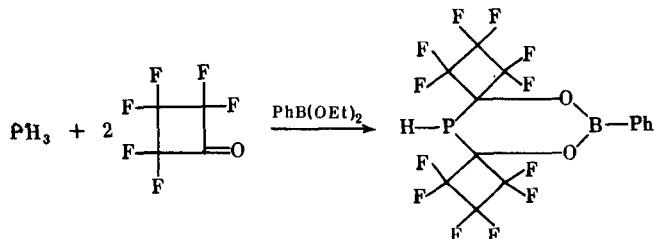
## VIII. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ P—C—O—B

Изучение свойств соединений, содержащих атомы P и B, разделенные тем или иным фрагментом, показывает, что эти свойства часто определяются наличием взаимодействия гетероатомов, причем природа взаимодействия может быть разной. Для

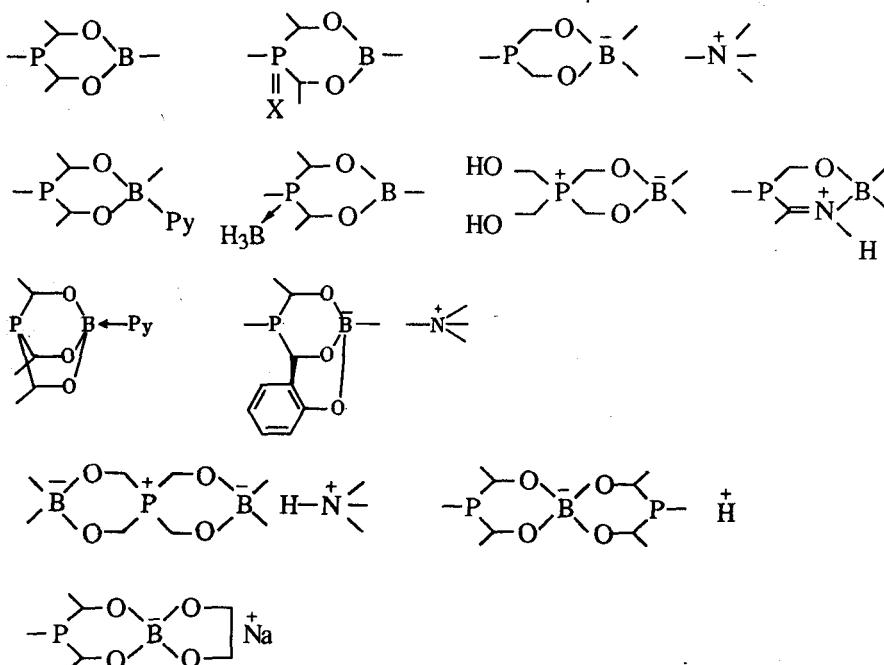
химических соединений с фрагментом  $P-C-O-B$  взаимодействие атомов  $P$  и  $B$  играет определяющую роль и проявляется как в реакционной способности, так и в пространственном строении веществ. Синтез и свойства бороксиалкилфосфинов и их аналогов описаны в ряде статей и обзоров [3, 5, 90, 101]. Подавляющее большинство бороксиалкилфосфинов и их производных – гетероциклические соединения. Первый представитель этого ряда получен в 1964 г. [102]



Затем было опубликовано сообщение, в котором описан синтез 1,3,2,5-диоксаборофосфоринана с гексафтторциклогексилными заместителями в гетероцикле [103]



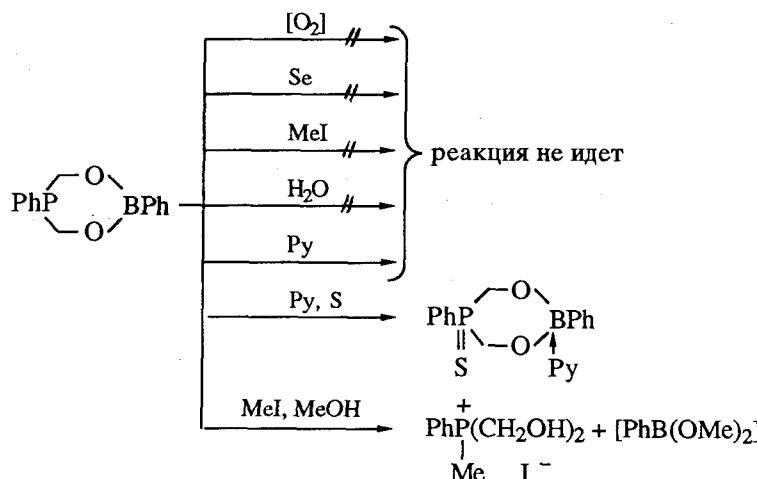
Начиная с 1979 г., опубликована серия работ Б.А.Арбузова, О.А.Ерастова, Г.Н.Никонова в области синтеза и изучения свойств бороксиалкильных производных фосфора. Были синтезированы разнообразные гетероциклические соединения, имеющие фрагмент  $P-C-O-B$ , в котором атомы  $P$  и  $B$  находятся в различном валентном состоянии



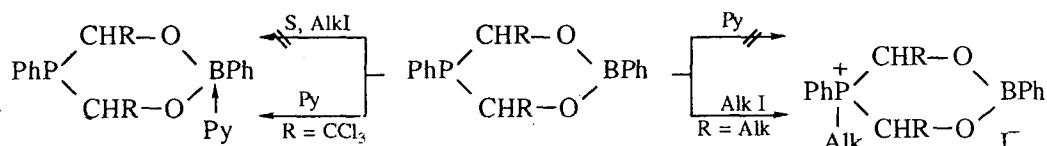
Здесь мы подчеркнем лишь свойства, иллюстрирующие взаимодействие гетероатомов в системе  $P-C-O-B$ . Наиболее ярко оно наблюдается в случае трехкоординированных атомов  $P$  и  $B$ . Так, необычно высокое содержание конформера с аксиальной ориентацией  $Ph$  на атоме  $P$  в конформационном равновесии 2,5-дифенил-1,3,2,5-диок-

саборафосфоринана (95%) объясняется  $\pi$ - $\sigma^*$ -взаимодействием НЭП атома Р и вакантной орбитали связи С—О. Это взаимодействие обусловлено проявлением акцепторных свойств атома В. Такой характер взаимодействия гетероатомов удовлетворительно объясняет изменение содержания стереоизомеров или конформеров при переходе от диоксаборафосфоринанов к их оксидам, сульфидам и селенидам, которое противоположно изменению в соотношениях стереоизомеров в ряду диоксафосфоринанов и их оксидов, сульфидов и селенидов [101].

