

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

На правах рукописи

Шуляк Александра Тимуровна

**Синтез и свойства замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ с
О, N и S - нуклеофилами**

1.4.1 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Жижин Константин Юрьевич, чл.-корр. РАН, д.х.н.

Москва 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 Получение замещенных производных	10
1.1.1 Расщепление тетраборана	10
1.1.2 Электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение	15
1.1.3 Реакции обмена заместителей	19
1.2 Свойства замещенных производных	23
1.2.1 Реакции конденсации с участием $[B_3H_7L]$	23
1.2.2. Влияние фрагмента $ B_3H_7 $ на основание Льюиса	31
1.2.3 Дейтерирование $[B_3H_7L]$	34
1.2.4 $[B_3H_7PH_3]$ как протонная кислота	35
1.3. Строение и спектральные свойства $[B_3H_7L]$	36
1.4 Заключение по литературному обзору	45
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	67
3.1 Электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение	68
3.2 Реакции с эфирами	71
3.3. Реакции с нитрилами	72
3.4. Реакции с аминами	81
3.4.1. Взаимодействие $Bu_4N[B_3H_8]$ с протонированными аминами	81
3.4.2 Реакции октагидротрибората с диаминами	85
3.4.3 Протонирование аминозамещенных производных октагидротрибората	88
3.5 Реакции с карбоновыми кислотами	90
3.6 Реакции с аминокислотами	92
3.7. Реакции с S-нуклеофилами	96
3.8 Физико-химические свойства замещенных производных	100
3.8.1 Данные спектроскопии ЯМР	100
3.8.2 ИК-спектроскопия замещенных производных	104
3.8.3 Рентгеноструктурный анализ	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
ВЫВОДЫ	119

Список сокращений

Nu – нуклеофил

L - лиганд

E – электрофильный индуктор

EINS – электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение

THF - тетрагидрофуран

DME – диметоксиэтан

Diox – диоксан

NCS – N-хлорсукцинимид

Ph – фенил

Bn - бензил

INA - изонониламин

Oct – октил

DMAPA – диметиламинопропиламин

Bu₄N – тетрабутиламмоний

PABA – *para*-аминобензойная кислота

BOC – *tert*-бутоксикарбонильная группа

ТНТ – тетрагидротиофен

Thio - тиомочевина

TMTU - тетраметилтиомочевина

PTU - фенилтиомочевина

DPTU - дипропилтиомочевина

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время изучение производных борводородов является перспективным направлением в области неорганической химии. Их стабильность и возможность функционализации открывает множество путей для применения: от препаратов для бор-нейтронозахватной терапии до компонентов различных ионных жидкостей.

Замещенные производные аниона $[B_3H_8]^-$ вида $[B_3H_7Nu]$ являются уникальными представителями семейства кластерных анионов бора. Многие из них, например, обладая повышенной летучестью, могут рассматриваться в качестве предшественников для получения высокотемпературных боридных покрытий методом CVD. Они могут также выступать лигандами в комплексных соединениях различных металлов, а в недавних работах показана способность некоторых замещенных производных к люминесценции. Кроме того, склонность замещенных триборанов к реакциям конденсации и перегруппировкам позволяет рассматривать их как реагенты для получения замещенных производных высших кластерных анионов бора. В настоящее время установлено, что при присоединении к $[B_3H_7]$ нуклеофилов, содержащих ароматические кольца, реакции алкилирования заместителя происходят быстрее по сравнению с реакциями алкилирования свободных нуклеофилов, что открывает новые возможности для использования $[B_3H_7Nu]$ в органическом синтезе.

Первые примеры замещенных производных октагидротриборатного аниона были получены путем прямого взаимодействия тетраборана-10 и различных нуклеофилов. С разработкой новых методик синтеза октагидротриборатного аниона, позволяющим получить его с достаточно большими выходами, появилась возможность синтеза новых замещенных триборанов путем прямого взаимодействия аниона $[B_3H_8]^-$ с заместителями. Это обусловлено ароматическим свойствам аниона $[B_3H_8]^-$, которые позволяют

ему вступать в реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, подобно высшим кластерным анионам $[B_nH_n]^{2-}$. Реакция замещения представляет собой сложный многофакторный и многостадийный процесс, на ход которого влияет и природа нуклеофила, и природа электрофильного индуктора. На сегодняшний день в литературе охарактеризованы многие продукты реакций замещения с O, N, S, P – нуклеофилами, тем не менее эти процессы и их закономерности все еще не изучены подробно, что ограничивает возможность расширения и усложнения ряда нуклеофильных агентов для получения потенциальных функциональных соединений с уникальными свойствами.

