

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)**

На правах рукописи



Селиванов Никита Алексеевич

**Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона
[B₃H₈]⁻**

1.4.1. – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научные руководители:

член-корреспондент РАН,

доктор химических наук

Жижин К. Ю.

Кандидат химических наук

Быков А.Ю.

Москва 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1. Методы получения солей-октагидротриборатов.....	7
1.2. Строение и спектральные свойства аниона $[B_3H_8]^-$	11
1.3. Координационные соединения, содержащие лиганд $[B_3H_8]^-$, и способы их получения.....	16
1.4. Замещенные производные $[B_3H_7L]$: строение, свойства, способы получения	34
1.5. Реакции В–Н конденсации	55
1.6. Заключение	59
Глава 2. Экспериментальная часть	61
2.1. Физико-химические методы исследования	61
2.2. Синтез и очистка исходных веществ и реагентов.....	63
Синтез октагидротрибората тетрабутиламмония	65
Синтез октагидротрибората цезия.....	66
Получение комплексных соединений аниона $[B_3H_8]^-$	66
Взаимодействие галогенидов металлов с октагидротриборатным анионом.....	68
Реакции замещения атомов водорода, деструкции и конденсации с участием солей аниона $[B_3H_8]^-$	68
Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	79
3.1. Получение соединений аниона $[B_3H_8]^-$	79
3.1.1. Процессы комплексообразования с участием октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$	84
3.1.2. Взаимодействие галогенидов металлов с анионом $[B_3H_8]^-$ при пониженных температурах	91
3.2. Получение замещенных производных октагидротриборатного аниона $[B_3H_7L]$	93
3.2.1. Процессы замещения в октагидротриборатном анионе $[B_3H_8]^-$	93
3.2.2 Процессы обмена лигандов.....	101
3.2.3. Процессы конденсации и деструкции в октагидротриборатном анионе	113
3.3. Заключение	120
ВЫВОДЫ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ	134

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии борводородная тематика является одной из наиболее перспективных и интересных. Уже более 50 лет известны тетрагидробораты (ТГБ) щелочных и щелочноземельных металлов, которые находят широкое применение для хранения и получения водорода, а также в качестве эффективных восстанавливающих агентов в органической и неорганической химии. Кроме того, они являются перспективными прекурсорами для получения борсодержащих покрытий и материалов, синтеза катализаторов [1]. Применение высших борводородов и их производных (особенно с *клозо*-структурой) давно не ограничивается ^{10}B -нейтронозахватной терапией рака [2]. Развитие данной области науки позволяет конструировать фотолюминесцентные системы на основе производных *клозо*-боратов, их соли с органическими катионами широко используются для создания ионных жидкостей и мембран.

Способность к внедрению гетероатомов в борный остов обусловила возможность использования полиэдрических соединений бора и их производных в каталитических системах. В медицине производные анионов $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ находят применение для биологического транспорта, для создания веществ, обладающих активностью против ВИЧ (вируса иммунодефицита человека) [3].

Однако химия низших соединений бора и химия *клозо*-боратов традиционно являются обособленными разделами. Октагидротриборатный анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ за счет своей лабильной структуры занимает в иерархии борводородных соединений промежуточное положение между низшими комплексными гидридами бора, в частности, тетрагидроборатным анионом $[\text{BH}_4]^-$, и полиэдрическими борводородами $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6 \div 12$), сочетая в себе наиболее «яркие» химические свойства тех и других. При этом треугольная геометрия аниона позволяет рассматривать его как

«строительный материал» для получения полиэдрических бороводородов [4–8].

Таким образом, **целью данной работы** стала разработка новых методов синтеза солей, комплексных соединений и замещенных производных октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$.

Для достижения цели работы необходимо решить ряд **задач**:

1. оптимизация методик синтеза солей октагидротриборатного аниона;
2. выявление возможности использования аниона $[B_3H_8]^-$ в синтезе координационных соединений;
3. определение условий протекания реакций конденсации и замещения в анионе $[B_3H_8]^-$.

Научная новизна работы.

Зафиксировано образование комплексов переходных металлов, в которых при пониженных температурах ($-40 - 50^\circ C$) анион $[B_3H_8]^-$ находится во внутренней сфере. При добавлении хелатирующих лигандов происходит стабилизация данных комплексов, в то время как взаимодействие галогенидов металлов с анионом $[B_3H_8]^-$ при комнатной температуре приводит к деструкции борного остова.

Методом ЯМР спектроскопии обнаружено, что замещение атомов водорода в анионе $[B_3H_8]^-$ происходит по механизму электрофильно-индуцированного нуклеофильного замещения.

Установлено, что анион $[B_3H_8]^-$ в отсутствие нуклеофила под действием электрофилов образует нейтральный тетраборан(10) B_4H_{10} , способный либо подвергаться дальнейшей конденсации, либо – при введении нуклеофила в реакционную среду – подвергаться «симметричному расщеплению» с образованием замещенных производных триборана.

Показано, что при использовании в качестве электрофила Cr_2MCl_2 ($M=Ti, Zr$) образуется производное аниона триборана-7 $[B_3H_5 \cdot 2BH_3]$ стабилизированное двумя металлоцентрами.

Практическая значимость. Разработана и оптимизирована методика получения солей аниона $[B_3H_8]^-$, который может быть использован как строительный фрагмент высших бороводородов, как исходное соединение для получения прекурсоров боридов металлов, при производстве материалов для водородной энергетики.

Разработан метод определения содержания аниона $[B_3H_8]^-$ в растворах при помощи ионоселективных электродов, обратимых к аниону $[B_3H_8]^-$. Разработаны новые составы мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного *o*-нитрофенилоктиловым эфиром для ионоселективных электродов, обратимых к аниону $[B_3H_8]^-$.

Созданы методы синтеза замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ с N-, O-, S-, P-содержащими нуклеофилами на основе реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения и «симметричного» расщепления тетраборана(10).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методика получения солей октагидротриборатного аниона.
2. Способы получения координационных соединений переходных металлов с участием аниона $[B_3H_8]^-$.
3. Реакции замещения, конденсации, деструкции с участием аниона $[B_3H_8]^-$.

Личный вклад соискателя в работе, выполненной в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), на всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, в обобщении, анализе и интерпретации результатов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях: IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev – 2015», Санкт-Петербург, 2015; I Всероссийская молодёжная школа-конференция «Успехи синтеза и комплексообразования», Российский университет дружбы народов, Москва, 2016; VI, VII, IX, X и XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, 2016, 2017, 2019, 2020, 2021 гг.;

XX, XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019; 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry». Nizhny Novgorod, 2017; The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018», Астрахань, 2018, XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием ряда высокоточных, взаимодополняющих физико-химических методов анализа, таких как мультаядерная ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, элементный анализ (CHNS, ICP-MS), PCA, РФА и др., а также непротиворечивая интерпретация полученных данных.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 3 статьях в отечественных и зарубежных журналах из перечня ВАК РФ и рекомендуемых к защите в диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, 1 патенте РФ и 13 тезисах докладов на профильных международных и всероссийских научных конференциях.

Структура и объем работы. Представленная работа изложена на 161 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 22 таблицы. Она состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы, включающего 131 библиографическую ссылку, и приложений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Октагидротриборатный анион $[B_3H_8]^-$ является уникальным представителем бороводородной химии, который объединяет в себе самые интересные и выделяющиеся химические свойства низших комплексных гидридов бора и высших полиэдрических бороводородов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=6-12$).

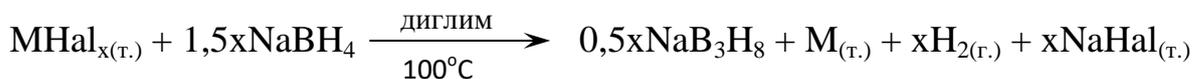
Реакционную способность аниона $[B_3H_8]^-$ часто сравнивают с так называемыми «низшими бороводородами», в частности, с тетрагидроборатным анионом $[BH_4]^-$: например, анион $[B_3H_8]^-$ может выступать в качестве внутрисферного лиганда в координационных соединениях переходных металлов, образуя связь M–H–B, однако в отличие от того же аниона $[BH_4]^-$ в таких комплексах он может проявлять свойства и би-, и тридентатного лиганда.

Помимо применения в координационной химии октагидротриборатный анион способен вступать в реакцию электрофильноиндуцируемого нуклеофильного замещения (EINS) под действием различных кислот Льюиса сродни высшим *клозо*-бороводородам. Благодаря своей лабильной структуре, анион $[B_3H_8]^-$ может преобразовываться при деструкции и последующей конденсации в разнообразные бороводороды, начиная от летучего тетраборана(10) и заканчивая высшими полиэдрическими кластерами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=6-12$).

1.1 Методы получения солей-октагидротриборатов

К настоящему времени известно достаточно большое количество способов получения солей с октагидротриборатным анионом. Они основаны преимущественно на образовании или использовании диборана(6) $[B_2H_6]$ и дальнейшем его взаимодействии с дополнительным источником бора ($[BH_3]$, $[BF_3]$, $[BH_4]^-$). Предложены также способы, заключающие в себе деструкцию бороводородов типа декаборан(14), тетраборан(10) по нижеприведенным уравнениям [9, 10]:

Второй подход [12] заключался в использовании галогенидов металлов (CuCl, CuI, SnCl₂, CrCl₃, PbF₂, PbCl₂, PbBr₂, PbI₂, BiCl₃) в качестве окислителей, что оказалось не менее удобным и также способствовало повышению выхода целевого продукта по сравнению с ранее описанными методиками.



На основании квантово-химических расчетов предложен возможный механизм образования октагидротриборатного аниона (рис. 1) [14]. Ключевая часть механизма основана на проявлении Льюисовской основности В–Н связи. Тетраэдрические координационные комплексы бора R''BH₃ (R'' = H, NH₂⁻, THF, NH₃) могут выступать в качестве нуклеофила, использующего их В–Н связь, чтобы заместить более слабое основание из Льюисовской кислоты или основания.

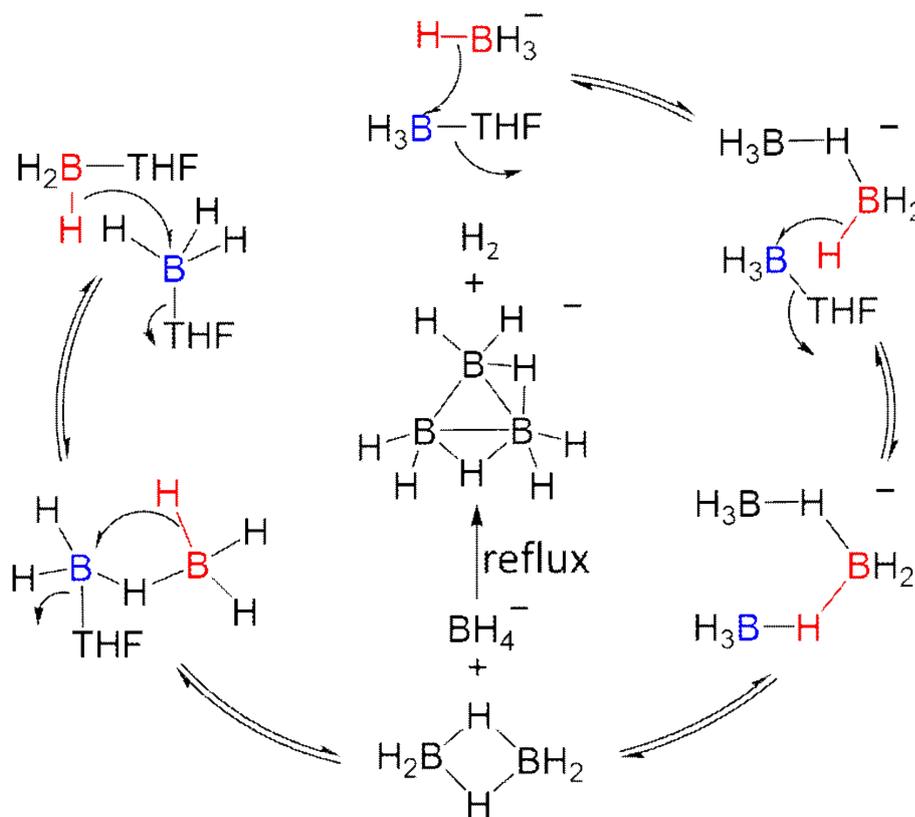


Рисунок 1 – Предполагаемый механизм образования аниона [B₃H₈]⁻ [14].

Схема на рис. 1 подтверждена синтезом возможных интермедиатов, образующихся при взаимодействии NaBH_4 и $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$, отдельные из которых авторам [14] удалось синтезировать целенаправленно либо выделить в ходе реакции. Так, на первой стадии образуется $[\text{B}_2\text{H}_7]^-$ (рис. 2), который в дальнейшем взаимодействует с избытком $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$, образуя неустойчивое переходное состояние $[\text{B}_3\text{H}_{10}]^-$.

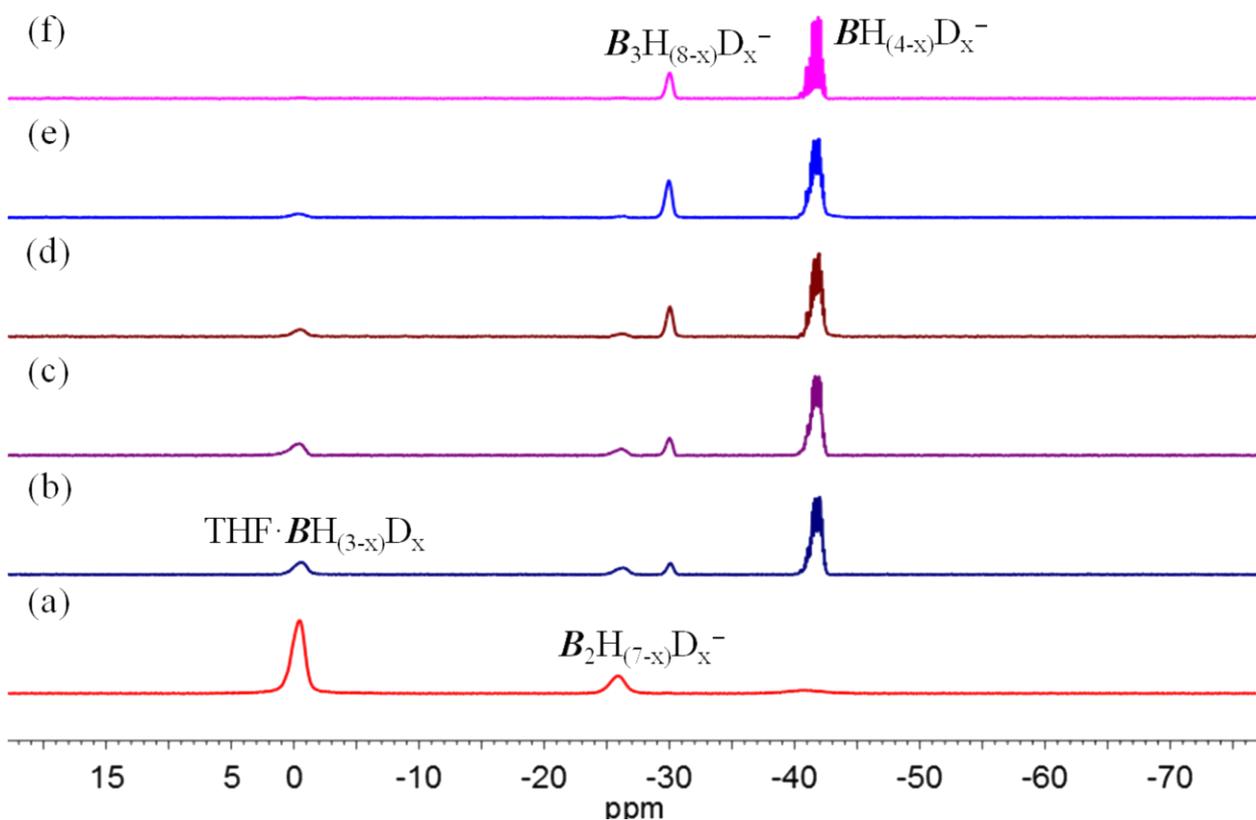


Рисунок 2 – ^{11}B ЯМР спектры мониторинга реакций взаимодействия $\text{THF} \cdot \text{BD}_3$ и LiBH_4 в THF : а) при 50°C в течение 12 ч; при кипячении в течение: 24 ч (b); 36 ч (c); 60 ч (d); 83 ч (e); 110 ч (f) [14].

На следующем этапе $[\text{B}_3\text{H}_{10}]^-$ разлагается на $[\text{BH}_4]^-$ и диборан(6). Авторы подсчитали, что мостиковые атомы водорода у диборана(6) имеют частично положительный заряд, а концевые атомы водорода у $[\text{BH}_4]^-$ – строго отрицательны, так при их взаимодействии на следующем этапе происходит

выделение водорода и образования конечного октагидротриборатного аниона.

1.2 Структура и спектральные свойства аниона $[B_3H_8]^-$

Анион $[B_3H_8]^-$ имеет форму равностороннего треугольника с атомами бора в вершинах (рис. 3), каждый из атомов бора связан с концевым атомом водорода; над двумя ребрами треугольника расположены мостиковые атома водорода, образующие трехцентровые связи с атомами бора [4].

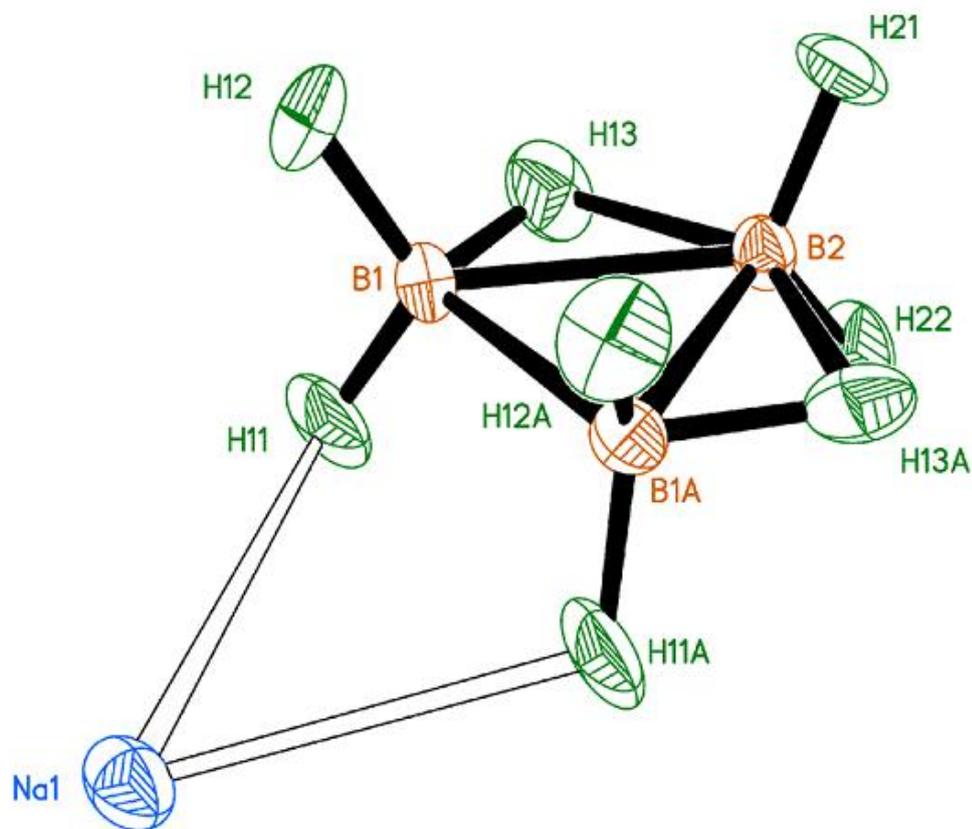


Рисунок 3 – Структура Na[B₃H₈], полученное методом РСА [15].

Такое строение аниона $[B_3H_8]^-$, установленное методом РСА монокристаллов соединений Na[B₃H₈], $\{(NH_3)_2BH_2\}[B_3H_8]$ [16], NH₄[B₃H₈] [17], подтверждено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ESCA или XPS) для Cs[B₃H₈] и (Et₄N)[B₃H₈] [17]. Длины связей в анионе и спектральные данные приведены в табл. 1.

Однако вследствие подвижности атомов водорода не удается приписать такое же строение аниону $[B_3H_8]^-$ в растворе. Авторами [18] была осуществлена попытка предсказания строения аниона на основании ^{11}B ЯМР спектроскопии: в спектре наблюдается один сигнал с мультиплетностью 7 и параметром расщепления 32 Гц (положение сигнала не указано). На основании этих данных предположено наличие симметрии D_{3h} для аниона $[B_3H_8]^-$ в растворе, когда все атомы бора и все атомы водорода эквивалентны:

Таблица 1 – Длины связей и данные ИК-, 1H , ^{11}B ЯМР- спектроскопии [15,18].

Длины связей (Å)			ИК (см ⁻¹)		ЯМР (м.д.)	
B–H _(конц)	B–H _(мост)	B–B	B–H	B–H–B	1H	^{11}B
1.08	0.76	1.794(4)	2468.82	2119.83	0.2	-30.4
		1.820(5)	2421.66	2075.81		
			2358.78			
			2321.05			

треугольный остов из атомов бора, над каждой гранью которого находится 2 мостиковых атома водорода и два – с каждой стороны плоскости треугольника (рис. 4).

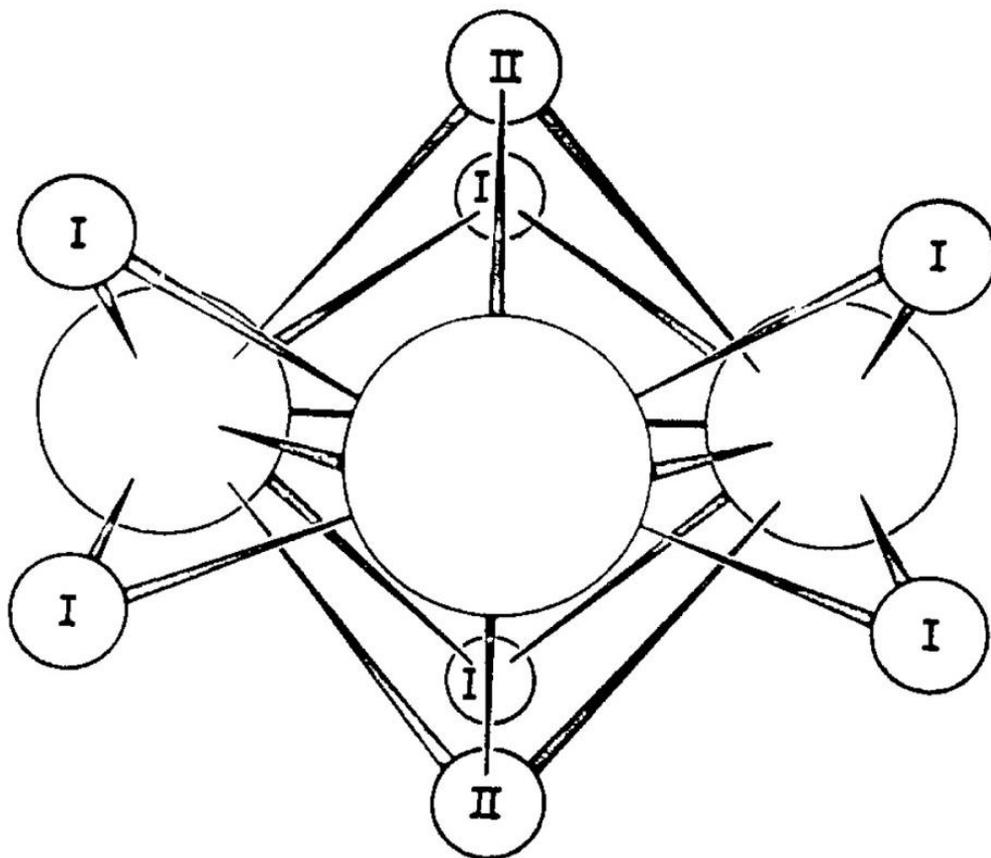


Рисунок 4 – Предполагаемое строение аниона $[B_3H_8]^-$ в растворе [18].

Но даже для такой структуры сложно представить ^{11}B ЯМР спектр с единственным сигналом без присутствия водородного обмена.

В последующих работах Либскомом предсказано [19], что в ^{11}B ЯМР спектрах аниона $[B_3H_8]^-$ должен присутствовать один сигнал с мультиплетностью 9, этот сигнал расщепляется на всех атомах водорода, что делает атомы бора эквивалентными (рис. 5а).

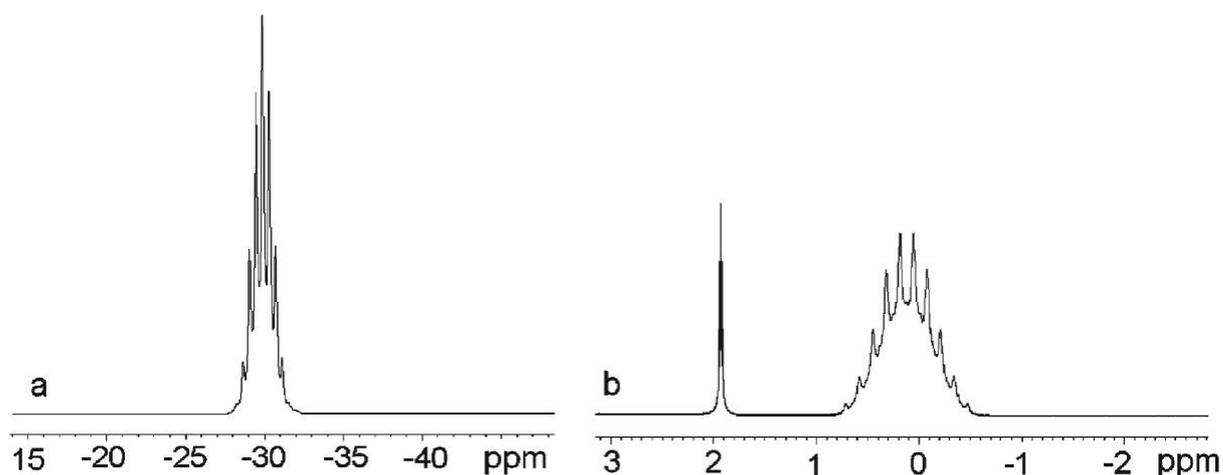


Рисунок 5 – ^{11}B (a) и ^1H (b) ЯМР спектры $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в CD_3CN (δ 1.94 м.д.) [19].

Либском предложил и механизм внутримолекулярного водородного обмена, приведенный на рис. 6, согласно которому происходит вращение BH_3 -группы, и концевые атомы водорода меняются местами с мостиковыми, перемещаясь по плоскости всего аниона.

Предсказанный вид спектра действительно был получен в [17]: сигнал при -30.4 м.д. в ^{11}B ЯМР спектре имеет мультиплетность, равную 9 (рис. 5a). Кроме того, в ^1H ЯМР спектре соединений $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ и $\text{NH}_4[\text{B}_3\text{H}_8]$ присутствует сигнал при 0.2 м.д., который обладает сложным мультиплетом и относится к свободному октагидротриборатному аниону (рис. 5b).

Предпринимались попытки изучения растворов $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}[\text{B}_3\text{H}_8]$ и $\text{Tl}[\text{B}_3\text{H}_8]$ методом ^1H ЯМР при пониженных температурах [20]. Так, в случае $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}[\text{B}_3\text{H}_8]$ при -76°C наблюдается расщепление одного сигнала, принадлежащего атомам водорода в октагидротриборатном анионе, на два.

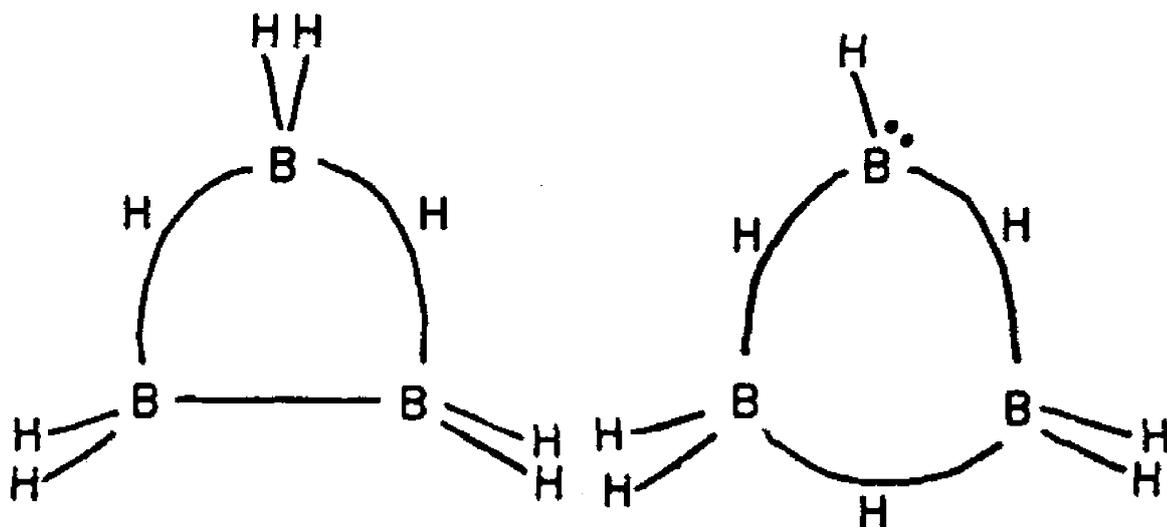


Рисунок 6 – Предположительный механизм внутримолекулярного водородного обмена в свободном анионе $[B_3H_8]^-$ [19].

Хотя, скорее всего, это связано с наличием координации аниона $[B_3H_8]^-$ к атому меди, а не с замедлением внутримолекулярного водородного обмена (рис. 7).

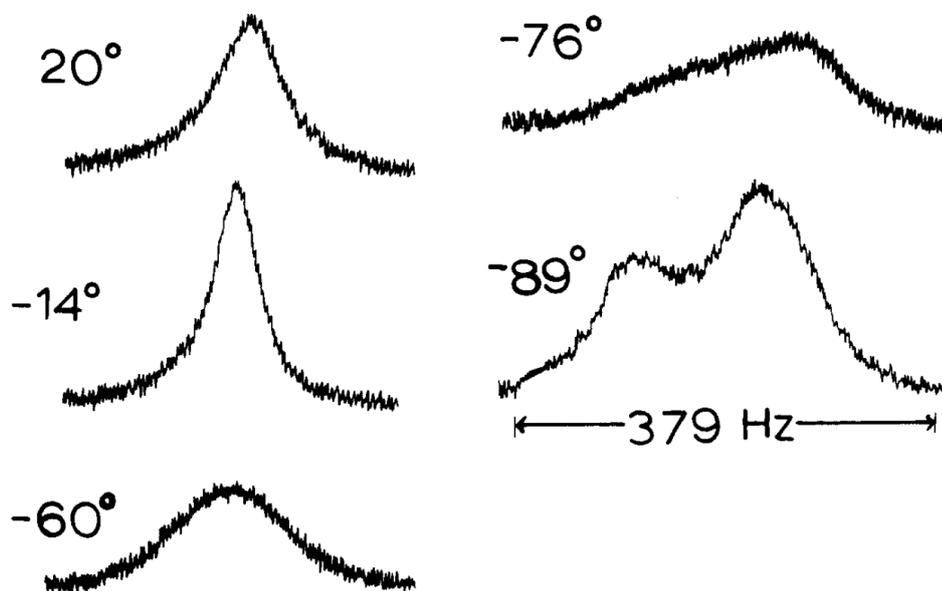


Рисунок 7 – 1H ЯМР спектр соединения $(PPh_3)_2Cu[B_3H_8]$ в зависимости от температуры [20].

Таким образом, атомы бора и все атомы водорода в свободном анионе $[B_3H_8]^-$ являются вырожденными в растворе, что обусловлено внутримолекулярным водородным обменом, в котором участвуют все атомы.

1.3 Координационные соединения, содержащие лиганд $[B_3H_8]^-$, и способы их получения

Известно довольно большое количество координационных соединений с участием октагидротриборатного аниона в качестве лиганда. $[B_3H_8]^-$ продуктивнее насыщает координационную сферу переходных металлов за счет своего размера и геометрии в отличие от того же тетрагидроборатного аниона, создавая, своего рода, хелатные циклы В–Н–М–Н–В.

Анион $[B_3H_8]^-$ способен координироваться к металлам разными способами, как указано на рис. 8.

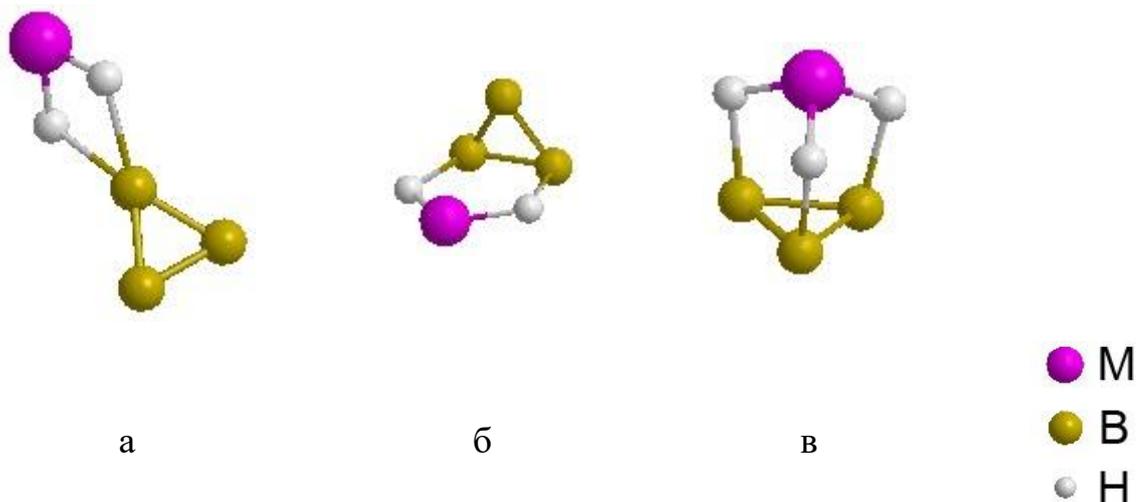


Рисунок 8 – Способы координации октагидротриборатного иона:

а, б – бидентатная; в – тридентатная.

Наиболее распространенным является способ координации через атомы водорода от двух разных атомов бора [21–23]. Одними из первых представителей соединений с данной координацией октагидротриборатного аниона являются гетеролептический комплекс $[Cu(PPh_3)_2B_3H_8]$ [24] и

гомолептический $[\text{Be}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ [25]. Для них методом РСА получены структуры, приведенные на рис. 9:

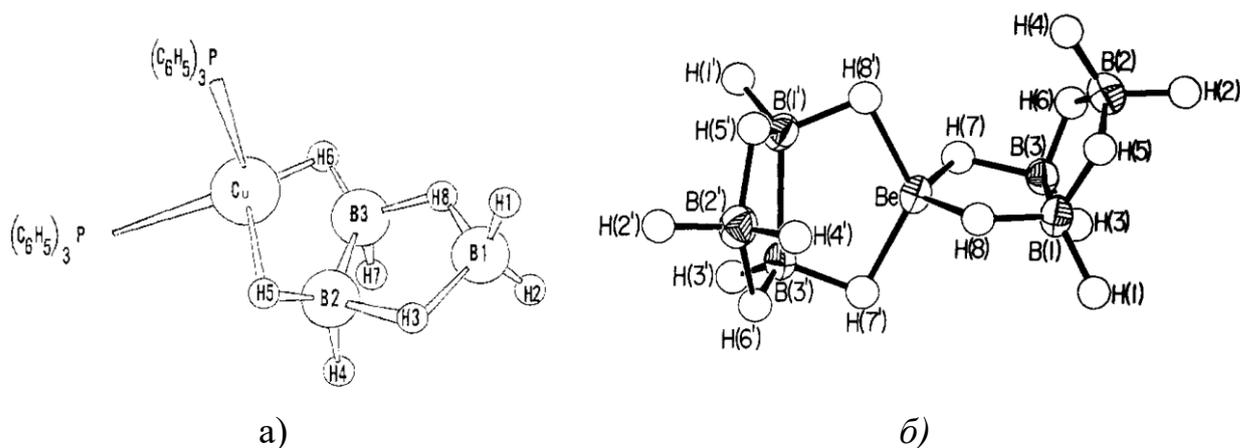


Рисунок 9 – Строение $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_3\text{H}_8]$ (а) [24] и $[\text{Be}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ (б) [25].

Согласно данным РСА, анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ координируется бидентатно к металлу терминальными атомами водорода от разных атомов бора, образуя мостиковые связи $\text{M}-\text{H}-\text{B}$; при этом общая геометрия октагидротрибората остается неизменной. Данный тип координации сохраняется почти для всех комплексов с установленной структурой [26–31].

По данным ИК-спектроскопии, при комплексообразовании наблюдается смещение в область больших значений волновых чисел и изменение формы полос валентных колебаний терминальных связей бор–водород, полоса валентных колебаний мостиковой связи $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ практически не изменяется. В большинстве комплексных соединений полоса валентных колебаний мостиковой связи $\text{M}-\text{H}-\text{B}$ так или иначе перекрывается с полосой валентных колебаний мостиковой связи $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ (табл. 2). Так, в ИК-спектре соединения $\text{H}_2\text{GaB}_3\text{H}_8$ мы наблюдаем полосы валентных колебаний $\text{B}-\text{H}$ при 2563 и 2486 cm^{-1} . Полоса при 2107 cm^{-1} относится к валентным колебаниям мостиковой связи $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ и, по всей видимости, она перекрывает полосу валентных колебаний, отвечающую связи $\text{M}-\text{H}-\text{B}$ [32].

Таблица 2 – Данные ИК-спектров октагидротриборатных комплексов.

Соединение	$\nu(\text{B-H})$	$\nu(\text{B-H-B})$	$\nu(\text{M-H-B})$
$[\text{FeCp}(\text{CO})\text{B}_3\text{H}_8]$	2496, 2437,	2175	
$[\text{TiCp}_2\text{B}_3\text{H}_8]$	2525	2286, 2135	
$[\text{VCp}\cdot\text{B}_3\text{H}_8]$	2517, 2467,	2131, 2082, 2044	
$[\text{GaH}_2\text{B}_3\text{H}_8]$	2563, 2484	2107	
$[\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	2489, 2400	2425, 2100	
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$	2570, 2405	1830	
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{B}_3\text{H}_8]$	2575	1880	

Отметим, что данные ЯМР-спектроскопии в растворе не совсем согласуются со структурными данными. Так, например, в ^{11}B ЯМР спектре координационных соединениях меди(I), содержащих октагидротриборатный анион, имеется только один слабозапрещенный сигнал при -33 м.д. [33]. Такая же картина наблюдается и в ^1H ЯМР спектрах (рис. 10). Это объясняют тем, что в растворе в комплексе меди(I) с октагидротриборатным анионом происходит внутримолекулярный водородный обмен, в котором также принимают участие и концевые атомы водорода в борном остове, и мостиковые атомы водорода. При понижении температуры примерно до -90°C в спектрах наблюдается разделение одного сигнала на два, что свидетельствует о замедлении внутримолекулярного водородного обмена в октагидротриборатном анионе (рис. 10) [20, 34–36]. На основании полученных данных рассчитаны энергии этого водородного обмена, приведенные в табл. 3 [35].

В ^{11}B ЯМР спектрах (табл. 4) комплексных соединений переходных металлов с октагидротриборатным анионом, как видно из рис. 4, присутствуют два сигнала в области от -44 до -36 м.д. с интегральной интенсивностью 2 и от -13 до +4 м.д. с интегральной интенсивностью 1 (рис. 11) [26, 30, 31, 37–39].

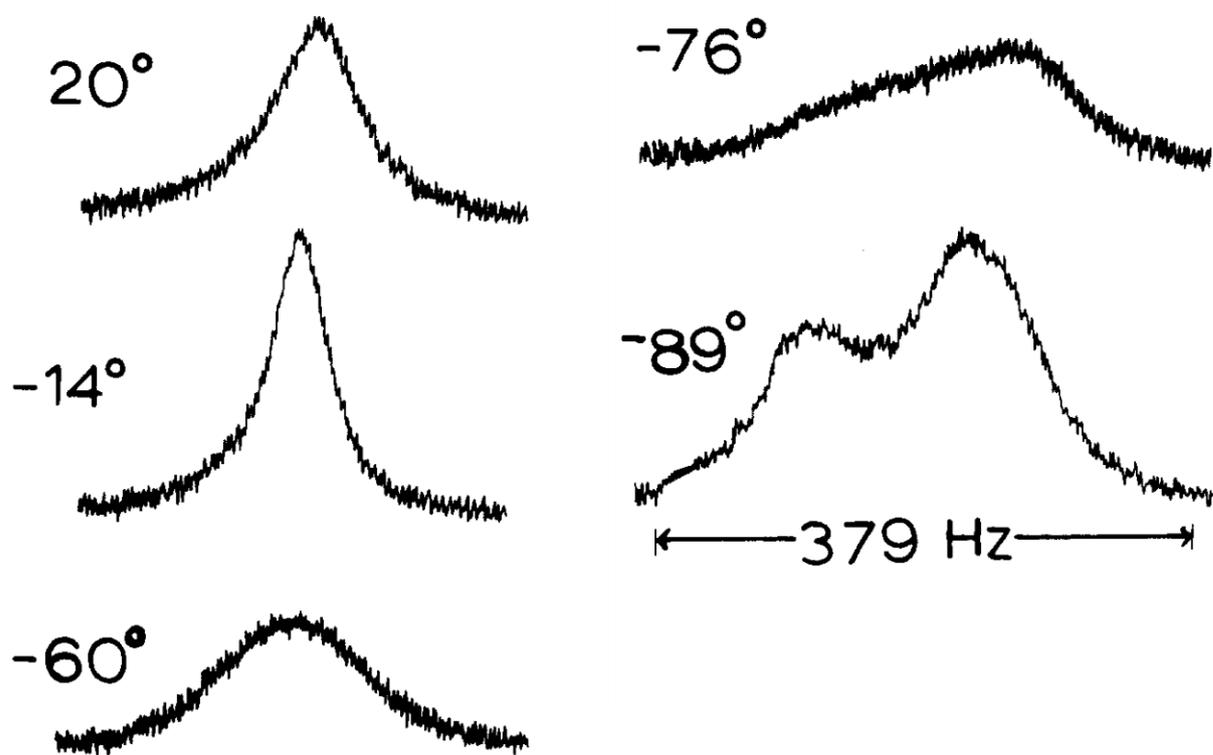


Рисунок 10 – ^1H ЯМР спектр $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_3\text{H}_8]$ в зависимости от температуры [33].

Таблица 3 – Энергии активации для вращения $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в октагидротриборатных комплексах [33].