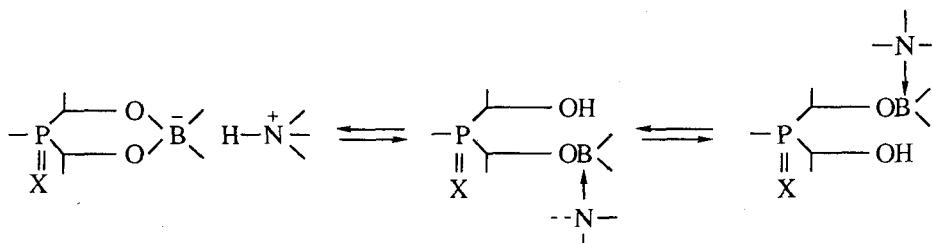
Еще более наглядно проявляется взаимное влияние гетероатомов при рассмотрении химических свойств 2,5-дифенил-1,3,2,5-диоксаборафосфоринана [3, 101]. Наличие трехкоординированных атомов Р и В должно придавать этому соединению свойства, типичные для третичных фосфинов и эфиров фенилборной кислоты. Однако это соединение проявляет аномальную реакционную способность. Несмотря на наличие фосфинового фрагмента, оно не окисляется кислородом воздуха, медленно присоединяет серу, образует неустойчивый селенид, не взаимодействует с иодистым метилом. Реакционная способность оксиборильного фрагмента также резко понижена, что проявляется в устойчивости к гидролизу даже водным метанолом, отсутствии комплексообразования с пиридином. В то же время, если действовать одновременно по двум реакционным центрам (атомы Р и В), то реакции идут обычным образом, давая с теми же реагентами соответствующие производные



Все это свидетельствует о существовании внутримолекулярного взаимодействия гетероатомов (межмолекулярное исключается на основании данных физико-химических методов). Это взаимодействие может быть нарушено варьированием природы заместителя в положениях 4 и 6 гетероцикла. Так, наличие донорных (алкильных) заместителей в 4,6-положениях 1,3,2,5-диоксаборафосфоринана приводит к тому, что алкилирование галогеналкилами протекает в отсутствие метанола. Напротив, 4,6-бис-(трихлорметил)-2,5-дифенил-1,3,2,5-диоксаборафосфоринан не алкилируется по атому Р и не присоединяет серу, но в то же время образует устойчивый комплекс с пиридином, несмотря на трехкоординированный атом Р

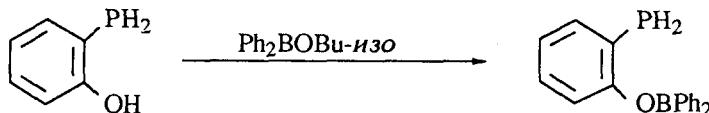


Химические свойства бороксиалкильных производных фосфора описаны в ряде работ [3, 101]. Были изучены реакции с электрофильными реагентами, приводящие к увеличению координационного числа атома P, реакции с диполярными реагентами (альдегиды), приводящие к бетаинам, реакции с нуклеофильными реагентами (амины), протекающие с сохранением фрагмента P—C—O—B и с его разрушением и образованием аминометильных производных фосфинов, реакции ионного обмена, термические превращения и другие. Одной из характерных особенностей бороксильных производных фосфора, имеющих подвижный атом водорода, является высокая таутомерная лабильность, причем таутомерные превращения обусловлены перемещением двух частиц – атома водорода и атома азота с участием атомов кислорода и бора, а с учетом вырожденной таутомерии происходит, кроме того, миграция борильной группировки [3,101]

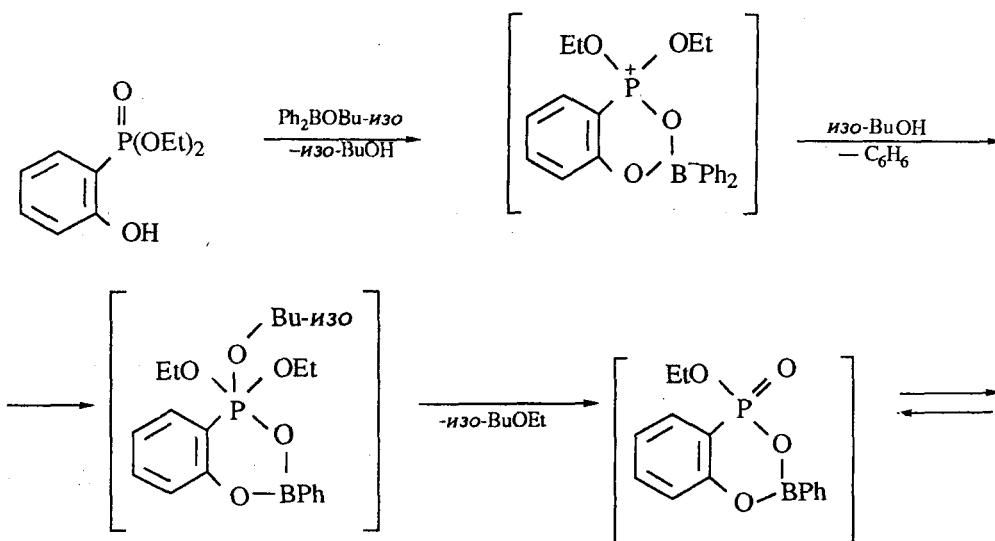


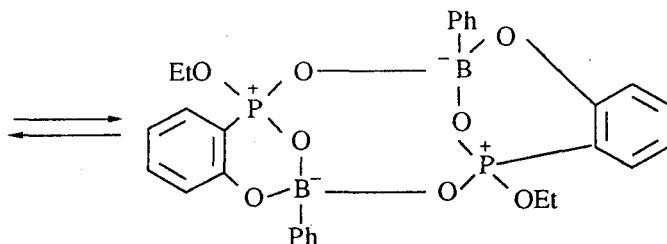
Для этого типа таутомерии – ион-комплексной таутомерии – описаны разновидности: бицикло-циклическая ион-комплексная таутомерия, ион-ионная кольчата-цепная и другие [3,101].

В [104] показано, что борирование *o*-оксифенилфосфина приводит к *o*-дифенилборилоксифениленфосфину и протекает в жестких условиях

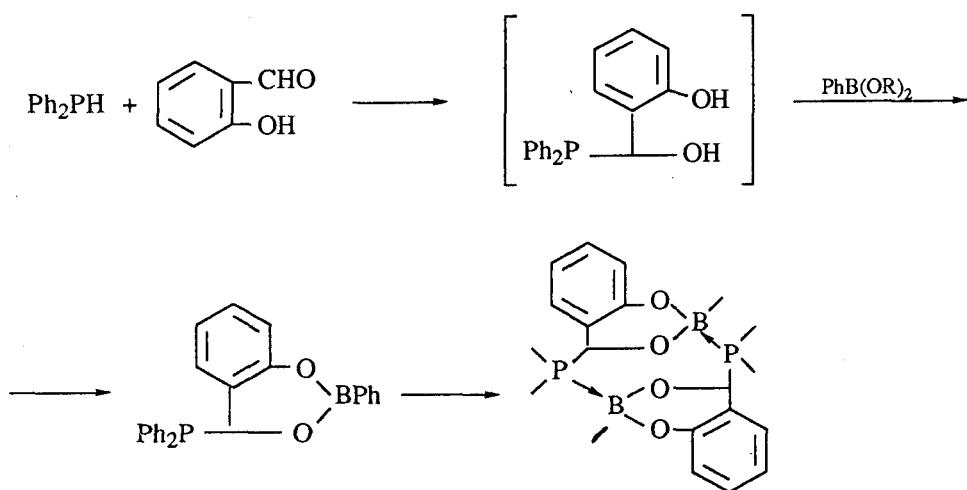


Реакция с *o*-оксифенилфосфонатом также идет при высоких температурах, но в этом случае образуется димер соответствующего 1,3,2,4-диоксаборфосфоринана, что доказано рентгеноструктурным анализом. Реакция, вероятно, идет с участием образующегося на первой стадии изобутилового спирта