Степень разработанности темы. Синтез замещенных производных октагидротриборатного аниона и изучение их физико-химических свойств представляет собой активно развивающееся направление в неорганической химии бора. Исследования в этой области сосредоточены на синтезе, модификации $[B_3H_7Nu]$ и изучении физико-химических свойств полученных соединений. Ряд научных работ посвящен изучению их восстанавливающей способности, а также возможности применения в органическом синтезе.

В научных публикациях подчеркивается в том числе необходимость в дальнейших исследованиях оптимизации условий синтеза и структурной модификации вышеуказанных соединений для расширения областей их дальнейшего применения. Таким образом, несмотря на значительные успехи и прогресс в рассматриваемой области, все еще существует широкое поле для дальнейших исследований и разработок.

Цель работы – создание новых методов синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$.

Задачи:

- разработка и реализация различных подходов к получению замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$, в которых в качестве функциональных групп выступают нитрилы (NCR, где R = CH₃, C₃H₇, C₄H₉, C₇H₇) и амины (первичные NH₂R, R = C₃H₇, C₄H₉, C₆H₁₁, C₉H₁₉; вторичные NHR₂, где R = C₂H₅, C₄H₉, C₈H₁₇;

диамины $\text{NH}_2\text{-R-NH}_2$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_7\text{H}_{14}, \text{C}_8\text{H}_{16}, \text{C}_9\text{H}_{18}, \text{C}_{10}\text{H}_{20}, \text{C}_{12}\text{H}_{24}$; $\text{NH}_2\text{-R-NR}_2$, где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6$, $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$);

- модификация методов обмена нуклеофилов в замещенных $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$ $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$, для направленного синтеза замещенных производных с амбидентатными нуклеофилами (диамины $\text{NH}_2\text{-R-NR}'$, где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6$, $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$, аминокислоты $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$ и $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]$);

- создание методов синтеза тиозамещенных триборанов с применением электрофильно-индуцируемых реакций нуклеофильного замещения в анионе $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ при взаимодействии его с тиомочевинной и ее производными ($[\text{B}_3\text{H}_7\text{SC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{SC}(\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{SCNH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$), а также тетрагидротиофеном и диметилтиоформамидом в присутствии тетрахлорида циркония;

- исследование физико-химических свойств и установление строения замещенных производных октагидротриборатного аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ и побочных продуктов реакций, образующихся в условиях его симметричного и несимметричного расщепления.

Научная новизна работы

Научная новизна настоящей работы заключается в получении ранее не описанных продуктов замещения гидрида в октагидротриборатном анионе вида $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$ и модификации присоединенных нуклеофилов без разрушения борного остова. Разработаны методы получения замещенных производных с нитрилами, заключающиеся во взаимодействии $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ с N-хлорсукцинимидом и сухим хлороводородом в нитриле. Открыт новый класс соединений с амидинами, которые образуются в результате реакции присоединения первичного и вторичного амина к $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$.

Ряд замещенных производных с аминами получен по реакции $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ с солями аминов при нагревании в толуоле, ранее не применявшейся для синтеза этих соединений. Оптимизирована известная методика получения

замещенных производных в $[B_3H_7THF]$: заменой иода на хлорид циркония в смеси тетрагидрофуран-толуол. По этой методике получены замещенные производные октагидротриборатного аниона с диаминами. Впервые выявлено, что при добавлении кислоты указанные соединения протонируются по свободной аминогруппе с образованием ранее не известных устойчивых солей. Впервые получены и изучены кристаллические структуры новых соединений следующего состава: $[B_3H_7NH_2PhNHPh]$, $[B_3H_7NH_2Cy]$, $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]I$, $[B_3H_7NH_2C_2H_4NH(C_2H_5)_2]Cl$ и побочного продукта $[BH_2(NH_2Cy)]Cl$.

Получен ряд новых нейтральных производных с ароматическими карбоновыми кислотами следующего состава: $[B_3H_6COOC_{12}H_{10}]$, $[B_3H_6COOC_{10}H_7]$, $[B_3H_6COOC_6F_5]$, $[B_3H_6COOC_6H_4F]$, $[B_3H_6COOC_6H_4NH_2]$. Подробно изучена реакция тетрагидроборатного аниона с аминобензойной кислотой, в том числе реакция перегруппировки нуклеофила из замещенного аминогруппой соединения до замещенного карбоксильной группой.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны методы синтеза замещенных производных с эфирами, нитрилами, аминами, карбоновыми кислотами с выходами 80-92%. Всего получено 35 новых соединений. Повышенная летучесть замещенных производных с аминами и карбоновыми кислотами позволяет не только облегчить их выделение, но и рассматривать эти соединения в качестве предшественников для получения высокотемпературных покрытий методом CVD.