Соединение	ΔH , ккал/моль	ΔS , ккал/моль	ΔG ккал/моль (T , $^\circ\text{C}$)
$\text{M}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8$ $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$			> 16 (r.t.)
$[\text{Cu}((\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	14 ± 3	10 ± 8	11.8 ± 0.5 (-51)
$[\text{Cu}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	13 ± 3	4 ± 8	11.8 ± 0.5 (-48)
$[\text{Cu}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	12 ± 3	11 ± 8	10.8 ± 0.5 (-69)
$\text{Ti}[\text{B}_3\text{H}_8]$			< 6.5 (-137)
$(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$			< 6.5 (-137)

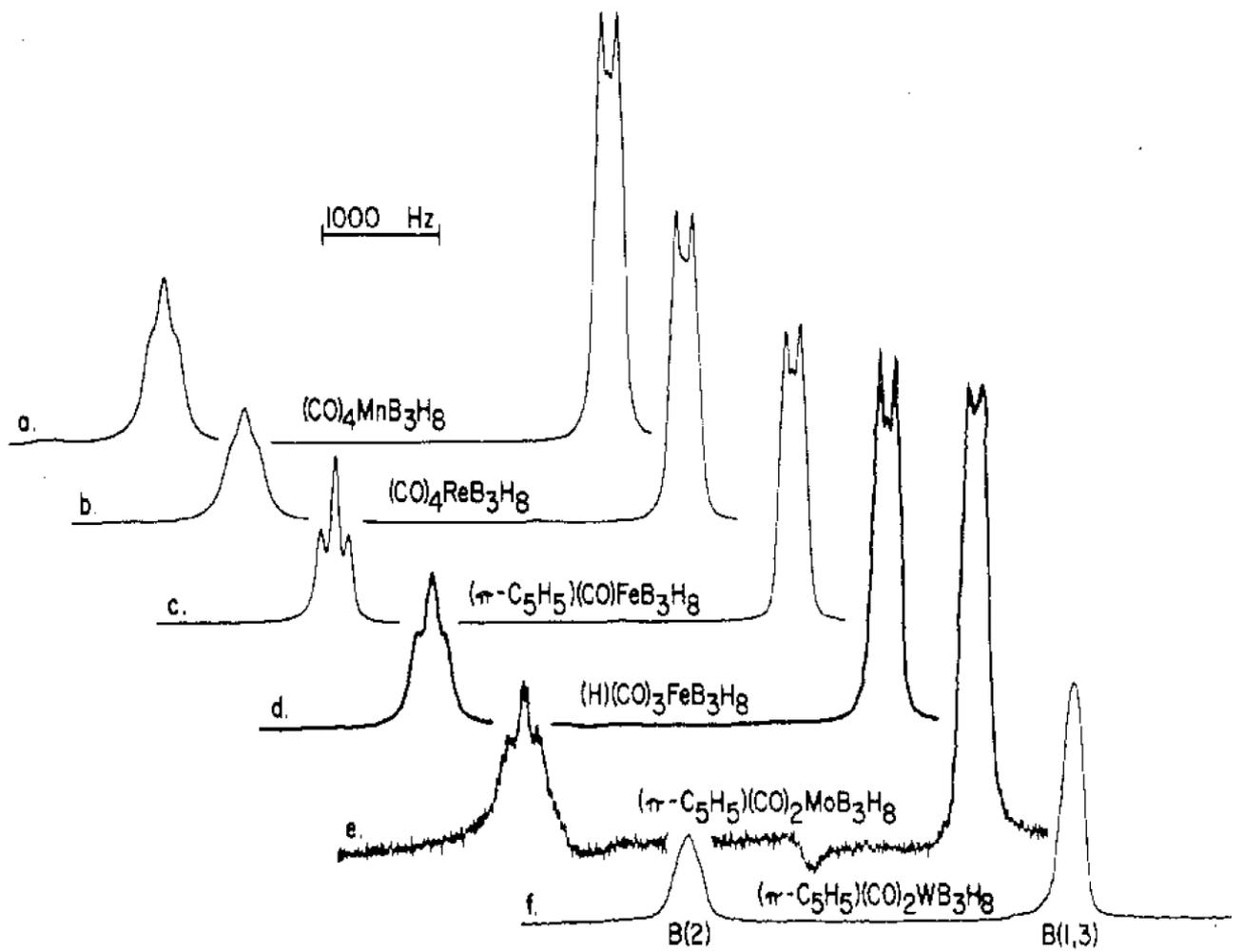


Рисунок 11 – ^{11}B ЯМР спектры некоторых комплексных соединений [26].

Таблица 4 – Данные ^{11}B ЯМР спектров октагидротриборатных комплексов.

Соединение	Растворитель	$\delta[\text{B}(2)]$, м.д.	$\delta[\text{B}(1)$, $\text{B}(3)]$, м.д.	Температура, $^{\circ}\text{C}$
$[\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$	$(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$	-31.7		20, 80
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	+1.5	-42.2	-40, комн.
$[\text{Re}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$	C_6D_6	+0.3	-43.3	комн.
$[\text{FeCp}(\text{CO})\text{B}_3\text{H}_8]$	C_6D_6	+3.4	-42.0	комн.
$[\text{FeH}(\text{CO})_3\text{B}_3\text{H}_8]$	CD_2Cl_2	+3.0	-42.1	комн.
$[\text{MoCp}(\text{CO})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	C_6D_6	+4.0	-40.7	комн.
$[\text{WCp}(\text{CO})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	-4.3	-42.5	комн.
$[\text{Mn}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{DMF}$	+3.8	-40.6	комн.
$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	-3.3	-42.5	н/д
$(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$	CH_3CN	-4.6	-43.0	н/д
$(\text{Me}_4\text{N})[\text{W}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$	CH_3OH	-5.9	-42.6	н/д
$[\text{Cu}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	C_6H_6	-33.2		н/д
$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{CuClB}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	-34.5/-34.8/-37.0		комн./-30/-50
$[\text{Ru}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{ClB}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	+0.4	-36.5	29
$[\text{OsH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{B}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	+1.0	-40.5, -39.5	23
$[\text{Cu}(\text{B}_3\text{H}_8)]$	CD_2Cl_2	-7		-90, 30
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Cu}(\text{B}_3\text{H}_8)]$	CD_2Cl_2	-32		н/д
$[\text{GaH}_2\text{B}_3\text{H}_8]$	$\text{C}_6\text{D}_6\text{CD}_3$	-12.9	-44.0	-40
$[\text{WH}_3(\text{PMe}_3)\text{B}_3\text{H}_8]$	THF	-0,8	-40,5	комн.
$[\text{Mn}_2(\mu\text{-Br})(\text{CO})_6(\text{B}_3\text{H}_8)]$	CD_2Cl_2	10,4	-38,3	комн.
$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{B}_3\text{H}_8]$	CD_2Cl_2	0,4	-38,8	
$[(\text{Me})_2\text{AlB}_3\text{H}_8]$	CD_2Cl_2	-14	-41,4	-23
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{B}_3\text{H}_8]$	CD_2Cl_2	-47,1		0

Продолжение табл. 4

$[\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$	Et_2O	-47,1		КОМН.
$[\text{((PPh}_3)_2\text{Ag)}\text{B}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	-37,9		Н/Д
$[\text{Me}_2\text{IrB}_3\text{H}_8]$	CD_2Cl_2	-32,1		КОМН.
$[\text{FeCp}^*(\text{CO})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	CD_2Cl_2	-0,5	-41,3	КОМН.
$\text{Bu}_4\text{N}[\text{CuClB}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	-36,0		КОМН.
$\text{Y}[\text{B}_3\text{H}_8]_3$	CD_2Cl_2	-30,8		Н/Д
$[\text{Nb}(\eta\text{-Cp})_2\text{B}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	6	-42,5	КОМН.
$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{B}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	3,0	-46,6	КОМН.
$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppm})\text{B}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	1	-40	КОМН.
$[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{B}_3\text{H}_8]$	CDCl_3	0	+41	КОМН.

В спектрах ^1H ЯМР можно наблюдать пять различных видов протонов (рис. 12): два сигнала в самой слабой области (5-1.5 м.д.) с интегральной интенсивностью 1:1 относятся к терминальным атомам водорода, принадлежащим не участвующему в комплексообразовании атому бора. Расстояние между сигналами зависит от металла, к которому координируется октагидротриборатный анион. Так, например, для $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$ это расстояние составляет 2 м.д., а для $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$ – всего 0.2 м.д. [26]. Один сигнал – в области 1 м.д. с интегральной интенсивностью 2 отвечает терминальным атомам водорода, принадлежащим к атомам бора, которые принимают участие в комплексообразовании. Сигнал, отвечающий атомам водорода, участвующим в мостиковой связи В–Н–В, находится в области от 0 до -2 м.д. с интегральной интенсивностью 2. И в области сильных полей от -16 до -0.5 находится сигнал, отвечающий протонам, участвующим в координации к атому металла [26, 37, 38, 40, 41].

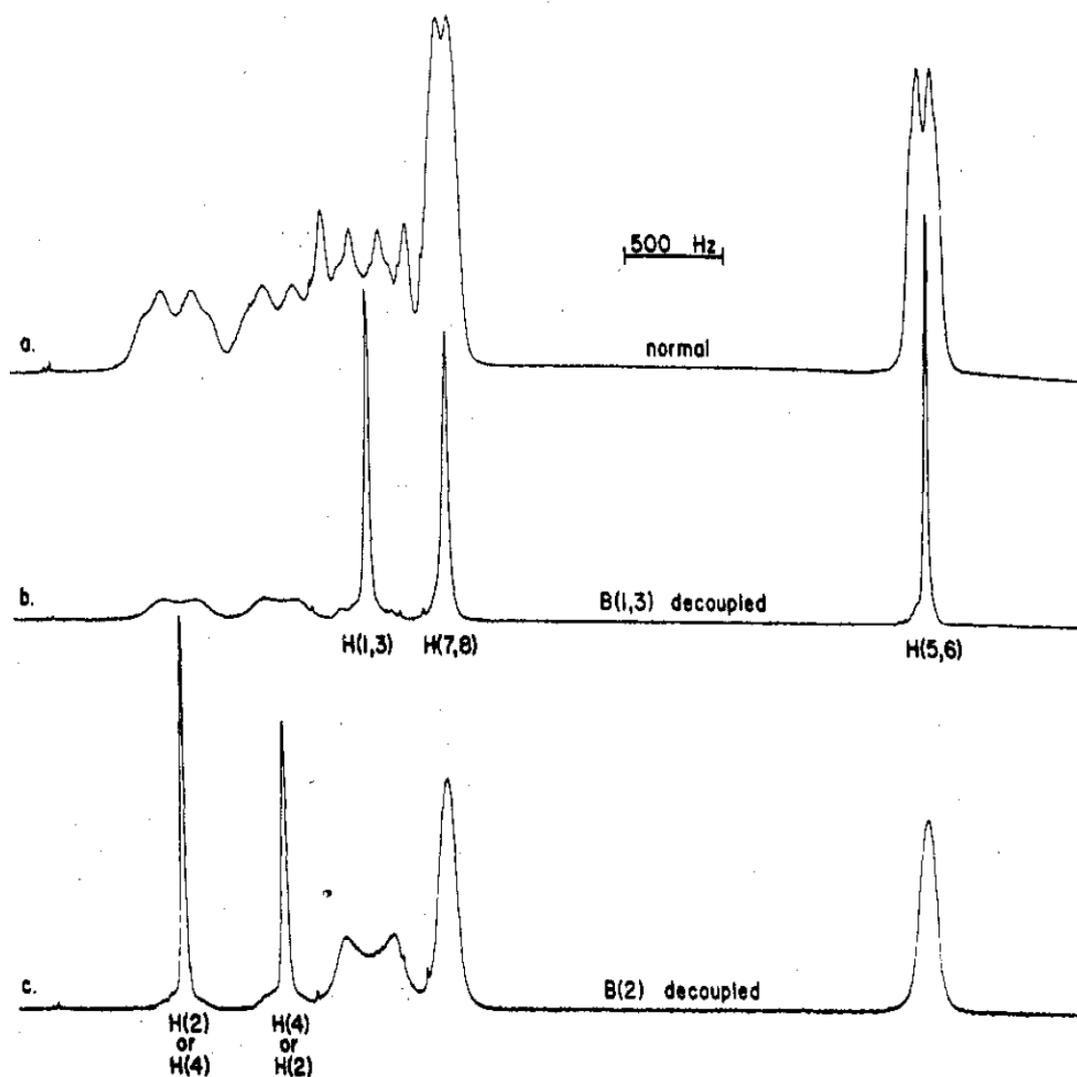


Рисунок 12 – ^1H ЯМР спектр $(\text{CO})_4\text{ReB}_3\text{H}_8$ [26].

Однако гомолептические комплексы переходных металлов с анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в качестве лиганда представлены более скромным рядом металлов: на данный момент представителей таких соединений всего четыре [25, 39, 42–44]. Они также охарактеризованы ^{11}B ЯМР, ИК – спектроскопией (табл. 5). Для данных комплексов определено строение методом РСА. В качестве примера на рис. 13 приведено строение комплекса хрома $[\text{Cr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$. Очевидно, что анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ выступает в качестве бидентатного лиганда, координируясь к металлу концевыми атомами водорода [21, 42].

Таблица 5 – Длины связей в структурах некоторых комплексов с участием аниона $[B_3H_8]^-$.

Соединение	Длина связи (Å)				
	M-B		B-B		
	M-H	H-B	B-H	H-B	B-B
Na $[B_3H_8]$	-	-	1.18	1.40	1.790
			1.18	1.40	1.790
			-	-	1.798
[Cr(B_3H_8) $_2$]	1.86	1.11	1.16	1.44	1.834
	1.88	1.07	1.13	1.43	1.834
					1.766
[Be(B_3H_8) $_2$]	1.51	1.167	1.207	1.295	1.834
	1.50	1.191	1.065	1.38	1.834
					1.766
[CrCp (B_3H_8) $_2$]	1.90	1.66	1.07	1.43(1.61)	1.828
	(2.17)	(1.13)	(1.13)	1.28	(1.798)
	1.87	1.88	1.09	(1.09)	1.84
	(1.99)	(1.12)	(1.26)		(1.786)
					1.758
				(1.792)	
[Mn(CO) $_3$ B_3H_8]	1.750	1.237	1.411	1.221	1.737
	1.639	1.166	1.310	1.186	1.713
	1.689	1.205			1.748
[VCp(B_3H_8) $_2$]	2.19	1.11	1.09	1.06	1.750
	2.08	1.15	1.12	1.15	1.870
					1.830
[Cu(PPh $_3$) $_2$ (B_3H_8)]	1.84	1.18	1.15	1.16	1.83
	1.85	1.24	1.51	1.53	1.81
					1.76
[TiCp $_2$ (B_3H_8)]	1.95	1.20	1.10	1.44	1.817
	1.97	1.34	1.17	1.34	1.811
					1.766
[Ru(B_3H_8)(PPh $_3$){HB(pz) $_3$ }]	2.371		-	-	1.781
	2.379				1.792
					1.741

Продолжение табл. 5.

[RuH(B ₃ H ₈)(CO)(PPh ₃)]	2.439 2.484	-	-	1.738 1.802 1.745
[Cp•Ru(PMe ₃) ₃ B ₃ H ₈]	2.34 2.43	-	-	1.84 1.76 1.76
[Cp•Fe(CO)B ₃ H ₈]	2.24 2.31	-	-	1.77 1.79 1.86
[Nb(Cp) ₂ B ₃ H ₈]	2.555 2.556	-	-	1.720 1.804 1.790
[Mn(CO) ₂ (dppe)(B ₃ H ₈)]	2.330 2.336	-	-	1.75 1.78 1.81
[WH ₂ (PMe ₃) ₃ B ₃ H ₈]	2.52 2.491	-	-	1.81 1.76 1.78
[Mg(B ₃ H ₈) ₂ (Et ₂ O)]	2.575 2.591	-	-	1.79 1.77 1.81

Одним из наиболее информативных методов описания строения металлоборанов вообще и выше описанных, в частности, является ЯМР-спектроскопия. Анион [B₃H₈]⁻ может сохранять свою структурную нежесткость даже после комплексообразования, что подтверждает анализ данных ЯМР спектров, полученных при пониженных температурах. Например, в ¹¹B ЯМР спектре при температуре ниже -30° C для [Be(B₃H₈)₂] наблюдаются два сигнала (рис. 14): триплет в слабом поле с интегральной интенсивностью 1, который относится к атому B(2), и слаборазрешенный сигнал в сильном поле с интегральной интенсивностью 2, который относят к атомам B(1) и B(3).

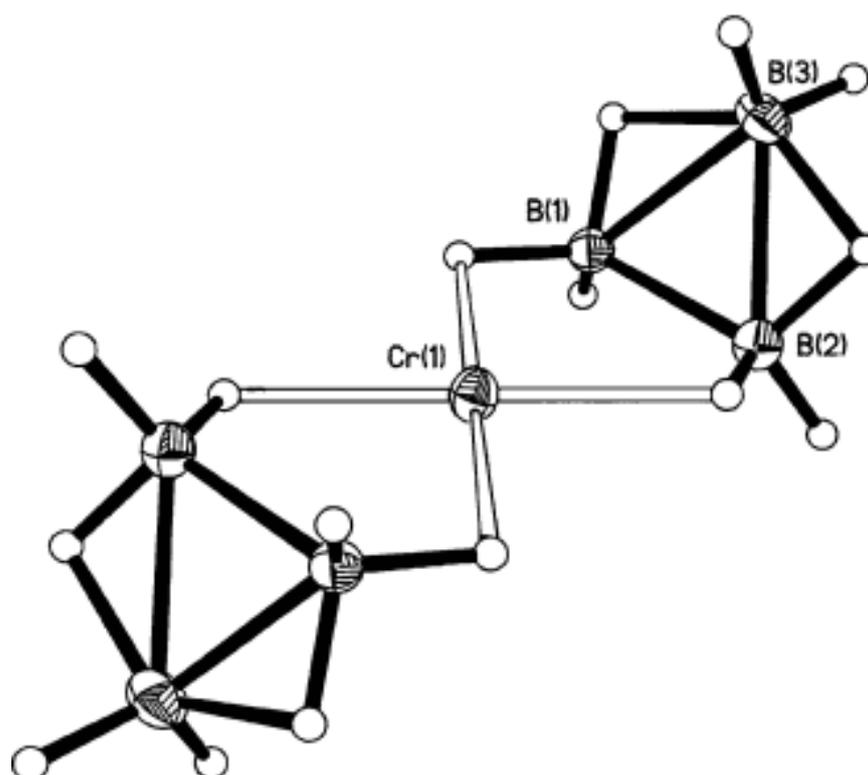


Рисунок 13 – Строение $[\text{Cr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ (по данным РСА) [42].

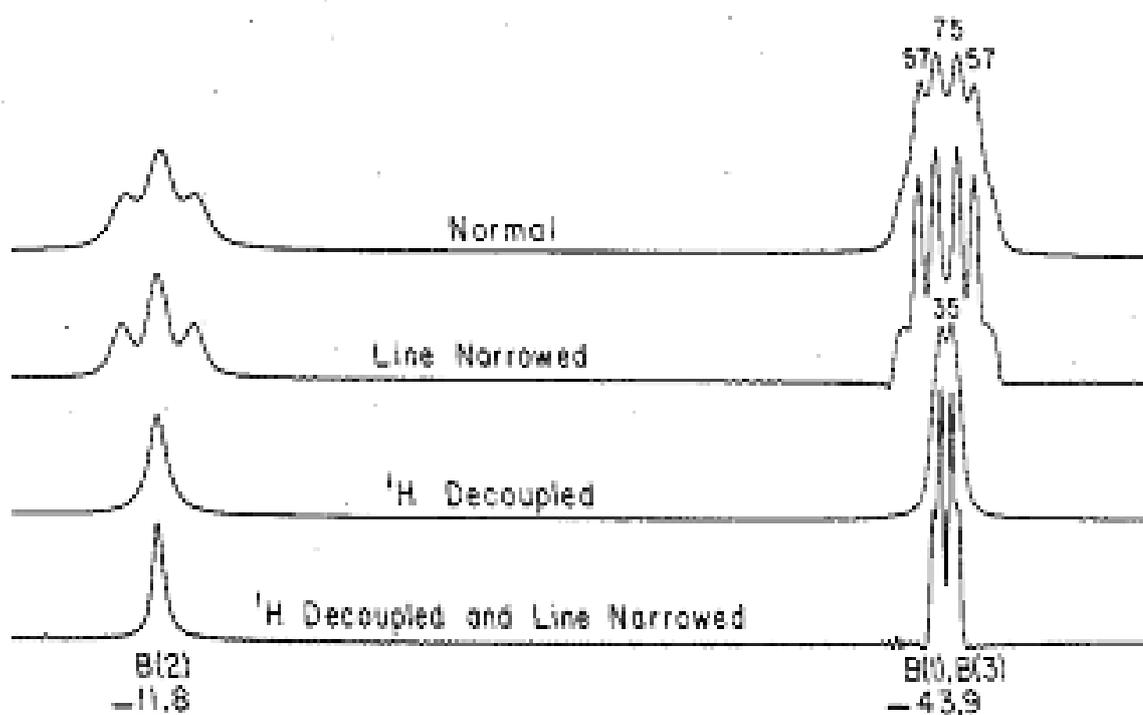


Рисунок 14 – ^{11}B ЯМР спектр $[\text{Cr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ при -30°C [25].

^1H ЯМР спектр $\text{Ve}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ при -30°C в отличие от свободного аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ представлен сложной картиной. Из рис. 15 видно, что в спектре наблюдается сигналы от эквивалентных терминальных атомов Н(2) и Н(4) при В(2). Терминальные Н(1) и Н(3) и мостиковые Н(5) и Н(6) образуют по одному сигналу попарно, в то время как атомы водорода в мостиках Ве–Н–В неэквивалентны. Неэквивалентность Н(7) и Н(8) в спектре ^1H ЯМР показывает, что в растворе не сохраняется способ координации, характерный для кристаллического строения [25].

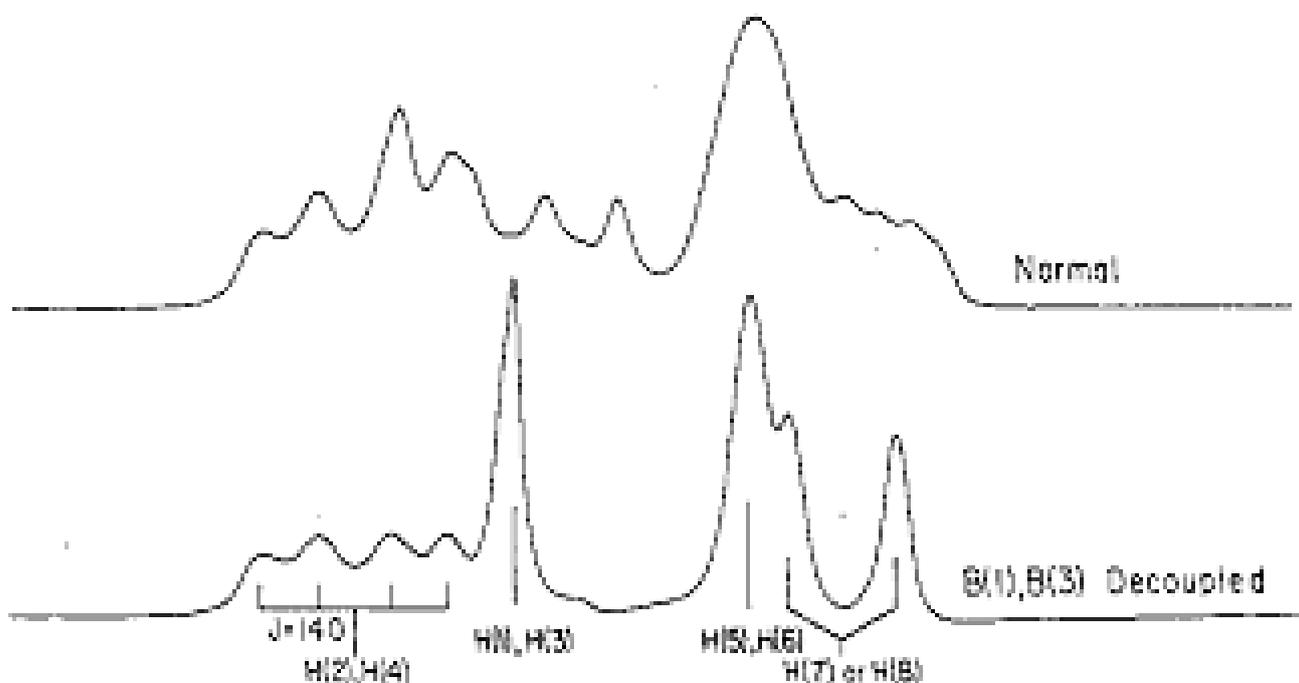


Рисунок 15 – ^1H ЯМР спектр $[\text{Ve}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ при -30°C [39].

При повышении температуры анализируемого раствора сигналы в спектрах ЯМР уширяются вплоть до полного их слияния [25, 39]. Авторы указанных работ связывают это с водородным обменом, для которого был предложен механизм, представленный на рис. 16. Он аналогичен уже описанному ранее механизму внутримолекулярного водородного обмена для свободного аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ и сопединения $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{B}_3\text{H}_8]$.

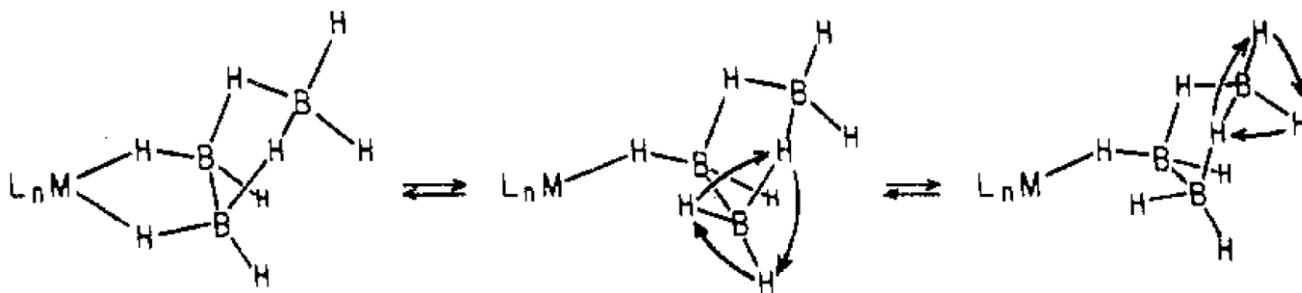


Рисунок 16 – Возможный механизм водородного обмена в $[\text{Be}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ [39].

Согласно результатам исследования комплексов методом ИК-спектроскопии, при комплексообразовании происходит смещение полосы валентных колебаний связей В–Н в область высоких волновых чисел и существенная диффузия в ИК-спектре $[\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ (рис. 17). В результате комплексообразования в ИК-спектре появляется новая полоса валентных колебаний мостиковой связи М–В–Н.

Значительных изменений в области валентных колебаний мостиковых связей В–Н–В не наблюдается [43] (табл. 2).

Относительно других способов координации аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ к металлу на данный момент известно по одному представителю для каждого способа координации (рис. 18) [28, 45].

В соответствии с данными РСА в $[\text{CrCp}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ к металлу координируются две молекулы октагидротриборатного аниона, причем одна – имеет типичную бидентатную координацию через мостиковую связь Cr–Н–В от двух разных атомов бора, а вторая – также координируется к металлу бидентатно терминальными атомами водорода через мостиковую В–Н–Cr связь, но от одного атома бора (рис. 18а). Данный способ координации не мог не сказаться на общей геометрии октагидротриборатного аниона. Структура свободного $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ или координированного типичным бидентатным способом представляет собой $\text{BH}_2\text{--BH}_2\text{--BH}_2$ группы, связанные в треугольник, с добавленными двумя мостиковыми атомами водорода.

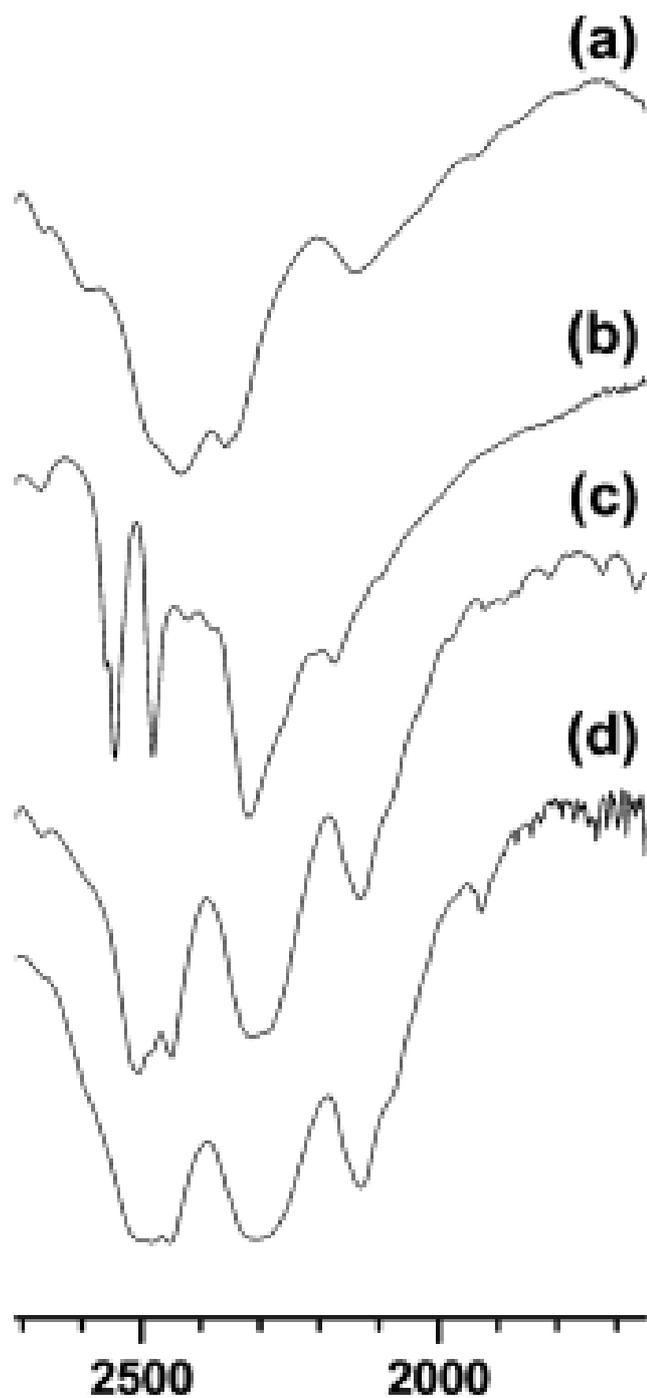


Рисунок 17 – Фрагменты ИК-спектров $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (a), $\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ (b), $[\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2(\text{Et}_2\text{O})_2]$ (c), $[\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2(\text{Me}_2\text{O})_2]$ (d) [43].

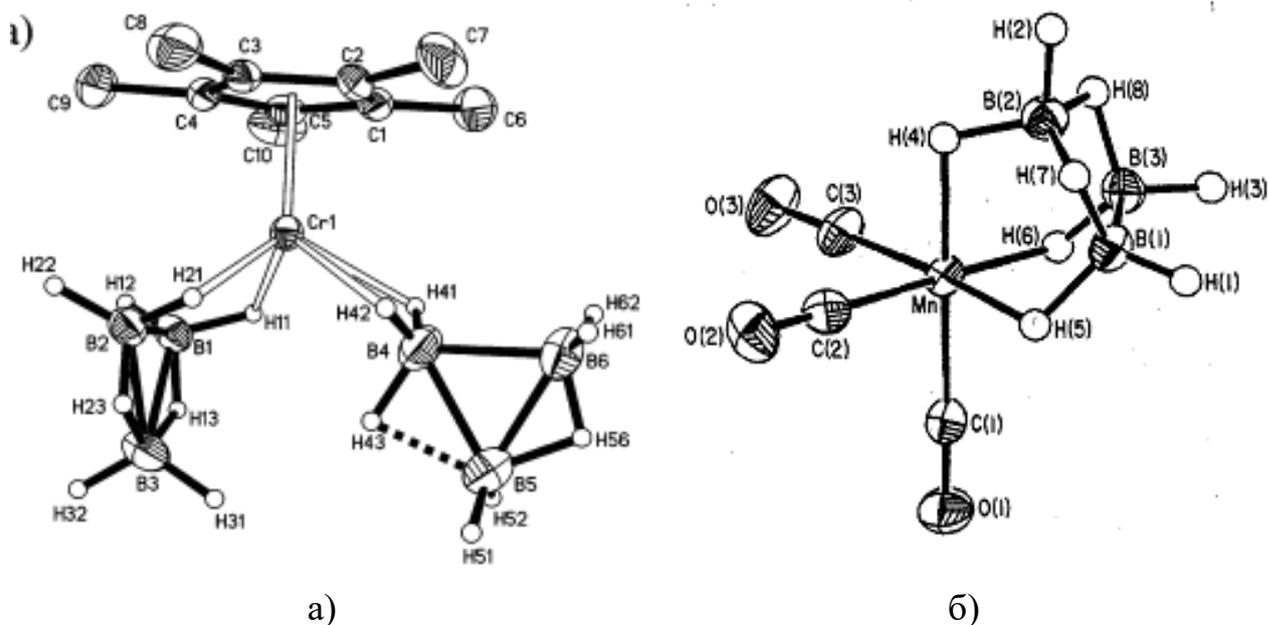


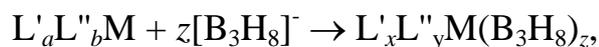
Рисунок 18 – Строение $[\text{CrCr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ [28] (а) и $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{B}_3\text{H}_8]$ [45] (б).

Нетипично скоординированный $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в $\text{Cr}\cdot\text{Cr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ представляет собой группы $\text{BH}_3\text{--BH}_2\text{--BH}_2$, связанные в тот же треугольник, но уже с одним мостиковым атомом водорода на $\text{BH}_2\text{--BH}_2$ грани.

В комплексе $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{B}_3\text{H}_8]$, полученном из $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$, анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ координируется к атому металла тремя мостиковыми связями B--H--Mn . (рис. 18б). Авторы [22] подчеркивают, что при таком типе координации анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ менее деформирован в сравнении в «классическим» бидентатным способом. При добавлении избытка CO к $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{B}_3\text{H}_8]$, образуется исходный комплекс $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{B}_3\text{H}_8]$ с выходом 95%. Эта реакция представляет единственный случай обратимого бидентатного – тридентатного превращения для борановых лигандов [22]. Такой же эффект достигается при добавлении других нейтральных лигандов [26].

Способы получения комплексных соединений, содержащих октагидротриборатный анион как лиганд, можно условно разделить на «прямой» и «косвенный».

«Прямой» способ заключается в непосредственном взаимодействии солей аниона $[B_3H_8]^-$ с координационными соединениями, галогенидами переходных металлов [26, 27, 32, 46–53] по реакции:



где M – Cr, Mn, V, Cu, Ti, Fe, Nb, Mg, Be;

L' – Cp, Cp*, PPh₃, dppe;

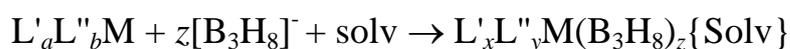
L'' – CO, Cl, Br.

В свою очередь, такая реакция может протекать в присутствии и отсутствии растворителя. Так называемый механохимический способ позволяет исключить координацию молекул растворителя к металлу и применяется для получения гомолептических координационных соединений, содержащих анион $[B_3H_8]^-$. Надо подчеркнуть, что для металлов в высокой степени окисления не исключено протекание ОВР с понижением их заряда металла, как, например, для Cr³⁺ [42].

Исторически первым гомолептическим комплексом является $[Be(B_3H_8)_2]$, селективное получение которого заключается в нагревании смеси $Tl[B_3H_8]$ с $BeCl_2$ в вакууме. Соединение представляет собой легколетучую бесцветную жидкость (давление насыщенного пара – 15 мм.рт.ст. при 25° С, $t_{\text{плав}} = -51^\circ \text{C}$), но чрезвычайно чувствительно к влаге и кислороду воздуха и не устойчиво при комнатной температуре, однако некоторое время может храниться в растворе толуола или бензола [39].

Впоследствии были синтезированы $[Mg(B_3H_8)_2]$ и $[Cr(B_3H_8)_2]$. В случае с магнием простое перетирание в ступке $MgCl_2$ с $Na[B_3H_8]$ приводит к образованию гомолептического комплекса $[Mg(B_3H_8)_2]$, который легко отделяется от реакционной смеси путем возгонки в вакууме при 80°С [43]. При механохимической активации смеси $CrCl_3$ и $Na[B_3H_8]$ образуется жидкий промежуточный продукт фиолетового цвета $[CrH(B_3H_8)_2]$, спустя некоторое время в данной жидкости образуются синие кристаллы $[Cr(B_3H_8)_2]$, которые также легко отделяются возгонкой в вакууме при 35° С.

При добавлении в данную систему органического растворителя, способного к координации с металлом, происходит дополнительное насыщение координационной сферы металла, что приводит к увеличению стабильности комплексов. Это подтверждается количеством полученных на данный момент гетеролептических координационных соединений переходных металлов с участием $[B_3H_8]^-$ [22, 26, 54]. Получают их в основном путем замещения лиганда (чаще всего Cl^- или CO -группы) в исходном комплексе на анион $[B_3H_8]^-$ по реакции, записанной в общем виде:



где $M - Cr, Mn, V, Cu, Ti, Fe, Nb, Mg, Be, Re, Mo$;

$L' - Cp, Cp^*, PPh_3, dppe$;

$L'' - CO, Cl, Br$;

$Solv - Et_2O, MeCN, THF$.

Так, например, в [26] авторы получили ряд координационных соединений путем замещения галогенид-иона и CO -группы на анион $[B_3H_8]^-$. Такое превращение не влияет на величину общего заряда комплекса, но создает своеобразный хелатный цикл $B'-N-M-N-B''$, способствующий стабилизации таких комплексов. Строение комплекса $[FeCpCO(B_3H_8)_2]$ приведено на рис. 19.

В ряде случаев [38,55,56] реакция протекает с изменением степени окисления металла, что приводит к заметному снижению выхода целевого продукта. Чаще всего такие превращения происходят при «косвенном» способе получения:

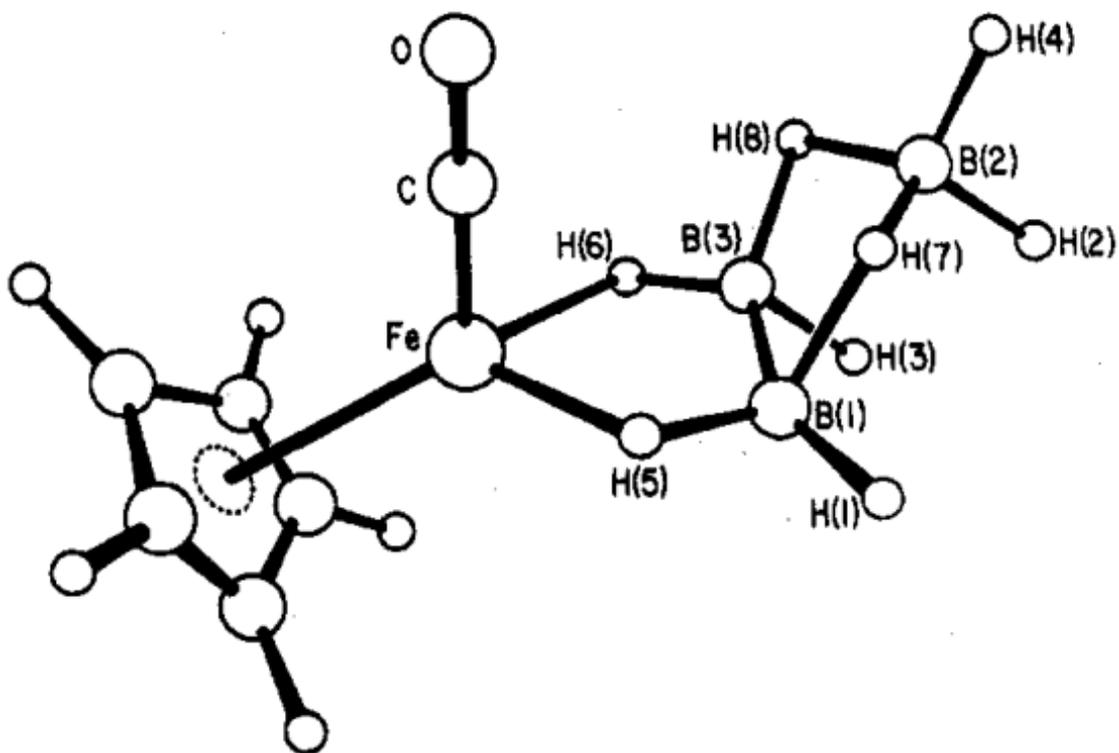
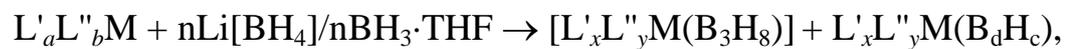


Рисунок 19 – Строение по данным PCA $[\text{FeCpCO}(\text{B}_3\text{H}_8)_2]$ [26].



где M – Ga, W, Os, Re, Ir, Ru;

L' – $\text{NB}(\text{pz})_3$; PMe_3 , Cp, Cp*, PPh_3 , dppe;

L'' – CO, Cl, Br;

d = 1, 3, 4, 5;

c = 4, 8, 10, 9.

Как и при получении свободного октагидротриборатного аниона, в [38] используют диборан(6) или же его растворенную форму $[\text{BH}_3 \cdot \text{THF}]$ и соли тетрагидроборатного аниона. В процессе реакции образуются смеси координационных соединений с различными бороводородами: $[\text{BH}_4]$, $[\text{B}_3\text{H}_8]$, $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$, $[\text{B}_5\text{H}_{10}]$, $[\text{B}_5\text{H}_{11}]$.

Известны соединения, в которых анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ выступает в качестве внешнесферного противоиона [57]. Взаимодействие амальгамы иттербия с

[BH₃·THF] приводит к образованию смеси тетрагидробората и октагидротрибората иттербия, к сожалению, в несольватированном виде получить его не удастся. Эти вещества разделяют дробной кристаллизацией, т.к. тетрагидроборат иттербия более растворим в THF, чем его октагидротриборатный аналог [57]:



¹¹B и ¹H ЯМР спектры подобных соединений ничем не отличаются от спектров свободного аниона [B₃H₈]⁻ [57].

1.4 Замещенные производные [B₃H₇L]: строение, свойства, способы получения

В определенных условиях металл становится не только координационным центром для аниона [B₃H₈]⁻, но и инициирует нуклеофильное замещение, являясь электрофилом, как в случае с высшими *клозо*-бороводородами B_nH_n (n = 6–12) (ЭИНЗ), образуя при этом замещенные производные или аддукты [B₃H₇L] (L – нуклеофил)¹.

Установление структуры триборановых аддуктов представляет собой достаточно сложную задачу из-за наличия фрагмента B₃H₇, который содержит в себе подвижные концевые и мостиковые атомы водорода. Строение триборанового аддукта установлено в [58]. Соединение [B₃H₇NH₃] представляет собой треугольник из атомов бора, каждый из которых связан с двумя концевыми атомами водорода, и у основания B₁B₂ присутствует мостиковый атом Н (рис. 20). Атом азота заместителя (молекулы аммиака) связан с атомом бора у противоположной от основания вершины и не находится при этом в плоскости треугольника. Атом водорода Н₆ при атоме бора B₃, связанном с заместителем, находится на достаточно близком

¹ В отличие от кластерных анионов бора замещенные производные аниона [B₃H₈]⁻ можно получить из более крупных бороводородов, например, из тетраборана(10).

расстоянии к атому бора B2 в основании, образуя «полумостиковую» связь. Сходным строением (по данным РСА) обладают $[B_3H_7NCSe]^-$ [59], $[B_3H_7CH_2P(C_6H_5)_3]$ [60]

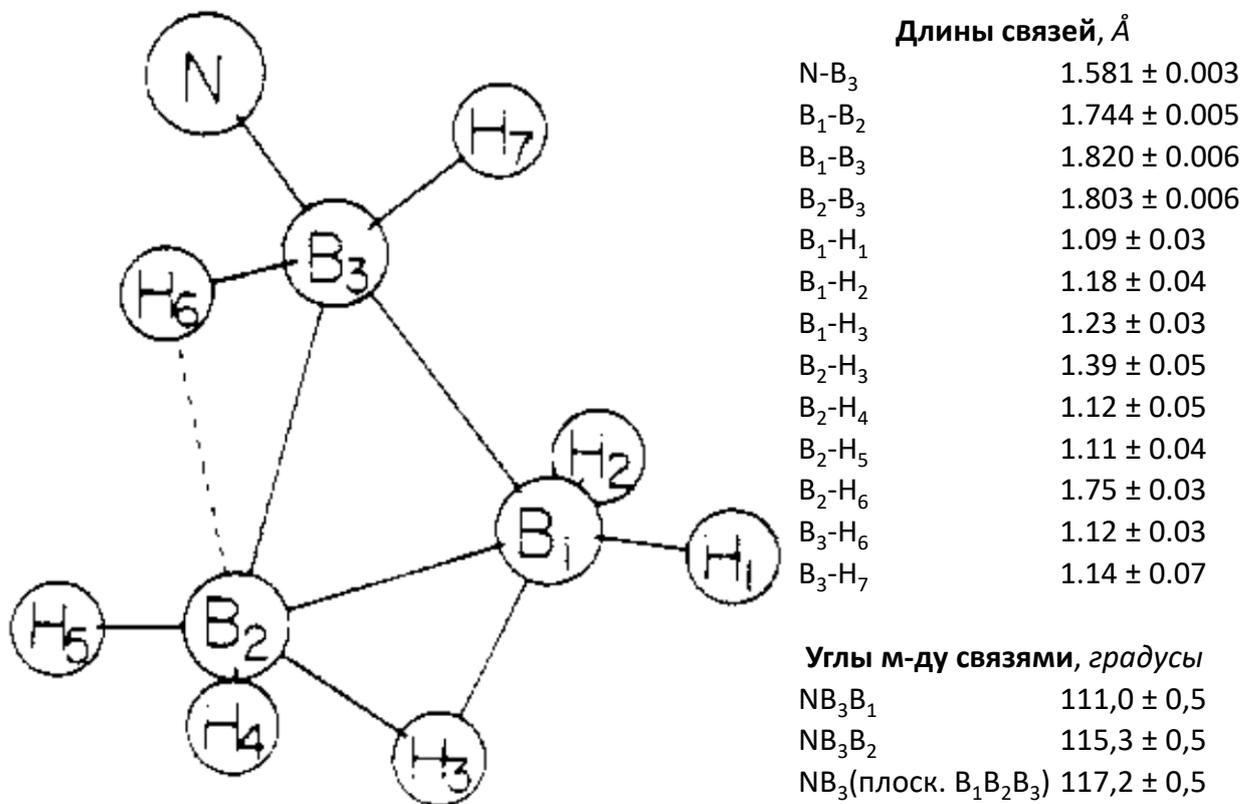


Рисунок 20 – Строение $[B_3H_7NH_3]$ [58].