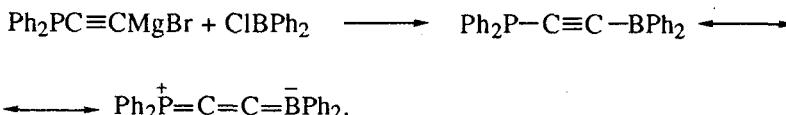
Описан синтез соединения, в котором фосфиновый фрагмент является экзоциклическим заместителем по отношению к оксиборильному циклу. Характер взаимодействия гетероатомов изменился, несмотря на то, что фрагмент  $P-C-O-B$  сохранился. Из совокупности полученных данных (химическое поведение, спектральные характеристики, ДМ и др.) был сделан вывод о межмолекулярном взаимодействии атомов  $P$  и  $B$  [105]



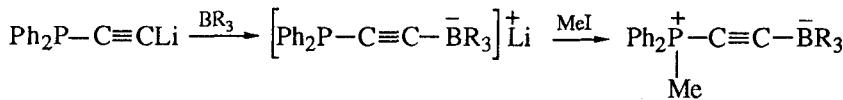
Специфика и разнообразие свойств бороксиалкильных производных фосфора обусловлены наличием гетероатомов с противоположным электронным характером (донар и акцептор), способностью атомов обратимо менять свою координацию и наличием взаимодействия гетероатомов, передающегося в системе  $P-C-O-B$ . Эти особенности могут быть положены в основу конструирования новых структур, содержащих фрагменты с взаимодействующими группами или гетероатомами типа  $A-X-Y-B$ , где  $A$  – донар,  $B$  – акцептор,  $X-Y$  – фрагмент, способный проводить взаимодействие гетероатомов ( $C-O$ ,  $C-N$ ,  $C-P$ ,  $C=C$  и т.д.).

#### IX. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ $P-C\equiv C-B$

Среди большого числа ацетиленфосфинов приводится и синтез 1,2-борилфосфино-ацетилена с выходом 64%. С учетом способности атомов  $P$  и  $B$  к образованию бетаиновых структур структура конечного продукта должна быть представлена в виде канонического уравнения [106]

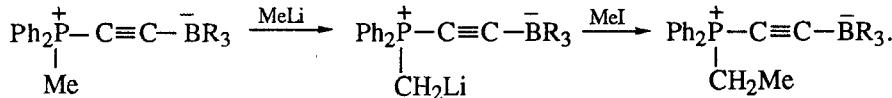


Дифенилфосфиноацетилен может служить исходным соединением для синтеза фосфиноборатоацетиленов [107]



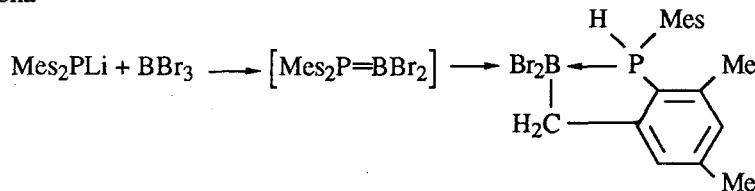
$\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}$ .

Последовательное литирование этого бетаина  $\text{MeLi}$  и обработка  $\text{MeI}$  приводят к наращиванию углеводородной цепи у атома фосфора

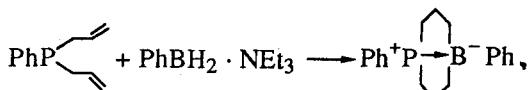


#### X. СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТОМ $\text{P}-(\text{C})_n-\text{B}$ И ДРУГИЕ

Известно несколько работ, в которых описываются  $\text{P}, \text{B}$ -содержащие соединения, где атомы  $\text{P}$  и  $\text{B}$  разделены цепочкой из трех атомов углерода, а также находятся на еще большем удалении друг от друга. В этом случае взаимодействие атомов  $\text{P}$  и  $\text{B}$  носит иной характер и проявляется в виде трансанулярного взаимодействия донорного и акцепторного центров, которое приводит к образованию внутримолекулярной связи  $\text{P} \rightarrow \text{B}$ . Примечательна в этом плане работа [108]. Была сделана попытка получить из димезитилфосфида лития и трибромборана димезитилфосфенилборан. Однако вместо этого был выделен новый гетероцикл. Реакция сопровождается 1,3-миграцией гидридиона

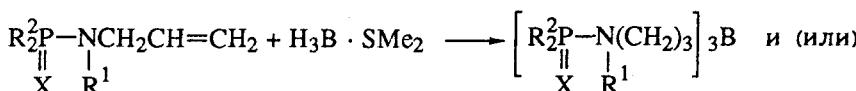
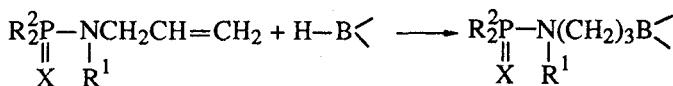


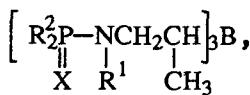
Образование прочной внутримолекулярной координационной связи  $\text{P} \rightarrow \text{B}$  при гидроборировании дигаллилфенилфосфина триэтиламинфенилбораном приводит к получению бициклического продукта – 1-бората-5-фосфониабицикло[3.3.0]октана [109]



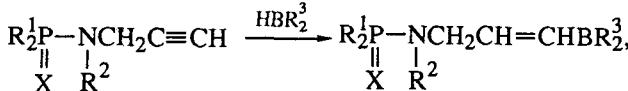
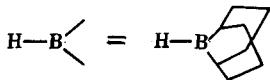
Наличие в этом соединении координационной связи подтверждается спектрами ЯМР, а также его устойчивостью к окислению и гидролизу.

Серия работ посвящена изучению гидроборирования аллильных и пропинильных производных  $\text{N}$ -фосфорилированных аминов [110–113]





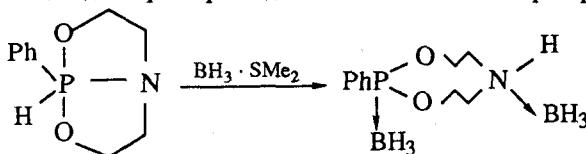
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{OAlk, Alk, Ar, X} = \text{O, S}$ ,



$\text{R}^1 = \text{OEt, NMe}_2; \text{R}^2 = \text{Me, CH}_2\text{Ph}; \text{R}^3 = \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_8\text{H}_{14}; \text{X} = \text{O, S}$ .

Реакции гидроборирования идут региоселективно и стереоселективно. С выходом 90–100% образуются соединения, в которых атом бора находится в  $\delta$ -положении относительно атома Р. Каких-либо данных о взаимодействии фосфорильных и борильных групп не приводится.

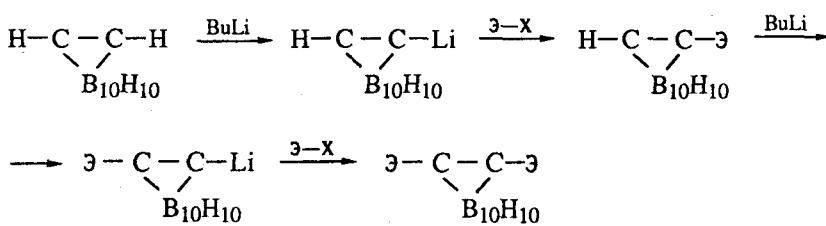
Еще один пример соединения с  $\delta$ -атомом бора приведен в [114]



Существуют также группы соединений с другим сочетанием атомов Р и В. Это фосфаборогидриды и координационные соединения, в которых лиганды содержат атомы Р и В, разделенные каким-либо фрагментом. Объединение в один раздел различных по структуре типов соединений обусловлено тем, что в них гетероатомы участвуют в образовании координационных или многоцентровых связей. Следуя заложенному в данном обзоре признаку, здесь будут рассмотрены лишь соединения, имеющие фрагмент между атомами Р и В.

## XI. ФОСФАБОРОГИДРИДЫ

Соединения такого типа известны давно, их описание приведено в монографии Б.М.Михайлова [6]. Однако они по-прежнему продолжают привлекать внимание исследователей. Это объясняется тем, что карборановая каркасная структура накладывает определенные стерические требования, обладает сильными акцепторными свойствами, а высокая подвижность атомов водорода у атомов углерода или в каркасной структуре позволяет через литиевые производные вводить различные гетероатомные фрагменты [115, 116]



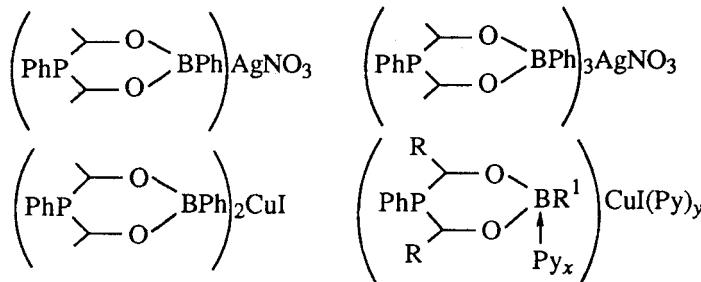
$\mathcal{E} = \text{H, As, Si, P}$ .

Возможность введения к атомам С в *o*-карборанах алкильных или винильных групп увеличивает число возможных соединений. Образующиеся соединения могут содержать одну или две фосфагруппы, отделенные одним или несколькими атомами углерода от карборанового фрагмента.

## XII. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Наличие акцепторной или *o*-карборановой группы в качестве функциональной группы в фосфорорганическом соединении, особенно при существовании взаимодействия атомов Р и В, делает эти соединения интересным типом лигандов, в комплексах которых могут реализоваться новые, необычные взаимодействия, связи. В целом все приведенные типы ФБС могут рассматриваться как потенциальные лиганды. Методы синтеза координационных производных ФБС могут быть различны. Это использование ФБС как лигандов, введение фосфагруппы в координационное соединение, где в лиганде уже имеется борильный фрагмент, или введение борильной группы в комплекс с фосфорсодержащим лигандом.

Так, 1,3,2,5-диоксаборафосфоринаны использовались как лиганды при синтезе координационных соединений с солями металлов [117–119]. Оказалось, что Cu(I) и Ag(I) координируются по оксиборильному фрагменту и в зависимости от соотношения реагентов, могут быть получены комплексы разного состава



$R = Me, R^1 = Ph, x = 0, y = 1$

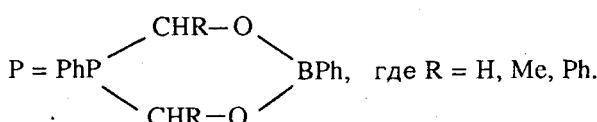
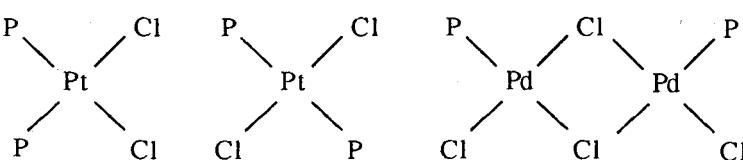
$R = Me, R^1 = CBu_3, x = 0, y = 1$

$R = Ph, R^1 = Ph, x = 1, y = 2$

$R = Ph, R^1 = CBu_3, x = 0, y = 1$

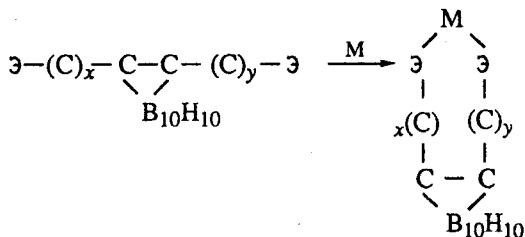
Сделаны попытки определить пространственное строение гетероциклических лигандов в растворах комплексов и связать состав и строение комплексов с характером заместителей в цикле [118].

С хлоридом платины (II) 1,3,2,5-диоксаборафосфоринаны образуют комплексы состава 2:1. Из данных спектров ЯМР  $^{31}P$ ,  $^1H$ , ИК-спектров в длинноволновой области и сравнения их с данными для свободных лигандов делаются выводы о строении комплексов в растворах. В зависимости от заместителя в положении 4,6 гетероцикла реализуется разная конфигурация центрального иона [119]



С хлоридом палладия (II) эти гетероциклы образуют комплексы состава 1:1 даже в избытке лиганда.