В соединении $[B_3H_7CO]$ наблюдается более высокая симметрия C_s и только один мостиковый атом водорода [61] (рис. 21). Такое строение можно легко представить как производное диборана(6), в котором функцию одного из мостиковых атомов водорода μ -H выполняет группа μ -(BH₂L). Подобное строение триборанового фрагмента доказано методом РСА и в [62] – также для анионов $[B_3H_7NCBH_3]^-$, $[(B_3H_7)_2CN]^-$ и $[Ag(CNB_3H_7)_2]^-$ (рис. 22). В триборановых фрагментах указанных анионов также присутствует по одному мостиковому атому водорода, а расстояния от терминальных H до любого из атомов бора больше 1.82 Å, за исключением расстояния H(12'')-B(3'') в одном из лигандов в $[Ag(CNB_3H_7)_2]^-$, равного 1.70(9) Å. В то же время из-за высокой

относительной погрешности эксперимента авторы всё же склоняются к отсутствию «полумостикового» контакта в этом фрагменте.

В анионе $[B_3H_7NCS]^-$ атом водорода располагается над гранью ВВВ [63], выполняя функцию двойного несимметричного мостика (рис. 23).

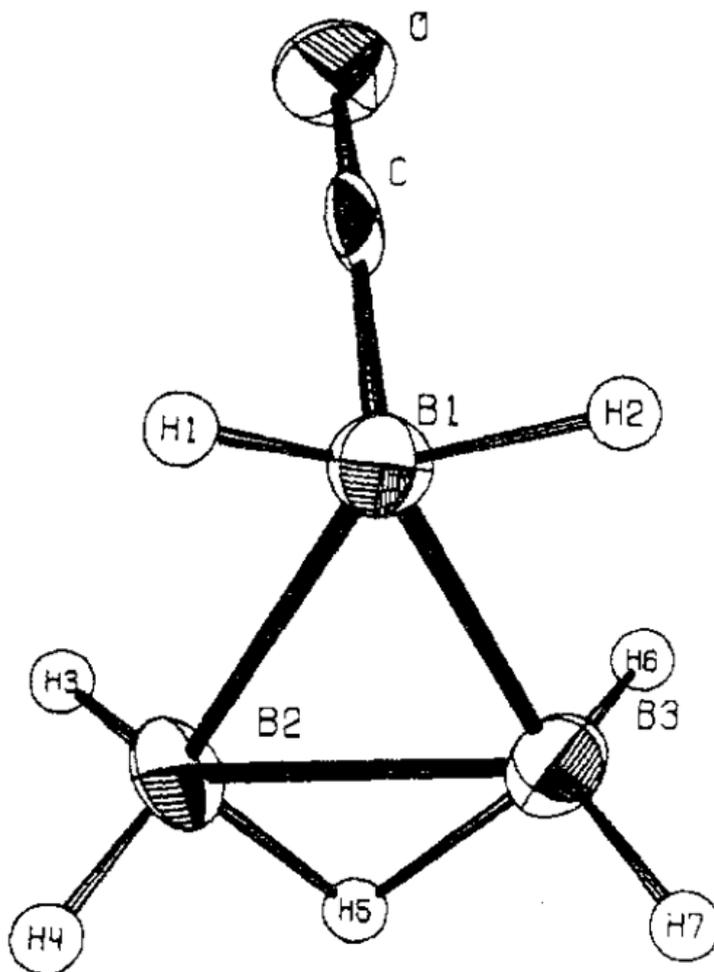


Рисунок 21 – Строение $[B_3H_7CO]$ по данным РСА [61].

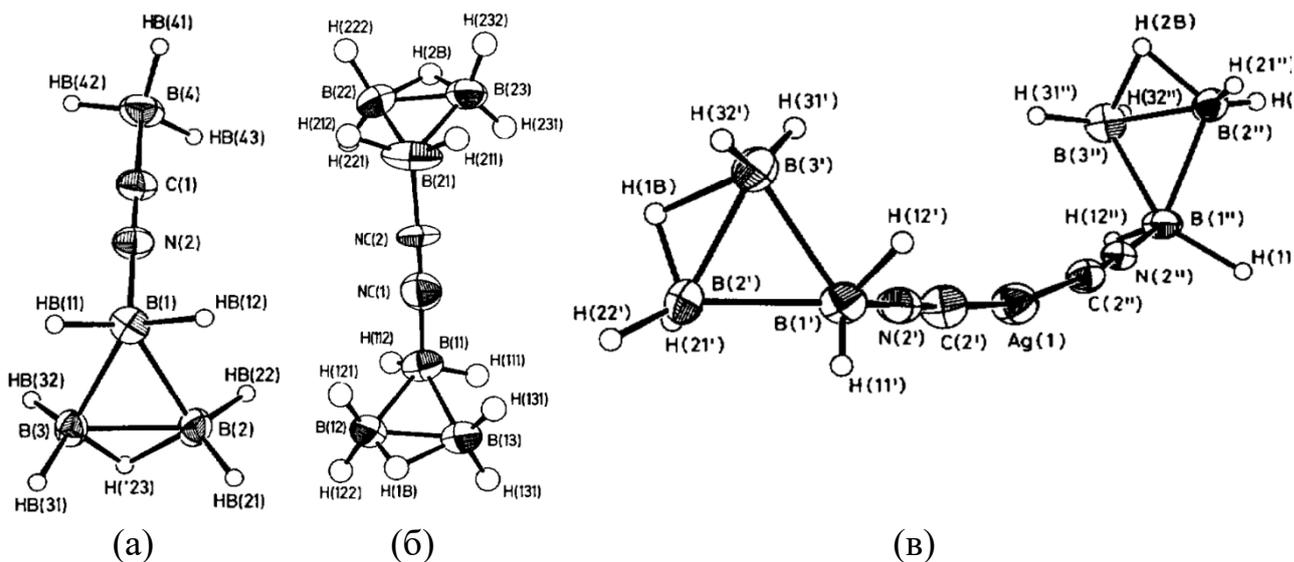


Рисунок 22 – Строение $[B_3H_7NCBH_3]^-$ (а); $[(B_3H_7)_2CN]^-$ (б), NC(1) и NC(2) разупорядоченные атомы азота и углерода; $[Ag(CNB_3H_7)_2]^-$ (в) (по данным PCA [62]).

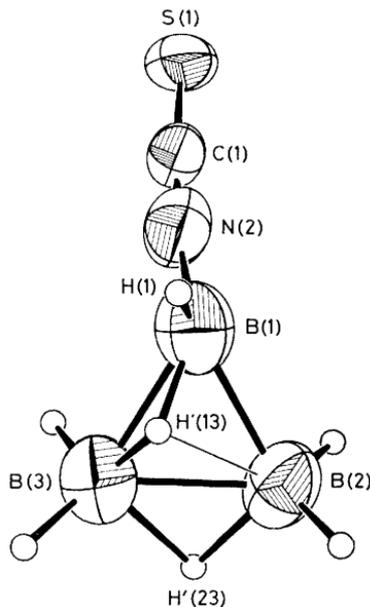


Рисунок 23 – Строение $[B_3H_7NCS]$: (B(1) –B(2) 1.802(9), B(1) –B(3) 1.780(9), B(2) –B(3) 1.758(8), B(1) –H'(13) 1.151(15), B(3) –H'(13) 1.182(20), B(2) –H'(13) 1.639(13), B(2) –H'(23) 1.367(20), B(3)–H'(23) 1.479(13) и B(1) –N(2) 1.510(7). Расстояния между атомами даны в Å [63].

Такая структура находится в корреляции и с химическим поведением $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCS}]^-$: устойчивость к окислению и водным растворам кислот у этой частицы значительно выше, чем у октагидротриборатного аниона и других кристаллографически охарактеризованных $[\text{B}_3\text{H}_7\text{L}]$. Ранее такое расположение атома водорода наблюдалось только в карборанах [64] и металлакарборанах [65, 66]. Однако низкотемпературная форма этого соединения, по данным PCA [59], содержит в себе лишь один мостиковый атом водорода и один «полумостиковый». Аналогичные результаты получены и для $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCSe}]^-$.

Дизамещенный $[\text{B}_3\text{H}_6\text{Cl}_2]^-$ содержит два мостиковых атома водорода, аналогично октагидротриборатному аниону (рис. 24) [67].

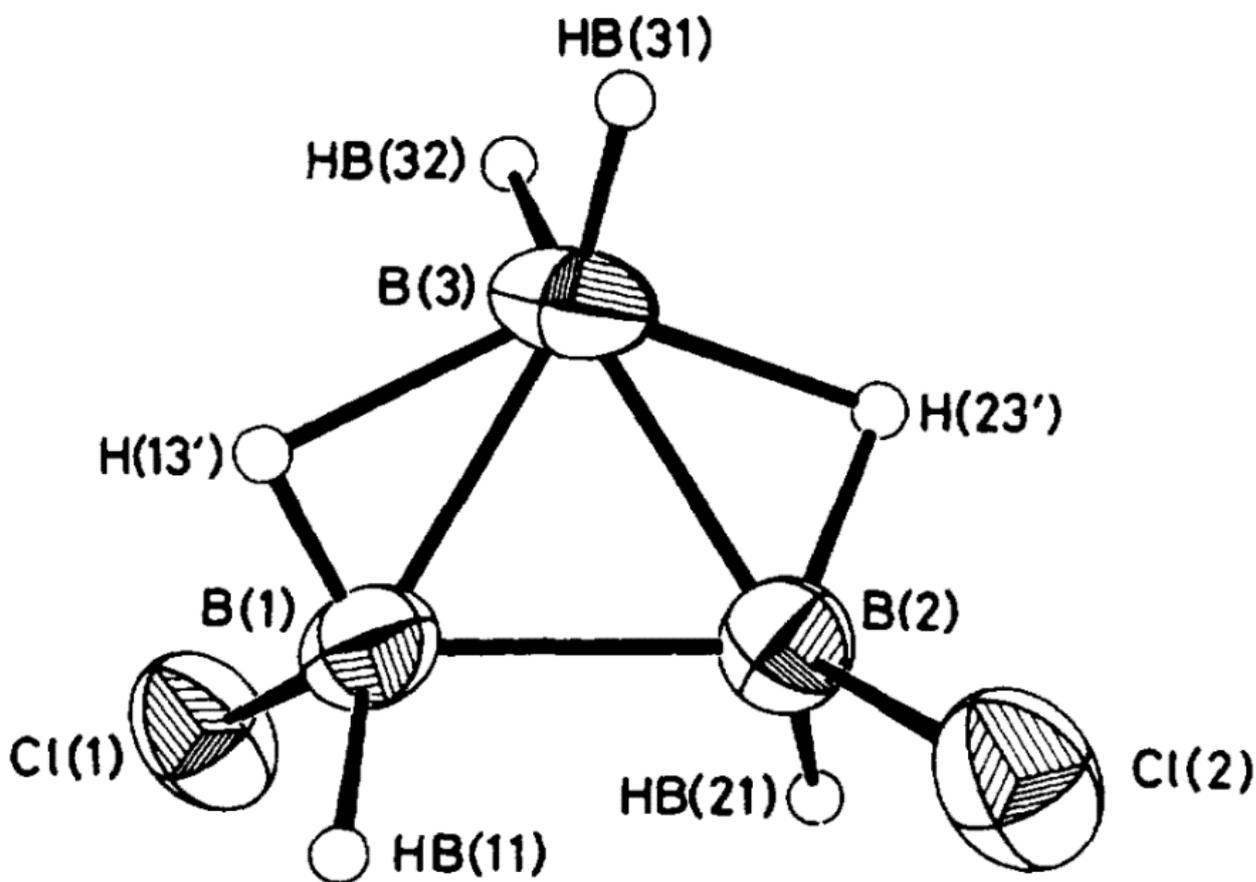


Рисунок 24 – Строение $[\text{B}_3\text{H}_6\text{Cl}_2]^-$ [67].

Одним из первых соединений, исследованных для определения структуры триборановых аддуктов методом спектроскопии ЯМР, стал, вероятнее всего, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ [68]. В спектре был обнаружен единственный сигнал при +25,8 м.д., что не нашло сразу однозначного объяснения: его связывали как с водородным обменом, так и с таутомерией, обусловленной различными «перемещениями» заместителя в пределах одной молекулы а также межмолекулярными перемещениями [19, 68, 69]. С использованием же более современного оборудования удалось опровергнуть факт внутримолекулярной и межмолекулярной миграции заместителя [70]. Так, для соединений $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ и $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ в спектрах ^{11}B ЯМР обнаружены по два сигнала с соотношением интегральных интенсивностей близких к 2:1 (табл. 6).

Методы получения замещенных производных октагидротриборанного аниона можно разделить на 3 вида:

- реакции симметричного и несимметричного расщепления тетраборана(10);
- замещение гидрид-иона непосредственно в анионе $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$;
- реакции обмена лигандами в замещенном производном $[\text{B}_3\text{H}_7\text{L}]$.

Таблица 6 – Данные спектроскопии ^{11}B ЯМР для некоторых аддуктов триборана(7).

№п/п	Соединение	Химический сдвиг, м.д.		Примечание
		B2, B3	B1	
1	$[\text{B}_3\text{H}_8]^-$	-30,2		Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
2	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$	8,4	12,8	Р-ль THF, отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
		8,5	12,7	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
		8,1	12,5	Р-ль C_6H_6 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
		10		Р-ль THF, отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
		10		Р-ль C_6H_6 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
3	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$	6,9	11,3	Р-ль $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
4	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{PF}_3]$	98,1	139,1	Отн. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$
5	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{PClF}_2]$	97,3	131,2	Отн. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$
6	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{PBrF}_2]$	97,3	125,7	Отн. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$
7	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{CO}]$	95,0	142,5	Отн. $\text{B}(\text{CH}_3)_3$
8	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{PF}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	12	50	Отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
9	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{PHF}_2]$	22	60	Отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
10	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_3]$	8,2	32,0	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
		9,7	32,6	Р-ль $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
11	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2(\text{CH}_3)]$	10,8	27,7	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
		11,2	28,1	Р-ль $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

Продолжение табл. 6.

12	$[B_3H_7NH(CH_3)_2]$	12,6	23,4	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
		13,6	23,4	Р-ль $(C_2H_5)_2O$, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
13	$[B_3H_7N(CH_3)_3]$	18,3		Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
		17,9		Р-ль $(C_2H_5)_2O$, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
		18,4		Р-ль THF, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
		18,4		Р-ль C_6H_6 , отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
		14,4	16,2	Р-ль C_6H_6 , отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
		13,0	14,4	Р-ль $(C_2H_5)_2O$, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
14	$[B_3H_7NCCH_3]$	7,7	34,3	Р-ль CH_3CN , отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
15	$[B_3H_7DMF]$	9,1	15,2	Р-ль DMF, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
16	$[B_3H_7P(C_6H_5)_3]$	-16,3	-46,1	Р-ль THF, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
17	$[B_3H_7N(C_2H_5)_3]$	-11,4		Р-ль $CDCl_3$, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
18	$[B_3H_7(3-CH_3C_5H_4N)]$	-8,3	-21,9	Р-ль $CDCl_3$, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
19	$[B_3H_7(4-CH_3C_5H_4N)]$	-8,8	-22,4	Р-ль $CDCl_3$, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
20	$[(B_3H_7)_2N_4(CH_2)_6]$	-15,2	-24,7	Р-ль $CHCl_3$, отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
21	$[B_3H_7PH_3]$	-10,2	-51,3	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
22	$[B_3H_7PH_2CH_3]$	-12,9	-49,5	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$
23	$[B_3H_7PH(CH_3)_2]$	-14,5	-46,9	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[BF_3O(C_2H_5)_2]$

Окончание табл. 6.

24	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{P}(\text{CH}_3)_3]$	-15,6	-45,0	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
25	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}]^-$	-16,3	-22,2	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
26	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}_2]^-$	-13,4	-5,3	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
27	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}]^-$	-12,2	-28,9	Р-ль CH_2Cl_2 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
28	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{CN}]^-$	-9,6	-36,6	Р-ль CD_3CN , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
29	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCS}]^-$	-13,2	-33,5	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
30	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCBH}_3]^{-a}$	-9,9	-36,1	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
31	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{F}]^-$	-17,6	-15,4	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
32	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCO}]^-$	-21,3	-21,0	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
33	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCSe}]^-$	-10,0	-33,1	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
34	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCBH}_2\text{Cl}]^{-b}$	-9,6	-35,6	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$
35	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCB}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^{-c}$	-9,2	-34,7	Р-ль CDCl_3 , отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$

^aквартет от $-\text{BH}_3$ при $-43,8$ м.д.; ^bтриплет от $-\text{BH}_2\text{Cl}$ при $-22,54$ м.д.; ^cсинглет от $-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ при $-10,5$ м.д.

Рассмотрим и проиллюстрируем последовательно каждый из них.

1.3.1 Реакции расщепления тетраборана(10)

Именно деструкцией тетраборана(10) получили первые замещенные производные октагидротриборатного аниона – эфиры $[\text{B}_3\text{H}_7\text{L}]$, где $\text{L} = \text{Et}_2\text{O}$, TGP и др. Этот неожиданный способ получения продуктов замещения октагидротриборатного аниона авторы [9, 58, 71–73] связывают с

возможностью «симметричного» расщепления тетраборана(10) на частицы BH_3 и B_3H_7 , по аналогии с расщеплением диборана(6) (рис. 25) [74–77]:

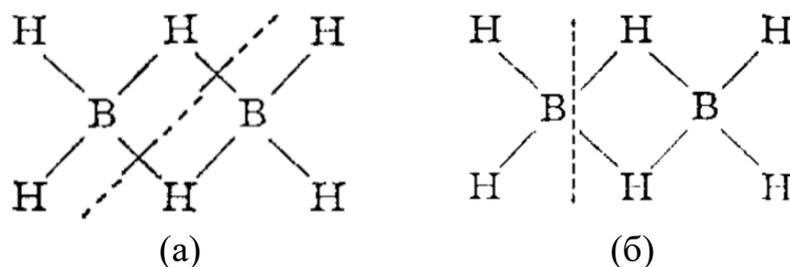


Рисунок 25 – Схема «симметричного» (а) и «несимметричного» (б) расщепления диборана(6) [74].

Так, взаимодействие тетраборана(10) с эфирами и третичными аминами должно приводить к его «симметричному» расщеплению по схеме на рис. 26:

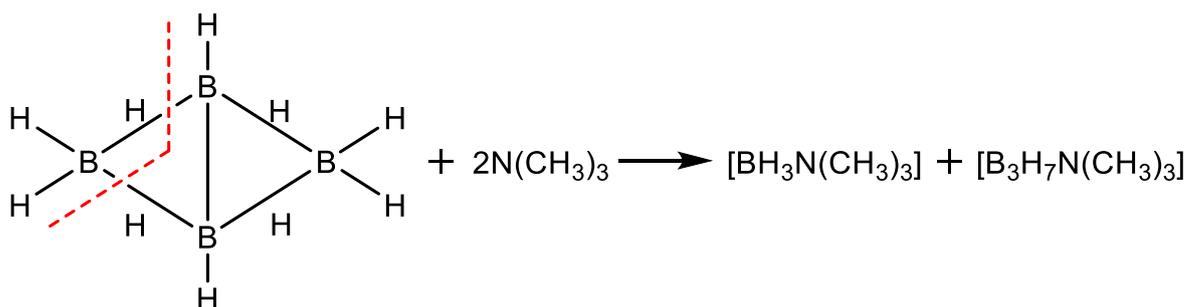


Рисунок 26 – Схема симметричного расщепления тетраборана(10).

А взаимодействие с аммиаком [73], первичными и вторичными аминами [78] протекает по схеме «несимметричного» расщепления тетраборана(10), изображенной на рис. 27.

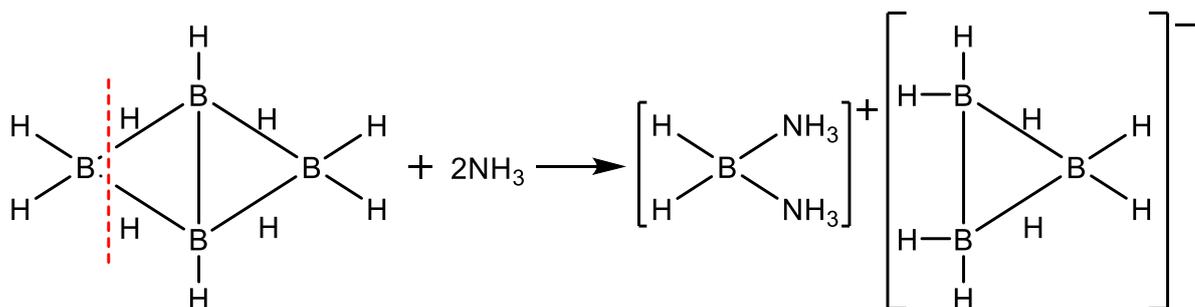
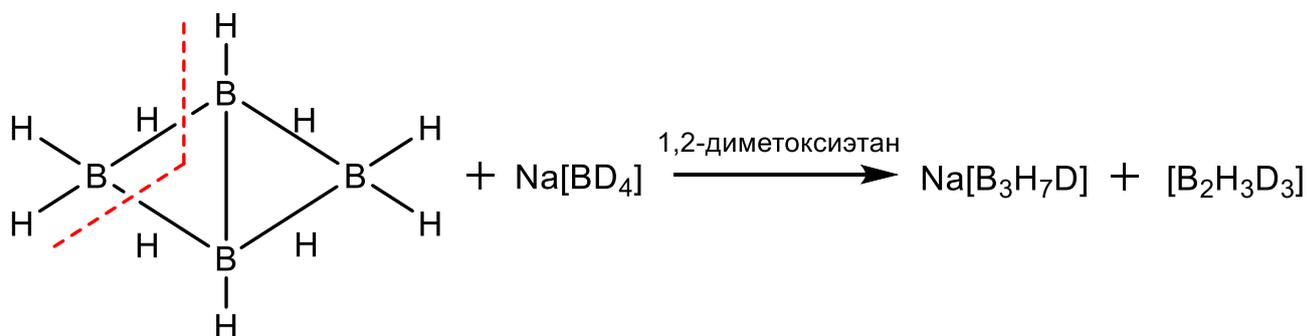
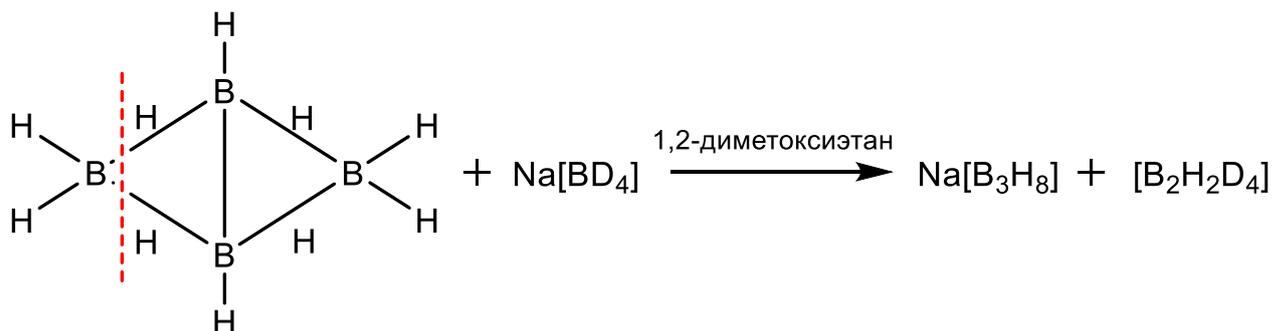


Рисунок 27 – Схема несимметричного расщепления тетраборана(10).

Авторы [9] попытались доказать механизм симметричного расщепления, исходя из предположения, что при протекании реакции:



в составе образующейся молекулы октагидротрибората натрия будет один атом дейтерия, а в молекуле диборана(6) – три. В случае «несимметричной» схемы в октагидротриборатном ионе атомы дейтерия отсутствуют вообще, а в диборане(6) – их три:



Анализ содержания дейтерия в продуктах методом масс-спектрометрии показал, что продукты соответствуют «симметричной» схеме. Базируясь на сходстве структур тетраборана(10) и диборана(6), те же авторы [9] предлагают схему «симметричного» расщепления тетраборана, подобную описанной для $[\text{B}_2\text{H}_6]$ [79], включающую в себя интермедиат, образующийся за счет разрыва одной мостиковой водородной связи при присоединении основания Льюиса (рис. 28):

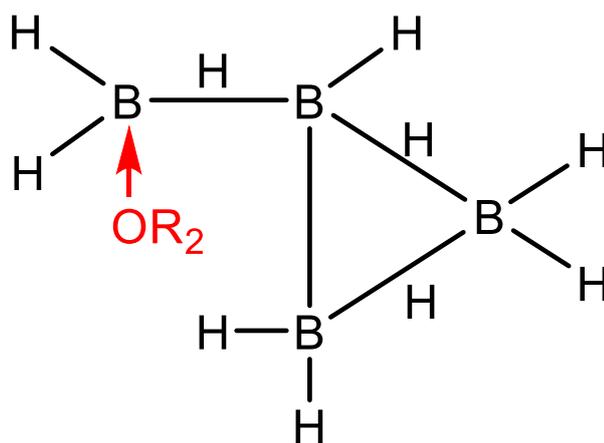
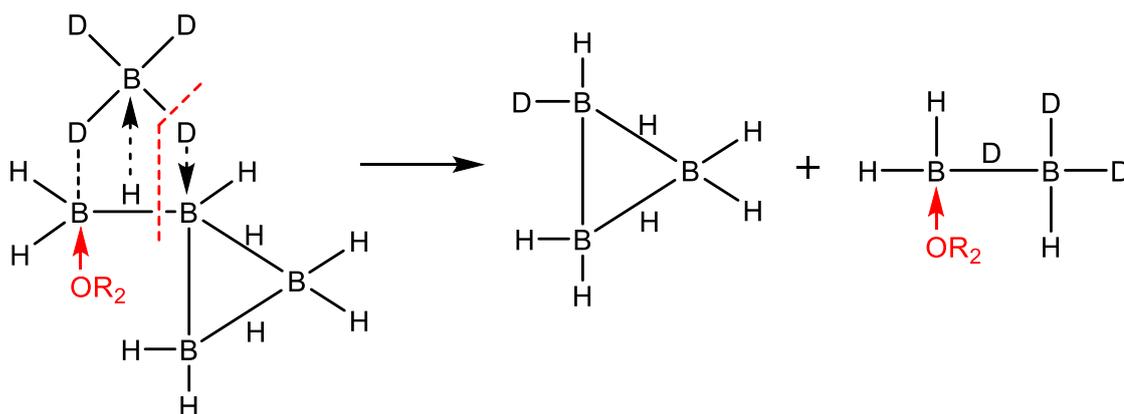


Рисунок 28 – Схема присоединения разрыва мостиковой связи в тетраборане(10).

Таким образом, схема атаки $[BD_4]^-$ и «симметричного» расщепления выглядит следующим образом:



Более того, утверждается [9], что подобный интермедиат образуется и при «несимметричной» схеме расщепления, и дальнейшие перегруппировки и разрывы связей в интермедиате зависят от природы присоединенного основания Льюиса.

Методом спектроскопии ЯМР при низких температурах изучены растворы тетраборана(10) в тетрагидрофуране, тетрагидропиранине и 1,2-диметоксиэтаноле [9]. В ^{11}B ЯМР спектре тетрагидрофуранового раствора (он приведен на рис. 29) до $-50^\circ C$ наблюдались только сигналы от тетраборана(10).

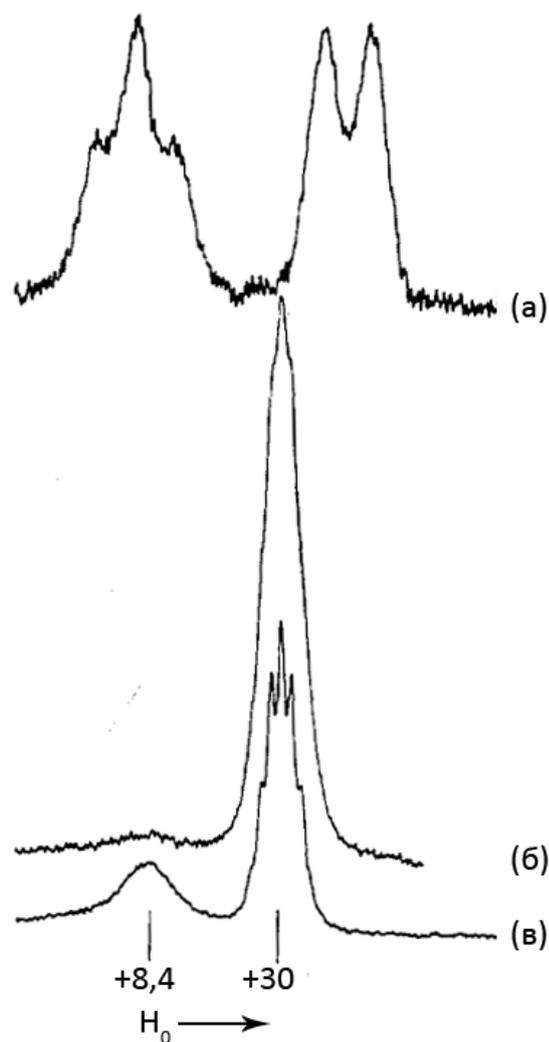


Рисунок 29 – ^{11}B ЯМР спектры раствора $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ в тетрагидрофуране -68°C (a); -36°C (б); -20°C (в) [80].

Однако при -42°C начал проявляться слаборазрешенный сигнал при $\delta = +30.1 \pm 0.5$ м.д. Вероятно, этот сигнал можно отнести к интермедиату, упомянутому выше. Интенсивность сигнала возростала до -36°C , после чего начала снижаться с одновременным ростом сигнала при $\delta = 8.4 \pm 1.5$ м.д., который можно отнести к атомам бора от $[\text{B}_3\text{H}_7 \cdot \text{THF}]$. При температуре -20°C С сдвиг при $\delta = +30$ м.д. превратился в мультиплет, который можно отнести к октагидротриборатному аниону.

В спектрах растворов тетраборана(10) в тетрагидропиранине и 1,2-диметоксиэтанине также наблюдался сигнал от октагидротриборатного иона, наряду с сигналами от $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THP}]$ и $[\text{B}_3\text{H}_7\text{DME}]$. При комнатной температуре

сигналы от аниона $[B_3H_8]^-$ исчезают. Появление октагидротриборатного аниона подразумевает и образование частиц BH_2^+ , с которым авторы связывают наличие широкого слабополюсного сигнала в спектре раствора тетраборана(10). Основываясь на этих спектральных данных, следует констатировать, что схема «симметричного» расщепления связана не только с разрывом связей в молекуле $[B_4H_{10}]$, но и с процессом обмена водорода и заместителя между образующимися частицами.

1.3.2 Замещение атома водорода в анионе $[B_3H_8]^-$

Как описывалось ранее, из-за возможности расщепления тетраборана(10) некоторыми основаниями Льюиса по «несимметричной» схеме, не удастся получить некоторые аддукты триборана(7) с этими основаниями путем их взаимодействия с $[B_4H_{10}]$, в частности, к ним относится и аммиак. Впервые $[B_3H_7NH_3]$ получен в работе [71] путем взаимодействия октагидротрибората натрия с галогенидами аммония² по реакции [74]:



Механизм реакции представляет собой классическое электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение (EINS), подробно описанное для *клозо*-бороводородов [81]. Катион аммония в данном случае играет роль дегидрирующего агента, а аммиак, образующийся в результате отрыва протона, является нуклеофилом. Подобным образом удалось получить и триметиламиновый аддукт триборана(7) [82] и ряд других алкиламиновых и метилпиридиновых аддуктов [83].

В работе [73] «диаммоний тетраборана(10)» $B_4H_{10} \cdot 2NH_3$, взаимодействуя с хлороводородом или бромоводородом в диэтиловом эфире, даёт аддукт $[B_3H_7O(C_2H_5)_2]$. К образованию аддукта $[B_3H_7NCCCH_3]$ приводит и

² Подобным образом получали $[BH_3NH_3]$.

взаимодействие солей аниона $[B_3H_8]^-$ с хлороводородом в ацетонитриле [84]. Высказывается предположение [84], что протекание реакции связано с атакой сольватированного протона $H:N^+ \equiv CCH_3$ связи B–B кластера, в результате которой происходит «объединение» протона с мостиковым гидрид-ионом и образование внутренней трехцентровой связи в аддукте $[B_3H_7NCCH_3]$. Использование диметилформаида в качестве растворителя приводит к образованию лишь следовых количеств аддукта, что объясняют протеканием окислительно-восстановительного процесса между растворителем и интермедиатом B_3H_9 , образующимся в результате протонирования октагидротриборатного аниона хлороводородом [85, 86].

Помимо протонных кислот в качестве индуктора, приводящих к замещению в анионе $[B_3H_8]^-$, использован катион нитрозония (кислота Льюиса) [84]:



Галогениды металлов также могут индуцировать процессы нуклеофильного замещения. В [87] октагидротриборатный анион реагирует с основаниями (THF, $P(C_6H_5)_3$, $N(CH_3)_3$, $N(C_2H_5)_3$) в присутствии кислот Льюиса ($HgCl_2$, Hg_2Cl_2 и комплексов ртути) с образованием триборановых аддуктов. К сожалению, в работе приведено недостаточно подробностей о выделении водорода и ртутьсодержащих продуктов реакции, следовательно, достаточно сложно говорить о пути протекания данной реакции.

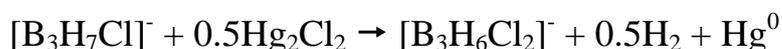
В роли нуклеофила могут выступать и галогенид-ионы. Взаимодействие октагидротрибората тетрабутиламмония с галогеноводородами в ненуклеофильном дихлорметане приводит к образованию замещенных производных $[B_3H_7Hal]$ ($Hal = Cl, Br, I$) [88, 89]:



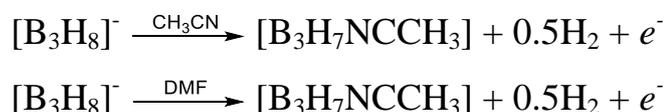
Галогеноводород в этих реакциях выступает и как дегидрирующий агент, и как источник нуклеофила Hal⁻. Взаимодействие октагидротриборатного аниона с галогенидами ртути(I) в «инертном» растворителе CH₂Cl₂ в отсутствие основания Льюиса приводит к замещению гидрид-иона на галогенид-ион [90]:



Образующийся при этом [B₃H₇Br]⁻ достаточно быстро превращается в [B₄H₁₀], а взаимодействие октагидротриборатов с иодидом ртути(I) сразу приводит к образованию тетраборана(10), что связано с понижением нуклеофильности в ряду Cl⁻ – Br⁻ – I⁻. Хлоропроизводное триборана(7) способно взаимодействовать с избытком Hg₂Cl₂, давая дизамещенный продукт по реакции:



Еще одним способом введения заместителя в анион [B₃H₈]⁻ является его электрохимическое окисление в присутствии нуклеофила [84]:



Процесс можно рассматривать как удаление одного электрона со связи В–В, сопровождающееся отщеплением мостикового атома водорода и образованием внутренней трехцентральной связи во фрагменте В₃H₇, к которому координируется молекула растворителя.

1.3.3 Реакция обмена заместителей в [B₃H₇L]

В качестве еще одного способа получения новых замещенных производных $[B_3H_7L]$ следует рассматривать реакции обмена L. Так, предложен способ синтеза $[B_3H_7NH_3]$, заключающийся во взаимодействии эфиратов триборана(7) с аммиаком [71]:



В случае $[B_3H_7OEt_2]$ образуются только следовые количества $[B_3H_7NH_3]$. Эта методика также была предложена ранее для синтеза $[BH_3NH_3]$ из эфирата моноборана [74]. Важно отметить, что попытка замены триметиламина на трифенилфосфин привела к деградации борного остова [91]:



Взаимодействие $[B_3H_7O(CH_3)_2]$ с трифторидом фосфора также приводит к деградации борного остова и образованию $[B_2H_4(PF_3)_2]$ [92]. При этом использование тетрагидрофуранового аддукта в качестве исходного соединения сопровождается обменом лигандов и образованием трифенилфосфинтриборана с выходом около 50%, а использование диметилсульфидного аддукта – к следовому выходу трифенилфосфинтриборана. Подробно вопросы деградации борного остова обобщены в работах [93–96].

Считается [93–95], что взаимодействие триборанового аддукта $[B_3H_7L]$ с основанием Льюиса происходит через образование интермедиата $[B_3H_7LL']$, который, в зависимости от природы оснований L и L', может подвергаться двум различным типам реакций (рис. 30):

- (1) отщепление основания L, приводящее к реакции обмена заместителей;

(2) взаимодействие интермедиата с еще одной молекулой L' , приводящее к реакции расщепления, с образованием $[B_2H_4LL'] + [BH_3L']$ или $[B_2H_4L'_2] + [BH_3L]$. Если L – слабое основание, а L' – более сильное, обычно имеет место обмен лигандами (табл. 7). Эти реакции обычно протекают при низких температурах. Когда основания L и L' оба являются относительно сильными или относительно слабыми, обычно наблюдаются реакции расщепления (табл. 8). Из-за индуктивного эффекта основания, связанного с фрагментом B_3H_7 , аддукт в реакции с сильным основанием выступает как слабая кислота и, наоборот, аддукт со слабым основанием выступает как сильная кислота, т.е. вершины B_2 и B_3 (рис. 30) аддукта с сильным основанием менее реакционноспособны по отношению к нуклеофилам, чем соответствующие вершины в аддукте со слабым основанием. Соответственно, для сильного основания необходим аддукт с сильным основанием для образования интермедиата и затем продуктов расщепления. С другой стороны, аддукт со слабым основанием может реагировать даже со слабым основанием и приводить к реакции расщепления. Эти реакции склонны протекать при более высоких температурах (около $-30 \div 0^\circ C$) [96].

Подробно рассмотрен процесс взаимодействия $[B_3H_7S(CH_3)_2]$ с триэтиламинином в различных условиях [96]. Несмотря на то, что основание $S(CH_3)_2$ значительно слабее, чем $N(CH_3)_3$, происходит расщепление с образованием диборанового аддукта $[B_2H_4\{N(CH_3)_3\}_2]$, а не обмен лигандов даже при $-80^\circ C$. При температурах выше $-30^\circ C$ происходит образование аддукта тетраборана(10) с триметиламином.

Таблица 7 – Описанные в литературе процессы, протекающие при взаимодействии L' с [B₃H₇L] и приводящие к замене лиганда.

(1) обмен лигандов	L	L'	Соотношение n(B ₃ H ₇ L) : n(L')	Температура, °С	Примечание
	THP	NH ₃	1:1*	-78 → комн.	Р-ль Et ₂ O
	THP	NH ₃	1:2	-78 → н.д.	Р-ль Et ₂ O (η=81÷94%, в зав. от τ)
	THF	NH ₃	1:1*	-196 → комн.	Р-ль THF (η=79%), Et ₂ O (η=69%)
	THF	P(C ₆ H ₅) ₃	н.д.	н.д.	η=54%
	THF	N(CH ₃) ₃	1:5	-80 → 0	Р-ль THF
	THF	PH ₃	1:(>1)	-80 → +10	Р-ль Et ₂ O
	THF	(CH ₃)NH ₂	1:1	-196 → комн.	Р-ль Et ₂ O, THF или CH ₂ Cl ₂
	THF	(CH ₃) ₂ NH	1:1	-196 → комн.	Р-ль Et ₂ O, THF или CH ₂ Cl ₂
	THF	S(CH ₃) ₂	1:(>1)	комн.	Р-ль CH ₂ Cl ₂
	THF	(CH ₂) ₆ N ₄	2:1	комн.	Р-ль CHCl ₃ , продукт [(B ₃ H ₇) ₂ N ₄ (CH ₂) ₆]
	O(CH ₃) ₂	PHF ₂	1:2	+20	η=45%, примесь [B ₂ H ₄ (PHF ₂) ₂] (η=18%)
O(C ₂ H ₅) ₂	NH ₃	1:1	-78	Р-ль Et ₂ O, η=45%	

* - невозможно указать точно, т.к. синтез многостадийный, вероятно [B₃H₇L] в небольшом недостатке

Таблица 8 – Описанные в литературе процессы, протекающие при взаимодействии L' с [B₃H₇L] и приводящие к расщеплению борного остова.

(2) расщепление B ₃ H ₇	L	L'	Соотношение n(B ₃ H ₇ L) : n(L')	Температура, °C	Примечание
	NH ₃	N(CH ₃) ₃	1:1	н.д.	[BH ₃ N(CH ₃) ₃], остальные прод. не идентифицированы
	N(CH ₃) ₃	P(C ₆ H ₅) ₃	Изб. (C ₆ H ₅) ₃ P	+50	Р-ль C ₆ H ₆ (η=93%**)
	THF	N(CH ₃) ₃	1:5	0	Р-ль THF, 1,5 ч
	(CH ₂) ₆ N ₄	N(CH ₃) ₃	Изб. N(CH ₃) ₃	-23	
	S(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₃	1:5	-80 → +20	Р-ль S(CH ₃) ₂
	S(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₃	1:2	-95 → -20	Р-ль S(CH ₃) ₂ , немного [B ₃ H ₇ N(CH ₃) ₃] до -80°C, конденсат.
	S(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₃	1:5	-80 → -75	Р-ль CH ₂ Cl ₂ , при -75°C только продукты расщепления
	S(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₃	1:2	-80 → -40	Р-ль CH ₂ Cl ₂ , после -40°C конденс., следы [B ₃ H ₇ N(CH ₃) ₃]
	N(CH ₃) ₃	N(CH ₃) ₃	1:1	-40 → 0	Р-ль S(CH ₃) ₂ , при -40°C медленно, при комн. t конденсат.
	O(CH ₃) ₂	PF ₃	1:(>10)	-15°C	η=50%, 6 ч
	O(CH ₃) ₂	F ₂ XP (X = F, Cl, Br)	1:3	-78	η~40%, немного [B ₃ H ₇ PF ₂ X]
	(CH ₃) ₂ NPF ₂	(CH ₃) ₂ NPF ₂	1:(>2)	0	η=80%
	P(CH ₃) ₃	N(CH ₃) ₃	1:2	-80 → +20	Р-ль CH ₂ Cl ₂
	N(CH ₃) ₃	P(CH ₃) ₃	1:2	-80 → +20	Р-ль CH ₂ Cl ₂
P(CH ₃) ₃	P(CH ₃) ₃	1:2	-80 → +20	Р-ль CH ₂ Cl ₂ , вероятно, эти же процессы будут наблюдаться и для L = L' = CH ₃ PH ₂ , (CH ₃) ₂ PH [97]	
N(CH ₃) ₃	N(CH ₃) ₃	1:2	-80 → +20	Р-ль CH ₂ Cl ₂	

** - здесь и далее выход указан для аддукта диборана(б).

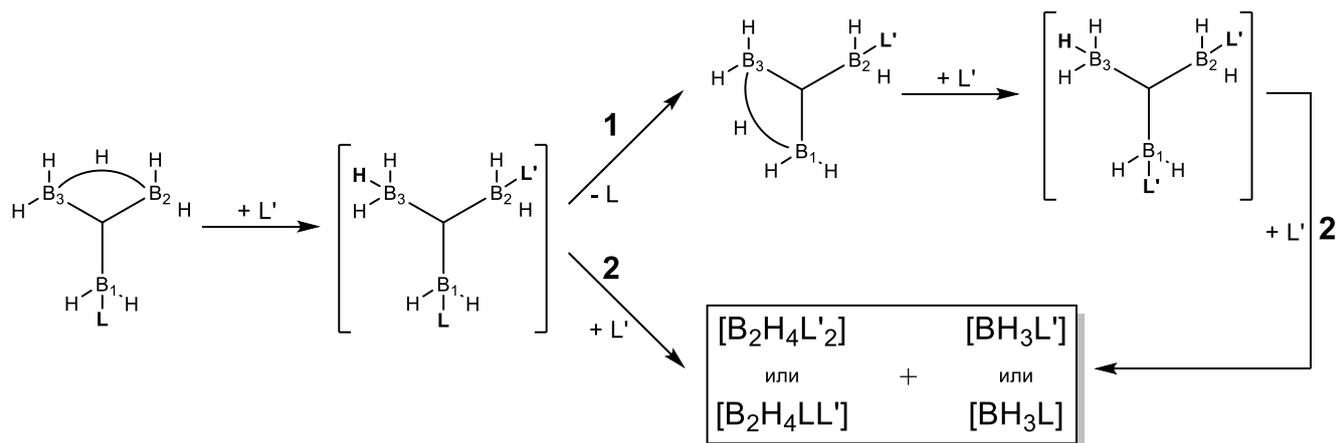
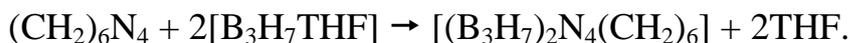


Рисунок 30 – Схема взаимодействия оснований L' с триборановыми аддуктами $[B_3H_7L]$ [96].