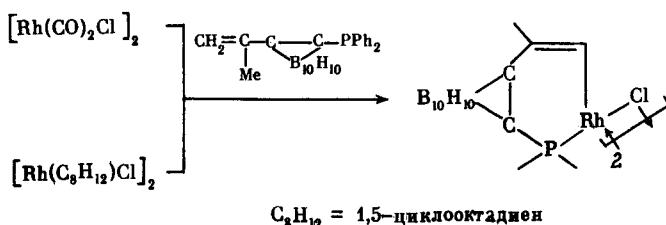
Элементозамещенные карбораны представляют собой очень интересный тип лигандов или хелатов [120]. Фосфорилированные карбораны и их аналоги систематически применяют как лиганды, причем донорными центрами, участвующими в образовании координационных связей, могут быть фосфорсодержащие или такие функциональные группы, как, например, изопропенильная [115, 116, 121]



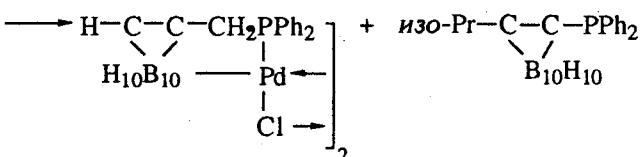
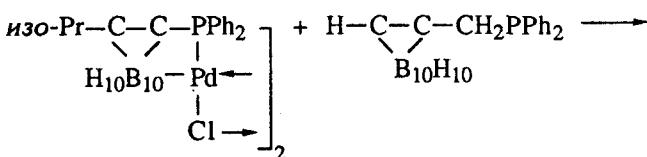
$(\text{C}) = \text{CH}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CH}$  и т.д;

Me

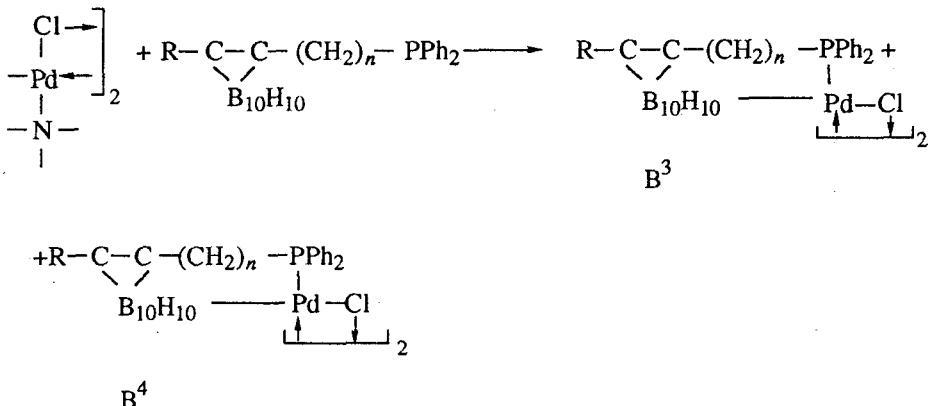
$x, y = 0, 1, 2$ ; Э =  $\text{PR}_2, \text{AsR}_2, \text{SH}$ ; М = металл.



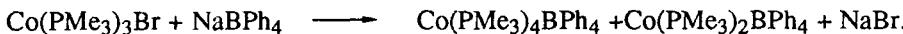
Металлокомплексы фосфорилированных карборанов обладают способностью обмена лигандов с участием только Р-донорных молекул. При этом разрывается и образуется связь бор—металл [122].



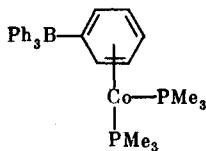
Этот переход объясняется большей устойчивостью пятичленного цикла по сравнению с четырехчленным металлокиклом. При металлировании фосфорилированных  $\sigma$ -карборанов могут образоваться два изомерных продукта за счет образования связи В—Pd в разное положение  $\sigma$ -карборана [123].



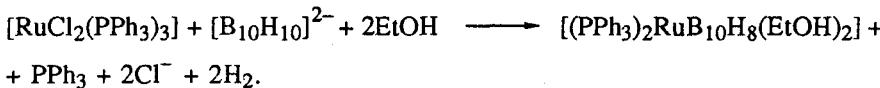
Применение координационных соединений фосфора и бора для синтеза ФБС позволяет получать самые неожиданные и необычные структуры, в которых эти атомы связаны необычными валентными связями или через атомы металла. Например, своеобразная структура была получена при взаимодействии триметилфосфинового комплекса кобальта с тетрафенилборатом натрия [124]



Рентгеноструктурный анализ комплекса кобальта с двумя фосфиновыми лигандами показал необычное строение этого соединения



Проводятся систематические разработки методов получения и изучение свойств комплексов металлобородородов типа  $\text{P}_x\text{M}-(\text{B}_y\text{H}_z)$ , где Р – фосфорсодержащий лиганд, М = Pt, Os, Rh, ( $\text{B}_y\text{H}_z$ ) – бородороды:  $\text{B}_6\text{H}_9$ ,  $\text{B}_8\text{H}_{11}$ ,  $\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ ,  $\text{B}_{16}\text{H}_{15}$ ,  $\text{B}_9\text{H}_{10}$  и др. [125–131]. Образуются эти координационные соединения при взаимодействии комплексов металлов с анионами соответствующих бородородов, например [129]

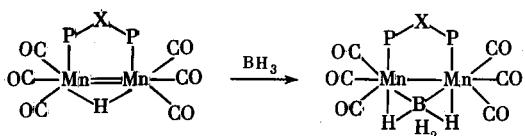


В соединениях такого рода атом Р связан с боргидридным фрагментом через атом металла.

Могут быть получены комплексы более сложного строения, в которых происходит связывание заместителей в фосфорсодержащем лиганде с боргидридным фрагментом [129–131]

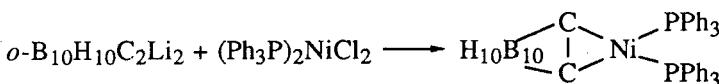


В [132] изучалось взаимодействие ненасыщенных дигидридов марганца, содержащих фосфиновые лиганды, с гидридами B, Si, Sn. При использовании борана получен комплекс, в котором гидрид-анион входит в состав внутренней координационной сферы.

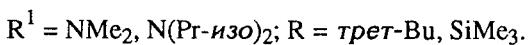
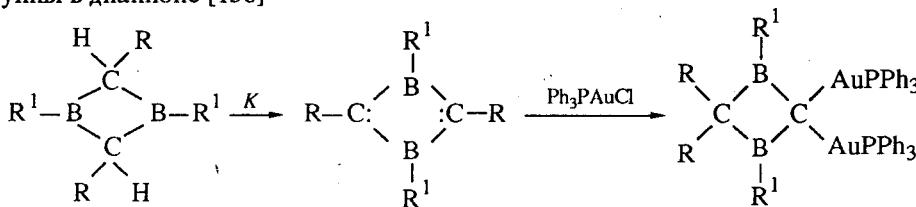


Взаимодействием трифенилфосфиновых комплексов родия с С-замещенными нидокарборан-анионами ( $C_2B_9H_{12}$ )<sup>-</sup> были получены клозо-комплексы карборанов [133, 134].

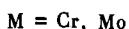
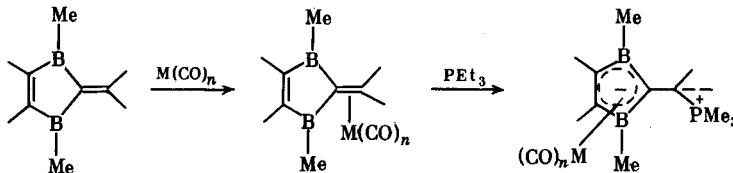
Дилитиевое производное *o*-карборана реагирует с бис-(трифенилфосфиновым) комплексом дихлорида никеля, проявляя свойства хелатного лиганда [135]



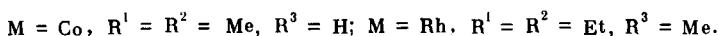
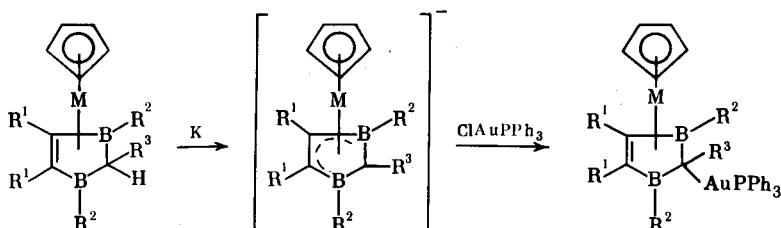
1,2-Дигидро-1,3-диборетен при обработке металлическим калием дает дианион, который с комплексом трифенилфосфинхлоридзоюта образует биядерный комплекс. В процессе комплексообразования происходит миграция *трем-бутильной* или *силильной* группы в дианионе [136]



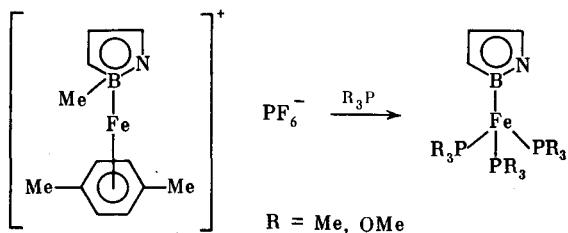
Координационные соединения, содержащие фосфа- и бора-группы могут быть получены и при фосфорилировании комплексов борорганических соединений с металлами [137, 138]



Можно привести пример, когда при взаимодействии двух комплексов, один из которых содержит фосфиновый лиганд, а другой борсодержащий лиганд, образуется третий, биядерный комплекс, содержащий атомы Р и В и два разных металла [138]



Еще один способ получения координационных соединений ФБС – обмен лигандов в комплексе [139]



Большинство приведенных выше координационных соединений, содержащих в лиганде фосфорилированные карборановые структуры, получены в сущности по реакциям обмена лигандов у центрального иона.

Таким образом, приведенный материал показывает, что существует большое число достаточно доступных методов получения фосфор-борсодержащих соединений, приводящих к самым разнообразным циклическим и ациклическим структурам, с различным типом связывания гетероатомов и с разнообразными свойствами, которые часто зависят от взаимодействия фосфор-борсодержащих функциональных групп. Характер этих взаимодействий зависит главным образом от координации гетероатомов и природы разделяющего их фрагмента. Если этот фрагмент углеводородный, то для соединений с трехкоординированными атомами фосфора и бора чаще всего наблюдаются стабилизирующие донорно-акцепторные взаимодействия через пространство: межмолекулярные при  $\alpha$ -расположении гетероатомов и внутримолекулярные при их  $\beta$ - или  $\gamma$ -положении, если этому не препятствуют жесткость связывающего фрагмента или сильные  $p$ -донорные заместители при атоме бора. Такие взаимодействия снижают активность НЭП фосфора и вакантной орбитали бора, но все же эти соединения склонны к образованию очень стабильных бетаинов. Образованию бетаиновых структур не препятствует и атом кислорода, разделяющий атомы фосфора и бора, тогда как атом азота вследствие частичного  $\pi$ -связывания с атомом бора препятствует донорно-акцепторным взаимодействиям с фосфором; даже для бетаинов велик вклад структур с положительным зарядом на атоме азота, а не на атоме фосфора. Для циклических соединений, содержащих полярный фрагмент С—О между гетероатомами, также наблюдаются сильные донорно-акцепторные взаимодействия, передающиеся по системе связей и стабилизирующие соединения. Взаимное влияние фосфор- и борсодержащих групп не только изменяет их реакционную способность в обычных реакциях ФОС или борорганических соединений, но и в ряде случаев приводит к смене их направления; кроме того, становятся возможными процессы, протекающие с участием обоих гетероатомов, образование координационных соединений с необычными связями и т.д. Это позволяет говорить о специфике данного класса соединений и рассматривать его как самостоятельный раздел элементоорганической химии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Корбридж Д. Фосфор. М.: Мир. 1982. 680 с.
2. Comprehensive Organometallic Chemistry / Ed. by G. Wilkinson. Oxford – New York – Toronto. 1982. V.1. 6,7.
3. Ерастов О.А., Никонов Г.Н. Функциональнозамещенные фосфины и их производные. М.: Наука, 1986. 326 с.
4. Arbuzov B.A., Nikonorov G.N. // Rev. Heteroatom Chem., 1990. V.3. P.1.
5. Ерастов О.А., Никонов Г.Н. // Успехи химии. 1984. Т.53. №4.
6. Михайлов В.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. 519 с.
7. Arbuzov B.A., Polezhaeva N.A., Arshinova R.P. // Chem. Rev. / Ed. by M.E. Vol'pin. 1984. V.6. P.2.
8. Kolle P., Noth H., Paine R.T. // Chem. Ber. 1986. B.119. H.8. S.2681.
9. Arif A.M., Cowley A.H., Pakulski M. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1986. N 11. P.889.
10. Cowley A.H. // Phosphorus and Sulfur. 1987. V.30. N 1/2. S.129.
11. Arif A.M., Boggs J.E., Cowley A.H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V.108. N 19. P.6083.