Если основание Льюиса имеет несколько нуклеофильных центров, то возможно образование аддуктов, в которых оно является донором для двух триборановых фрагментов [98]:



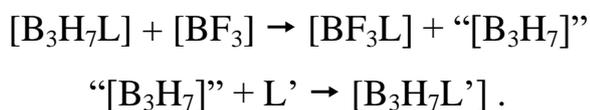
Подчеркнем, что использование избытка гексаметилентетраамина даже при комнатной температуре не приводит к расщеплению триборана.

Таким образом, взаимодействие триборановых аддуктов с основаниями Льюиса – это сложный процесс, сопровождающийся расщеплением связей, конденсацией или обменом лигандов, и его преобладающий результат зависит от комбинации следующих факторов: природа оснований Льюиса, температура, соотношение реагентов.

Обнаружено [90], что Cl^- - ион в $[B_3H_7Cl]^-$ обладает высокой лабильностью и легко замещается такими ионами, как SCN^- , CN^- , BH^3CN^- при взаимодействии с их серебряными, тетрабутиламмониевыми или бис(трифенилфосфин)иминиевыми солями.

Модификация метода обмена лигандов в триборане, предложенная в [99], делает возможным получение аддуктов, недоступных при использовании описанного выше способа. Авторы предложили называть эти процессы реакциями кислотно-индуцируемого основного обмена. Метод

заключается в использовании кислоты Льюиса, например, $[\text{BF}_3]$, для первичного отщепления и связывания лиганда от триборанового фрагмента. Образующаяся в результате частица $“[\text{B}_3\text{H}_7]”$ затем взаимодействует с нуклеофилом:



Таким образом был получен $[\text{B}_3\text{H}_7\text{CO}]$, строение которого доказано методом РСА [61].

В работе [100] изучалось взаимодействие $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)_2]$ с кислотами Льюиса в отсутствие нуклеофила, которое приводило к конденсации фрагмента $“[\text{B}_3\text{H}_7]”$ до более крупных боранов, однако, по всей видимости, в присутствии нуклеофила реакция присоединения протекает значительно быстрее, чем реакции укрупнения, приводя к обмену лигандов.

1.5 Реакции В–Н конденсации

Одними из первых применений октагидротриборатного аниона в химии стали реакции по увеличению количества бора в борном остове. Из-за своей лабильной структуры анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ способен и присоединять к себе бор извне, и сам продуцировать мелкие борановые осколки, которые в дальнейшем собираются в различные бороводороды.

По данным ДСК [101], у несольватированного $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ наблюдается эндотермический эффект при 55°C – при нагревании, и экзотермический эффект при 41°C – при охлаждении. Повторное появление эндотермического эффекта авторы связывают с фазовым переходом в $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$. Закономерности этих фазовых переходов были также установлены на основании данных, полученных методом РСА, и сопоставлением их с DFT расчетами. Показано [101], что при нагревании до 55°C значительных изменений не наблюдается, а тепловые эффекты связаны с необходимостью

преодолеть высокий энергетический барьер при переориентации фрагмента $[B_3H_8]^-$, который вызывается сильным взаимодействием $Na...H$. На кривой ТГА начало изменения массы начинается при $100^\circ C$ и заканчивается 30%-ной потерей при $155^\circ C$. Газообразные продукты термоллиза охарактеризованы методом ^{11}B ЯМР спектроскопии (рис. 31). Основываясь на полученных данных, удалось установить, что основным продуктом термоллиза оказался пентаборан(9) $[B_5H_9]$, также присутствовали, но в меньшем количестве, диборан(6) (при конденсации в растворе образуется $THF \cdot BH_3$) и гексаборан(10) $[B_6H_{10}]$, их мольные соотношения 3:1:0.19, соответственно, так же в этом процессе выделяется водород [101].

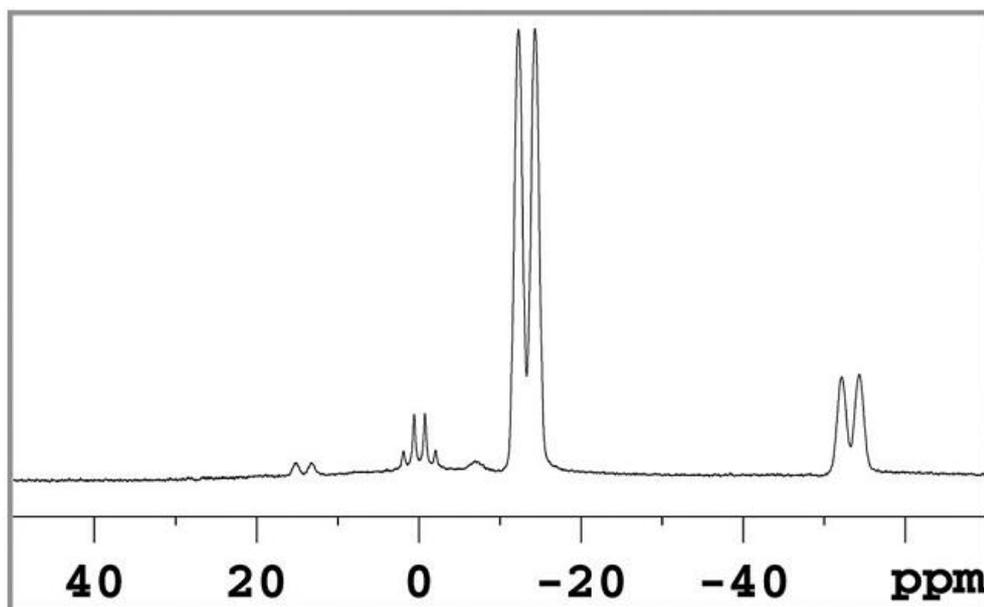


Рисунок 31 – ^{11}B ЯМР спектры продуктов термоллиза $Na[B_3H_8]$ в тетрагидрофуране: $THF \cdot BH_3$ (δ 0 м.д.), $[B_6H_{10}]$ (δ 14,2 м.д.) и $[B_5H_9]$ (δ -13,9 м.д., -53,8 м.д.) [101].

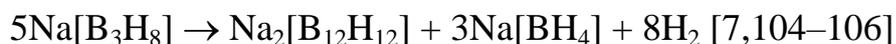
Твердые продукты термоллиза охарактеризованы методом твердотельной ^{11}B ЯМР спектроскопии. Основным продуктом в твердом остатке является $[BH_4]^-$ (-40.6 м.д.) и образующиеся $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (-14 м.д.), $B(OH)_4^-$ (1.9 м.д.), появление которого авторы связывают с возможным взаимодействием образца с влагой и кислородом воздуха при хранении или при термоллизе.

Изучены термические свойства $\text{NH}_4[\text{B}_3\text{H}_8]$ [98]. Разрушение образца начинается при 120°C и приводит к 70%-ной потере массы [102]. Помимо газообразных продуктов, приведенных для $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$, авторы упоминают о присутствии $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, B_2NH_7 и подчеркивают отсутствие аммиака.

Известно, что «сухой пиролиз» $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$ при пониженном давлении при 100°C приводит к образованию пентаборана(9) по реакции:

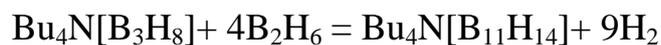


Пиролиз при 150°C сопровождается образованием $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, $\text{K}[\text{BH}_4]$, $[\text{B}_5\text{H}_9]$ и H_2 [56]. Треугольная геометрия октагидротриборатного аниона позволяет рассматривать его как «строительный фрагмент» для получения полиэдрических бородоводородов [7, 33, 103]. Согласно [101], в качестве твердых продуктов при термолизе $\text{M}[\text{B}_3\text{H}_8]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), в отличие от $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8]$, образуется $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ в качестве основного продукта, $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, минимальное количество $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и $[\text{BH}_4]^-$ и выделяется газообразный водород. На данный момент этот метод является наиболее удобным для получения нонагидрононаборатного аниона. При пиролизе сольвата $\text{Na}[\text{B}_3\text{H}_8] \cdot 3\text{diox}$ и при кипячении диглимового раствора образуется селективно $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$:

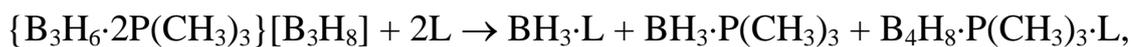


При снижении температуры ($110-150^\circ\text{C}$) и увеличении времени (5–7 ч) синтеза образуется низший *клозо*-боратный анион $[\text{B}_6\text{H}_6]^{2-}$ [6].

Взаимодействие октагидротриборатного аниона с дибораном(6) в органических растворителях при температуре $60-90^\circ\text{C}$ в течение долгого времени (порядка 48 ч), приводит к образованию ундекаборана(14) с большими выходами по реакции [107]:



В [108,109] рассмотрены подходы к проведению так называемой реакции ВН-конденсации. Так, при взаимодействии $\{\text{B}_3\text{H}_6 \cdot 2\text{P}(\text{CH}_3)_3\}[\text{B}_3\text{H}_8]$ с основаниями Льюиса образуются:



где $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3, \text{P}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$;



здесь $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Подобные реакции характерны для галогензамещенных производных октагидротриборатного аниона. При «сухом» пиролизе $(\text{TBA})[\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}]$ при температуре около 100°C , помимо пентаборана(9) с выходом около 37% [110], также образуется диборан(6) и следовые количества тетраборана(10). $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ образуется и при комнатной температуре в растворе солей $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}]$ в дихлорметане и при взаимодействии октагидротриборатного аниона с Hg_2I_2 в дихлорметане [90]. При твердофазном взаимодействии $\text{TBA}[\text{B}_3\text{H}_8]$ с AlCl_3 при 50°C образуется смесь боранов: $\text{B}_2\text{H}_6, \text{B}_5\text{H}_9, \text{B}_4\text{H}_{10}$ [111]. Однако авторы упоминают о появлении в качестве интермедиата, наряду с $[\text{BH}_4]^-$, неустойчивого борана состава $[\text{B}_2\text{H}_4]$ (рис. 32).

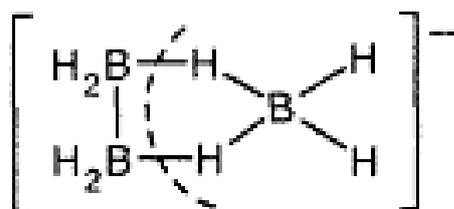
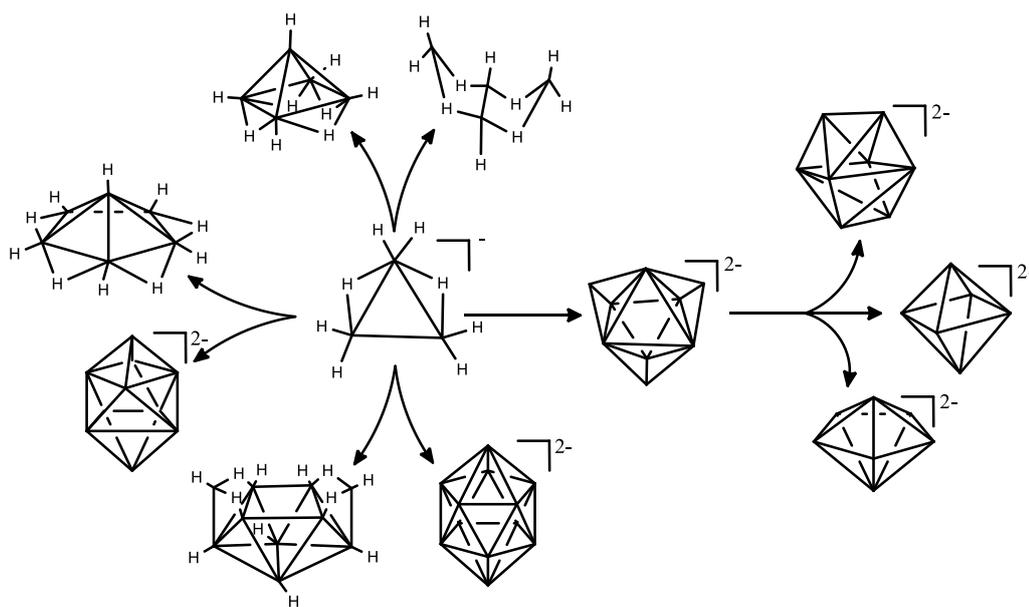


Рисунок 32 – Схема разрыва связей в $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$, в результате которого образуются $[\text{BH}_4]^-$ и неустойчивый $[\text{B}_2\text{H}_4]$ [111].

Авторы предполагают образование вышеупомянутых продуктов через указанный интермедиат. Образование B_2H_4 описано в работах [112–114]. B_2H_4 образуется также при взаимодействии ТВА[B_3H_8] с трифенилфосфином. Полученный аддукт $B_2H_4 \cdot 2PPh_3$ охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии, элементного анализа и ^{11}B ЯМР спектроскопии (36.6 м.д.).

Удалось получить и выделить соли анионов $[B_6H_6]^{2-}$, $[B_7H_7]^{2-}$, $[B_8H_8]^{2-}$ путем окисления кислородом в органических растворителях аниона $[B_9H_9]^{2-}$ [33, 115], который, в свою очередь, получается исключительно из октагидротриборатного аниона.

Таким образом, благодаря лабильной структуре и многообразию реакционных способностей анион $[B_3H_8]^-$ можно назвать строительным фрагментом для получения различных типов бороводородов, включая почти все высшие *клозо*-бороводороды.



1.6 Заключение

Обобщение и анализ литературных данных показал, что методы получения ряда соединений октагидротриборатного аниона и физико-химические свойства достаточно подробно описаны. Однако известные методики получения солей аниона $[B_3H_8]^-$ имеют ряд недостатков, что объясняет низкую доступность его производных. Данное обстоятельство

ставит перед нами первую задачу, которая заключается в **оптимизации методик синтеза солей октагидротриборатного аниона.**

В литературе описано всего несколько гомолептических комплексов, которые могут являться перспективными прекурсорами для получения боридов металлов, что обуславливает следующую задачу: **выявить возможность использования аниона $[B_3H_8]^-$ в синтезе координационных соединений**

Большинство методик получения замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$, упомянутых в литературе, связаны с деградацией высших бороводородов, а не с прямым замещением гидридных атомов в борном остове. В приведенных в обзоре методиках электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (ЭИНЗ) в анионе $[B_3H_8]^-$ отсутствует подробный анализ схемы протекания данного процесса, связанного с образованием комплексов-интермедиатов с анионом $[B_3H_8]^-$ в качестве лиганда, что ставит перед нами третью задачу: **определение условий протекания реакций конденсации и замещения в анионе $[B_3H_8]^-$.**

Отсюда следует, что оптимизация методов синтеза солей октагидротриборатного аниона, получение координационных соединений переходных металлов с его участием и его замещенных производных является актуальной задачей и позволит существенно расширить круг доступных соединений на основе аниона $[B_3H_8]^-$.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Физико-химические методы исследования

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICP MS выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП «Научно-аналитического центра ФГУП «ИРЕА» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»³.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на ИК Фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000-300 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде растворов в хлороформе и в виде суспензий в вазелиновом (Aldrich) или фторированном масле «Fluorolube» (Merck).

Спектры ЯМР (¹¹B, ¹H) растворов исследуемых веществ в CH₃CN и C₆H₆ записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 96.32 МГц, 300.21 МГц, 121.53 МГц, соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали эфират трехфтористого бора, тетраметилсилан, соответственно.

Рентгеноструктурный анализ выполняли в ЦКП ИФХЭ РАН⁴ на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II [134] (излучение MoK α) при температуре 100 К. Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных. Структуру расшифровывали и уточняли с помощью программ комплекса SHELX [116] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (кроме разупорядоченных, если таковые имеются). Атомы Н боргидридного фрагмента локализованы из разностного Фурье-

³ Данные исследования проведены к.х.н. Ретивовым В.М.

⁴ Данные исследования проведены д.х.н. Григорьевым М.С.

синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений (см. Приложение табл. 1).

Рентгенофазовый анализ выполняли в центре коллективного пользования ИОНХ РАН⁵ на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Avance с CuK α -излучением и никелевым фильтром. Запись производили в интервале углов 2θ 10–80° в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного кремния.

Все растворители после подготовки дополнительно фильтровали через нейтральный оксид алюминия (MN aluminium oxide 90 neutral) и хранили над активированными молекулярными ситами (Fluka molecular sieve deproh, for solvents).

При хроматографировании использовали пластины для тонкослойной хроматографии (MN TLC-sheets ALUGRAM 0.20 mm silica gel 60), хроматографическую колонку (d 12 мм, 25.4 мм), нейтральный оксид алюминия (MN aluminum oxide 90 neutral) и силикагель для колоночной хроматографии (MN silica 60, 0.04-0.063 mm). В качестве элюента брали CH₂Cl₂ или смесь CH₂Cl₂ и гексана в соотношении 1:10.

Работу со всеми координационными соединениями металлов и другими веществами, чувствительными к кислороду и влаге, проводили в атмосфере аргона в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ22М с автоматическим блоком двойной газоочистки и двумя шлюзовыми камерами. Содержание кислорода не превышало 20 ppm, а влаги 10 ppm.

Изготовление мембраны⁶. Ионселективные мембраны изготавливали следующим образом: рассчитанные количества 10%-ного раствора ПВХ в циклогексаноне (ЦГ) смешивали с жидким ионитом (раствор ионофора – CsB₁₀H₉S(C₁₈H₃₇)₂ в *трис*(2-этилгексил)фосфате). Смесь переносили в стеклянное кольцо, находящееся на плоской стеклянной пластинке, которая помещается в чистый бокс, при комнатной температуре и в атмосфере

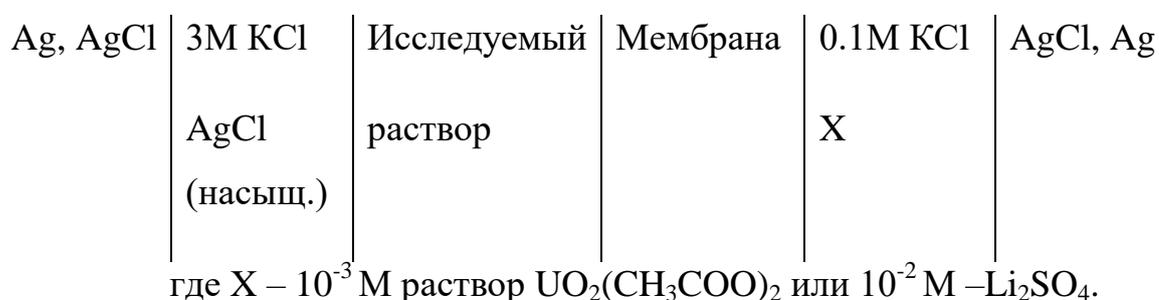
⁵ Данные исследования проведены к.х.н. Г.А. Бузановым

⁶ Данные исследования проведены в соавторстве с к.х.н. А.В. Копытиным

воздуха. После испарения циклогексанона образуется полимерная пленка толщиной 0.3 – 0.5 мм, из которой вырезаются диски диаметром 5–7 мм, используемые в дальнейшем в качестве мембран.

С целью исследования электроаналитических свойств мембраны применяли стандартный корпус ISE (Fluka 45137), а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный электрод ОР-0820Р («Раделкис», Венгрия). Измерения проводили с помощью рН – ион-анализатора ОР-300 («Раделкис», Венгрия).

В процессе исследования электроаналитических свойств разработанных мембран рассматривали гальваническую цепь:



Коэффициенты селективности определяли, согласно рекомендациям IUPAC, по методу смешанных растворов на фоне постоянной концентрации мешающих компонентов 10^{-1} М. Как показали исследования, изменение рН в пределах 5–8 не влияло на величину электродного потенциала.

2.2 Синтез и очистка исходных веществ и реагентов

Li[BH₄] марки Aldrich с содержанием основного вещества не менее 99% использовали без дополнительной очистки.

TiCl₄, TiCl₃, TiCl₂, ZrCl₄, FeBr₂, PdCl₂, AlCl₃, SnCl₂, NiCl₂, CoCl₂, FeCl₂, MnCl₂, CuCl, HfCl₄, (NiCpCO)₂, CF₃COOH, CH₃COOH, ТНТ, t-BuCN, Ph₂CHCN, PhCN, PPh₃, AsPh₃, dppe, Phen, Vipry, Cp₂ZrCl₂, Cp₂TiCl₂ марки Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Ацетонитрил кипятили с обратным холодильником над пентаоксидом фосфора для удаления остатков воды в течение нескольких часов и

перегоняли при атмосферном давлении в токе сухого аргона ($t_{\text{кип}} = 81^{\circ}\text{C}$) [16, 117].

Дихлорметан последовательно промывали кислотой, щелочью и водой, сушили карбонатом калия и перегоняли при атмосферном давлении над пентаоксидом фосфора ($t_{\text{кип}} = 40^{\circ}\text{C}$) [117].

Триэтиламин встряхивали с твердым гидроксидом калия в течение нескольких дней до прекращения потемнения гидроксида калия и перегоняли при атмосферном давлении ($t_{\text{кип}} = 89^{\circ}\text{C}$) [117].

Диэтиловый эфир встряхивали с 10%-ным раствором сульфата железа(II), контролируя содержание пероксидов, согласно принятым методикам, а затем перегоняли над алюмогидридом лития ($t_{\text{кип}} = 34^{\circ}\text{C}$) [117].

Диметиловый эфир этандиола (диметоксиэтан) кипятили с обратным холодильником над натрием в течение 4 ч. Перегоняли над натрием ($t_{\text{кип}} = 85.2^{\circ}\text{C}$).

Тетрагидрофуран кипятили с обратным холодильником над натрием в течение 4 ч. Перегоняли над натрием ($t_{\text{кип}} = 66^{\circ}\text{C}$).

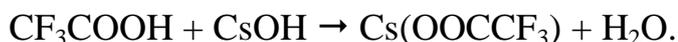
Диоксан кипятили в течение 2 ч в присутствии 5% (об.) серной кислоты [117]. Затем к охлажденному диоксану добавляли твердый гидроксид калия и встряхивали до прекращения разрушения гранул. Отфильтровывали и перегоняли над металлическим натрием ($t_{\text{кип}} = 101^{\circ}\text{C}$).

Бензол кипятили с обратным холодильником над натрием в течение 4 ч. Перегоняли над натрием ($t_{\text{кип}} = 80.1^{\circ}\text{C}$).

Остальные вещества использовали без дополнительной очистки.

Аргон марки Ч пропускали последовательно через две трубки, первую из которых заполняли силикагелем с индикатором влажности, а вторую – гранулированными молекулярными ситами, предназначенными для осушения газов.

Трифторацетат цезия получали по схеме:



В 400 мл 50%-го водного раствора гидроксида цезия (2,3 моль) при перемешивании медленно добавляли 50%-ный водный раствор трифторуксусной кислоты, доводя до рН 6. Полученный раствор упаривали до образования густой белой пены. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и измельчали ее. В результате получили 482 г трифторацетата цезия (выход 85%, $t_{пл} = 115^\circ \text{C}$).

Синтез октагидротрибората тетрабутиламмония. Синтез октагидротриборатного аниона вели по реакции тетрагидробората лития с алкилгалогенидами:



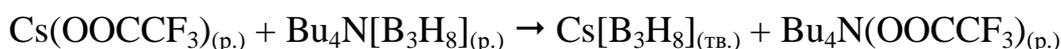
К раствору, содержащему 0.5 г (22.67 ммоль) LiBH_4 в диоксане (40-50 мл), нагретому до кипения, прикапывали при постоянном перемешивании соответствующий органический галогенид (табл. 9), продолжали поддерживать полученную раствор/суспензию в тех же условиях в течение 3 ч в атмосфере сухого аргона. Отфильтровывали реакционную смесь, отгоняли из нее диоксан на роторном испарителе и растворяли полученный твердый остаток в минимальном количестве дистиллированной воды.

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ осаждали раствором 2.43 г (7.55 ммоль) $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})\text{Br}$ в 25 мл воды, отфильтровывали и высушивали на воздухе в течение 24 ч. Продукт растворяли в минимальном количестве дихлорметана и высалили диэтиловым эфиром из полученного раствора. Белый мелкокристаллический продукт $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. ЯМР (CH_2Cl_2): ^{11}B δ : 29,70 м.д. ($m = 9, 33$ Гц, $\text{B}_1\text{-B}_2$). ИК (KBr), cm^{-1} : 2432, 2381, 2266 (ν_{BH}); 2189, 2116 cm^{-1} ($\nu_{\text{BHB}_{\text{мост.}}}$); 1150–1200 ($\delta_{\text{BH}_2} + \delta_{\text{BВH}}$); 1027 ($\nu_{\text{ВВ}}$). Элементный анализ (выч. / найд. %): C(67,76/67,71) H (15,65/15,59), N (4.94/4.88) B (11.66/11.71).

Таблица 9 – Навески исходных реагентов и выход целевого продукта.

Алкил/арилгалогенид				Выход [(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₄ N] [B ₃ H ₈]	
Формула	n, ммоль	m, г	V, мл	г	%
C ₂ H ₄ Cl ₂	7,56	0,74	0,6	1,71	80
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	15,0	1,90	1,73	2,01	94
<i>n</i> -C ₄ H ₉ Br	15,0	2,04	1,6	1,84	86
(C ₆ H ₅) ₃ CCl	15,0	4,20	-	1,99	93
C ₁₀ H ₇ CH ₂ Cl	15,0	2,66	-	1,88	88

Синтез октагидротрибората цезия. Октагидротриборат цезия получали по обменной реакции в этиловом спирте:



Для этого 5 г (17.64 ммоль) октагидротрибората тетрабутиламмония растворяли в минимальном количестве этилового спирта и приливали раствор трифторацетата цезия (4.3 г (17.64 ммоль) в 23.5 мл этилового спирта). Реакционный раствор выдерживали при температуре -12° С в течение 12 ч, фильтровали и осадок сушили на глубоком вакууме при температуре 40° С. В результате получили 2.85 г октагидротрибората цезия (выход 93%). ЯМР (CH₂Cl₂): ¹¹B δ: 30,01 м.д. (m = 9, 33 Гц, B₁-B₂). ИК (KBr), см⁻¹: 2473, 2418, 2353, 2323 (ν_{BH}); 2122, 2076 см⁻¹ (ν_{BHNBост.}); 1174 (δ_{BH2} + δ_{BВH}); 1003 (ν_{BВ}). Элементный анализ (выч. /найд. %): Н (4,6/4,5), В (18,7/18,8).

Получение комплексных соединений аниона [B₃H₈]⁻

[M(L)₃](B₃H₈)₂ получали перемешиванием в течение 30 мин смеси растворов (0.8 ммоль) MHal₂ в 10 мл MeCN и (0.8 ммоль) L в 10 мл MeCN.

Затем добавляли раствор 0.27 г (1.6 ммоль) CsB_3H_8 в 10 млмл MeCN . Моментально выпадал белый кристаллический осадок; после полного выпадения осадка реакцию смесь фильтровали, а фильтрат упаривали в вакууме роторного испарителя до концентрированного раствора. Далее из полученного раствора при медленном упаривании кристаллизовали конечное вещество. Навески исходных реагентов и выходы целевых продуктов реакции представлены в приложении в табл. 2.

[Co(Bipy)₃](B₃H₈)₂ (I) ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2312, 2395, 2453 $\nu(\text{B-H-B})$ 2066, 2119 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -26,56 м.д. Элементный анализ (выч. / найд.%) C(59,1/58,5), H(6,6/7,1), N(13,8/14,0), B(10,8/10,6) , Co (9,7/9,8).

[Fe(Phen)₃](B₃H₈)₂ (II) ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2309, 2379, 2431 $\nu(\text{B-H-B})$ 2070, 2118, cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -28,00 м.д. Элементный анализ (выч. / найд.%) C(63,7/64,6), H(5,9/6,0), N(12,4/12,1), B(9,8/9,3) , Fe(8,1/8,5).

[Ni(Phen)₃](B₃H₈)₂ (III) ИК (вазелиновое масло): ν 2320, 2405, 2449 (B-H) 2075, 2124 $\nu(\text{B-H-B})$ cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -26,03 м.д. Элементный анализ: (выч. / найд.%) C(63.5/63.2), H(5,9/5,5), N(12.3/12,9), B(9.7/9.4 , Ni(8.5/8.7).

[Ni(Bipy)₃](B₃H₈)₂ ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2304, 2390, 2442 $\nu(\text{B-H-B})$ 2070, 2120 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -27,37 м.д. Элементный анализ (выч. / найд.%) C(59,1/58,8), H(6,6/6,9), N(13,8/13,5), B(10,8/10,5), Ni(9,5/10,1).

[Co(Phen)₃](B₃H₈)₂ ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2300, 2384, 2411, 2436 $\nu(\text{B-H-B})$ 2068, 2123 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -26,64 м.д. Элементный анализ (выч. / найд.%) C(63,4/63,6), H(5,9/6,0), N(12,3/12,2), B(9,7/9,2) , Co (8,7/9,0).

[Fe(bipy)₃](B₃H₈)₂ ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2305, 2380, 2429, $\nu(\text{B-H-B})$ 2065, 2113, cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -27,68 м.д. Элементный анализ (выч. / найд.%) C(59,9/60,4), H(6,6/6,7), N(13,9/13,7), B(10,9/10,5) , Fe(9,2/9,4).

[Mn(Phen)₃](B₃H₈)₂ ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2309, 2395, 2445, $\nu(\text{B-H-B})$ 2066,2118 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -26,61 м.д. Элементный анализ (выч. / найд., %) C (63,8/64,3), H (5,9/5,7), N (12,3/12,2), B (9,7/9,2), Mn (8,7/9,0).

[Mn(Bipy)₃](B₃H₈)₂ ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2312, 2398, 2447 $\nu(\text{B-H-B})$ 2069, 2123 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -25,27 м.д. Элементный анализ (выч. / найд.%) C(59,5/59,6), H(6,7/6,6), N(13,9/13,8), B(10,9/10,6), Mn(9,1/9,2).

[Cr(Bipy)₃](B₃H₈)₂ ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2333, 2402, 2459; $\nu(\text{B-H-B})$ 2072, 2135 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -24,66 (м) м.д. Элементный анализ (выч. / найд.%) C(59,8/59,5), H(6,7/6,5), N(13,9/13,8), B (11/10,6), Cr (8,6/8,9).

[Cr(Phen)₃](B₃H₈)₂ ИК (вазелиновое масло): $\nu(\text{B-H})$ 2324, 2415, 2461 $\nu(\text{B-H-B})$ 2070, 2127 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -26,49 м.д. Элементный анализ (выч. / найд.%) C(64,0/64,1), H(6,0/5,9), N(12,4/12,5), B(9,8/9,7), Cr(7,7/7,9).

Взаимодействие галогенидов металлов с октагидротриборатным анионом. Навеску Cs[B₃H₈] (0.17 ммоль) в MeCN помещали в ампулу 5 мм и добавляли 0,5 мл MeCN, полученный раствор охлаждали до -50° С, после чего добавляли MHal₂ (0.08 ммоль) и 0.5 мл MeCN. Далее ампулу с реакционным раствором помещали в прибор и начинали фиксировать спектры с момента начала оттаивания растворителя.

[Ni(B₃H₈)_n] ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -12.38 (-40° С)

[Co(B₃H₈)_n] ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -25.41 (-40° С)

[Fe(B₃H₈)_n] ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -31.58 (-40° С)

[Ti(B₃H₈)_n] ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -32.37 (-40° С)

[Zn(B₃H₈)_n] ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -34.62 (-40° С)

[Cu(B₃H₈)_n] ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ -37.97 (-40° С).

Навески исходных реагентов и выходы целевых продуктов реакции представлены в Приложении в табл. 3.

Реакции замещения атомов водорода, деструкции и конденсации с участием солей аниона [B₃H₈]⁻. Получение замещенных производных аниона [B₃H₈]⁻ с N нуклеофилами [B₃H₇N-R]

Метод А. Навеску MHal_x (1,14 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл R-N, полученную взвесь охлаждали до -50° С и добавляли концентрированный раствор [B₃H₈]⁻ (0.57 ммоль) в 5 мл R-N.

Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод Б. Навеску I_2 (0,57 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл R-N, полученную взвесь охлаждали до $-50^\circ C$ и добавляли концентрированный раствор $[B_3H_8]^-$ (0.57 ммоль) в R-N. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. В ходе реакции раствор обесцвечивался. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод В. Навеску $AlCl_3$ (1,14ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл R-N, полученную взвесь охлаждали до $-50^\circ C$ и добавляли концентрированный раствор $[B_3H_8]^-$ (0.57 ммоль) в R-N. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод Г. Навеску $[B_3H_8]^-$ (0.57 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл R-N, полученную взвесь охлаждали до $-50^\circ C$ и добавляли раствор CF_3COOH 0.13 г (0,087 мл)(1,14 ммоль) (CH_3COOH 0,068 г (0.065 мл)(1.14 ммоль)) в R-N. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 минут и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Навески исходных реагентов и выходы целевых продуктов реакции представлены в приложении в табл. 4.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$ ЯМР (CD_2Cl_2): $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$: (2В) δ : -7.51 м.д. (1В) δ : -35.09 м.д. ^1H δ : 2.43 м.д. (3Н, CH_3), 1.68 м.д. (7Н, H_B). Элементный анализ (выч. / найд. %) С(29.8/29.7) Н (12.5 /12.6), N (17.4/17.3) В (40.4/40.3).

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCt-Bu}]$ ЯМР (CH_2Cl_2): $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$: (2В) δ : -8.36 м.д. (1В) δ : -36.73 м.д. ^1H (CD_2Cl_2): δ : (ВН) 1.52 м.д. (СН) 2.23 м.д. Элементный анализ: (выч. / найд. %): С(48.7/48.8) Н (13.1 /13.0), N (11.4/11.4) В (26.8/26.5).

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCPH}]$ ЯМР (CH_2Cl_2): $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$: (2В) δ : -8.86 м.д. (1В) δ : -36.41 м.д. ^1H (CD_2Cl_2): δ : (ВН) 1.93 м.д. (СН) 7.52 м.д. Элементный анализ: (выч. / найд. %) С(58.7/58.8) Н (8.5 /8.4), N (9.8/9.7) В (23.1/23.0).

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{Ph}_2\text{CHCN}]$ ЯМР (CH_2Cl_2): $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$: (2В) δ : -0.51 м.д. (1В) δ : -37.44 м.д. ^1H (CD_2Cl_2): δ : (ВН) 1.10 м.д. (СН) 7.60 м.д. Элементный анализ: (выч. / найд. %) С(72.0/72.1) Н (7.8/7.7), N (6.00/6.1) В (14.2/14.1).

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{Et}_3\text{N}]$ ЯМР (CH_2Cl_2): $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$: (2В) δ : -20.3 м.д. (1В) δ : -22.51 м.д. ^1H δ : 2.87 м.д. (6Н, CH_2), 1.19 м.д. (9Н, CH_3), 1.10 м.д. (7Н, H_B). ИК (жидк. пленка), cm^{-1} : ν (ВН): 2499, 2452, 2425, 2310, 2254. Элементный анализ: (выч. / найд. %) С(50.1/50.9) Н (15.7 /15.6), N (9.9/10.0) В (23.4/23.3).

Получение замещенных производных аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с -О нуклеофилами $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O-R}_2]$

Метод А. Навеску MCl_x (1.14 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл R_2O , полученную взвесь охлаждали до -50°C и добавляли концентрированный раствор $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ 0.1 г (0.57 ммоль) в R_2O . Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод Б. Навеску I_2 0.145 г (0,57 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл R_2O , полученную взвесь охлаждали до -50°C и

добавляли концентрированный раствор $[B_3H_8]^-$ 0,1 г (0.57 ммоль) в R_2O . Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. В ходе реакции раствор обесцвечивается. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод В. Навеску растворов $AlCl_3$ 0.15 г (1,14ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл R_2O , полученную взвесь охлаждали до $-50^\circ C$ и добавляли концентрированный раствор $[B_3H_8]^-$ 0,1 г (0.57 ммоль) в R_2O . Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод Г. Навеску $[B_3H_8]^-$ 0.1 г (0.57 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл R_2O , полученную взвесь охлаждали до $-50^\circ C$ и добавляли раствор CF_3COOH 0.13 г (0,087 мл)(1,14 ммоль) (CH_3COOH 0,068 г (0.065 мл)(1.14 ммоль)) в R_2O . Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Навески исходных реагентов и выходы целевых продуктов реакции представлены в Приложении в табл. 5.

$[B_3H_7THF]$ ЯМР (CH_2Cl_2): $^{11}B-\{^1H\}$: (2В) δ : -9.59 м.д. (1В) δ : -14.52 м.д. 1H (CD_2Cl_2): δ : 1H δ : 4.09 м.д. (4Н, $H_C(2,5)$), 2.06 м.д. (4Н, $H_C(3,4)$), 1.94 м.д. (7Н, H_B). Элементный анализ (выч. / найд. %): С (42.8/42.8) Н (13.5/13.4), О (14.2/14.3) В (29.5/29.4).

[B₃H₇OEt₂] ЯМР (CH₂Cl₂): ¹¹B–{¹H}: (2B) δ: -8.01 м.д. (1B) δ: -12.36 м.д. Элементный анализ (выч. / найд. %): С (42.0/42.1) Н (15.0 /15.1), О (14.0/13.8) В (28.9/29.0).

[B₃H₇diox] ЯМР (CH₂Cl₂): ¹¹B–¹H}: (2B) δ: -8.34 м.д. (1B) δ: -12.36 м.д. Элементный анализ (выч. / найд. %): С (37.4/37.5) Н (11.8/11.7), О (25.0/24.9) В (25.7/25.8).

[B₃H₇DME] ЯМР (CH₂Cl₂): ¹¹B–{¹H}: (2B) δ: -8.62 м.д. (1B) δ: -11.40 м.д. Элементный анализ (выч. / найд. %): С (36.9/36.8) Н (13.1 /13.2), О (24.6/17.7) В (25.4/25.3).

Получение замещенных производных аниона [B₃H₈]⁻ с тетрагидротиофеном [B₃H₇ТНТ]

Метод А. Навеску MCl_x (1.14 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл ТНТ, полученную взвесь охлаждали до -50° С и добавляли концентрированный раствор Cs[B₃H₈] 0.1 г (0.57 ммоль) в ТНТ. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод Б. Навеску ТВА[B₃H₈] (0.1 г 0.353 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и растворяли в минимальном количестве тетрагидротиофена при перемешивании. Далее реакционную смесь охлаждали до -89° С и добавляли концентрированный раствор йода (0.090 г, 0.353 ммоль) в ДХМ. Колбу с реакционной смесью перемешивали при комнатной температуре 1 ч, в течение которого наблюдалось обесцвечивание раствора, сопровождаемое выделением газа. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод В. Навеску растворов AlCl_3 0.15 г (1,14 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл ТНТ, полученную взвесь охлаждали до -50°C и добавляли концентрированный раствор $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (0.57 ммоль) в ТНТ. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод Г. Навеску $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ 0.1 г (0.57 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл ТНТ, полученную взвесь охлаждали до -50°C и добавляли раствор CF_3COOH 0.13 г (0,087 мл)(1,14 ммоль) (CH_3COOH 0,068 г (0.065 мл)(1.14 ммоль)) в ТНТ. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{SC}_4\text{H}_8]$: ЯМР (CH_2Cl_2): $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$: (2В) δ : -8.62 м.д. (1В) δ : -11.40 м.д. Элементный анализ (выч. / найд. %): С (37.5/37.4) Н (11.8 /11.9), S (25.0/24.9) В (25.7/25.8).

Навески исходных реагентов и выходы целевых продуктов реакции представлены в Приложении в табл. 6.

Получение замещенных производных аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с P-, As-, NH_2 -нуклеофилами $[\text{B}_3\text{H}_7\text{P}(\text{As}, \text{NH}_2, \text{-R})]$

Метод А. Навеску MCl_x (1,14 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл CH_2Cl_2 , полученную взвесь охлаждали до -50°C и добавляли концентрированный раствор $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (0.57 ммоль) в CH_2Cl_2 . Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и добавляли концентрированный раствор L (0.57 ммоль) в CH_2Cl_2 , после чего реакционную смесь медленно нагревали до комнатной

температуры. Далее реакционный раствор фильтровали, упаривали, осадок заливали 20 мл дихлорметана. Получившийся раствор фильтровали, упаривали до объема 5–10 мл и проводили хроматографию (силикагель, элюент – дихлорметан). Фракции с целевым веществом сливали в одну колбу и упаривали.

Метод Б. Навеску I_2 0.145 г (0.57 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл CH_2Cl_2 , полученную взвесь охлаждали до $-50^\circ C$ и добавляли концентрированный раствор $[B_3H_8]^-$ в количестве 0.57 ммоль в CH_2Cl_2 . Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и добавляли концентрированный раствор L (0.57 ммоль) в CH_2Cl_2 , после чего реакционную смесь медленно нагревали до комнатной температуры. В ходе реакции раствор обесцвечивался, осадка не наблюдали. Далее его упаривали, осадок заливали 20-ю мл дихлорметана. Получившийся раствор фильтровали, упаривали до объема 5 после чего реакционную смесь медленно нагревали до комнатной температуры. 10 мл и проводили хроматографию (силикагель, элюент – дихлорметан). Фракции с целевым веществом сливали в одну колбу и упаривали.

Метод В. Навеску растворов $AlCl_3$ (1.14 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл CH_2Cl_2 , полученную взвесь охлаждали до $-50^\circ C$ и добавляли концентрированный раствор $[B_3H_8]^-$ (0.57 ммоль) в CH_2Cl_2 . Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре течение 30 мин и добавляли концентрированный раствор L (0.57 ммоль) в CH_2Cl_2 . После медленно нагревали до комнатной температуры. Далее бесцветный раствор упаривали, осадок заливали 20 мл дихлорметана. Получившийся раствор фильтровали, упаривали до 5 – 10 мл и проводили хроматографию (силикагель, элюент — дихлорметан). Фракции с целевым веществом сливали в одну колбу и упаривали.

Метод Г. Навеску $[B_3H_8]^-$ (0.57 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл CH_2Cl_2 , полученную взвесь охлаждали до $-50^\circ C$ и добавляли раствор CF_3COOH 0.13 г (0,087 мл)(1,14 ммоль) (CH_3COOH 0,068

г (0.065 мл)(1.14 ммоль)) в CH_2Cl_2 . Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и добавляли концентрированный раствор L (0.57 ммоль) в CH_2Cl_2 . После – медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор реакционной смеси был бесцветный, без осадка. Далее его упаривали, осадок заливали 20 мл дихлорметана. Получившийся раствор фильтровали, упаривали до 5 – 10 мл и проводили хроматографию (силикагель, элюент – дихлорметан). Фракции с целевым веществом сливали в одну колбу и упаривали.

Метод Д. К раствору соли $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (0.71 ммоль) в 10 мл тетрагидрофурана, помещенному в реакционный сосуд объемом 50 мл, прибавляли раствор 188.5 мг AlCl_3 (1.42 ммоль) в 15 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 2 ч, после чего охлаждали её до температуры -40°C . Через 5 мин в реакционную смесь добавляли Et_3N (0.71 ммоль), смесь оставляли при постоянной температуре (-40°C) на 30 мин при перемешивании, затем медленно нагревали её до комнатной температуры. Раствор реакционной смеси был бесцветный, без осадка. Далее его упаривали, осадок заливали 20 мл дихлорметана. Получившийся раствор фильтровали, упаривали до 5 – 10 мл и проводили хроматографию (силикагель, элюент – дихлорметан). Фракции с целевым веществом сливали в одну колбу и упаривали.

Метод Е. К раствору соли аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (0.71 ммоль) в 10 мл тетрагидрофурана, помещенному в реакционный сосуд объемом 50 мл, прибавляли раствор 188.5 мг AlCl_3 (1.42 ммоль) в 15 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 2 ч, после чего охлаждали её до температуры -40°C . Через 5 минут в реакционную смесь добавляли соответствующий нуклеофил (0.71 ммоль), смесь оставляли при постоянной температуре (-40°C) на 30 минут при перемешивании, затем медленно нагревали её до комнатной температуры. Раствор реакционной смеси был бесцветный, без осадка. Далее его упаривали, осадок заливали 20 мл дихлорметана. Получившийся раствор фильтровали, упаривали до 5 — 10

мл и проводили хроматографию (силикагель, элюент — дихлорметан). Фракции с целевым веществом сливали в одну колбу и упаривали.

Навески исходных реагентов и выходы целевых продуктов реакции представлены в приложении в табл. 7.

[B₃H₇PhNH₂] (IV). Синтез PhNH₂·B₃H₇ осуществляли по методике Е. После проведенной очистки и выделения вещества кристаллизовали из раствора смеси CH₂Cl₂ с бензола (в соотношении 1:10 соответственно) путем медленного упаривания. В итоге получили 45 мг (0.342 ммоль) белого порошка (PhNH₂B₃H₇) – выход составил 48.4%. ЯМР (CD₂Cl₂): ¹¹B–{¹H} δ: -7.6 м.д. (2В), -25.9 м.д. (1В); ¹H δ: 7.44 - 7.25 м.д. (5Н, Ph, m), 5.40 м.д. (2Н, Н_N, br), 1.76 м.д. (7Н, Н_B, br); ¹³C-¹H δ: 139.28 м.д. (C_{четв}, C(1)), 130.3 м.д. (2С, C(3,5)), 128.5 м.д. (1С, C(4)), 121.9 м.д. (2С, C(2,6)). ИК (KBr), см⁻¹: ν(ВН): 2505, 2431, 2322. Элементный анализ (выч. / найд., %): С (54.3/54.4), Н (10.6/10.7), N (10.6/10.5), В (24.5/24.4).

[B₃H₇PPh₃] (V) После проведенной очистки и выделения вещества кристаллизовали из раствора смеси CH₂Cl₂ с бензола (в соотношении 1:10 соответственно) путем медленного упаривания. ЯМР (CH₂Cl₂): ¹¹B–{¹H}: (2В) δ: -8.62 м.д. (1В) δ: -11.40 м.д.); ¹H δ: 7.64 - 7.48 м.д. (15Н, Ph), 1.06 м.д. (7Н, Н_B); ³¹P-¹H δ: 27.6 м.д. . ИК (KBr), см⁻¹: 2505, 2473, 2437 (ν_{ВН}); 2016 см⁻¹. Элементный анализ (выч. / найд. %): С (71.4/71.5) Н (7.4 /7.3), Р (10.2/10.3) В (10.9/10.8).

[B₃H₇AsPh₃] ЯМР (CH₂Cl₂): ¹¹B–{¹H}: (2В) δ: -8.62 м.д. (1В) δ: -11.40 м.д.

[B₃H₇ddpe] ЯМР (CH₂Cl₂): ¹¹B–{¹H}: (2В) δ: -8.62 м.д. (1В) δ: -11.40 м.д. ¹H δ: 7.61 - 7.88 м.д. (20Н, Ph), 2.38 м.д. (2Н, Н_C), 2.15 м.д. (2Н, Н_C), 1.02 м.д. (7Н, Н_B); ³¹P δ: 27.6 м.д. Элементный анализ (выч. / найд. %): С (71.2/71.1) Н (7.1 /7.2), Р (14.2/14.1) В (7.5/7.6).

Получение тетраборана(10) [B₄H₁₀].

Метод А. Навеску MCl_x (1,14 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл CH₂Cl₂, полученную взвесь охлаждали до -50° С и добавляли концентрированный раствор [B₃H₈]⁻ (0.57 ммоль) в CH₂Cl₂. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод Б. Навеску I₂ (0.57 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл CH₂Cl₂, полученный раствор охлаждали до -50° С и добавляли концентрированный раствор [B₃H₈]⁻ (0.57 ммоль) в CH₂Cl₂. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. В ходе реакции раствор обесцвечивается. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод В. Навеску AlCl₃ (1,14 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл CH₂Cl₂, полученную взвесь охлаждали до -50° С и добавляли концентрированный раствор [B₃H₈]⁻ (0.57 ммоль) в CH₂Cl₂. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор, содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Метод Г. Навеску [B₃H₈]⁻ (0.757 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и добавляли 10 мл CH₂Cl₂, полученную взвесь охлаждали до -50° С и добавляли раствор CF₃COOH (1,14 ммоль) (CH₃COOH(1.14 ммоль)) в CH₂Cl₂. Далее реакционный раствор перемешивали при пониженной температуре в течение 30 мин и медленно нагревали до комнатной температуры. Раствор,

содержащий целевой продукт, отделяли фильтрацией от выпавших осадков, затем концентрировали на роторном испарителе для дальнейшей хроматографии.

Навески исходных реагентов и выходы целевых продуктов реакции представлены в приложении в табл. 8.

[B₄H₁₀] ЯМР (CH₂Cl₂): ¹¹B–{¹H}: (2B) δ: -9.18 м.д. (2B) δ: -43.82 м.д.

Получение комплекса [Cp₄Zr₂B₅H₁₁]. Навеску [Cp₂ZrCl₂] 0.1 г (0.3 ммоль) помещали в колбу объемом 25 мл и растворяли в 7 мл DME при перемешивании, к полученному раствору добавляли концентрированный раствор Cs[B₃H₈] 0.1 г (0.6 ммоль) в DME. Далее реакционный раствор кипятили в течение 60 мин и медленно охлаждали до комнатной температуры. В ходе реакции выпадает бесцветный осадок, и раствор приобретает желтый цвет. При медленном упаривании реакционного раствора выпадают желтые кристаллы. Получили 0.046 г (53%).

ЯМР ¹¹B–{¹H} (1B) -7.6 м.д., (2B) -12.9 м.д., (1B) -19.9 м.д., (1B) -23.0 м.д. Элементный анализ (выч. / найд. %): С (47.4/47.3) Н (6.1 /6.2), В (10.9/10.8), Zr (35.5/35.6).

[Cp₄Ti₂B₅H₁₁] получали по аналогичной методике что и [Cp₄Zr₂B₅H₁₁]. Из Cs[B₃H₈] 0.1 г (0.6 ммоль) и [Cp₂ZrCl₂] 0.07 г (0,3 ммоль) получили 0.043 г (56%). ЯМР ¹¹B–{¹H} (1B) -8.1 м.д., (2B) -13.4 м.д., (1B) -20.5 м.д., (1B) -23.9 м.д. Элементный анализ (выч. / найд. %): С (56.9/56.8) Н (7.4 /7.5), В (13.1/13.0), Ti (22.7/22.8).

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главными задачами работы являлись разработка новой методики синтеза солей октагидротриборатного аниона и изучение его реакционной способности. Для этого мы оптимизировали имеющиеся методики синтеза солей аниона $[B_3H_8]^-$, на их основе провели реакции комплексообразования с галогенидами и комплексами переходных металлов. С помощью реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, “симметричного” и “несимметричного” расщепления, исследовали процессы конденсации, деструкции и замещения атома водорода.

3.1. Получение соединений аниона $[B_3H_8]^-$

Как упоминалось в литературном обзоре, образование октагидротриборатного аниона происходит при $100^\circ C$. Мы подобрали систему, в которой отказались от высококипящего диглима [13] в пользу диоксана с температурой кипения $101^\circ C$ и содержащую $Li[BH_4]$ как основной источник бора. Синтез солей аниона $[B_3H_8]^-$ осуществляли по схеме:



в диоксане при кипячении.

Преимуществом такого подхода перед известными из литературного обзора и разработанными ранее в нашей лаборатории методиками синтеза солей октагидротриборатного аниона стала простота проведения синтеза, легкость выделения целевого продукта и безопасность исходных реагентов. Мы отказались от высококипящего диглима в пользу диоксана с температурой кипения $101^\circ C$, при которой происходит образование

октагидротриборатного аниона, однако в этом случае необходимо использовать $\text{Li}[\text{BH}_4]$ вместо $\text{Na}[\text{BH}_4]$, так как последний не растворяется в диоксане. Выделение целевого продукта заключается в фильтрации реакционной смеси, упаривании реакционного раствора и переосаждении целевого продукта в тетрабутиламмониевую соль в водном растворе или дальнейшее переосаждение в цезиевую соль в спиртовом растворе. Из за более простого выделения целевого продукта выходы солей аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ значительно увеличились по сравнению с ранее предложенной методикой.

По данным ^{11}B ЯМР спектроскопии, после 4 ч кипячения в реакционном растворе мы наблюдали два сигнала: первый сигнал с мультиплетностью 5 при -39,1 м.д., относящийся к борогидриду лития, второй сигнал с мультиплетностью 9 при -27,8 м.д. отвечающий октагидротриборатному аниону. Анализ соотношения интегральных интенсивностей показал, что реакция прошла на 40 – 50%. По истечению еще 4 ч сигнал от аниона $[\text{BH}_4]^-$ полностью исчезает, однако наряду с мультиплетом от аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ появляются сигналы от минорных примесей борводородов. После переосаждения аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с цезиевым катионом в ^{11}B ЯМР спектре остается единственный мультиплет при -28,3 м.д. (рис. 33А).

В ^1H ЯМР спектре октагидротрибората цезия мы наблюдаем сложный уширенный мультиплет при 0,2 м.д. (рис. 33Б).

В ИК-спектре мы наблюдаем три группы сигналов, относящихся к октагидротриборатному аниону: валентные колебания связи В–Н при 2470, 2416, 2363 и 2327 см^{-1} ; валентные колебания мостиковой связи В–Н при 2124 см^{-1} и 2084 см^{-1} и остовные деформационные колебания при 1180 см^{-1} и 1006 см^{-1} (рис. 34). Рентгенофазовый анализ также подтверждает однофазность полученного вещества, поскольку рефлексы в рентгенограмме совпадают с литературными данными (рис. 35).

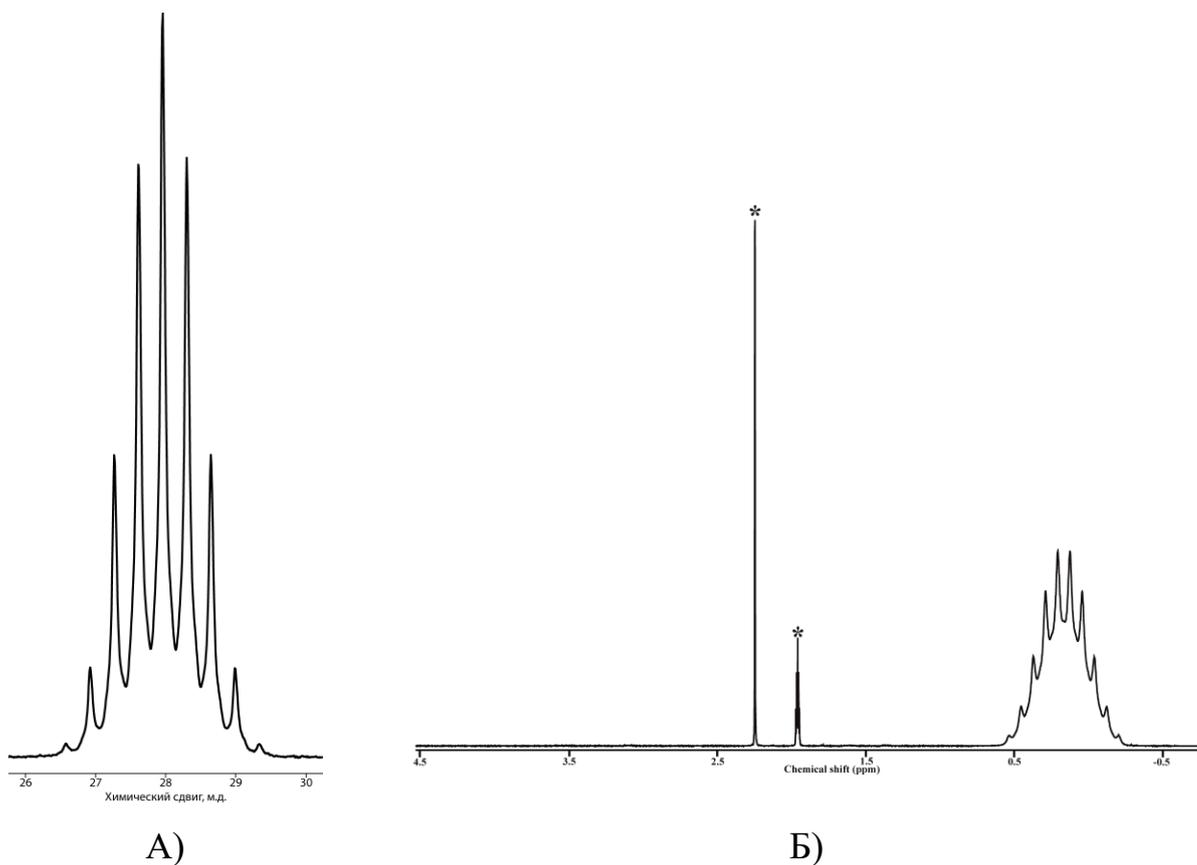


Рисунок 33 – А) ^{11}B ЯМР спектр раствора $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в CD_3CN . Б) ^1H ЯМР спектр раствора $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в CD_3CN (* – сигналы растворителя).

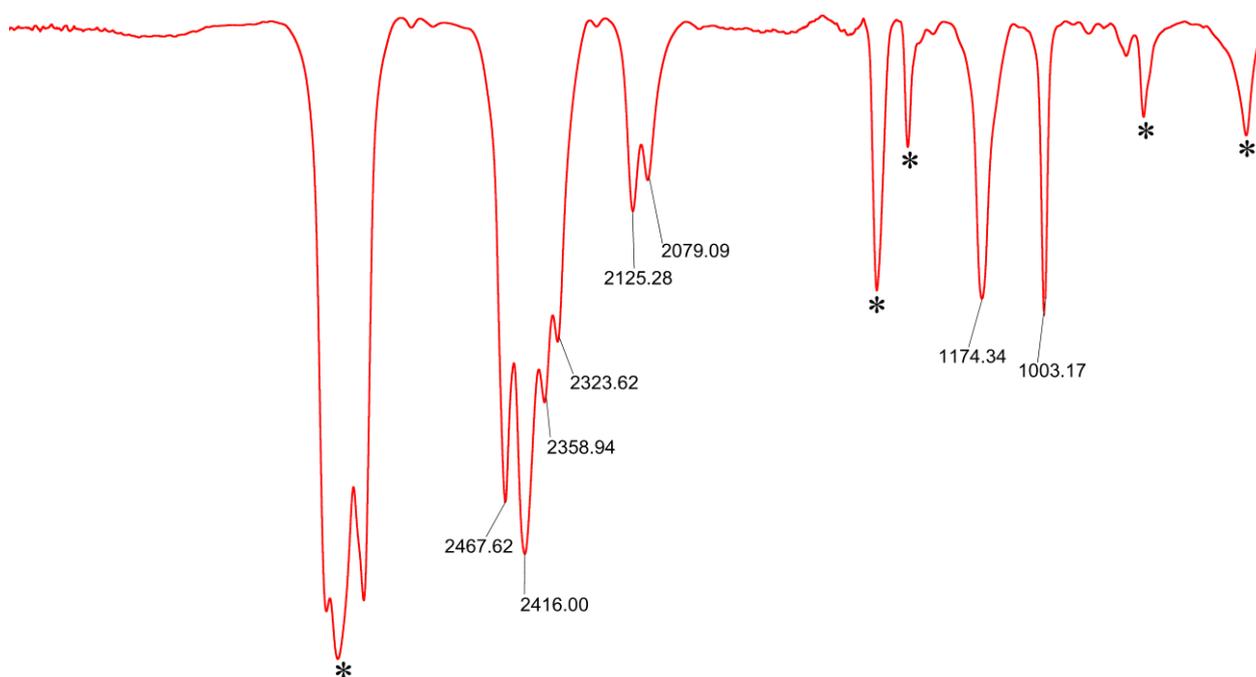


Рисунок 34 – ИК-спектр суспензии $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в вазелиновом масле - *.

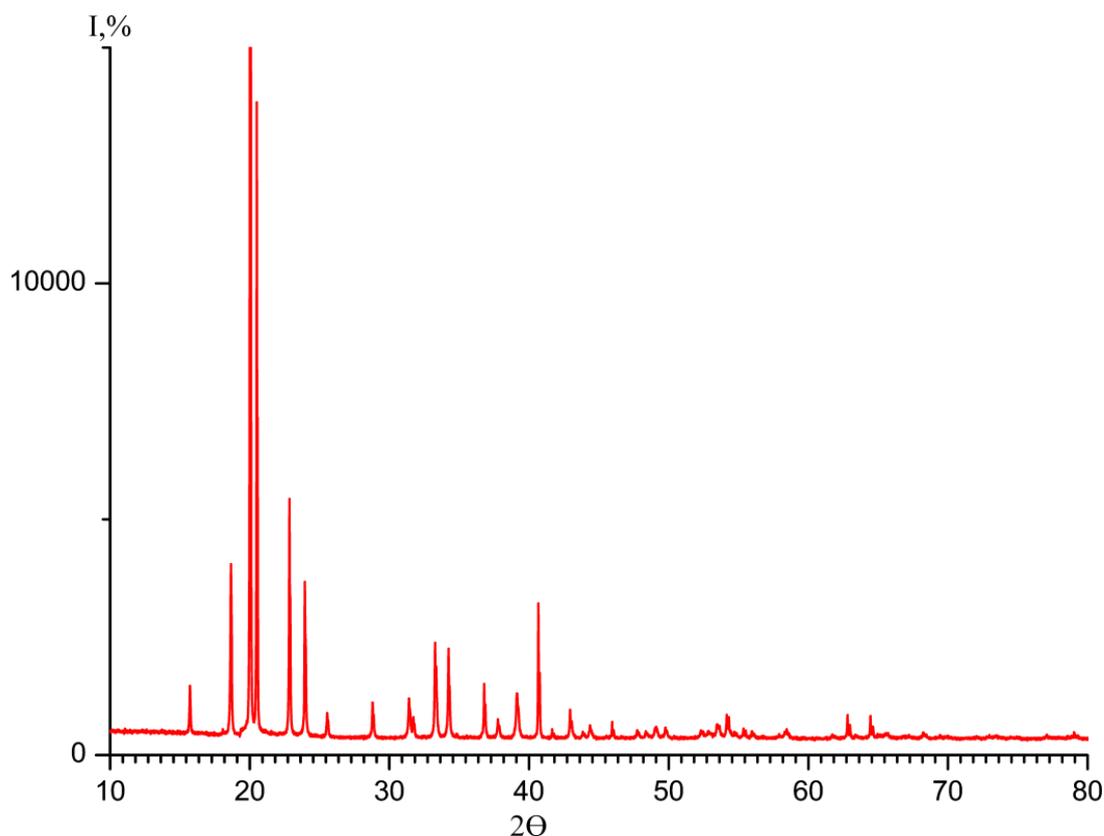


Рисунок 35 – Рентгенограмма порошка Cs[B₃H₈].

Вторая задача, которая была решена в данной работе, связана с разработкой экспресс-метода количественного определения аниона [B₃H₈]⁻ в водных растворах. Для этого разработаны новые составы мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного *o*-нитрофенилоктиловым эфиром для ионоселективных электродов, обратимых к аниону [B₃H₈]⁻. В качестве электрооактивного компонента использовали ионофор {(C₁₀H₂₁)₄N}[B₃H₈], полученный путем ионообменной экстракции.

Показано, что наилучшими параметрами обладали мембраны с содержанием ионофора $5 \cdot 10^{-3}$ М. Определены основные электроаналитические параметры разработанных потенциометрических сенсоров, такие как предел обнаружения (рХ 6), область линейного отклика (не хуже рХ 1 – 5,5), угловой наклон электродной характеристики ($S = 57 \pm 1,5$ мВ) (рис. 36). Определено положение октагидротриборатного аниона в ряду Гофмейстера:

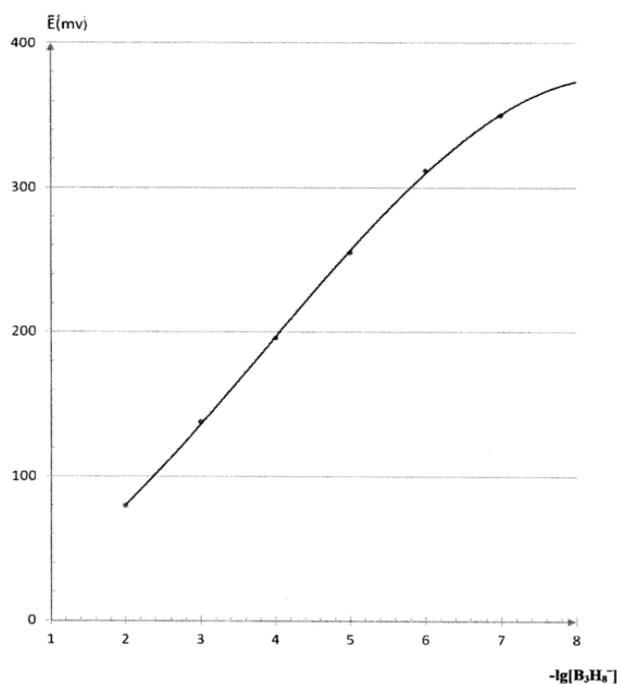
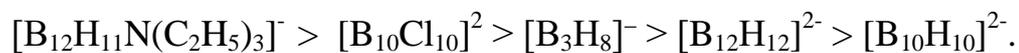


Рисунок 36 – Электродная характеристика мембраны для определения аниона $[B_3H_8]^-$ с содержанием ионофора $5 \cdot 10^{-3}$ М.



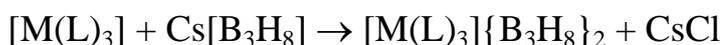
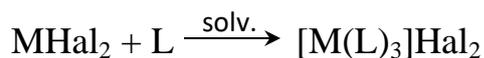
Разработанные электроды позволяют определять соединения аниона $[B_3H_8]^-$ в присутствии широкого ряда неорганических анионов (табл. 10).

Таблица 10 – Чувствительность электрода.

Анион	Ac^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	ReO_4^-	SO_4^{2-}
$K_{сел}$	$< 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$< 10^{-5}$

3.1.1 Процессы комплексообразования с участием октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$

Взаимодействие галогенидов или комплексов металлов с анионом $[B_3H_8]^-$ в органических растворителях приводит к образованию гетеролептических координационных соединений, но чаще приводит к окислению октагидротриборатного аниона с разрушением борного остова и восстановлению металла до металлического зеркала. Для стабилизации комплекса и степени окисления металла можно добавить нейтральный хелатирующий лиганд, однако из-за конкуренции молекулы лиганда с анионом $[B_3H_8]^-$ за координационную позицию это выводит октагидротриборатный анион из внутренней координационной сферы во внешнюю. Например, при проведении реакции комплексообразования в ацетонитриле при комнатной температуре протекает следующая реакция:



M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cr(II); Solv. = MeCN, DME, CH_2Cl_2 ;

L = phen, bipy.

Строение соединений $[Ni(bipy)_3]\{B_3H_8\}_2$ (I) $[Fe(phen)_3]\{B_3H_8\}_2$ (II), $[Ni(phen)_3]\{B_3H_8\}_2$ (III) установлено методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кристаллические структуры перечисленных комплексов приведены на рис. 37 – 39.

Атомы Н фенантролина и концевые атомы анионов $[B_3H_8]^-$ размещены в геометрически вычисленных позициях с изотропными температурными факторами, равными 1.2 эквивалентного изотропного фактора атома С или В, с которым они связаны.

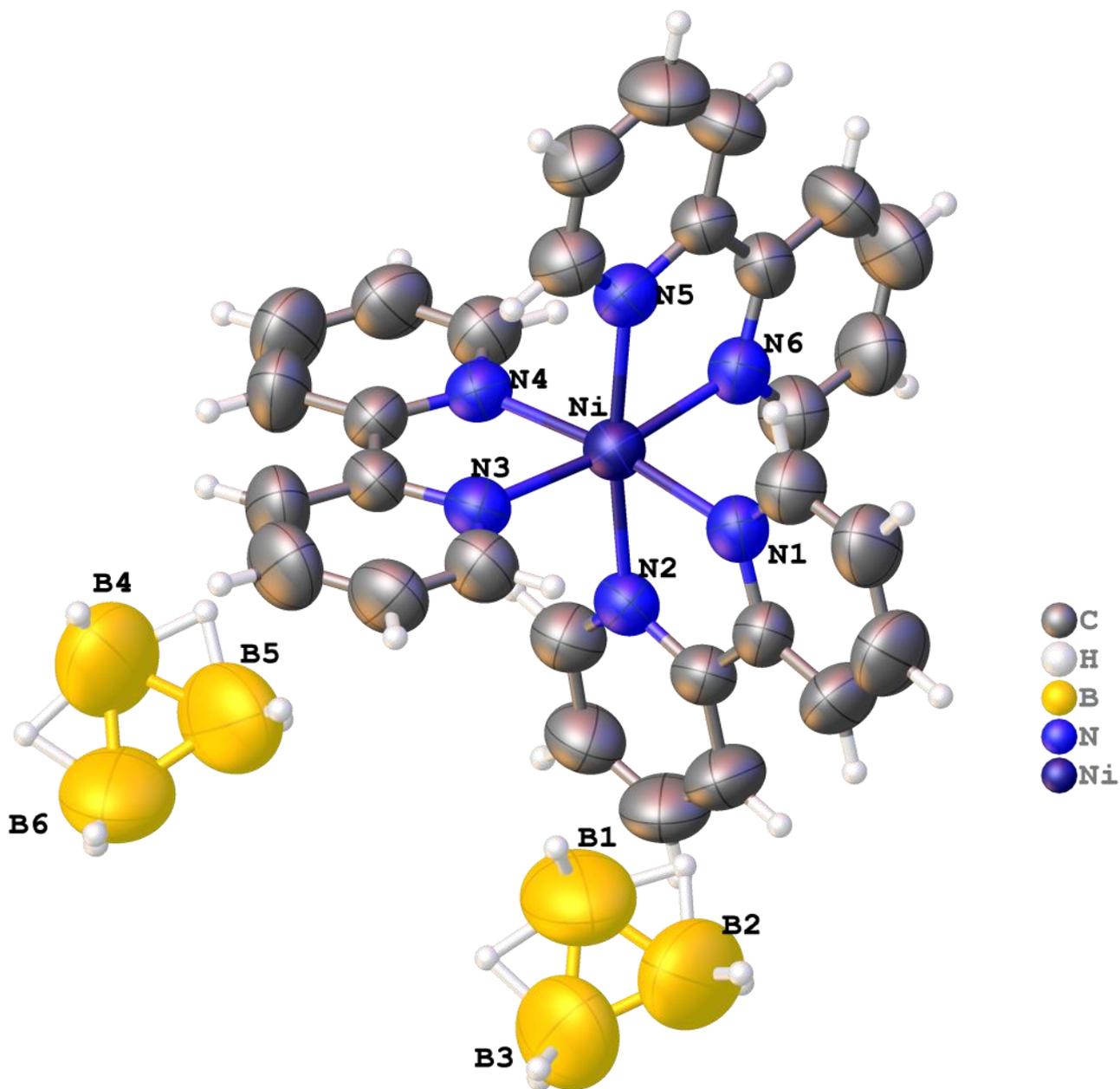


Рисунок 37 – Кристаллическая структура комплекса $[\text{Ni}(\text{bipy})_3](\text{B}_3\text{H}_8)_2$.

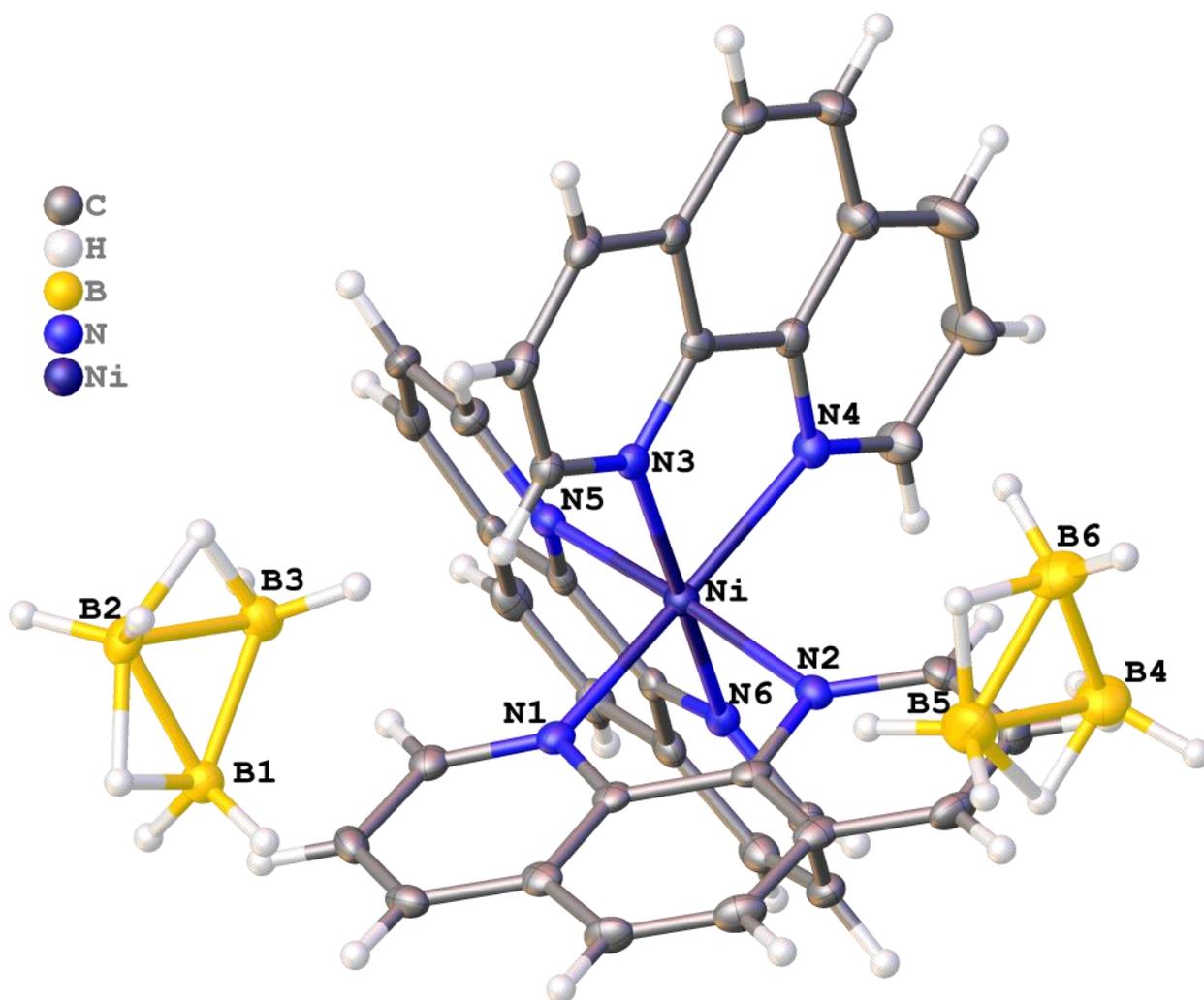


Рисунок 38 – Кристаллическая структура комплекса $\text{Ni}[(\text{Phen})_3](\text{B}_3\text{H}_8)_2$.

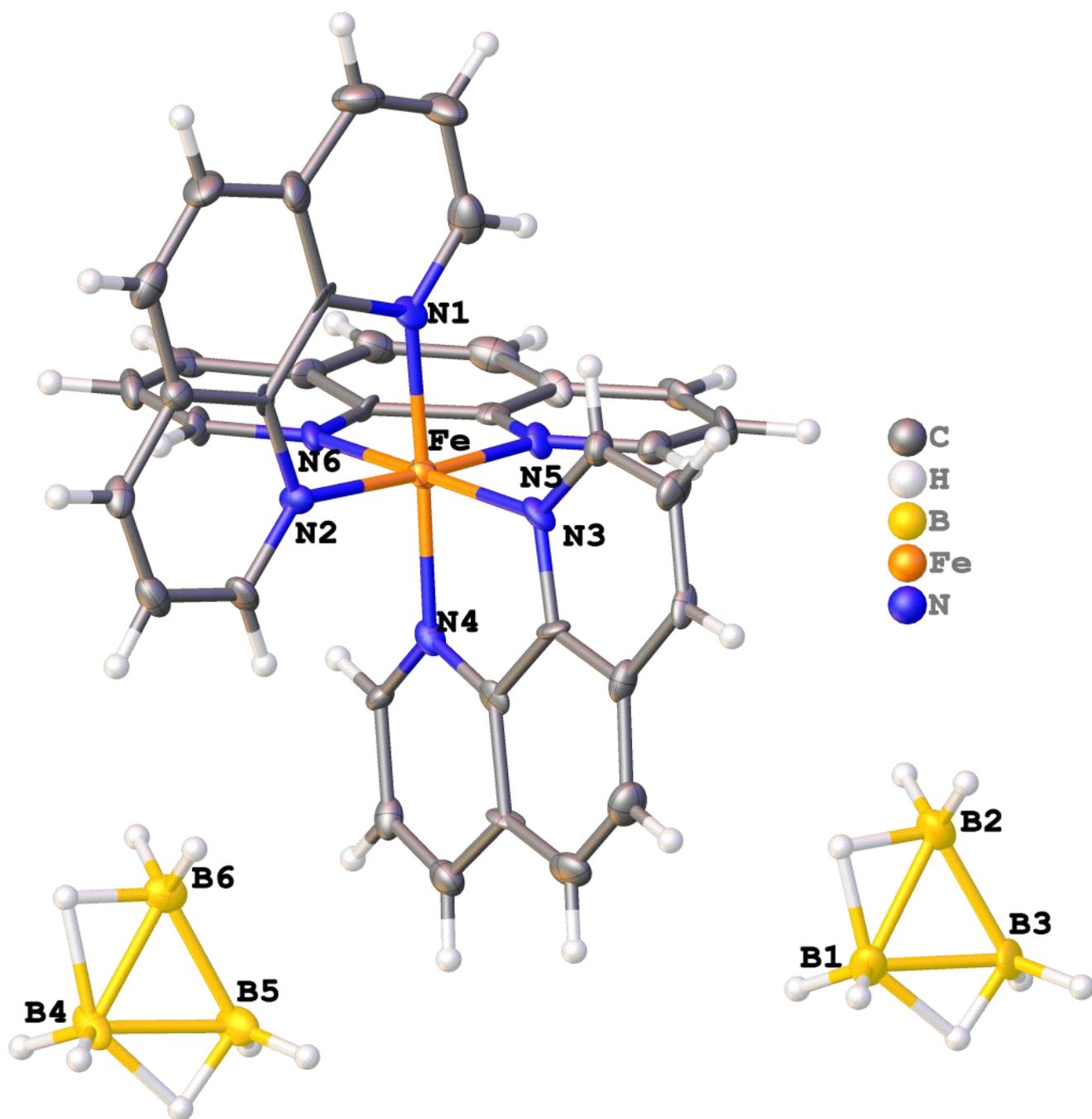


Рисунок 39 – Кристаллическая структура комплекса $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{B}_3\text{H}_8)_2$.

Мостиковые атомы Н анионов $[B_3H_8]^-$ локализованы из разностных Фурье-синтезов и уточнены с условием равенства аналогичных расстояний в структурах с фенантролином и с условием стремления расстояний В-Н к величине 1.30(2) Å в структуре с бипиридиллом.

В $[Ni(bipy)_3]\{B_3H_8\}_2$ (рис. 37), кристаллизующимся в пр. гр. $P-3c1$, атом Ni находится в частной позиции $2a$ с симметрией D_3 , органические лиганды (bipy) находятся на осях C_2 . Центр аниона $[B_3H_8]^-$ находится в частной позиции $4d$ с симметрией C_3 , при этом все атомы бора эквивалентны, а мостиковые атомы водорода разупорядочены. Координационный полиэдр атома Ni имеет форму искаженного октаэдра. Основное искажение заключается в повороте треугольной грани октаэдра по отношению к противоположной, что связано с ограниченным расстоянием N...N. Соединения $[Ni(phen)_3]\{B_3H_8\}_2$ (рис. 38) и $[Fe(phen)_3]\{B_3H_8\}_2$ кристаллизуются в пр. гр. $P-1$. Строение комплексных катионов подобно строению $[Ni(bipy)_3]^{2+}$. В случае $[Fe(phen)_3](B_3H_8)_2$ удвоенная (по сравнению с $[Ni(phen)_3]\{B_3H_8\}_2$) ячейка содержит две кристаллографически независимые формульные единицы. При этом большая часть структуры связана некристаллографической трансляцией $c/2$, и только для двух анионов $[B_3H_8]^-$ трансляция $c/2$ сопровождается поворотом (рис. 39). В комплексах с фенантролином наблюдается слабое стекинговое взаимодействие, расстояние между плоскостями молекул фенантролина составляет при этом в комплексе с железом 3.55Å. Расстояния M-N представлены в табл. 11. Длина связи В-В варьируется в диапазоне 1.598(12) – 1.818(12) Å.

По данным ИК-спектроскопии (рис. 40), наблюдается сильное изменение полосы валентных колебаний связи В-Н при сохранении ее местоположения (2419 – 2384 cm^{-1}), связанное, скорее всего, с особенностью упаковки в кристалле.

Таблица 11 – Некоторые длины связей соединений **I**, **II**, **III**.

Связь	d, Å		
	I	II	III
M–N1	2.076(3)	1.974(6)(1.961(5))	2.077(2)
M–N2	2.076(3)	1.992(5) (1.966(7))	2.081(2)
M–N3	2.076(3)	1.974(7) (1.973(6))	2.081(2)
M–N4	2.076(3)	1.958(6) (1.978(6))	2.086(2)
M–N5	2.076(3)	1.964(5) (1.970(7))	2.096(2)
M–N6	2.076(3)	1.975(7) (1.970(6))	2.097(2)

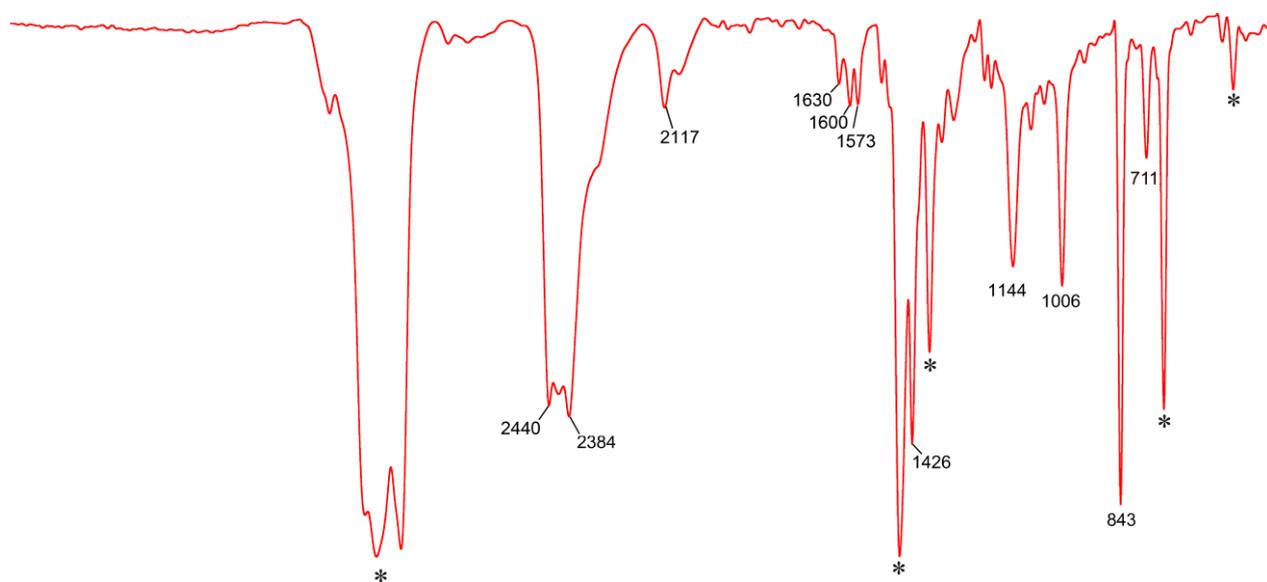


Рисунок 40 – ИК - спектр суспензии $[\text{Fe}(\text{Phen})_3](\text{B}_3\text{H}_8)_2$ в вазелиновом масле (*).

Однако не происходит ее характерного для процессов комплексообразования смещения в область больших волновых чисел. Подобная картина

наблюдается для всех рассмотренных комплексов металлов и соответствует свободному аниону $[B_3H_8]^-$ [118].

Характерный для свободного аниона $[B_3H_8]^-$ сигнал с мультиплетностью 9 при -28,03 м.д. в ^{11}B ЯМР спектрах наблюдается для комплексов Fe(II), Mn(II), Cr(II). В спектрах растворов соединений $[Ni(bipy)_3]\{B_3H_8\}_2$, $[Ni(phen)_3]\{B_3H_8\}_2$ наблюдаются уширенные слаборазрешенные сигналы с пониженной до 7 мультиплетностью соответственно при -27,37 и -26,03 м.д., соответственно (рис. 41). Это связано с внутримолекулярным водородным обменом в анионе $[B_3H_8]^-$ [20], из-за неожиданного участия октагидротриборатного аниона в координации к атому металла в растворе за счет частичной диссоциации комплексного катиона $[NiL_3]^{2+}$.

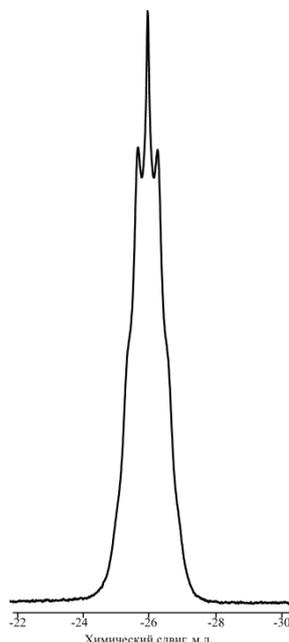


Рисунок 41 – ^{11}B ЯМР спектр раствора $[Ni(Phen)_3](B_3H_8)_2$ в MeCN.

Участие в связывании с металлом концевых атомов водорода возможно и приводит к смещению сигнала на 2 м.д. в слабое поле и изменению его мультиплетности.

3.1.2 Взаимодействие галогенидов металлов с анионом $[B_3H_8]^-$ при пониженных температурах

При взаимодействии координационных соединений металлов с октагидротриборатным анионом образуются, как внешнесферные, так и внутрисферные гетеролептические комплексы с его участием [21, 22]. Также если убрать из реакционной сферы другие гетеролиганды, можно получить гомолептические координационные соединения с участием аниона $[B_3H_8]^-$ [119, 120], однако в литературе крайне мало сведений о подобных соединениях, что, возможно, связано с их неустойчивостью.

Мы предприняли попытку получения гомолептических координационных соединений с участием аниона $[B_3H_8]^-$ в качестве единственного лиганда. Так при температуре порядка $-50^\circ C - -40^\circ C$ галогениды Fe(II), Co(II), Ni(II), Ti(IV) способны координировать октагидротриборатный анион. При взаимодействии цезиевой соли аниона $[B_3H_8]^-$ с галогенидами этих металлов при температуре плавления ацетонитрила ($-44^\circ C$) образуется белый кристаллический осадок, так же о протекании реакции свидетельствует изменение цвета растворов. По данным РФА, осадок является хлоридом цезия.

В ^{11}B ЯМР спектре смеси $FeCl_2$ с $Cs[B_3H_8]$ в соотношении 1:2, соответственно, в ацетонитриле при температуре $-44^\circ C$, приведенном на (рис. 42), мы наблюдаем уширенный слаборазрешенный сигнал при $-12,38$ м.д., (Приложение табл. 9), что свидетельствует о координации октагидротриборатного аниона к металлу [49].

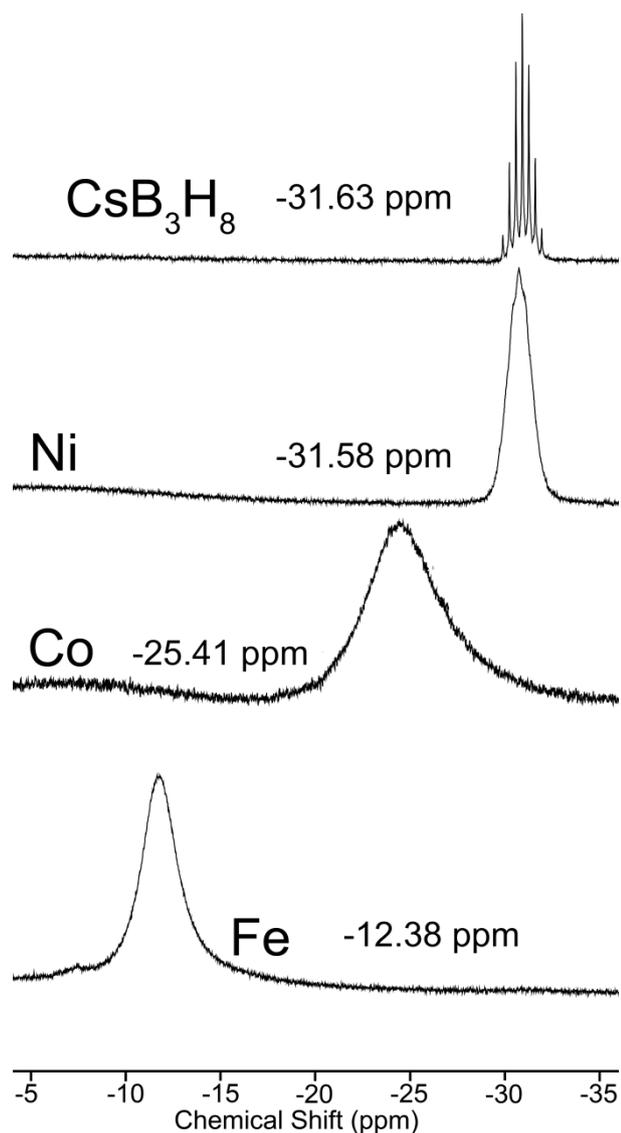


Рисунок 42 – ^{11}B ЯМР спектры растворов $\text{Fe}(\text{B}_3\text{H}_8)_n$, $\text{Co}(\text{B}_3\text{H}_8)_n$, $\text{Ni}(\text{B}_3\text{H}_8)_n$, $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в MeCN.