12. Bartlett R.A., Feng X., Power P.P. // Ibid. 1986. V.108. N 21. P.6817.
13. Bartlett R.A., Feng X., Olmstead M.M. et al. // Phosphorus and Sulfur. 1987. V.30. N 1/2. P.245.
14. Carriques B., Courret C., Escudie J. et al // Can. J. Chem. 1987. V.65, N 6. P.1230.
15. Bartlett R.A., Dias H.V.R., Feng X. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1989. V.111. N 4. P.1306.
16. Rathke J., Schaffer R. // Inorg. Chem. 1972. V.3. N 5. P. 1150.
17. Seyfert D. // Angew. Chem. 1960. B.72. N 1. S.6.
18. Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия. 1972. С.231.
19. Siebert W. // Z. Naturforsch. 1976. B.25. N 3. S.314.
20. Fluck E., Bayha H., Heckmann G. // Z. Anorg. allgem. Chem. 1976. P.421. N 1. S.1.
21. Mathiason D.R., Miller N.E. // Inorg. Chem. 1968. V.7. N 4. P.700.
22. Seyfert D., Grim S.O. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V.83. N 7. P.1613.
23. Svara J., Fluck E. // Phosph. Sulfur. 1985. V.25. N 2. P.129.
24. Koster R., Rickborn B. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V.89. N 11. P.2782.
25. Gunter G. Diss. Doctorgrad. Naturwiss. Fok. Fridrich-Alexander Univ. Erlangen-Numberd, 1985. 121 S.
26. Schmidbaur H., Muller G., Blaschke G. // Chem. Ber. 1980. B.113. H.4. S.1480.
27. Schmidbaur H., Muller G., Milewsky-Mahria B. et al. // Ibid. H.7. S.2575.
28. Bestmann H.J., Suhs H., Roder T. // Angew. Chem. 1981. B.93. N 12. S.1098.
29. Bestmann H.J., Roder T. // Ibid. 1983. B.95. N 10. S.812.
30. Schmidbaur H. // Ac. Chem. Res. 1975. V.8. P.62.
31. Gurskii M.E., Perschin D.G., Michailov B.M. // J. Organomet. Chem. 1984. V.250. N 1. P.17.
32. Сергеева М.В., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. №11. С.2483.
33. Koster R., Seidel G., Muller G. et al. // Chem. Ber. 1988. B.121. H.8. S.1381.
34. Bestmann H.J., Arenz T. // Angew. Chem. 1984. B.96. N 5. S. 363.
35. Matteson D.S., Majumdar D. // Organometallics 1983. V.2. N 2. P.230.
36. Bestmann H.J., Arenz T. // Angew. Chem. 1986. B.98. N 6. S.571.
37. Bestmann H.J., Arenz T. // Tetrahedron Letters. 1986. V.27. N 18. P.1995.
38. Meller Normann E. // J. Organomet. Chem. 1984. V.269. N 2. P. 123.
39. Driscoll J.C., Grisley D.W., Pustinger J.V. et al // J. Org. Chem. 1964. V.29. N 8. P.2427.
40. Schmidbaur H., Fuller H.J., Muller G. et al. // Chem. Ber. 1979. B.112. S.1448.
41. Appel R., Vogt F. // Ibid. 1962. B.95. H.9. S.2225.
42. Hawthorne M.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V.83. N 2. P.367.
43. Sub-Fink G. // Chem. Ber. 1986. B.119. H.7. S.2393.
44. Gilyarov V.A., Matrosov E.T // XI Int. Conf. on Phosphorus Chem. Abstr. of posters. Tallinn, 1989. P. 1-87.
45. Noth H., Reiner D., Storch W. // Chem. Ber. 1973. B.106. H.5. S.1508.
46. Muckle G., Noth H., Storch W. // Ibid. 1976. B.109. H.7. S.2572.
47. Storch W., Jackstress W., Noth H. et al. // Angew. Chem. 1977. B.89. N 7. S.494.
48. Noth H., Storch W. // Chem. Ber. 1977. B.110. H.7. S.2607.
49. Storch W. // III Intern. Meeting Boron Chem. Ettal, Juli, 1976.
50. Noth H., Storch W. // Chem. Ber. 1984. B.117. H.6. S.2140.
51. Maringgele W., Meller A., Noth H. et al. // Z. Naturforsch. 1978. B.33. N 6. S.673.
52. Li B.-L., Neilson R.H. // Inorg. Chem. 1986. V.25. N 3. P.361.
53. Arnold D.E.J., Ebsworth E.A.W., Rankin G.W.H. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976. N 9. P.823.
54. Roessky H.W. // Chem. Ber. 1972. B.105. H.5. S.1726.
55. Kolle P., Noth H., Paine R.T. // Ibid. 1989. B.122. H.3. S.423.
56. Niecke E., Bitter W. // Angew. Chem. 1975. B.87. N 1. S.34.
57. Jacksties W., Noth H., Storch W. // Chem. Ber. 1985. B.118. H.5. S.2030.
58. Barlos K., Noth H., Wrackmeyer B. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979. N 3 P.801.
59. Noth H., Brandl A. // Chem. Ber. 1988. B.121. H.7. S.1321.
60. Brandl A., Kolle P., Noth H. // Ibid. 1989. B.122. H.3. S.419.
61. Paetzold P., C. von Plotho, Niecke E. et al. // Ibid. 1983. B.116. H.9. S.1678.
62. Gudat D., Niecke E., Nieger M. et al. // Ibid. 1988. B.121. H.3. S.565.
63. Malavaud C., M'Pondo T.N.G., Lopez L. et al. // Can. J. Chem. 1984. V.62. P.43.
- 64 Li B.-L., Mukherjee P., Neilson R.H. // Inorg. Chem. 1989. V.28. N 3. P.605.
65. Koster R. // Methoden der Organischen Chemie / Ed. R.Koster. Thieme, Stuttgart. 1982. B.XIII/3a. S.494, 509.
66. Koster R., Sunoradzki L. // Chem. Ber. 1984. B.117. H.9. S.2850.
67. Koster R., Schubler W., Sunoradzki L. // Ibid. 1987. B.120. H.7. S.1105.
68. Koster R., Yi-Hung Tsay., Sunoradzki L. // Ibid. 1987. B.120. H.7. S.1117.
69. Burg A.B., Basi J.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V.91. N 8. P.1937.
70. Burg A.B., McKee W.E. // Ibid. 1951. V.73. N 10. P.4590.
71. Vidal J.L., Ryschkewitsch G.E. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V.38. N 11. P.1937.
72. Ki. S.K., Schmidt H., Lensink C. et al. // Ibid. 1990. V.29. N 12. P.2214.
73. Noth H., Regnet W., Rihl H. et al. // Chem. Ber. 1971. B.104. H.3. S.722.
74. Braun M.J., Champelier M.G. // Compt. Rend. Acad. Sc. Paris. 1965. V.260. N 1. P.218.
75. Normant H., Braun J. // Ibid. 1959. V.248. N 4. P.826.
76. Binger P., Koster R. // J. Organomet. Chem. 1974. V.73. N 2. P.205.
77. Berger H.O., Noth H. // Z. Naturforsch. 1975. B.30. N 4. S.641.

78. Berger H.O., Noth H. // J. Organomet. Chem. 1983. V.250. N. 2 P.33.
79. Koster R., Hagelee L.A. // Synthesis. 1976. N. 2. P.118.
80. Hagelle L.A., Koster R. // Synth. React. Inorg. Metallurg. Chem. 1977. V.7. P.53.
81. Балуева А.С., Ерастов О.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. №1. С.163.
82. Вульфсон С.Г., Сарварова Н.Н., Балуева А.С. и др. // Там же. №6. С.1445.
83. Балуева А.С., Ефремов Ю.Я., Нехорошков В.М. и др. // Там же. 1989. №11. С.2793.
84. Балуева А.С., Ерастов О.А., Зябликова Т.А. и др. // Там же. 1989. №2. С.975.
85. Ермолаева Л.В., Балуева А.С., Ерастов О.А. и др. // Журн. общ. химии. 1990. Т.60. №4. С.755.
86. Троепольская Т.В., Ермолаева Л.В., Вагина Г.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. №1. С.24.
87. Vagina G.A., Troepol'skaya T.V., Balueva A.S. et al. // J. Heyrovsky Centennial Congress on Polarography. Praque. Chechoslovakia. Aug. 20-25. 1990. Proceedings II. Th. 109.
88. Балуева А.С., Карасик А.А., Никонов Г.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. №9. С.2147.
89. Балуева А.С., Никонов Г.Н., Сарварова Н.Н. и др. // Там же. №11. С.2613.
90. Камалов Р.М., Никонов Г.Н., Балуева А.С. и др. // А.С. СССР. Заявка №484378/04 от 28.06.1990.
91. Балуева А.С., Никонов Г.Н., Камалов Р.М. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. №11.
92. Арбузов Б.А., Никонов Г.Н., Балуева А.С. и др. // Там же.
93. Arbuzov B.A., Kamalov P.M., Nikonov G.N. et al. // Tetrahedron Letters. 1991 in press.
94. Торгомян А.М., Погосян А.С., Овакимян М.Ж. и др. // Арм. хим. журн. 1980. Т.33. №5. С.408.
95. Wittig G., Matzura H. // Annalen. 1970. B.732. N. 2. S.97.
96. Wittig G., Benz E. // Chem. Ber. 1959. B.92. N.9. S.1999.
97. Неганова Е.Г., Брунов Р.В., Вейц Ю.А. и др. // Журн. общ. химии. 1988. Т.98. №1. С.226.
98. Вейц Ю.А., Неганова Е.Г., Фосс В.Л. // Там же. 1986. Т.56. №3. С.715.
99. Вейц Ю.А., Неганова Е.Г., Борисенко Н.А. и др. // Докл. АН СССР. Т.292. №5. С.1131.
100. Neganova E.G., Veits Yu.A., Borisenko A.A. // XI. Int. Conference on Phosphorus Chemistry. Tallinn. USSR. July 3-7. 1989. Abstr. of posters. V.1. N 1-27.
101. Арбузов Б.А., Никонов Г.Н., Ерастов О.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. №5. С.1120.
102. Pailer M., Huemer H. // Monatsh. Chem. 1964. B.95. N. 2/3. S.73.
103. Parshall C.W. // Inorg. Chem. 1965. V.4. N. 1. P.52.
104. Балуева А.С., Никонов Г.Н., Вульфсон С.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. №1. С.477.
105. Балуева А.С., Прохорова С.Р., Никонов Г.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. №12.
106. Charrier C., Chocikiewicz W., Cadiot P. // Bull. Soc. Chim. France. 1966. V.3. P.1002.
107. Bestmann H.J., Behl H., Bremer M. // Angew. Chem. 1989. B.101. N. 9. S.1303.
108. Karsch H.H., Hanika G., Huber B. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. N. 6. P.373.
109. Butler G.B., Statton G.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V.86. N. 22. P.5045.
110. Benmaarouf-Khallaayoun Z., Baboulene M., Speziale V. // Synth. Commun. 1985. V.15. N. 3. P.233.
111. Benmaarouf-Khallaayoun Z., Baboulene M., Speziale V. // Phosphorus and Sulfur. 1988. V.36. N. 3-4. P.181.
112. Benmaarouf-Khallaayoun Z., Baboulene M., Speziale V. // J. Organomet. Chem. 1986. V.306. N. 3. P.283.
113. Benmaarouf-Khallaayoun Z., Baboulene M., Speziale V. // J. Organomet. Chem. 1985. V.289. N. 3. P.309.
114. Contreras R. // Tetrahedron Letters. 1981. N. 22. P.3953.
115. Захаркин Л.И., Казанцев А.В., Мейрамов М.Г. // Журн. общ. химии. 1984. Т.54. №7. С.1536.
116. Захаркин Л.И., Узыбаев К.М., Казанцев А.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. №9. С.2134.
117. Карасик А.А., Никонов Г.Н., Арбузов Б.А. // Там же. 1991. №3. С.719.
118. Арбузов Б.А., Никонов Г.Н., Карасик А.А. и др. // Там же. №4. С.906.
119. Карасик А.А., Никонов Г.Н., Арбузов Б.А. // Там же. №12.
120. Калинин В.Н., Усатов А.В., Захаркин Л.И. // Металлорганическая химия. 1989. Т.2. №2. С.54.
121. Калинин В.Н., Усатов А.В., Кобелькова Н.И. // Журн. общ. химии. 1985. Т.55. №8. С.1874.
122. Рябов А.В., Усатов А.В., Калинин В.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. №5. С.1212.
123. Рябов А.В., Усатов А.В., Калинин В.Н. и др. // Там же. №12. С.2790.
124. Carvalho L.C.A., Partiguenaive M., Dartiguenaive J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V.106. N. 22. P.6848.
125. Bould J., Greenwood N.N., Kennedy J.D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. N. 11. P.2477.
126. Crook J.E., Greenwood N.N., Kennedy J.D. // Ibid. P.2487.
127. Fontaine X.L.R., Fowkes H., Greenwood N.N. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985. N. 17. P.1165.
128. Beckett M.A., Greenwood N.N., Kennedy J.D. // Ibid. 1986. N. 7. P.556.
129. Elrington M., Greenwood N.N., Kennedy J.D. et al. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1986. N. 10. P.2277.
130. Ahmad R., Crook J.E., Greenwood N.N. et al. // Ibid. N. 11. P. 2433.
131. Ferguson G., Jennings M.C., Lengh A.J. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990. N. 12. P.891.
132. Carreno R., Riera V., Ruiz M.A. // Ibid. N. 1. P.15.
133. Baker R.T., Delaney M.S., King R.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc., 1984. V.106. N. 10. P.2965.
134. Hewes J.D., Thompson M., Hawthorne M.F. // Organometallics. 1985. V.4. N. 1. P.13.
135. Sayler A.A., Beall H., Sieckhaus J.F. // J. Amer. Chem. Soc., 1973. V.95. N. 17. P.5790.
136. Hornbach P., Hildenbrand M., Pritzkow H. et al. // Angew. Chem. 1986. V.98. N. 12. P.1121.
137. Schafer V., Pritzkow H., Siebert W. // Chem. Ber. 1989. V.122. N. 3. P.401.
138. Geilich K., Stumpt K., Pritzkow H. et al. // Chem. Ber. 1987. B.120. N. 6. P.911.
139. Schmid G., Barbenheim G. // Ibid. N. 3. P.401.

## PHOSPHOROUS - BORON CONTAINING COMPOUNDS

Nikonov G.N., Balueva A.S.

The review covers synthesis and properties of phosphorous-boron containing compounds, with the fragments  $P=B$ ,  $P-C-B$ ,  $P-N-B$ ,  $P-O-B$ ,  $P-C-C-B$ ,  $P-C=C-B$ ,  $P=C-O-B$ ,  $P-C-O-B$ ,  $P-C=C-B$ ,  $P-(C)_n-B$  and phosphorous boronhydrides, carboranes and coordinated compounds containing phosphorous and boron ligands. The particular attention has been attracted to the interaction of heteroatom functional groups, where possible the arising of new properties caused by the mentioned interactions has been noted.

The bibliography includes 139 references.