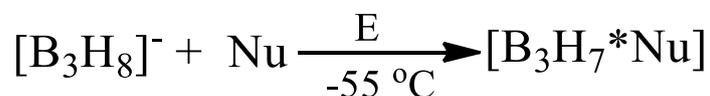
Однако стабилизация и выделение данных комплексом затрудняется тем, что в таких условиях металлы индуцируют реакции замещения в присутствии нуклеофильных растворителей или ОВР с выделением металла.

3.2 Получение замещенных производных октагидротриборатного аниона $[B_3H_7L]$

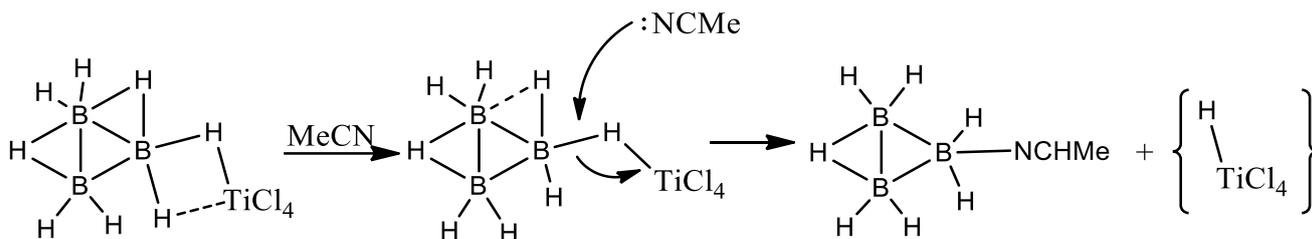
3.2.1 Процессы замещения в октагидротриборатном анионе $[B_3H_8]^-$

Для процессов взаимодействия борогидридного аниона или высших бороводородов $[B_nH_n]$ ($n=6-12$) с галогенидами металлов в органических растворителях в научной литературе приводят данные о координации борного остова к металлу с образованием гомо- и гетеролептических комплексов [26, 29, 121]. Комплексы октагидротриборатного аниона в данных условиях являются неустойчивыми.

В то же время при взаимодействии октагидротриборатного аниона с кислотами Льюиса, в среде, содержащей нуклеофил, протекает электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение (EINS), подробно описанное для *клозо*-бороводородов [81]. Например, при использовании галогенидов металлов в качестве электрофилов:



Для модельной реакции было решено выбрать взаимодействия $TiCl_4$ с $TBA[B_3H_8]$, т.к. в данном случае нет необходимости учитывать растворимость галогенида металла в органических растворителях при пониженных температурах. При взаимодействии $TiCl_4$ с ранее полученным $TBA[B_3H_8]$ в среде ацетонитрила на первых стадиях образуется координационное соединение, в котором $[B_3H_8]^-$ выступает в качестве лиганда. В дальнейшем молекула ацетонитрила атакует ослабленную связь $B-H-Ti$ и замещает атом водорода, согласно ниже приведенной схеме:



Низкотемпературный ¹¹B ЯМР эксперимент показал, что в момент плавления (-44° С) реакционного раствора сигнал от свободного аниона [B₃H₈]⁻ изменяется, принимает форму сложно идентифицируемого мультиплета и смещается в -28,3 м.д. (рис. 43). Это соответствует образованию комплекса с металлом [28]. Спустя примерно 20 мин появляются 2 сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 при -7,51 м.д. и -35,9 м.д., которые относятся уже к замещенному производному [B₃H₇NCMe] [59, 62, 67, 122], помимо сигнала от комплекса титана с анионом [B₃H₈]⁻. При повышении температуры на 10° С образование замещенного производного происходит настолько быстро, что не удастся зафиксировать образования соответствующего комплекса металла, и в спектрах мы также наблюдаем единственный мультиплет, принадлежащий свободному аниону [B₃H₈]⁻ при -32,7 м.д. При дальнейшем медленном (2 ч) нагревании до комнатной температуры сигнал от свободного аниона [B₃H₈]⁻ полностью исчезает, но остаются только сигналы с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 при -7,51 м.д. и -35,9 м.д., относящиеся к замещенному производному [B₃H₇NCMe].

По подобной методике выполнены эксперименты с использованием различных электрофилов и нуклеофилов (табл. 12).

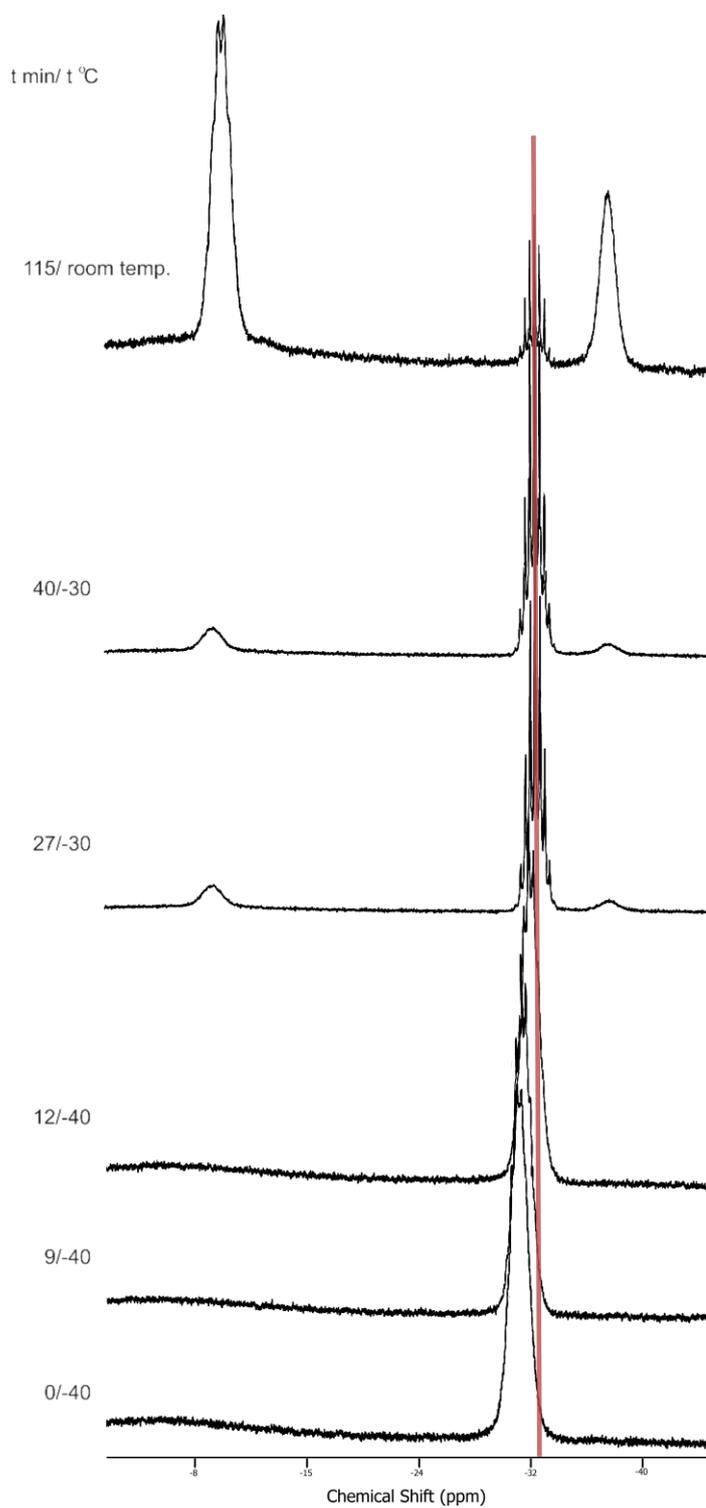


Рисунок 43 – ^{11}B ЯМР спектры раствора реакционной смеси TiCl_4 + $\text{TBA}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в MeCN при пониженных температурах.

Таблица 12 – Исследованные электрофилы, способные индуцировать реакции замещения в анионе $[B_3H_8]^-$ с нуклеофилами.

E\Nu	MeCN	t-BuCN	Ph ₂ CHCN	PhCN	Et ₃ N	PhNH ₂	Et ₂ O	DME	THF	dioxane	THT	PPh ₃	dppe	AsPh ₃	CF ₃ COOH	CH ₃ COOH
TiCl ₄	Green	Green	Green	Green	Yellow	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green		
TiCl ₃	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow		
TiCl ₂	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow		
ZrCl ₄	Green	Green	Green	Green	Yellow	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green		
HfCl ₄	Green	Green	Green	Green	Yellow	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow	Green	Green	Green	Green		
CuCl	Purple	Purple	Purple	Purple	Yellow			Red	Purple							
ZnCl ₂	Purple	Purple	Purple	Purple				Red	Purple							
FeCl ₂	Purple	Purple	Red	Purple				Red	Yellow							
FeBr ₂	Purple	Purple	Red	Purple				Red	Yellow							
CoCl ₂	Purple	Purple	Purple	Purple			Red	Red	Purple							
NiCl ₂	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red	Red
PdCl ₂	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Red	Yellow						
AlCl ₃	Green	Green	Yellow	Yellow	Yellow			Yellow	Yellow		Green					
I ₂	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Green	Yellow	Yellow		Green					
SnCl ₂	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow						
CF ₃ COOH	Blue	Blue					Blue			Blue		Blue			Yellow	Yellow
CH ₃ COOH	Blue	Blue					Blue			Blue		Blue			Yellow	Yellow
CpTiCl ₃	Blue															
CpHfCl ₃	Blue															
(Cp) ₂ HfCl ₂	Yellow															
(Cp) ₂ ZrCl ₂	Yellow		Yellow													
	Green	[B ₃ H ₇ Nu]							Purple	[M(B ₃ H ₈) _x] → [B ₃ H ₇ Nu]						
	Yellow	[B ₃ H ₇ Nu] + B _n H _m + BH ₃ Nu							Red	Замещение не протекает						
	Blue	[B ₃ H ₇ Nu] + BH ₃ Nu + [B ₃ H ₇ Nu']								Эксперимент не проведен						

В ^{11}B ЯМР спектре $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ (рис. 44а) присутствуют 2 сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2:1, при -9.5 м.д. и -14.52 соответственно, в ^{11}B ЯМР спектре (рис. 44б) $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCMe}]$ – сигналы с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 при -7.51 м.д. и -35.09 м.д. Параметр расщепления у сигнала от противоположных к заместителю атомов бора равен 6, а сигнал от замещенного атома бора уширен без проявления тонкой структуры. В ^{11}B ЯМР спектре (рис. 44в) $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PPh}_3]$ присутствуют сигналы с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 при -17.12 м.д. и -45.72 м.д. Расщепление у сигнала, относящегося к противоположным от заместителя атомам бора, исчезает и становится слаборазрешенным, это связано с влиянием сильного нуклеофила на борный остов. У сигнала от атомов бора замещенной позиции появляется параметр расщепления, равный 2, это связано со спин-спиновым взаимодействием ^{11}B – ^{31}P . Данные закономерности являются характерными для ^{11}B ЯМР спектров замещенных аддуктов аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (Приложение, табл. 10)[123].

В табл. 12 представлены некоторые галогениды металлов (CuCl , ZnCl_2 , FeCl_2 , FeBr_2 , CoCl_2), способные образовать относительно стабильные координационные соединения с анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в качестве лиганда при комнатной температуре, которые спустя неделю или при нагревании превращаются в замещенный аддукт. Так, например, в случае взаимодействия CuCl с анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в соотношении 2:1 и в среде тетрагидрофурана образуется комплекс [124]:



Но через сутки происходит выпадение металлической меди из реакционного раствора, что свидетельствует о разрушении комплекса и образовании замещенного аддукта:



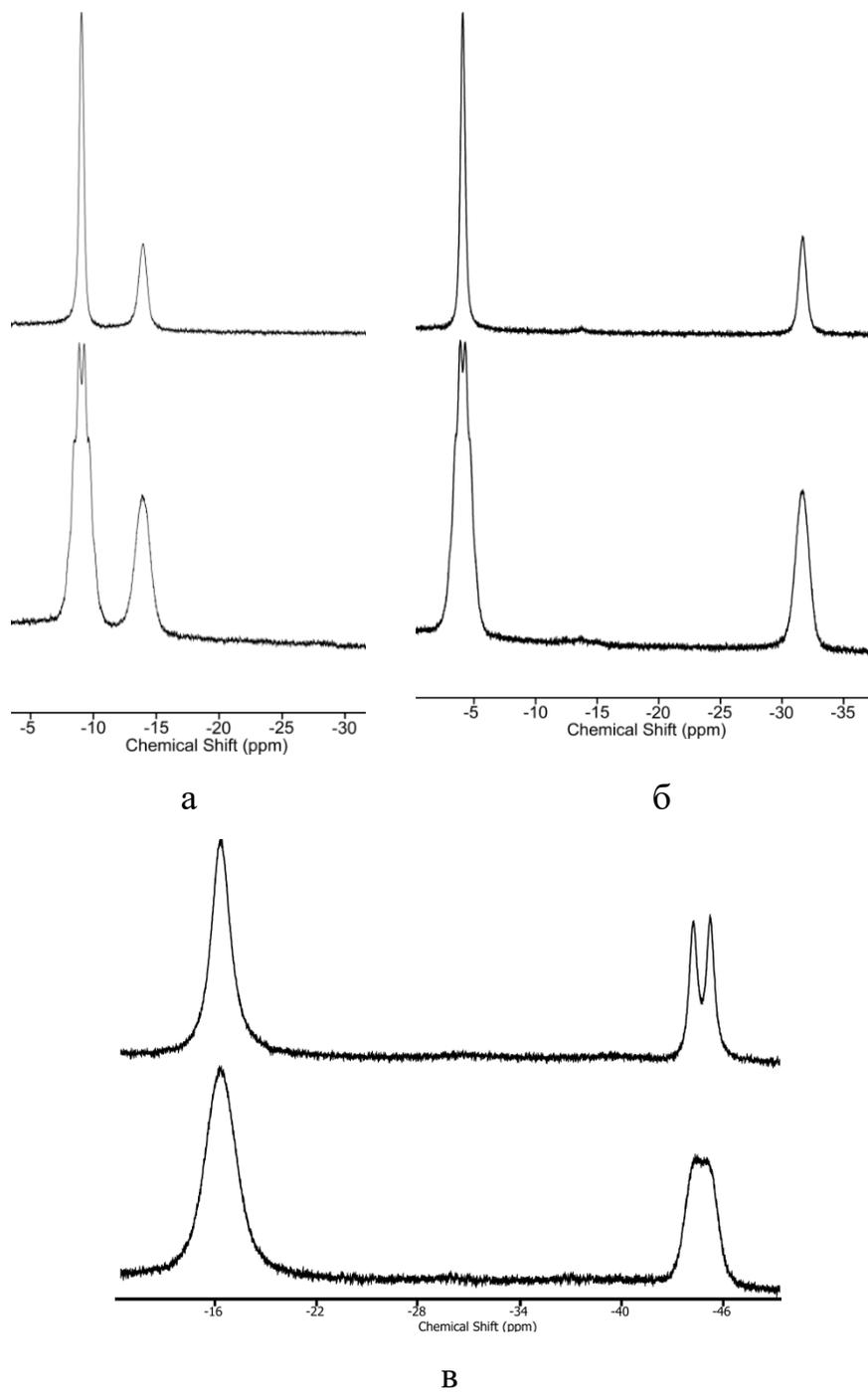


Рисунок 44 – ^{11}B ; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры растворов $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ в THF (а), $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCMe}]$ в MeCN (б), $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PPh}_3]$ в THF (в).

В ^{11}B ЯМР спектре мы наблюдаем предсказуемую для комплекса меди с октагидротриборатным анионом в качестве лиганда картину: один сигнал в сильном поле при -29 м.д. Структура сигнала сильно отличается от свободного октагидротриборатного аниона и имеет мультиплетность, равную 7. Как говорилось ранее, это связано с водородным обменом, в котором участвуют не только концевые атомы водорода октагидротриборатного аниона, но и мостиковые M-H-B и B-H-B . Спустя сутки появляются еще два сигнала при -7,5 м.д. и -12,4 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:1, соответствующие $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$, и происходит уменьшение интенсивности сигнала исходного комплекса (рис. 45). Спустя неделю сигнал, соответствующий медному комплексу, полностью исчезает.

Для остальных галогенидов и комплексов металлов образование замещенного продукта при комнатной температуре происходит настолько быстро, что не удастся зафиксировать образование промежуточного координационного соединения переходного металла с октагидротриборатным анионом. В случае NiCl_2 образование замещенного производного не происходит ни с одним из использованных нуклеофилов.

В качестве электрофилов, помимо галогенидов металлов, по аналогии с высшими *клозо*-бороводородными анионами $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n=10-12$), мы также использовали I_2 и карбоновые кислоты (CH_3COOH , CF_3COOH). При взаимодействии I_2 с анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ необходимо использовать соотношение 1:1, при увеличении количества йода происходит деструкция борного остова, а при увеличении количества октагидротриборатного аниона не происходит полной его конверсии.

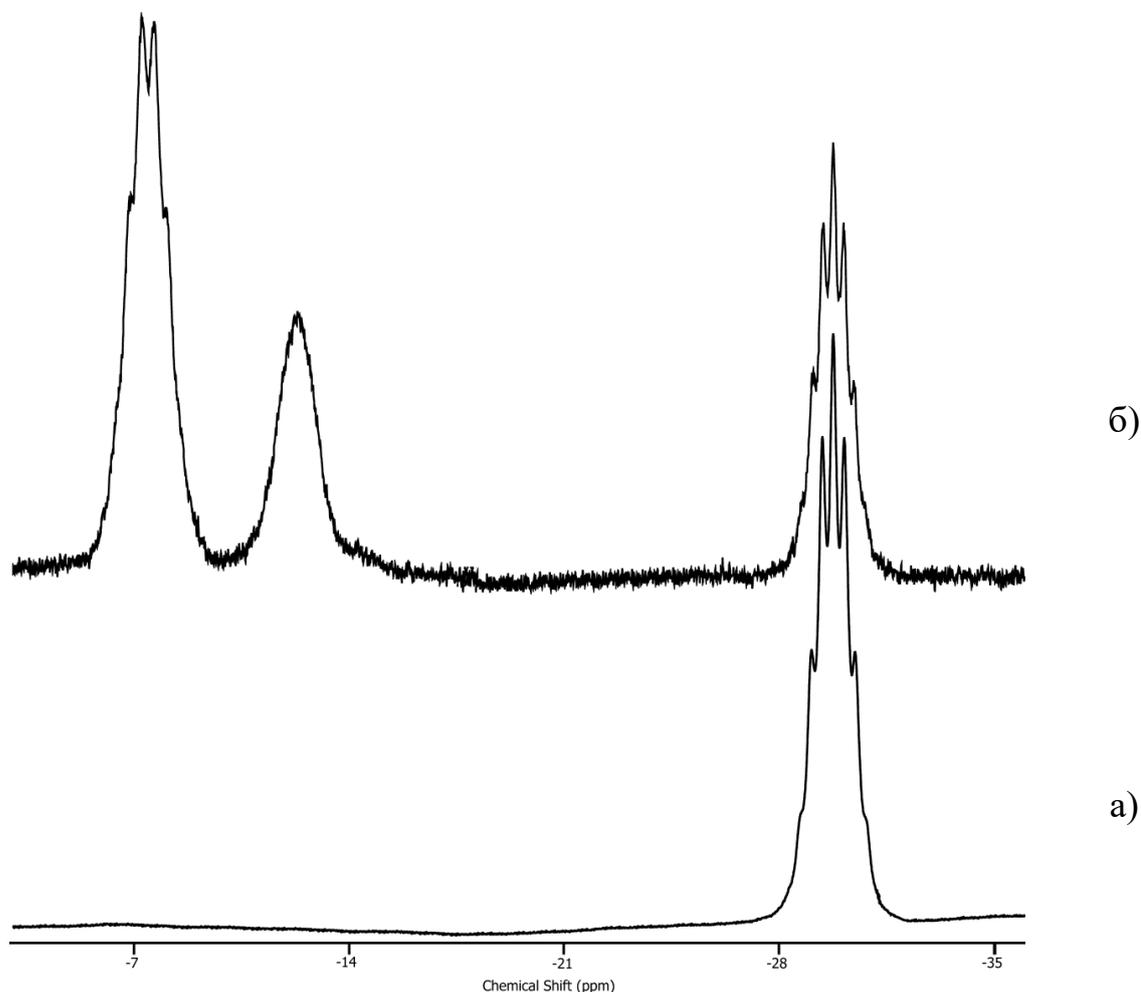


Рисунок 45 – ^{11}B ЯМР спектр растворов: $[\text{CuClB}_3\text{H}_8]$ в THF (а), $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}] + [\text{CuClB}_3\text{H}_8]$ в THF (б).

При взаимодействии карбоновых кислот с анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$, помимо образования конечного замещенного продукта, происходит образование замещенного производного с остатком карбоновой кислоты: в ^{11}B ЯМР спектре мы наблюдаем сигналы при -7,8 м.д. и -36,1 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2:1, которые относятся к $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCMe}]$, и уширенный сигнал при 18,7 м.д., относящийся к замещенному производному, содержащему остаток карбоновой кислоты (рис. 46).

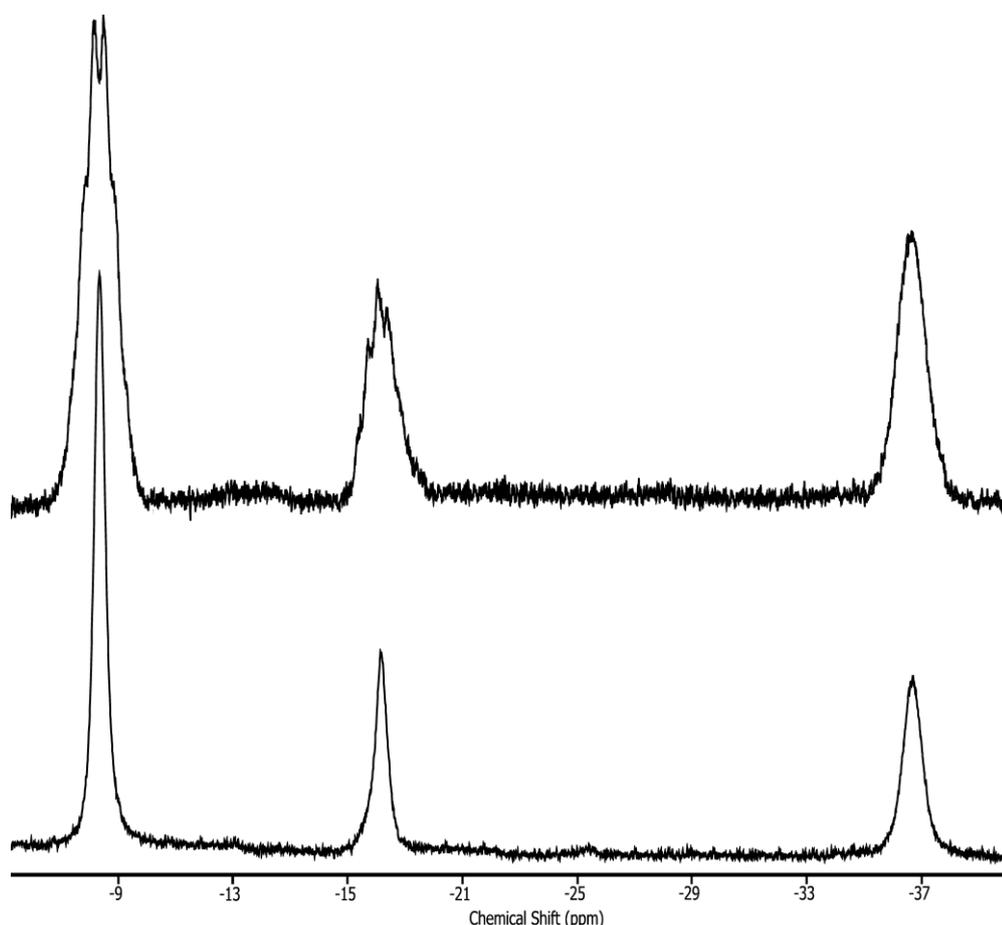


Рисунок 46 – ^{11}B ; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр растворов смеси $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCMe}]$ и $[\text{B}_3\text{H}_7\text{OOC}\text{CF}_3]$ в MeCN.

3.2.2 Процессы обмена лигандов

В главе 1, раздел 1.4 отмечено, что реакция обмена лиганда является одним из способов получения новых замещенных производных октагидротриборатного аниона [70, 74, 91, 100]. $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ в наших исследованиях является идеальным исходным соединением для получения других замещённых производных, т.к. тетрагидрофуран – слабый нуклеофил и в данных условиях – хорошая уходящая группа. Если оставить реакционную смесь на несколько часов при комнатной температуре или при кипячении, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ разрушается с образованием моноборанового аддукта, что свидетельствует о продолжении взаимодействия $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ с металлом: в

^{11}B ЯМР спектре появляется дополнительный сигнал при -1.10 м.д., относящийся к моноборановому аддукту $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ (рис. 47).

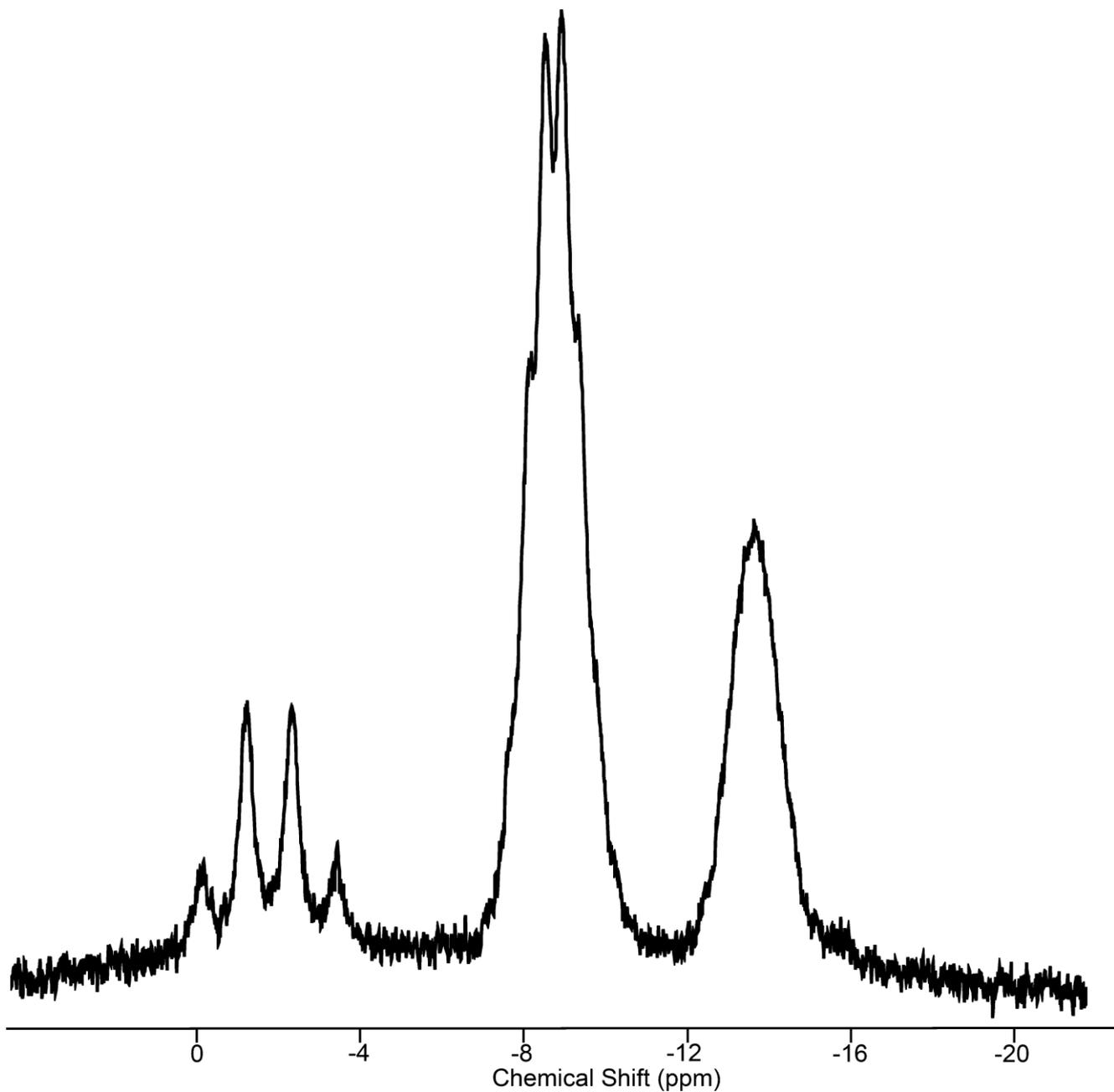
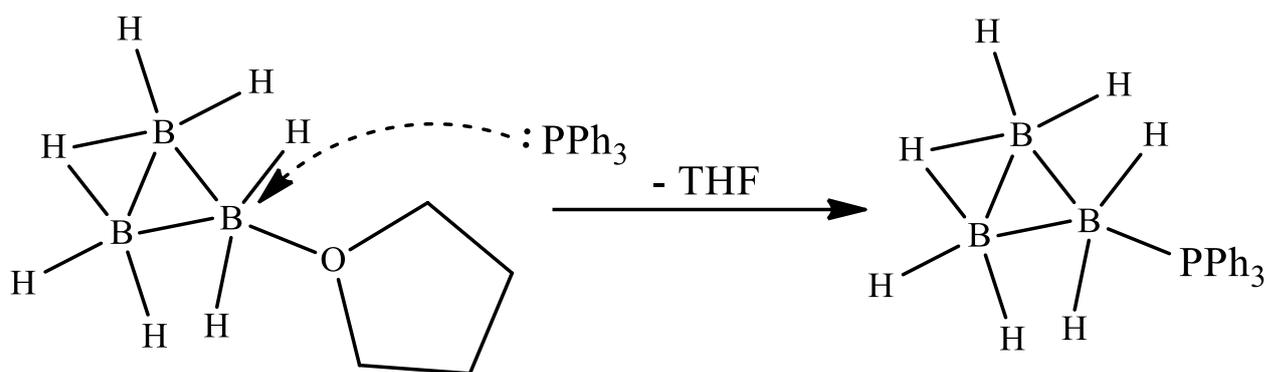


Рисунок 47 – ^{11}B ЯМР спектр растворов смеси $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ и $[\text{BH}_3\text{THF}]$ в THF.

Спектр записан относительно стандарта $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ в C_6H_6 .

Добавление более сильного нуклеофила PPh_3 к реакционному раствору свежего $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ приводит к процессу обмена молекулы тетрагидрофурана на трифенилфосфин в борном остове.



Для контроля этого процесса удобно использовать ^{11}B ЯМР спектроскопию. В ^{11}B ЯМР спектре мы наблюдаем 2 сигнала с соотношением интегральной интенсивности 2:1 при -8,36 м.д. и -36,02 м.д. соответственно. Дублет у замещенной позиции мы связываем со спин-спиновым взаимодействием $^{11}\text{B}-^{31}\text{P}$.

Для соединения $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PPh}_3]$ удалось установить структуру методом рентгеноструктурного анализа монокристалла. Структура представлена на рис. 48. Борный остов не претерпел значительных изменений, длины связей В–В схожи со свободным анионом [4] и составляют В1–В2 и В1–В3 порядка 1,8 Å и связи В2–В3 1,779 Å, однако атом водорода Н23 несколько больше смещен в сторону атома бора В3, не участвующего в мостиковых взаимодействиях. Длина связи В1–Н1 мостикового фрагмента коррелирует с аналогичными значениями терминальных связей В–Н в этой структуре. Расстояние В2–Н1А составило 1,65(2) Å, и это значение оказалось намного больше длин связей В–Н мостиковых фрагментов; в то же время она была заметно короче одинаковых длин связей, например, в структуре $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCBH}_3]^-$ (2,08(4) и 1,95(4) Å). Положение атомов водорода Н1 Å и Н1–В искажено относительно идеально симметричного положения из-за наличия взаимодействия В2–Н1. Следует также подчеркнуть, что атом водорода Н1 лежал в плоскости борного треугольника, как мостиковый атом Н23, (торсионные углы Н23–В3–В1–В2 и Н1А–В1–В2–В3 составляли 0,9(9)° и 179(1)° соответственно). Длины связей Р1–В1, длины связей С–Р и валентные

углы C–P–B достоверно согласуются с данными, приведенными для моноборанового аддукта $\text{Rh}_3\text{P}\cdot\text{BH}_3$ [125] [45] (приложение табл. 1).

В ИК-спектре $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PPh}_3]$ (рис. 49) мы наблюдаем полосы в области $2507, 2474, 2439 \text{ см}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям концевых связей B–H, и в области 2275 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям единственной мостиковой связи B–H–B.

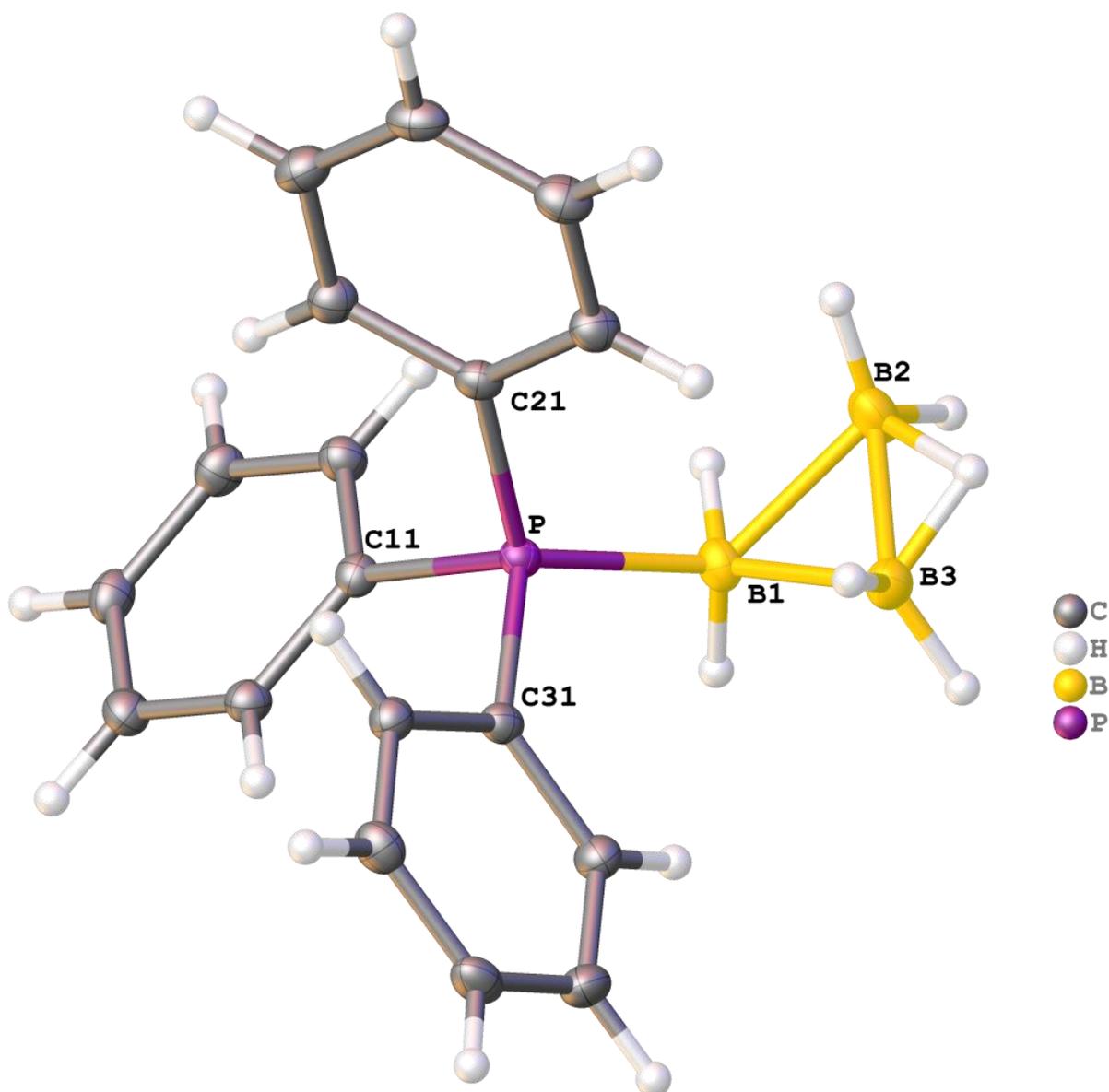


Рисунок 48 – Кристаллическая структура соединения $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PPh}_3]$.

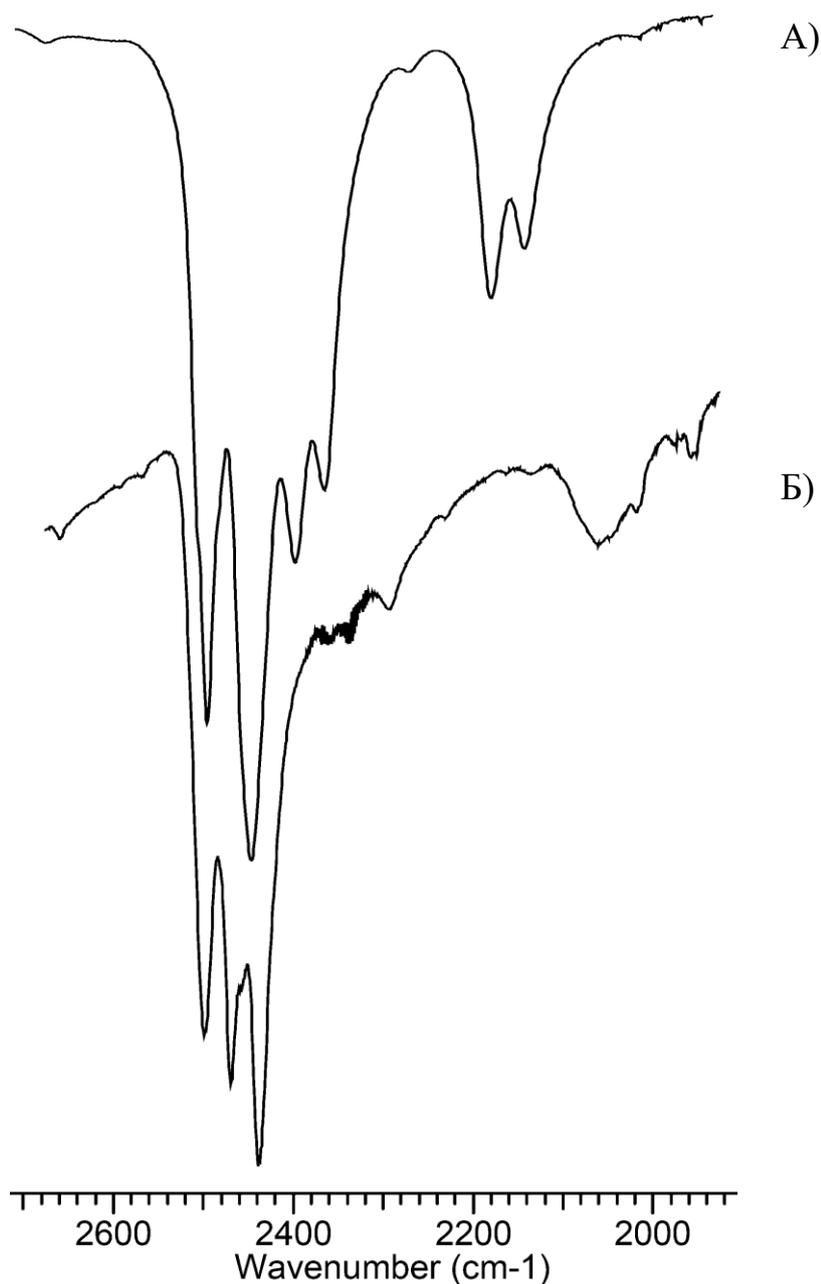


Рисунок 49 – ИК-спектр $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (суспензия в вазелиновом масле) (А) и $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PPh}_3]$ (Б) (суспензия в вазелиновом масле).

По реакции обмена лиганда было получено производное с анилином $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{Ph}]$. В ^{11}B ЯМР спектре мы также наблюдаем 2 сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 при δ : -7.6 м.д. и -25.9 м.д., соответственно. Для аддукта $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{Ph}]$ удалось установить структуру методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (рис. 50). Очевидно, что борный остов не претерпел значительных изменений, длины связей В–В

схожи со свободным анионом [126] и составляют В1–В2 и В1–В3 порядка 1.8 Å. Связи В2–В3 несколько увеличены в сравнении со свободным анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$: 1.719 Å. Можно утверждать, что мостиковый характер связи, который можно наблюдать, например, для $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ [73, 123], $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ [60], $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCS}]^-$ и $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCSe}]^-$ [60], скорее отсутствовал в случае $\text{PhNH}_2\cdot\text{B}_3\text{H}_7$.

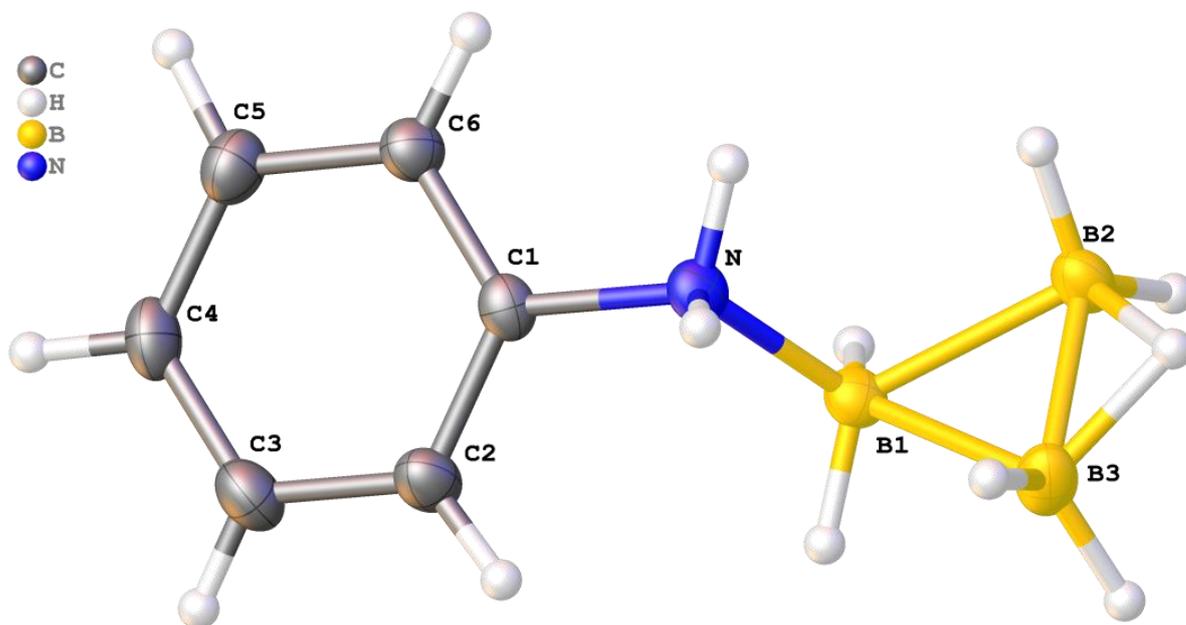


Рисунок 50 – Кристаллическая структура соединения $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{Ph}]$.

Расстояние В1–N1 в структуре $\text{PhNH}_2\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ согласуется с данными, приведенными для $[\text{NH}_3\cdot\text{B}_3\text{H}_7]$ (1,585(2) Å) [123]. Фенильная группа и бороводородный фрагмент на концах связи В1–N1 обращены в противоположные стороны, что соответствует наименее стерически затрудненной конформации. За счет участия свободная электронная пара азота в связи с боргидридным фрагментом. Стоит отметить и тот факт, что угол между плоскостями борного треугольника и фенильным фрагментом составил 28.3°.

При использовании *dppe* в качестве более сильного лиганда происходит образование аддукта $[\text{B}_3\text{H}_7\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{PB}_3\text{H}_7]$, где оба атома фосфора

взаимодействуют с разными молекулами триборана. В ^{11}B ЯМР мы наблюдаем 2 сигнала с интегральными интенсивностями 2:1 при -15.6 м.д. и -47.1 м.д., соответственно. Данный вид спектра показывает, что обе молекулы B_3H_7 являются эквивалентными, а состав данного соединения помог доказать элементный анализ. Исходя из полученных данных, можно предположить следующее строение (рис. 51):

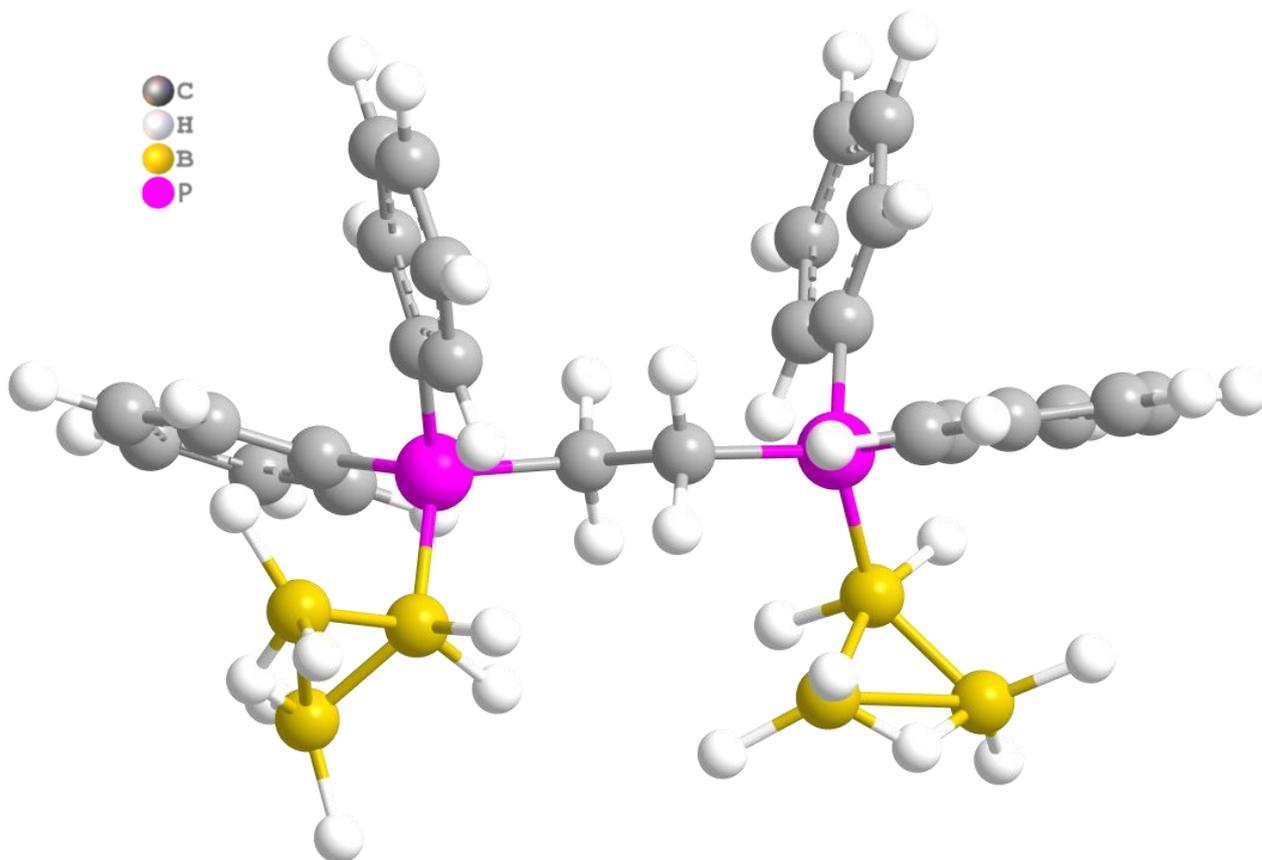


Рисунок 51 – Предполагаемая структура $[\text{B}_3\text{H}_7\text{P}(\text{Ph})_2\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ph})_2\text{PB}_3\text{H}_7]$.

По данной методике нам удалось получить производное $[\text{B}_3\text{H}_7\text{AsPh}_3]$. В ^{11}B ЯМР спектре видны 2 сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 при -13.3 м.д. и -42.2 м.д.

Взаимодействие октагидротриборатного аниона с аминами осуществили на примере Et_3N . В качестве галогенида металла использовали

хлорид алюминия, как один из самых доступных и эффективных кислот Льюиса для этой реакции. ^{11}B ЯМР спектр реакционной смеси через 2 ч после начала реакции можно видеть на рис. 52(a) – конверсия исходной соли достаточно высока, но количество моноборанового аддукта остается минимальным. После добавления эквимольного количества триэтиламина к реакционному раствору в ^{11}B ЯМР спектрах наблюдается рост сигналов, соответствующих моно- (-14.0 (m = 4) м.д. $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$) и триборановым (два сигнала при -20.4 и -23.6 м.д. $[\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{B}_3\text{H}_7]$ с соотношением интегральных интенсивностей 2:1) аддуктам, однако тетрагидрофурановый аддукт триборана также остается в смеси в заметном количестве (рис. 52). По-видимому, это можно связать с участием некоторой доли нуклеофила образующегося триборанового аддукта в реакциях расщепления:



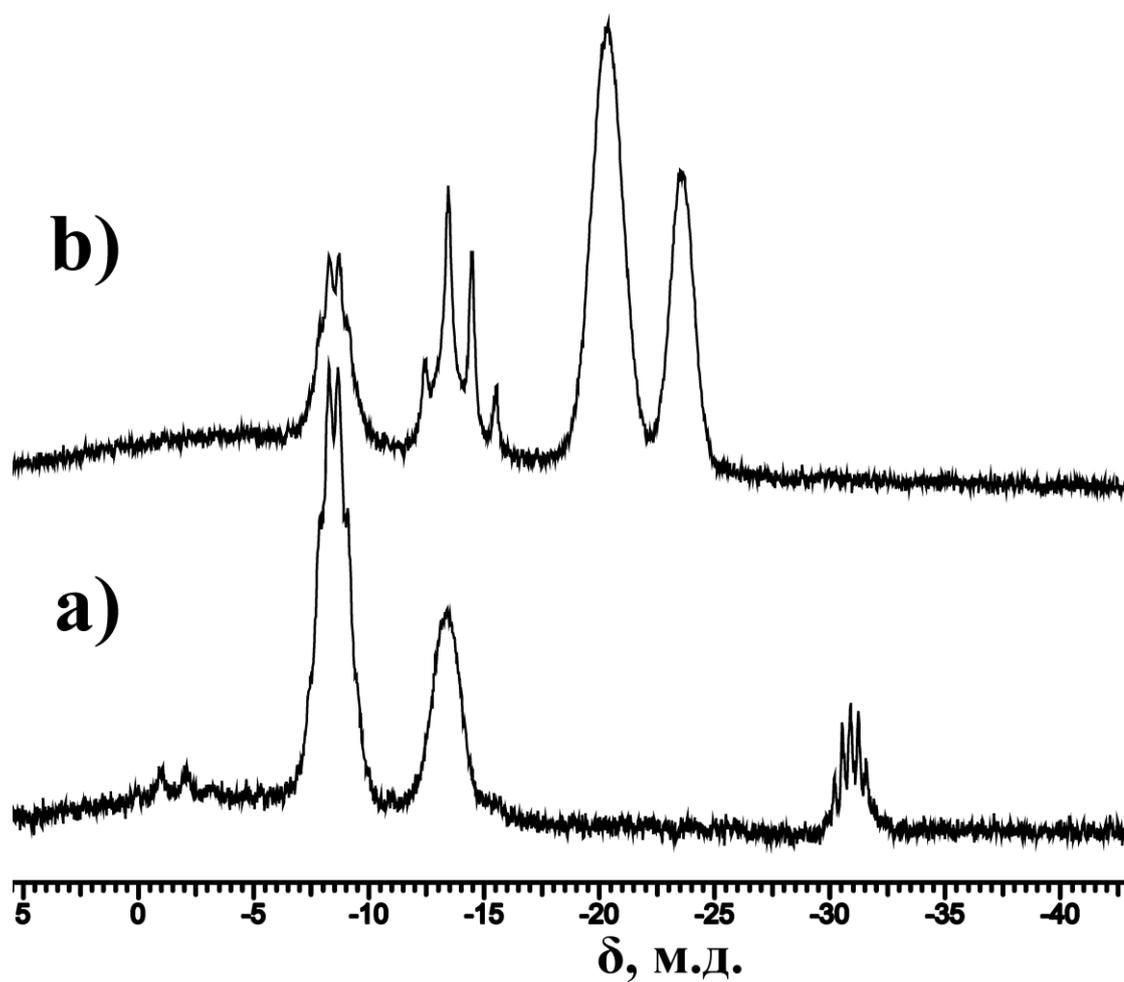
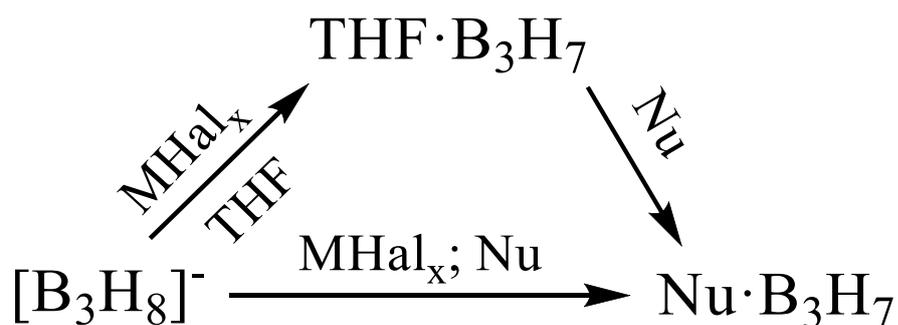


Рисунок 52 – ^{11}B ЯМР спектры реакционной смеси (а) $([\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}_3\text{H}_8] + \text{AlCl}_3)$ (b) по прошествии 2-х ч и прибавления триэтиламина.

Далее было решено применить методику, описанную в работе [127]: галогенид металла добавляли непосредственно в раствор соли октагидротрибората и нуклеофила в тетрагидрофуране. По всей видимости, изначально происходит образование аддукта и с тетрагидрофураном, и с нуклеофилом, однако впоследствии ввиду процесса обмена лигандов должна происходить конверсия эфирного аддукта в аминный:

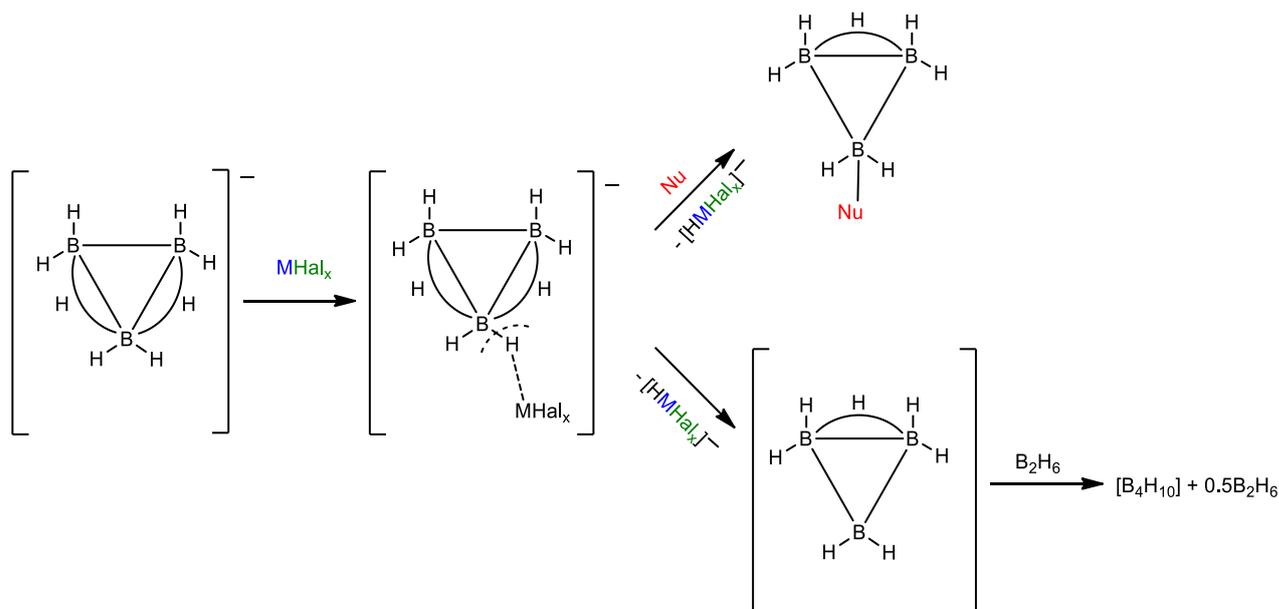


Взаимодействие аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с нуклеофилами происходит по механизму электрофильно-индуцированного нуклеофильного замещения (EINS), подобно $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ [81]. В настоящей работе установлено, что присоединение кислоты Льюиса к гидрид-иону на первой стадии реакции приводит к образованию промежуточного соединения $[\text{B}_3\text{H}_7\text{-HX}_n]^-$, аналогичного комплексам, описанным в работе [128]. Этот комплекс проявлялся в ^{11}B ЯМР спектрах слабо разрешенным сигналом, а не мультиплетом в слабом поле от октагидротриборат-иона, интенсивность которого снижалась в ходе реакции. При этом интенсивность сигналов от монозамещенного продукта возрастала. Молекула HMX_n^- обладает нуклеофильными свойствами по отношению к $[\text{B}_3\text{H}_7]$ и в присутствии более сильного нуклеофила замещается с образованием $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$. В отсутствие нуклеофила частица HMHal_x^- , не способная стабилизировать $[\text{B}_3\text{H}_7]$ из-за своей практически ничтожной нуклеофильности, отщепляется. Оставшийся $[\text{B}_3\text{H}_7]$ подвергается расщеплению и конденсации с образованием тетраборана(10) по механизму, предложенному Р. Шеффером [85, 86]. Согласно такому механизму, в ходе реакции образуется $[\text{B}_2\text{H}_6]$, который реагирует с молекулой $[\text{B}_3\text{H}_7]$ с образованием $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ и $0,5\text{B}_2\text{H}_6$.



Наиболее отчетливо ход реакции замещения проявляется при использовании в качестве электрофила хлорида меди(I). В ^{11}B и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрах отчетливо виден сигнал комплекса $[\text{B}_3\text{H}_7\text{-H-CuCl}]^-$ при -36,2 м.д., тогда как $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ соответствует сигнал при -30,9 м.д. Эти данные согласуются

с литературными источниками, в которых сообщается структура такого комплекса, рассчитанная методом DFT [86]. Хотя комплекс достаточно устойчив, но в избытке ацетонитрила через 30 мин после начала реакции стал появляться малоинтенсивный сигнал при $-7,5$ м.д., соответствующий незамещенным атомам бора образующегося $[B_3H_7NCCH_3]$. Через несколько часов после начала реакции интенсивность сигнала от комплекса значительно снижалась вплоть до исчезновения, тогда как интенсивность сигналов от замещенного продукта значительно возрастала. В данном случае в дихлорметане в присутствии стехиометрического количества ацетонитрила не наблюдалось разложения комплекса и образования замещенных продуктов.



Переходные комплексы также обнаружены в реакциях с хлоридами цинка(II), кобальта(II) и марганца(II) [28, 30, 130]; однако для них метатезис нуклеофилов и образование монозамещенного продукта практически не происходили даже в растворе ацетонитрила или тетрагидрофурана.

Сродство галогенидов металлов к гидрид-иону играет существенную роль в реакции EINS. В то же время молекулы нуклеофильных растворителей и галогенидов металлов могут образовывать комплексы, которые также

являются кислотами Льюиса. К сожалению, в настоящем исследовании нет данных, касающихся сродства кислот Льюиса к гидрид-иону. Для установления полной и точной закономерности поведения галогенидов металлов и их комплексов с молекулами растворителя в качестве электрофилов в реакции замещения в дихлорметане, ацетонитриле, тетрагидрофуране и др. необходимо провести значительные детальные исследования. с помощью квантово-химических расчетов, что является отдельной и большой задачей.

Теперь можно качественно оценить некоторую закономерность поведения кислот Льюиса в реакции замещения в различных растворителях. Природа кислоты Льюиса определяет электрофильность атома бора. Чем сильнее кислота Льюиса, тем больше она увеличивает способность уходящей группы, комплекса $[HLA]^+$ и электрофильность атома бора, который атакует нуклеофил. Также необходимо учитывать влияние количества используемого нуклеофила. Так, хлориды $Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$ и $Al(III)$ являются очень сильными электрофилами как в дихлорметане, так и в ацетонитриле и тетрагидрофуране, поэтому взаимодействие с ними октагидротриборатного аниона в присутствии нуклеофила всегда приводит к быстрому замещению. В данном случае комплексы, образующиеся в нуклеофильном растворителе с молекулами растворителя, обладают не меньшей электрофильностью, чем галогениды металлов.

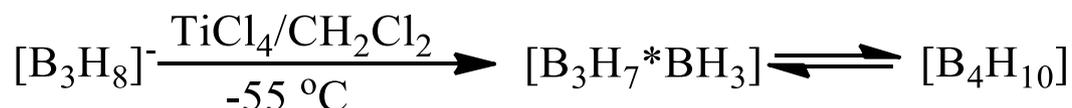
Хлориды $Zn(II)$, $Co(II)$ и $Mn(II)$ являются слабыми электрофилами, независимо от используемого растворителя и количества нуклеофила. В этих случаях реакция останавливается на образовании комплекса, который в дальнейшем может быть разрушен за счет внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции.

Хлорид меди(I) в дихлорметане является слабым электрофилом, таким, как хлориды $Zn(II)$, $Co(II)$ и $Mn(II)$. В то же время в ацетонитриле и тетрагидрофуране образующийся через 30 мин переходный комплекс

начинает превращаться в замещенный продукт, а через 12 ч наблюдается только замещенное производное.

3.2.3. Процессы конденсации и деструкции в октагидротриборатном анионе

Если использовать растворитель, не имеющий сильных нуклеофильных свойств («инертный» растворитель), процесс не останавливается на ожидаемой координации октагидротриборатного аниона к металлу. В данных условиях происходит деструкция борного остова на ди- и моноборан, которые, взаимодействуя с $B_3H_7^0$, дают продукт конденсации.



Судя по спектральным данным ^{11}B ЯМР (рис. 53), мы предполагаем, что так же, как и в случае присутствия нуклеофила в системе, на первой стадии происходит координация аниона $[B_3H_8]^-$ к металлу через гидридный мостик. И при медленном нагревании реакционной смеси происходит превращение данного комплекса в тетраборан(10). Спектральные данные ^{11}B ЯМР, полученные при низких температурах, порядка $-40 - -30\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 53) для данного процесса, показывают, что в момент плавления дихлорэтана ($-35\text{ }^\circ\text{C}$) реакционной смеси, анион $[B_3H_8]^-$ находится в свободной форме, о чем свидетельствует единственный сигнал при $-32,82$ м.д. При нагревании реакционной смеси до $-30\text{ }^\circ\text{C}$ в спектре появляются 5 сигналов, 2 сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 1:1 при $-9,16$ м.д. и $-43,85$ м.д. относятся к тетраборану(10), сигналы при $-28,54$ м.д. $-32,71$ м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 1:2 предположительно относятся к переходному комплексу металла с анионом $[B_3H_8]^-$ в качестве лиганда.

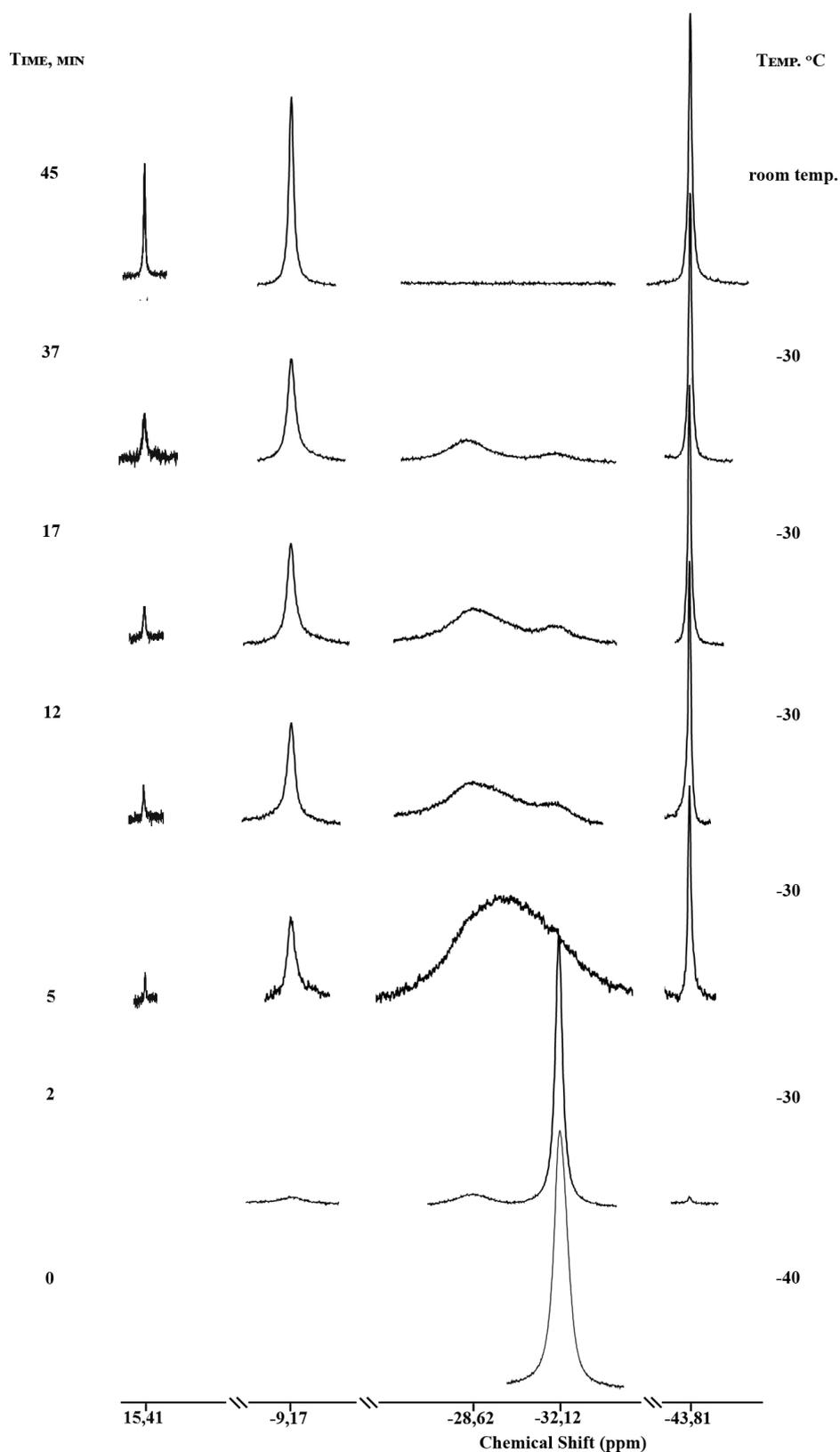
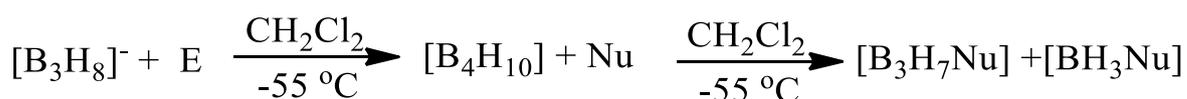


Рисунок 53 – ЯМР спектры растворов $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ реакционной смеси $\text{TiCl}_4 + \text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в CH_2Cl_2 при пониженных температурах.

Через 5 мин при -30°C сигналы от комплекса с участием аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ сливаются в один уширенный сигнал при $-30,17$ м.д., а интенсивность

сигналов от тетраборана(10) начинает расти и появляется новый сигнал при 15,34 м.д., относящийся к диборану(6). В дальнейшем интенсивность сигнала, а значит и концентрация комплекса металла с анионом $[B_3H_8]^-$, уменьшается, а интенсивность сигналов, принадлежащих тетраборану(10) и диборану(6), увеличивается. Это свидетельствует о расходовании образовавшегося при деструкции комплекса металла с анионом $[B_3H_8]^-$ диборана(6) в “строительстве” тетраборана(10). В данных условиях мы можем рассматривать BH_3^0 как слабо нуклеофильную частицу, которая встраивается в борный остов.

Выдерживание при комнатной температуре в течение недели данной реакционной смеси тетраборан(10) превращается в пентаборан(9). В ^{11}B ЯМР спектре мы наблюдаем 4 сигнала, два из которых относятся к уже упомянутому тетраборану(10) (-9.18 м.д. и -43.82 м.д.) и 2 сигнала с интегральной интенсивностью 4:1 при -10,91 м.д. и -50,96 м.д. (рис. 54). при добавлении к раствору тетраборана(10) нуклеофила, как описано ранее в литературе [9], происходит его «симметричное» расщепление и образуется замещенное производное октагидротриборатного аниона и аддукт моноборана.



В случае ацетонитрила мы наблюдаем в ^{11}B ЯМР спектре типичную картину для замещенного производного (рис. 55): 2 сигнала при -7,51 м.д. и -35,09 м.д. и сигнал при -25.64 м.д., который относится к аддукту моноборана с молекулой ацетонитрила в качестве заместителя.

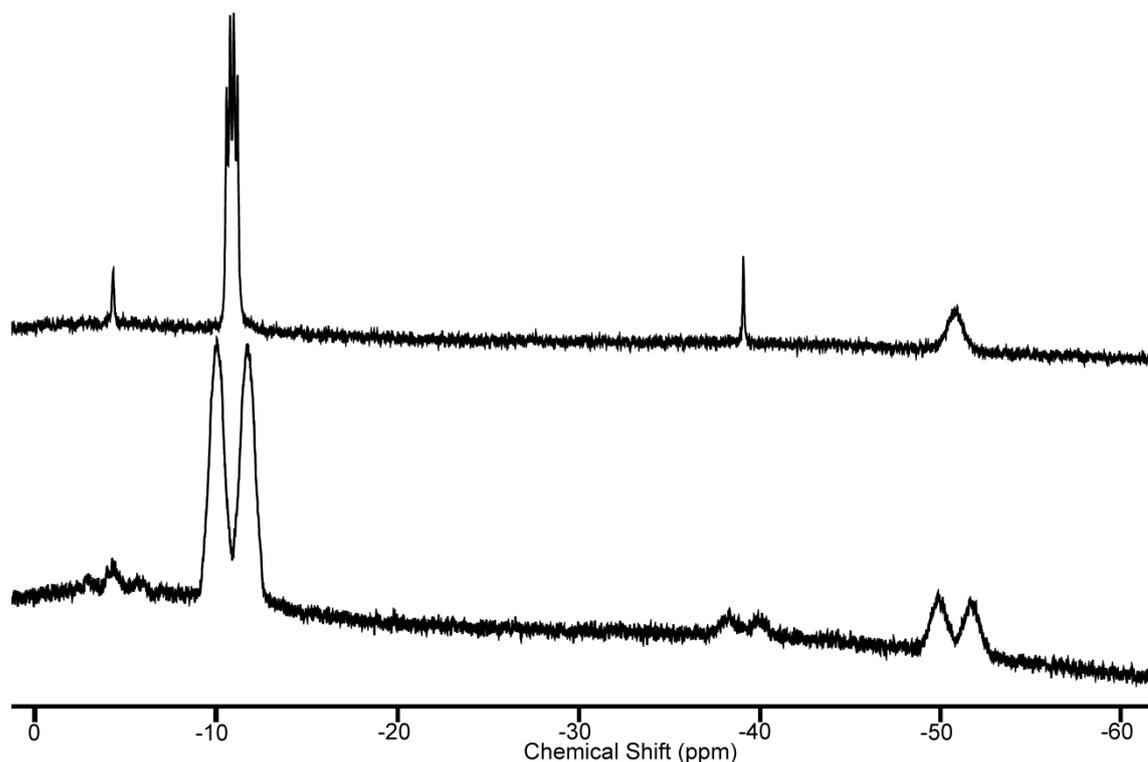


Рисунок 54 – ^{11}B ; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр раствора смеси $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ и $[\text{B}_5\text{H}_9]$ в CH_2Cl_2 . Спектр записан относительно стандарта $\text{VF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в C_6H_6 .

Конденсация борных фрагментов в подобных системах может приводить к образованию более крупных бороводородов, чем тетраборан(10). Например, при взаимодействии $[\text{Cr}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) в кипящем диметоксиэтаноле в течение 12 ч с солями аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ образуется комплекс сложного состава $[\text{Cr}_4\text{M}_2\text{B}_5\text{H}_{11}]$, борный остов которого можно представить, как дизамещенный аддукт октагидротриборатного аниона, стабилизированный комплексами металлов. Для $[\text{Cr}_4\text{Zr}_2\text{B}_5\text{H}_{11}]$ в работе [131] получена структура методом РСА, нами она также была подтверждена (рис. 56). ^{11}B ЯМР спектроскопия подтверждает данное строение борного остова: в спектре мы наблюдаем 4 сигнала -7.6 м.д., -12.9 м.д., -19.9 м.д., -23.0 м.д., с интегральными интенсивностями 1:2:1:1, соответственно (рис. 57).

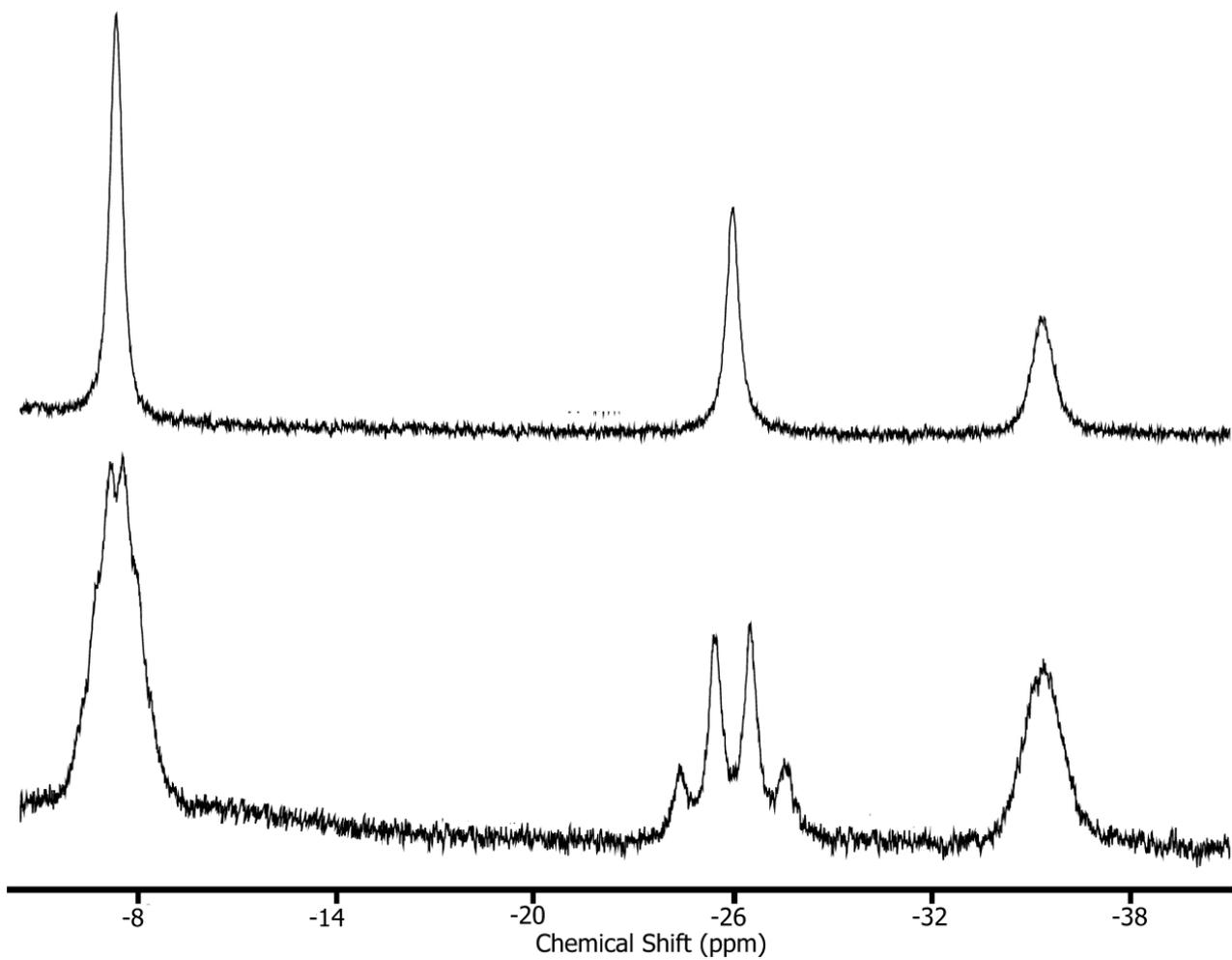


Рисунок 55 – ^{11}B ; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр раствора смеси $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCMe}]$ и $[\text{BH}_3\text{NCMe}]$ в $\text{MeCN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Спектр записан относительно стандарта $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в C_6H_6 .

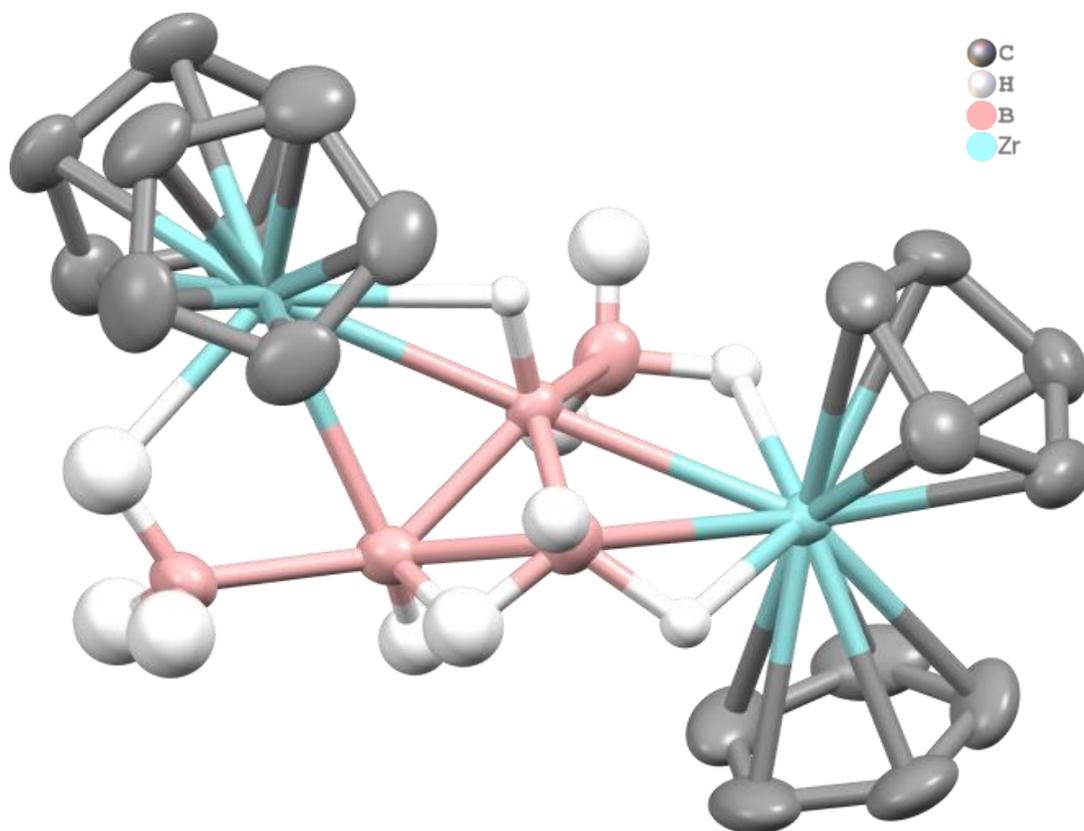


Рисунок 56 – Структура $[\text{Cp}_4\text{Zr}_2\text{B}_5\text{H}_{11}]$.

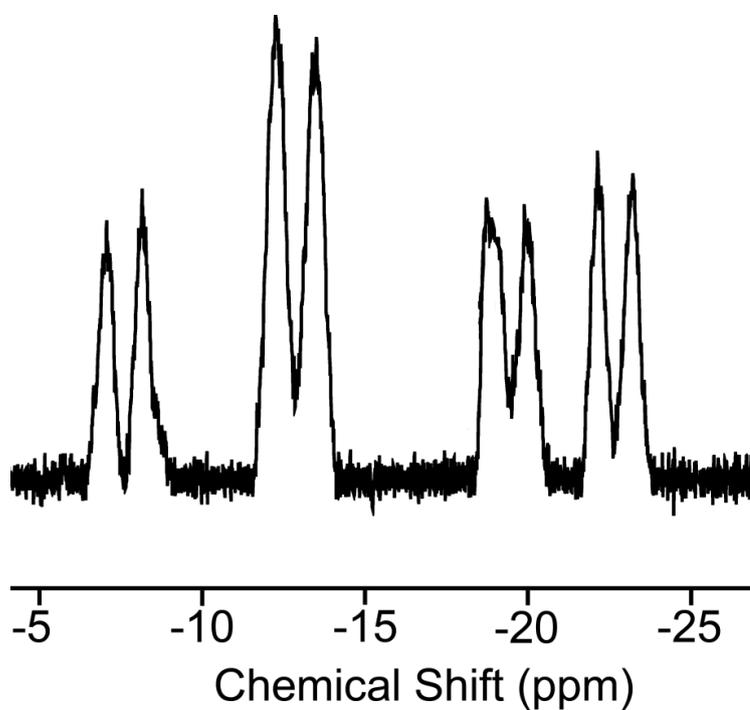


Рисунок 57 – ^{11}B ЯМР спектр раствора $[\text{Cp}_4\text{Zr}_2\text{B}_5\text{H}_{11}]$ в DME . Спектр записан относительно стандарта $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в C_6H_6 .

Это соединение было ранее охарактеризовано и получено по реакции (рис.58):

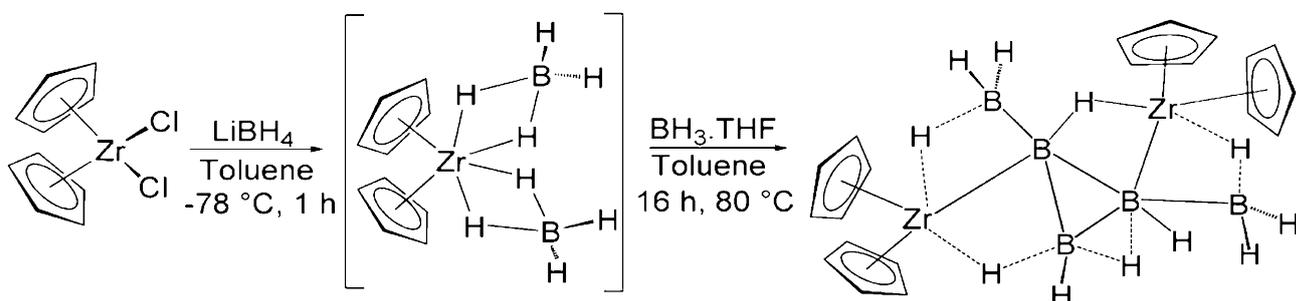


Рисунок 58 – Схема реакции получения $[\text{Cp}_4\text{Zr}_2\text{B}_5\text{H}_{11}]$ [131].

Наша методика получения данных соединений отличается от описанной в литературе более простым проведением эксперимента (получение целевого продукта в одну стадию) и большими выходами. Нам также удалось применить данную методику на $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$. В то же время для $[\text{Cp}_2\text{HfCl}_2]$ подобная реакция не протекает даже при кипячении в течение 48ч.

3.3 Заключение

Общим итогом работы стала разработка ряда новых методов синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$ различными способами: прямым взаимодействием октагидротриборатного аниона с электрофилом в присутствии нуклеофила, реакции конденсации в ненуклеофильной среде под действием электрофилов с последующим симметричным расщеплением получающегося тетраборана(10) и реакцией обмена лигандов в замещенном производном октагидротриборатного аниона.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что низкая способность аниона $[B_3H_8]^-$ к образованию гомолептических внутрисферных комплексов с переходными металлами связана со способностью солей этих металлов выступать в качестве электрофилов и отщеплять гидрид-ион от октагидротриборатного аниона, образуя триборан-7 B_3H_7 , который в присутствии нуклеофилов способен давать аддукты $[B_3H_7 \cdot Nu]$, а при их отсутствии подвергается реакциям конденсации с образованием $[B_4H_{10}]$.

2. Взаимодействие октагидротриборатного аниона с нуклеофилами в присутствии кислот Льюиса является оптимальным способом получения его монозамещенных производных. Выбор условий синтеза определяется стабильностью образующегося в ходе реакции переходного комплекса $[B_3H_7-NMX_n]^-$ и разницей между донорной силой молекулы $NMHal_x^-$ и нуклеофила, на которую влияют как природа кислоты Льюиса, так и природа и количество самого нуклеофила.

3. Разработаны методы получения замещенных производных октагидротриборатного аниона, основанные на трех различных реакционных схемах:

- Взаимодействие октагидротриборатного аниона с кислотами Льюиса ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $CuCl$, $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $PdCl_2$, $AlCl_3$, I_2 , CH_3COOH , CF_3COOH) в присутствии нуклеофилов ($MeCN$, $t-BuCN$, $PhCHCN$, $PhCN$, Et_3N , Et_2O , DME , THF , $Diox$, THT , PPh_3 , $dppe$, $AsPh_3$, Py , $PhNH_2$) и в ненуклеофильных растворителях;
- Реакции конденсации аниона $[B_3H_8]^-$ в присутствии $TiCl_4$ в инертной атмосфере, и последующее «симметричное расщепление» образующегося тетраборана под действием нуклеофилов (THF , $MeCN$, PPh_3 , Et_3N);

- Обмен лигандов в $\text{THF} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ при добавлении нуклеофилов (Et_3N , Py , PhNH_2) в условиях пониженной температуры (-40°C - -30°C). Данный метод реализован в условиях «one pot» синтеза, когда $[\text{THF} \cdot \text{B}_3\text{H}_7]$ образуется из октагидротрибората тетрабутиламмония и AlCl_3 в THF при нагревании.

4. Усовершенствована препаративная методика получения солей аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ путем замены растворителя на диоксан, обладающий температурой кипения 101°C , выгодной для протекания взаимодействия $[\text{BH}_4]^-$ и $[\text{B}_2\text{H}_6]$, и использование тетрагидробората лития в качестве исходного соединения. Разработаны методы синтеза внешнесферных комплексов $[\text{ML}_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ (где $\text{M} = \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Mn(II)}, \text{Cr(II)}$, $\text{L} = \text{phen}, \text{bipy}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhizhin K.Y. et al. Modern Aspects of the Chemistry of Complex Boron and Aluminum Hydrides // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55, № 14. P. 2128.
2. Hawthorne M.F. The Role of Chemistry in the Development of Boron Neutron Capture Therapy of Cancer // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 1993. Vol. 32, № 7. P. 950–984.
3. Narayan S.H. *Boron Science: New Technologies and Applications.* Boca Raton: CRC Press, 2012.
4. Klanberg F., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. XXVII. New Polyhedral Borane Anions, B₉H₉²⁻ and B₁₁H₁₁²⁻ // *Inorg. Chem.* 1966. Vol. 5, № 11. P. 1955–1960.
5. Klanberg F. et al. Chemistry of boranes. XXVIII. New polyhedral borane anions, B₈H₈²⁻, B₈H₈⁻, and B₇H₇²⁻ // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 7. P. 1271–1281.
6. *Comprehensive Inorganic Chemistry.* Oxford: Pergamon Press Ltd, 1973.
7. Ellis I.A., Gaines D.F., Schaeffer R. A Convenient Preparation of B₁₂H₁₂²⁻ Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 1963. Vol. 85, № 23. P. 3885.
8. Makhlof J.M., Hough W. V., Hefferan G.T. Practical synthesis for decahydrodecaborates // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 6. P. 1196–1198.
9. Parry R.W., Rudolph R.W., Shriver D.F. A Tracer Study of the Reaction between Tetraborane and Sodium Tetradeuterioborate(III) // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, № 11. P. 1479–1483.
10. Graybill B.M., Ruff J.K., Hawthorne M.F. A Novel Synthesis of the Triborohydride Anion, - B₃H₈⁻ // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83, № 12. P. 2669–2670.
11. Nainan K.C., Ryschkewitsch G.E. A new synthesis of B₃H₈⁻ ion // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1970. Vol. 6, № 9. P. 765–766.
12. Bykov A.Y. et al. A new method of synthesis of the B₃H₈⁻ anion // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57, № 4. P. 471–473.
13. Bykov A.Y. et al. Reactions of sodium tetrahydroborate with alkyl and aryl halides: A new approach to the synthesis of B₃H₈⁻ and B₁₂H₁₂²⁻ anions // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58, № 11. P. 1321–1323.
14. Chen X. et al. Elucidation of the Formation Mechanisms of the Octahydrotriborate Anion (B₃H₈⁻) Through the Nucleophilicity of the B-H Bond Elucidation of the Formation Mechanisms of the Octahydrotriborate

- Anion ($B_3H_8^-$) Through the Nucleophilicity of the B – H Bo. 2018.
15. Huang Z. et al. A Simple and Efficient Way to Synthesize Unsolvated Sodium Octahydrotriborate // *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, № 18. P. 8185–8187.
 16. Peters C.R., Nordman C.E. THE STRUCTURE OF THE $B_3H_8^-$ ION // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82, № 1956. P. 5758.
 17. Huang Z. et al. Ammonium Octahydrotriborate ($NH_4 B_3H_8$): New Synthesis, Structure, and Hydrolytic Hydrogen Release. 2011. Vol. 8. P. 3738–3742.
 18. Phillips W.D., Miller H.C., Muetterties E.L. B11 Magnetic Resonance Study of Boron Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81, № 17. P. 4496–4500.
 19. Lipscomb W.N. Recent Studies of the Boron Hydrides // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 1959. Vol. 1, № C. P. 117–156.
 20. Beall H. et al. Intramolecular exchange and “thermal” decoupling in $B_3H_8^-$ compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92, № 11. P. 3484–3486.
 21. Calabrese J.C. et al. The low temperature crystal and molecular structure of beryllium bis(octahydrotriborate), $Be(B_3H_8)_2$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98, № 18. P. 5489–5492.
 22. Gaines D.F., Hildebrandt S.J. New transition metal derivatives of the triborohydride ion and the first example of reversible bidentate-tridentate borane ligand functionality // *J. Am. Chem. Soc.* 1974. Vol. 96, № 17. P. 5574–5576.
 23. Borlin J., Gaines D.F. Internal exchange in new Group III metalloborane derivatives, dimethylaluminum ($(CH_3)_2AlB_3H_8$), and dimethylgallium triborane(8) ($(CH_3)_2GaB_3H_8$) // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94, № 4. P. 1367–1369.
 24. Burns I.D., Hill A.F., Williams D.J. Ruthenatetaboranes: Molecular Structure of $[Ru(B_3H_8)(PPh_3)_3] \{ \kappa^3-HB(pz)_3 \}$ ($pz = \text{Pyrazol-1-yl}$) // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35, № 9. P. 2685–2687.
 25. Gaines D.F., Morris J.H. Synthesis and intramolecular exchange characteristics of beryllium bis(octahydrotriborate), $Be(B_3H_8)_2$ // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975. № 15. P. 626.
 26. Gaines D.F., Hildebrandt S.J. Syntheses and properties of some neutral octahydrotriborate(1-) complexes of chromium-, manganese-, and iron-group metals // *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17, № 4. P. 794–806.
 27. Lippard S.J., Melmed K.M. Transition metal borohydride complexes. III.

- Structure of octahydrotriboratobis(triphenylphosphine)copper(I) // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8, № 12. P. 2755–2762.
28. Kim D.Y., Girolami G.S. Synthesis and characterization of the octahydrotriborate complexes $\text{Cp}^*\text{V}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ and $\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ and the unusual cobaltaborane cluster $\text{Cp}^*_2\text{Co}_2(\text{B}_6\text{H}_{14})$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128, № 33. P. 10969–10977.
 29. Kim D.Y., You Y., Girolami G.S. Synthesis and crystal structures of two (cyclopentadienyl)titanium(III) hydroborate complexes, $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\text{BH}_4)]_2$ and $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{B}_3\text{H}_8)$ // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693, № 6. P. 981–986.
 30. Beckett M. a. et al. Synthesis and characterisation of a series of Group 7 metal 2,2,2,2-dicarbonylbis(triorganophosphine)-arachno-2-metallatetraboranes, $[\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_2(\text{B}_3\text{H}_8)]$ (M = Re, Mn); crystal and molecular structures of $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{dppf})(\text{B}_3\text{H}_8)]$ and $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{B}_3\text{H}_8)]$ // *Polyhedron.* 2003. Vol. 22, № 12. P. 1627–1632.
 31. Burns I.D. et al. Synthesis and reactivity of hydrido, halogeno, and σ -organyl ruthenatetraboranes: Crystal structure of $[\text{RuH}(\text{B}_3\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ // *J. Organomet. Chem.* 1992. Vol. 425, № 1–2. P. C8–C10.
 32. Pulham C.R. et al. 2-Galla-arachno-tetraborane(10), $\text{H}_2\text{GaB}_3\text{H}_8$: synthesis, properties and structure of the gaseous molecule as determined by electron diffraction // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1992. № 9. P. 1509.
 33. Klanberg F., Muetterties E.L., Guggenberger L.J. Metalloboranes. I. Metal complexes of B_3 , B_9 , B_9S , B_{10} , and B_{11} borane anions // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, № 11. P. 2272–2278.
 34. Ucko S.J.L. a N.D.D. a. Transition Metal Borohydride Complexes. 1I. The Reaction of $\text{Copper}(1)$ Compounds with Boron Hydride Anions // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, № 6. P. 1051–1056.
 35. Bushweller C.H., Beall H., Dewkett W.J. Stereodynamics of $\text{L}_2\text{CuB}_3\text{H}_8$. Rate of triborohydride ion (B_3H_8^-) rearrangement as a function of L // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, № 7. P. 1739–1740.
 36. Beall H., Bushweller C.H., Grace M. The rate of intramolecular exchange in $\text{L}_2\text{CuB}_3\text{H}_8$ compounds as a function of the electronic character of L. ^1H nuclear magnetic resonance study of $[(\phi\text{O}_3\text{P})_2\text{CuB}_3\text{H}_8]$ // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters.* 1971. Vol. 7, № 7. P. 641–645.
 37. Geetharani K. et al. An Efficient Route to Group 6 and 8 Metallaborane Compounds: Synthesis of arachno- $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})\text{B}_3\text{H}_8]$ and closo- $[(\text{Cp}^*\text{M})_2\text{B}_5\text{H}_9]$ (M = Mo, W) // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 2009, № 11. P. 1483–1487.
 38. Grebenik P.D. et al. Transition metal mediated homologation of $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$:

- synthesis and crystal structure of $[\text{WH}_3(\text{PMe}_3)_3\text{B}_3\text{H}_8]$ // *Journal of Organometallic Chemistry*. 1988. Vol. 345, № 3. P. C31–C34.
39. Gaines D.F. et al. The chemistry of beryllaboranes. Characterization and reactions of beryllium bis(tetrahydroborate), $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$, and beryllium bis(octahydrotriborate), $\text{Be}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ // *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17, № 6. P. 1516–1522.
 40. Greenwood N.N. et al. Polyhedral ruthenaborane chemistry: characterization of several new ruthenaboranes by nuclear magnetic resonance spectroscopy, and the crystal and molecular structure of $[5,6,6\text{-}(\text{PPh}_3)_3\text{-}6\text{-H-nido-}6\text{-RuB}_9\text{H}_{12}]$ // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1985. № 11. P. 2397.
 41. Bould J., Greenwood N.N., Kennedy J.D. The first osmaboranes and a new iridatetaborane // *J. Organomet. Chem.* 1983. Vol. 249, № 1. P. 11–21.
 42. Goedde D.M., Windler G.K., Girolami G.S. Synthesis and characterization of the homoleptic octahydrotriborate complex $\text{Cr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ and its Lewis base adducts // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, № 7. P. 2814–2823.
 43. Do Y.K. et al. Volatile magnesium octahydrotriborate complexes as potential CVD precursors to MgB_2 . Synthesis and characterization of $\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ and its etherates // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, № 22. P. 9060–9066.
 44. Hertz R.K., Goetze R., Shore S.G. Removal of ligands from bis(triphenylphosphine)copper(I) boranes: preparation of CuB_3H_8 and $\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ and evidence for the existence of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CuB}_3\text{H}_8$ and $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CuBH}_4$ in solution // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, № 10. P. 2813–2816.
 45. Hildebrandt S.J., Gaines D.F., Calabrese J.C. Low-temperature crystal and molecular structure of tricarbonyl[octahydrotriborato(1-)]manganese, $(\text{CO})_3\text{MnB}_3\text{H}_8$ // *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17, № 4. P. 790–794.
 46. Alcock N.W. et al. Synthesis and reactivity of ruthenatetaboranes: molecular structure of $[\text{RuH}(\text{B}_3\text{H}_8)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ // *Inorg. Chem.* 1992. Vol. 31, № 22. P. 4606–4610.
 47. Lippard S.J., Ucko D. Preparation and characterization of octahydrotriborato-bis(triphenylphosphine)copper(I) // *Chem. Commun.* 1967. № 19. P. 983.
 48. Bown M. et al. Organoruthenaborane chemistry. Part 5. Products of the reaction between closo- $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{ClRuB}_3\text{H}_8]$. Nuclear magnetic resonance studies and the crystal and molecular structure of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2\text{H}_4]\text{RuB}_{10}\text{H}_8(\text{OEt})_2$ // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987. № 11. P. 2781.

49. Serrar C. et al. Synthesis, Structural Characterization, and Theoretical Calculations of a New Copper(I)–Octahydrotriborate Complex // *Inorg. Chem.* 2000. Vol. 39, № 10. P. 2224–2226.
50. Aldridge S., Downs A.J., Parsons S. Dimethylindium octahydrotriborate, $\text{Me}_2\text{InB}_3\text{H}_3$: synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of a volatile indium hydride // *Chem. Commun.* 1996. Vol. 754, № 17. P. 2055.
51. Avelar A., Tham F.S., Reed C. a. Superacidity of boron acids $\text{H}_2(\text{B}_12\text{X}_{12})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2009. Vol. 48, № 19. P. 3491–3493.
52. Greenwood N.N., Kennedy J.D., Reed D. Reactions of the octahydrotriborate(1?) anion, $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$, with some complexes of cobalt(I), cobalt(II), rhodium(I), and iridium(I), and the characterization of the ?borallyl? complex $[\text{Ir III} (\text{?}_3\text{-B}_3\text{H}_7)(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_2]$ // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 1980. № 1. P. 196.
53. Beckett M. a., Jones P.W. Synthesis and Solid State ^{11}B -{ ^1H } Mas Nmr Investigations of some Group 11 arachno-2-Metallatetraboranes // *Synth. React. Inorg. Met. Chem.* 1997. Vol. 27, № 1. P. 41–50.
54. Kim D.Y., You Y., Girolami G.S. Synthesis and crystal structures of two (cyclopentadienyl)titanium(III) hydroborate complexes, $[\text{Cp}^*\text{TiCl}(\text{BH}_4)]_2$ and $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{B}_3\text{H}_8)$ // *J. Organomet. Chem.* 2008. Vol. 693, № 6. P. 981–986.
55. Ghosh S., Beatty A.M., Fehlner T.P. The Reaction of Cp^*ReH_6 , $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, with Monoborane to Yield a Novel Rhenaborane. Synthesis and Characterization of arachno- $\text{Cp}^*\text{ReH}_3\text{B}_3\text{H}_8$ // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 2002. Vol. 67, № 6. P. 808–812.
56. Himpsl F.L., Bond A.C. Preparation of aluminoborane analogs of the lower boron hydrides // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, № 5. P. 1098–1102.
57. Hill T.G. et al. Reduction of borane THF by alkali metal (potassium, rubidium, cesium) and ytterbium mercury amalgams to form salts of octahydrotriborate(1-); a simple procedure for the synthesis of tetraborane(10) // *Inorg. Chem.* 1991. Vol. 30, № 14. P. 2952–2954.
58. Nordman C.E., Reimann C. The Molecular and Crystal Structures of Ammonia-Triborane 1 // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81, № 14. P. 3538–3543.
59. Andrews S.J., Welch A.J. Molecular and crystal structures of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{B}_3\text{H}_7(\text{NCS})]$ and $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{B}_3\text{H}_7(\text{NCSe})]$; the need for low-temperature x-ray crystallography // *Inorganica Chim. Acta.* 1984. Vol. 88, № 2. P. 153–160.

60. Andrews S.J., Welch A.J. The structure of methylenetriphenylphosphorane(C–B)triborane(7) at 185 K // *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1985. Vol. 41, № 10. P. 1496–1499.
61. Glone J.D., Rathke J.W., Schaeffer R. Boranes. XXXVII. Reactions of triborane(7) and the structure of triborane(7) carbonyl // *Inorg. Chem.* 1973. Vol. 12, № 9. P. 2175–2178.
62. Andrews S.J., Welch A.J. Cyano and isocyano derivatives of the octahydrotriborate anion; Molecular and crystal structures of the [(Ph₃P)₂N]⁺ salts of [B₃H₇N₂CBH₃][–], [(B₃H₇)₂CN][–] and [Ag(CNB₃H₇)₂][–] // *Inorganica Chim. Acta.* 1985. Vol. 105, № 2. P. 89–97.
63. Andrews S.J. et al. Asymmetric hydrogen bridging of a triboron face: molecular structure of the [B₃H₇NCS][–] anion // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. № 13. P. 749.
64. McNeill E.A., Scholer F.R. Molecular structure of octadecahedral carboranes by gas-phase electron diffraction. 1,2-Dicarbido-closo-hexaborane(6) and carbahexaborane(7) // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14, № 5. P. 1081–1087.
65. Pipal J.R., Grimes R.N. Crystal and molecular structure of an iron dihydrogen metallocarborane, [2,3-(CH₃)₂C₂B₄H₄]₂FeH₂. Steric aspects of the oxidative fusion process // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, № 2. P. 263–267.
66. Pipal J.R., Grimes R.N. Crystal structure of a closo six-vertex metalloboron cluster, 1,2-(eta⁵-C₅H₅)₂Co₂B₄H₆, with hydrogen atoms bridging Co₂B triangular faces // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, № 2. P. 252–257.
67. Arunchaiya M. et al. Preparation, reactions, and nuclear magnetic resonance spectra of disubstituted derivatives of the octahydrotriborate(1–) ion, [B₃H₆XX'][–] (X = Cl, X' = Cl, NCS, NCBH₃, or NCBH₂Cl); molecular structure of [B₃H₆Cl₂][–] and partial structure of // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 11. P. 2525–2533.
68. Phillips W.D., Miller H.C., Muetterties E.L. B₁₁ Magnetic Resonance Study of Boron Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81, № 17. P. 4496–4500.
69. Ring M.A., Witucki E.F., Greenough R.C. Tautomerism exchange in B₃H₇.N(CH₃)₃ and B₃H₇.-THF // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 2. P. 395–396.
70. Kodama G. Migration of ether ligands in etherates of triborane // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14, № 2. P. 452–453.
71. Kodama G., Parry R.W., Carter J.C. The Preparation and Properties of Ammonia-Triborane, H₃NB₃H₇ // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81, № 14.

- P. 3534–3538.
72. Parry R.W., Edwards L.J. Systematics in the Chemistry of the Boron Hydrides // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. Vol. 81, № 14. P. 3554–3560.
 73. Kodama G., Parry R.W. The Preparation and Structure of the Diammoniate of Tetraborane 1 // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82, № 24. P. 6250–6255.
 74. Shore S.G., Parry R.W. Chemical Evidence for the Structure of the “Diammoniate of Diborane.” II. The Preparation of Ammonia-Borane // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, № 1. P. 8–12.
 75. Taylor R.C., Schultz D.R., Emery A.R. Raman Spectroscopy in Liquid Ammonia Solutions. The Spectrum of the Borohydride Ion and Evidence for the Constitution of the Diammoniate of Diborane // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, № 1. P. 27–30.
 76. Schultz D.R., Parry R.W. Chemical Evidence for the Structure of the “Diammoniate of Diborane.” I. Evidence for the Borohydride Ion and for the Dihydro-diammineboron(III) Cation // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, № 1. P. 4–8.
 77. Parry R.W., Kodama G., Schultz D.R. Molecular Weight Measurements in Liquid Ammonia. The Molecular Weights of the Methylamine-Boranes, the “Diammoniate of Diborane,” Ammonia-Boron Trifluoride and other Substances // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, № 1. P. 24–27.
 78. Dodds A.R., Kodama G. Reactions of tetraborane(10) with mono- and dimethylamine // *Inorg. Chem.* 1977. Vol. 16, № 11. P. 2900–2903.
 79. Parry R.W., Shore S.G. Chemical Evidence for the Structure of the “Diammoniate of Diborane.” IV. The Reaction of Sodium with Lewis Acids in Liquid Ammonia // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, № 1. P. 15–20.
 80. Schaeffer R., Tebbe F., Phillips C. Evidence for the Nonsymmetrical Cleavage of Tetraborane by Ethers // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, № 11. P. 1475–1479.
 81. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of closo-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with exo-polyhedral substituents // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55, № 14. P. 2089–2127.
 82. Graybill M., Ruff J.K., Frederick M. Novel Synthesis of the Triborohydride Anion, $-B_3H_8$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83, № 12. P. 2669–2670.
 83. Das M.K., Bhaumik A. Synthesis and characterization of some amine-triborane(7) adducts // *Indian J. Chem. - Sect. A.* 1996. Vol. 35A, № 9. P. 790–792.
 84. Dolan P.J., Kindsvater J.H., Peters D.G. Electrochemical oxidation and

- protonation of octahydrotriborate anion // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, № 9. P. 2170–2173.
85. Enrione R.E., Schaeffer R. Interconversion of boranes—II deuterium isotope effect in the decomposition of diborane // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961. Vol. 18, № C. P. 103–107.
 86. Tebbe F.N. Synthesis of a Boron-Labeled Tetraborane // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84, № 20. P. 3974–3975.
 87. Drummond A., Morris J.H. Reactions of the octahydrotriborate (–1) ion with mercury salts // *Inorganica Chim. Acta.* 1977. Vol. 24. P. 191–194.
 88. Ryschkewitsch G.E., Miller V.H. Halogenated octahydroborate salts. New route to pentaborane(9) // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97, № 21. P. 6258–6259.
 89. *Inorganic Syntheses* / ed. Parshall G.W. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
 90. Jacobsen G.B., Morris J.H. Preparation of substituted derivatives of the octahydrotriborate(1–) ion // *Inorganica Chim. Acta.* 1982. Vol. 59, № C. P. 207–211.
 91. Graybill B.M., Ruff J.K. Cleavage of Trimethylamine Triborane // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84, № 6. P. 1062–1063.
 92. Deever W.R., Ritter D.M. Diborane(4)-bis(trifluorophosphine) adduct // *J. Am. Chem. Soc.* 1967. Vol. 89, № 19. P. 5073–5073.
 93. Deever W.R., Lory E.R., Ritter D.M. Bis(trifluorophosphine)-diborane(4) // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8, № 6. P. 1263–1267.
 94. Paine R.T., Parry R.W. Preparation of Bis(halodifluorophosphine)-Diborane(4) Complexes // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14, № 3. P. 689–691.
 95. DePoy R.E., Kodama G. Formation and reaction chemistry of trimethylamine-trimethylphosphine-diborane(4) // *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27, № 6. P. 1116–1118.
 96. Ishii M., Kodama G. Reaction of dimethyl sulfide-triborane(7) with trimethylamine. Facile formation of bis(trimethylamine)-diborane(4) // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29, № 11. P. 2181–2183.
 97. Bishop V.L., Kodama G. Triborane(7) adducts of phosphine and methylphosphines // *Inorg. Chem.* 1981. Vol. 20, № 8. P. 2724–2727.
 98. Kondo H., Kodama G. Reactions of hexamethylenetetramine with diborane(6), triborane(7), tetraborane(10), and pentaborane(11) // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, № 6. P. 1460–1464.

99. Paine R.T., Parry R.W. Acid-assisted base-displacement reactions. Preparation of halodifluorophosphine- and carbonyl-triborane(7) complexes // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11, № 2. P. 268–270.
100. Deever W.R., Ritter D.M. Dimethyl Ether Triborane-7 // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, № 5. P. 1036–1037.
101. Huang Z. et al. Thermolysis and solid state NMR studies of NaB₃H₈, NH₃B₃H₇, and NH₄B₃H₈. // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42, № 3. P. 701–708.
102. Huang Z. et al. Ammonium octahydrotriborate (NH₄B₃H₈): new synthesis, structure, and hydrolytic hydrogen release. // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50, № 8. P. 3738–3742.
103. Klanberg F., Guggenberger L.J. Octahydrotriborotetracarbonyl metallates of chromium, molybdenum, and tungsten // *Chem. Commun.* 1967. № 24. P. 1293.
104. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. XX. Syntheses of Polyhedral Boranes // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, № 10. P. 1456–1463.
105. Быков А.Ю. et al. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АНИОНА В₃Н₈- // *Журнал Неорганической Химии.* 2012. Vol. 57, № 4. P. 531–534.
106. Быков А.Ю. et al. О взаимодействии тетрагидробората натрия с алкил- и арилгалогенидами: новый подход к синтезу анионов В₃Н₈- и В₁₂Н₁₂- // *Журнал Неорганической Химии.* 2013. Vol. 58, № 11. P. 1474–1477.
107. Gavrilova L.A., Titov L. V., Petrovskii P. V. Synthesis of Bu₄NB₁₁H₁₄ by the Reaction of Tetrabutylammonium Octahydrotriborate with Diborane in Diglyme // *Russ. J. Coord. Chem.* 2004. Vol. 30, № 5. P. 307–308.
108. Kameda M., Shimoï M., Kodama G. Tetraborane(8) adducts of strongly basic phosphines // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, № 23. P. 3705–3709.
109. Kodama G., Kameda M. Bis(trimethylphosphine) Adduct of Tetraborane(B) // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, № 12. P. 3302–3306.
110. Ryschkewitsch G.E., Miller V.H. Halogenated Octahydroborate Salts. A New Route to Pentaborane(9) // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97, № 21. P. 6258–6259.
111. Titov L. V., Zhemchugova L. V. Interaction of tetrabutylammonium octahydrotriborate with aluminum chloride. A new method for the preparation of tetraborane(10) // *Russ. Chem. Bull.* 1996. Vol. 45, № 12. P. 2863–2864.
112. Sasnovskaya V.D., Titov L. V. Reaction of sodium octahydrotriborate with biscyclopentadienylzirconium(IV) dichloride // *Bull. Acad. Sci. USSR Div.*

Chem. Sci. 1984. Vol. 33, № 2. P. 378–380.

113. Titov L. V et al. Reaction of tetraalkylammonium octahydrotriborates with $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1978. Vol. 27, № 10. P. 1953–1956.
114. Titov L. V., Zhemchugova L. V. Reactions of tetraalkylammonium octahydrotriborates with aluminum tetrahydroborate // Russ. Chem. Bull. 1998. Vol. 47, № 4. P. 724–725.
115. Schlüter F., Bernhardt E. Syntheses and Crystal Structures of the closo - Borates $\text{M}_2[\text{B}_7\text{H}_7^-]$ and $\text{M}[\text{B}_7\text{H}_8^-]$ ($\text{M} = \text{PPh}_4$, PNP , and $\text{N}(\text{n-Bu})_4$): the Missing Crystal Structure in the Series $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ ($n = 6-12$) // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, № 6. P. 2580–2589.
116. Sheldrick G.M. No Title // Acta Crystallogr. 2008. Vol. 64A, № 1. P. 112.
117. Беккер Х. Органикум: в 2-х т. пер. с нем. Москва: Мир, 1992.
118. Bykov a. Y., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. The chemistry of the octahydrotriborate anion $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59, № 13. P. 1539–1555.
119. Sethio D., Lawson Daku L.M., Hagemann H. Computational study of the vibrational spectroscopy properties of boron-hydrogen compounds: $\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$, CB_9H_{10} –and $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ – // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, № 35. P. 22496–22501.
120. Goedde D.M., Girolami G.S. A new class of CVD precursors to metal borides: $\text{Cr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ and related octahydrotriborate complexes. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, № 39. P. 12230–12231.
121. Palumbo O. et al. Determination of the molecular structure of amorphous $\text{Mg}(\text{B}_3\text{H}_8)_2(\text{THF})_2$ through infrared spectroscopic and computational studies // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 41, № 14. P. 5986–5993.
122. Kameda M., Kodama G. Synthesis of the Tris(trimethylphosphine)tetrahydrotriboron(1+) Cation // Inorg. Chem. 1997. Vol. 36, № 20. P. 4369–4371.
123. Yoon C.W., Carroll P.J., Sneddon L.G. Ammonia triborane: A new synthesis, structural determinations, and hydrolytic hydrogen-release properties // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 2. P. 855–864.
124. Serrar C. et al. Theoretical Study of the Structural and Fluxional Behavior of Copper(I)-Octahydrotriborate Complex // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105, № 42. P. 9776–9780.
125. Ghanta S.R., Rao M.H., Muralidharan K. Single-pot synthesis of zinc

- nanoparticles, borane (BH₃) and closo-dodecaborate (B₁₂H₁₂)²⁻ using LiBH₄ under mild conditions // *Dalt. Trans.* 2013. Vol. 42, № 23. P. 8420–8425.
126. Mu X. et al. Sterically Unprotected Nucleophilic Boron Cluster Reagents // *Chem. Elsevier Inc.*, 2019. Vol. 5, № 9. P. 2461–2469.
 127. Davis C.M., Hamilton G.A., Schnee V.P. Hydride abstraction from the octahydrotriborate ion and formation of bridged triborane(7)-phosphane complexes // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2007. Vol. 182, № 7. P. 1641–1644.
 128. Polyakova, I.N.; Malinina, E.A.; Kuznetsov N.T. Crystal structures of cesium and dimethylammonium cupradecaborates, Cs[CuB₁₀H₁₀] and (CH₃)₂NH₂[CuB₁₀H₁₀]. // *Kristallografiya.* 2003. Vol. 48. P. 89–96.
 129. Gao P. et al. ¹¹B NMR chemical shift predictions via density functional theory and gauge-including atomic orbital approach: Applications to structural elucidations of boron-containing molecules // *ACS Omega.* 2019. Vol. 4, № 7. P. 12385–12392.
 130. Chen M.W., Gaines D.F., Hoard L.G. Low-temperature crystal and molecular structure of the μ-bromo-hexacarbonyl[octahydrotriborato(1-)]dimanganese, (μ-Br)(CO)₆(B₃H₈)Mn₂ // *Inorg. Chem.* 1980. Vol. 19, № 10. P. 2989–2993.
 131. Roy D.K. et al. Novel neutral zirconaborane [(Cp₂Zr)₂B₅H₁₁]: An arachno-B₃H₉ analogue (Cp = η⁵-C₅H₅) // *Organometallics.* 2015. Vol. 34, № 5. P. 908–912.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Кристаллографические данные полученных соединений.

Соединение	I	II	III	IV	V
Брутто-формула	$C_{30}H_{40}B_6CoN_6$	$C_{36}H_{40}B_6N_6Fe$	$C_{36}H_{40}B_6N_6Ni$	$C_{18}H_{22}B_3P$	$C_6H_{14}B_3N$
M	608.47	677.45	680.31	301.75	132.61
T, K	296(2)	100.15	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	trigonal	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Пр. гр.,	P-3c1	P-1	P-1	C2/c	P21
a/Å	10.9245(14)	12.3572(16)	9.4758(6)	16.3802(4)	4.9391(12)
b/Å	10.924	15.7861(17)	12.8321(6)	11.5664(3)	9.067(2)
c/Å	16.307(2)	18.991(2)	15.1844(8)	17.9927(4)	9.629(2)
$\alpha/^\circ$	90	70.353(4)	96.598(2)	90	90

$\beta/^\circ$	90	83.585(4)	107.336(2)	96.8160(10)	96.807(11)
$\gamma/^\circ$	120	78.595(4)	95.927(2)	90	90
V, Å ³	1685.5(5)	3415.9(7)	1732.29(17)	3384.80(14)	428.17(17)
Z	2	4	2	8	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.199	1.317	1.304	1.184	1.029
μ/mm^{-1}	0.538	0.478	0.596	0.154	0.055
F(000)	638.0	1416.0	712.0	1280.0	144.0
Размеры кристалла, мм	0.400 × 0.200 × 0.200	0.36 × 0.14 × 0.08	0.400 × 0.180 × 0.100	0.340 × 0.260 × 0.200	0.400×0.200×0.120
Излучение, λ , Å	MoK α ($\lambda =$ 0.71073)	MoK α ($\lambda = 0.71073$)			
Интервал углов 2θ , °	8.616 to 49.956	8.178 to 49.996	8.32 to 4 9.994	8.302 to 59.992	8.32 to 60.14

Число отражений: измеренных независимых (N) [Rint]	7529 982 [0.0364],	26974 11647 [0.1317]	10838 5989 [0.0337]	18495 4898 [0.0264],	5540 2419[0.0407]
R1, wR2 по No	R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.1162	R ₁ = 0.0764, wR ₂ = 0.1075	R ₁ = 0.0457, wR ₂ = 0.0836	R ₁ = 0.0352, wR ₂ = 0.0863	R ₁ = 0.0460 wR ₂ = 0.1224
R1, wR2 по N	R ₁ = 0.0800, wR ₂ = 0.1404	R ₁ = 0.2268, wR ₂ = 0.1542	R ₁ = 0.0747, wR ₂ = 0.0937	R ₁ = 0.0800, wR ₂ = 0.1404	R ₁ = 0.0591, wR ₂ = 0.1233
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{э}/\text{\AA}^3$	0.36/-0.23	0.43/-0.46	0.34/-0.41	0.38/-0.22	0.23/-0.20

Таблица 2. — Навески исходных реагентов и выход целевого продукта.

Вещество	MHal ₂ m, г (n, ммоль)	L (L= Phen, Bipy) m, г (n, ммоль)	CsB ₃ H ₈ m, г (n, ммоль)	η, г (%)
[Ni(Phen) ₃](B ₃ H ₈) ₂	NiCl ₂ 0.1 (0.8)	0,42 (2.4)	0.27 (1.6)	0.51 (93)
[Ni(Bipy) ₃](B ₃ H ₈) ₂	NiCl ₂ 0.1 (0.8)	0.37 (2.4)	0.27 (1.6)	0.42 (86)
[Co(Bipy) ₃](B ₃ H ₈) ₂	CoCl ₂ 0.1 (0.8)	0.37 (2.4)	0.27 (1.6)	0.43 (88)
[Co(Phen) ₃](B ₃ H ₈) ₂	CoCl ₂ 0.1 (0.8)	0,42 (2.4)	0.27 (1.6)	0.51 (94)
[Fe(Phen) ₃](B ₃ H ₈)	FeBr ₂ 0.17 (0.8)	0,42 (2.4)	0.27 (1.6)	0.48 (89)
[Fe(bipy) ₃](B ₃ H ₈) ₂	FeBr ₂ 0.17 (0.8)	0.37 (2.4)	0.27 (1.6)	0.46 (95)
[Mn(Phen) ₃](B ₃ H ₈) ₂	MnCl ₂ 0.09 (0.8)	0,42 (2.4)	0.27 (1.6)	0.47 (87)
[Mn(Bipy) ₃](B ₃ H ₈) ₂	MnCl ₂ 0.09 (0.8)	0.37 (2.4)	0.27 (1.6)	0.45 (92)
[Cr(Bipy) ₃](B ₃ H ₈) ₂	CrCl ₂ 0.097 (0.8)	0.37 (2.4)	0.27 (1.6)	0.39 (83)

$[\text{Cr}(\text{Phen})_3](\text{B}_3\text{H}_8)_2$	CrCl_2 0.097 (0.8)	0,42 (2.4)	0.27 (1.6)	0.44 (81)
--	--------------------------------	------------	------------	-----------

Таблица 3. — Навески исходных реагентов и выход целевого продукта.

MHal	CsB_3H_8
m г (ммоль)	m г (ммоль)
NiCl_2 0.01 (0.08)	0,03 (0.17)
CoCl_2 0.01 (0.08)	0,03 (0.17)
FeBr_2 0.02 (0.08)	0,03 (0.17)
TiCl_4 0.015 (0.08)	0,03 (0.17)
ZnCl_2 0.01 (0.08)	0,03 (0.17)
CuCl 0.007 (0.08)	0,03 (0.17)

Таблица 4 — Навески исходных реагентов и выход целевого продукта.

E	$[\text{B}_3\text{H}_8]^-$	Nu	Ph_2CHCN	η , г (%)
m, г (n, ммоль) (V мл)	m, г (n, ммоль)	V (мл)	m, г (n, ммоль)	
TiCl_4 0.21 (1.14)	$\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15 Et ₃ N 15	0.11 (0.57)	$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCMe}]$ 0.038(83) $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCt-Bu}]$ 0.056(79) $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCPh}]$ 0.069 (85)

				[B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.061 (75) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.11 (82)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.037 (80) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.054 (76) [B ₃ H ₇ NPh] 0.65 (80) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.058 (73) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.10(78)
TiCl ₃ 0.17 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	0.11 (0.57)	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.039 (85) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.058 (82) [B ₃ H ₇ NPh] 0.061 (75) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.095 (72)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.038 (83) [B ₃ H ₇ NCt-Bu]

				0.056 (79) [B ₃ H ₇ NPh] 0.057 (70) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.09 (68)
TiCl ₂ 0.13 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	0.11 (0.57)	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.038 (82) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.061 (86) [B ₃ H ₇ NPh] 0.06 (74) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.092 (69)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			B ₃ H ₇ NCMe] 0.036 (80) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.057 (80) [B ₃ H ₇ NPh] 0.059 (72) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.086 (65)

ZrCl ₄ 0.26 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15 Et ₃ N 15	0.11 (0.57)	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.4 (86) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.06 (85) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.066 (81) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.058 (73) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.107 (81)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.039 (84) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.059 (83) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.063 (77) [B ₃ H ₇ NEt ₃ 0.056 (70) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.099 (75)
HfCl ₄ 0.36 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15 Et ₃ N 15	0.11 (0.57)	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.044 (94) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.068 (95) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.073

				(90) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.058 (73) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.121 (91)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.042 (90) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.066(93) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.072 (88) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.055 (69) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.107(81)
CuCl 0.11 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15 Et ₃ N 15	0.11 (0.57)	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.03 (65) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.047 (67) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.049 (60) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.041 (52) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.09

				(68)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.029(63) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.046 (65) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.045 (55) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.038 (48) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.08 (61)
ZnCl ₂ 0.15 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	-	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.029 (64) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.048 (68) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.05 (61)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.027 (60) [B ₃ H ₇ NCt-Bu]

				0.046 (65) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.045 (55)
FeCl ₂ 0.14 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	-	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.027 (60) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.046 (65) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.051 (63)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.026 (57) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.42 (60) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.047 (58)
FeBr ₂ 0.24 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	-	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.032 (69) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.049 (70) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.05 (61)

	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.03 (66) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.048 (68) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.044 (54)
CoCl ₂ 0.15 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15 Et ₃ N 15	0.11 (0.57)	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.03 (66) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.041 (58) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.052 (64) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.085 (64)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.028 (62) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.037 (52) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.044 (54) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.073 (55)

PdCl ₂ 0.2 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	0.11 (0.57)	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.034 (73) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.53 (75) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.063 (77) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.085 (64)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.032 (69) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.079 (70) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.058 (71) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.079 (60)
AlCl ₃ 0.15(1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 Et ₃ N 15	-	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.042 (91) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.059(74)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.039 (85) [B ₃ H ₇ NEt ₃]

				0.054 (68)
I ₂ 0.14 (0.57)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 Et ₃ N 15	-	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.044 (95) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.056 (71)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.041 (90) [B ₃ H ₇ NEt ₃] 0.052 (65)
SnCl ₂ 0.22 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	0.11 (0.57)	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.033 (72) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.053 (75) [B ₃ H ₇ NCPh] 0.058 (71) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.086 (65)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.031 (67) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.049 (70) [B ₃ H ₇ NCPh]

				0.052 (64) [B ₃ H ₇ NCCHPh ₂] 0.078 (59)
CF ₃ COOH 0.13 (1.14) 0,087	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	-	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.025 (54) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.036 (51) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.045 (56)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.023 (50) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.032 (46) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.04 (49)
CH ₃ COOH 0,068 (1.14) 0.065	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	MeCN 15 t-BuCN 15 PhCN 15	-	[B ₃ H ₇ NCMe] 0.024(53) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.034 (48) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.045 (55)

	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)			[B ₃ H ₇ NCMe] 0.022 (49) [B ₃ H ₇ NCt-Bu] 0.031 (44) [B ₃ H ₇ NCPH] 0.041(50)
--	--	--	--	---

Таблица 5. Навески исходных реагентов и выход целевого продукта.

Е m, г (n, ммоль) (V мл)	$[B_3H_8]^-$ m, г (n, ммоль)	Nu V (мл)	η , г (%)
TiCl ₄ 0.21 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O 15 DME 15 THF 15 dioxane 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,07 (93) [B ₃ H ₇ DME] 0,058 (79) [B ₃ H ₇ THF] 0,47 (75) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,048 (68)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,06 (88) [B ₃ H ₇ DME] 0,056 (76) [B ₃ H ₇ THF] 0,044 (71) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,046 (64)
TiCl ₃ 0.17 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O 15 DME 15 THF 15 dioxane 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,056 (74) [B ₃ H ₇ DME] 0,052 (71) [B ₃ H ₇ THF] 0,045 (72) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,046 (64)

	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,053 (70) [B ₃ H ₇ DME] 0,049 (66) [B ₃ H ₇ THF] 0,042 (67) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,043 (60)
TiCl ₂ 0.13 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O 15 DME 15 THF 15 dioxane 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,055 (73) [B ₃ H ₇ DME] 0,048 (65) [B ₃ H ₇ THF] 0,043 (69) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,045 (63)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,053 (70) [B ₃ H ₇ DME] 0,045(61) [B ₃ H ₇ THF] 0,04 (65) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,041 (58)

ZrCl ₄ 0.26 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,07 (93)
		DME 15	[B ₃ H ₇ DME] 0,057 (78)
		THF 15	[B ₃ H ₇ THF] 0,047 (76)
		dioxane	[B ₃ H ₇ dioxane] 0,05 (70)
		15	
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,064 (85)
			[B ₃ H ₇ DME] 0,053 (72)
			[B ₃ H ₇ THF] 0,041 (66)
			[B ₃ H ₇ dioxane] 0,045 (63)
HfCl ₄ 0.36 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,068 (90)
		DME 15	[B ₃ H ₇ DME] 0,053 (72)
		THF 15	[B ₃ H ₇ THF] 0,048 (77)
		dioxane	[B ₃ H ₇ dioxane] 0,046
		15	(65)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,061 (81)
			[B ₃ H ₇ DME] 0,048 (65)

			[B ₃ H ₇ THF] 0,043 (69) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,043 (61)
FeCl ₂ 0.14 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	dioxane 15	[B ₃ H ₇ dioxane] 0,048 (68)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ dioxane] 0,046 (65)
FeBr ₂ 0.24 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	dioxane 15	[B ₃ H ₇ dioxane] 0,044 (62)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ dioxane] 0,038 (54)
PdCl ₂ 0.2 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O 15 DME 15 THF 15 dioxane 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,058 (77) [B ₃ H ₇ DME] 0,051 (69) [B ₃ H ₇ THF] 0,047 (75) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,046 (64)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,053 (70) [B ₃ H ₇ DME] 0,048 (65)

			[B ₃ H ₇ THF] 0,042 (68) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,043 (60)
SnCl ₂ 0.22 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O15 DME 15 THF 15 dioxane 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,055 (73) [B ₃ H ₇ DME] 0,048 (65) [B ₃ H ₇ THF] 0,048 (77) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,045 (63)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,05 (66) [B ₃ H ₇ DME] 0,044 (60) [B ₃ H ₇ THF] 0,044 (70) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,041 (58)
CF ₃ COOH 0.13 (1.14) 0,087	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O15 dioxane 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,04 (53) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,032 (45)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂]

			0,035 (47) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,028 (40)
CH ₃ COOH 0,068 (1.14) 0.065	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	Et ₂ O15 dioxane 15	[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,041 (55) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,36 (51)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ OEt ₂] 0,036 (48) [B ₃ H ₇ dioxane] 0,03(43)

Таблица 6. — Навески исходных реагентов и выход целевого продукта.

Е m, г (n, ммоль) (V, мл)	[B ₃ H ₈] ⁻ m, г (n, ммоль)	V (мл) Nu	η, г (%)
TiCl ₄ 0.21 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	THT 15	[B ₃ H ₇ THT] 0,067 (94)
ZrCl ₄ 0.26 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	THT 15	[B ₃ H ₇ THT] 0,065 (90)
HfCl ₄ 0.36 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	THT 15	[B ₃ H ₇ THT] 0,068 (95)
AlCl ₃ 0.15(1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	THT 15	[B ₃ H ₇ THT] 0,065 (90)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ THT] 0,61 (85)
I ₂ 0.14 (0.57)	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	THT 15	[B ₃ H ₇ THT]0,059 (83)

Таблица 7. Навески исходных реагентов и выход целевого продукта.

Е m, г (n, ммоль) (V, мл)	$[B_3H_8]^-$ m, г (n, ммоль)	Nu m, г (n, ммоль)	η , г (%)
TiCl ₄ 0.21 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	PPh ₃ 0.15 (0.57) Dppe 0.23 (0.57) AsPh ₃ 0.17 (0.57)	[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,159 (93) [B ₃ H ₇ dppe] 0.227 (91) [B ₃ H ₇ AsPh ₃] 0.188 (94)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,154 (90) [B ₃ H ₇ dppe] 0.217 (87) [B ₃ H ₇ AsPh ₃]0.172 (86)
TiCl ₃ 0.17 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	PPh ₃ 0.15 (0.57)	[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,13 (76)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,12 (70)
TiCl ₂ 0.13 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	PPh ₃ 0.15 (0.57)	[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,12 (70)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,113(66)

ZrCl ₄ 0.26 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	PPh ₃ 0.15 (0.57) Dppe 0.23 (0.57)	[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0.154 (90) [B ₃ H ₇ dppe] 0.222(89) [B ₃ H ₇ AsPh ₃] 0.181 (91)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	AsPh ₃ 0.17 (0.57)	[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0.142 (83) [B ₃ H ₇ dppe] 0.212 (85) [B ₃ H ₇ AsPh ₃] 0.172(86)
HfCl ₄ 0.36 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	PPh ₃ 0.15 (0.57) Dppe 0.23 (0.57)	[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,163 (95) [B ₃ H ₇ dppe] 0.225 (90) [B ₃ H ₇ AsPh ₃] 0.186 (93)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	AsPh ₃ 0.17 (0.57)	B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,154 (90) [B ₃ H ₇ dppe] 0.22 (88) [B ₃ H ₇ AsPh ₃] 0.178 (89)
CF ₃ COOH 0.13 (1.14) (0,087)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	PPh ₃ 0.15 (0.57)	[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,104 (61)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,094 (55)
CH ₃ COOH 0,068 (1.14) 0.065	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	PPh ₃ 0.15 (0.57)	[B ₃ H ₇ PPh ₃]0,108(63)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)		[B ₃ H ₇ PPh ₃] 0,099 (58)

Таблица 8. Навески исходных реагентов и выход целевого продукта.

Е m, г (n, ммоль) (V, мл)	$[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ m, г (n, ммоль)	η , г (%)
TiCl ₄ 0.21 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.021 (92)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.02 (90)
ZrCl ₄ 0.26 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.021 (92)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.02 (90)
HfCl ₄ 0.36 (1.14)	Cs[B ₃ H ₈] 0.1 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.22 (94)
	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.02(91)
CuCl 0.11 (1.14)	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.017 (75)
ZnCl ₂ 0.15 (1.14)	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.015 (69)
FeCl ₂ 0.14 (1.14)	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.016 (72)
CoCl ₂ 0.15 (1.14)	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.018 (79)
PdCl ₂ 0.2 (1.14)	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.014 (65)
AlCl ₃ 0.15(1.14)	TBA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.019 (84)

I ₂ 0.14 (0.57)	TVA[B ₃ H ₈] 0.16 (0.57)	[B ₄ H ₁₀] 0.02 (90)
----------------------------	---	---

Таблица 9. Данные ¹¹B ЯМР спектров растворов в MeCN полученных комплексов при -40 °С.

Вещество	Химический сдвиг	
	(м.д.)	
Fe(B ₃ H ₈) _n	-12,38	
Co(B ₃ H ₈) _n	-25,41	
Ni(B ₃ H ₈) _n	-31,58	
Ti(B ₃ H ₈) _n	-32,37	
Zn(B ₃ H ₈) _n	-34,62	
Cu(B ₃ H ₈) _n	-37,97	

Таблица 10. Данные ¹¹B ЯМР спектров для растворов полученных замещенных производных.

Вещество	Химический сдвиг (м.д.)	
	2В	1В
[B ₃ H ₇ NCMe]	-7,51	-35,09
[B ₃ H ₇ NCt-Bu]	-8,36	-36,73
[B ₃ H ₇ NCCHPh ₂]	-0,51	-37,44
[B ₃ H ₇ NCPh]	-8,86	-36,41

[B ₃ H ₇ NEt ₃]	-20,3	-22,5
[B ₃ H ₇ OEt]	-8,01	-12,36
[B ₃ H ₇ DME]	-8,62	-11,4
[B ₃ H ₇ THF]	-9,59	-14,52
[B ₃ H ₇ dioxane]	-8,34	-12,36
[B ₃ H ₇ THT]	-11,64	-30,86
[B ₃ H ₇ PPh ₃]	-17,12	-45,72
[B ₃ H ₇ dppe]	-7,49	-35,51
[B ₃ H ₇ AsPh ₃]	-13,99	-42,91
[B ₃ H ₇ OOCCH ₃]-	-17,53	-15,94
[B ₃ H ₇ OOCF ₃]-	-18,02	-16,56