Изучены химические свойства замещенных производных с нитрилами, что привело к открытию нового класса замещенных производных с амидинами. Такие соединения, а также производные аниона $[B_3H_8]^-$ с аминокарбоновыми кислотами составляют возможную группу биологически активных соединений.

В настоящей работе найдено, что замещенные производные с диаминами не только не разрушаются в присутствии сильных кислот, в отличие, от остальных соединений данного класса, но и образуют устойчивые легковывделяемые соли. Наличие свободной нуклеофильной группы позволяет им выступать в качестве лигандов в комплексах с различными металлами.

Методология и методы диссертационного исследования.

Для характеристики объектов исследования и соответствующих предшественников проводили постадийный комплексный анализ с использованием методов ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), ИК-спектроскопии, элементного анализа. Кристаллы соединений исследовали рентгеноструктурным анализом (РСА).

На защиту выносятся:

- Методики синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона с O, N, S – нуклеофилами;
- Совокупность данных по установлению влияния природы нуклеофила на реакционную способность и условия протекания химической реакции;
- Подробное описание химических и физических свойств новых замещенных производных октагидротриборатного аниона.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, определяется использованием большого массива экспериментальных данных, полученных с привлечением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов анализа и исследования веществ и материалов, реализованных на современном сертифицированном оборудовании. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.

Апробация работы.

Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021 г.; Актуальные проблемы неорганической химии, Красновидово, 2023 г.; XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сириус, 2024 г.; Конференции молодых ученых ИОНХ РАН, Москва, 2019-2025 гг.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы: поиск оптимальных условий синтеза, проведение синтеза, выделение и очистка полученных веществ, описание их физико-химических свойств. Им выполнен литературный обзор по теме исследования. Автор принимал участие в разработке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных, формировании выводов.

Публикации.

Основные материалы диссертации представлены в 4 статьях в журналах из перечня ВАК и 9 тезисах докладов на вышеуказанных научных конференциях.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение замещенных производных

1.1.1 Расщепление тетраборана

Замещенные производные октагидротриборатного аниона стали известны уже с 1950-х годов, спустя короткое время после синтеза и описания новой частицы $[B_3H_8]^-$ в литературе [1, 2]. Методика их получения заключалась в прямом взаимодействии тетраборана-10 с нуклеофилами [3-7]. Было установлено, что $[B_4H_{10}]$ реагирует с эфирами с образованием $[BH_3Nu]$ и $[B_3H_7Nu]$ подобно диборану [8-11]. Такое расщепление называли «симметричным» (рис. 1).

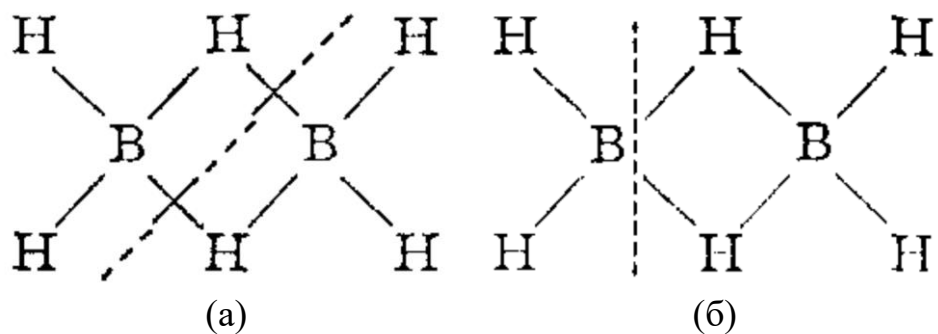


Рис. 1. Схема «симметричного» (а) и «несимметричного» (б) расщепления диборана [8]

Таким образом были получены первые замещенные производные октагидротриборатного аниона с диэтиловым эфиром, тетрагидропираном, тетрагидофураном, диметоксиэтаном.

Однако взаимодействие тетраборана-10 не со всеми нуклеофилами приводит к образованию замещенных триборанов. Аммиак, первичные и вторичные амины взаимодействуют с тетрабораном с образованием соединений вида $[BH_2Nu_2][B_3H_8]$, которые называли «диаммонием тетраборана» [7, 12].

Для «химического» доказательства симметричной схемы расщепления тетраборана-10 в работе [12] изучали взаимодействие тетраборана-10 с тетрадейтериоборатом натрия в 1,2-диметоксиэтане. Авторы исходили из предположения, что при «симметричном» расщеплении в составе образующейся молекулы октагидротрибората натрия будет один атом дейтерия, а в молекуле диборана – три (схема 1).

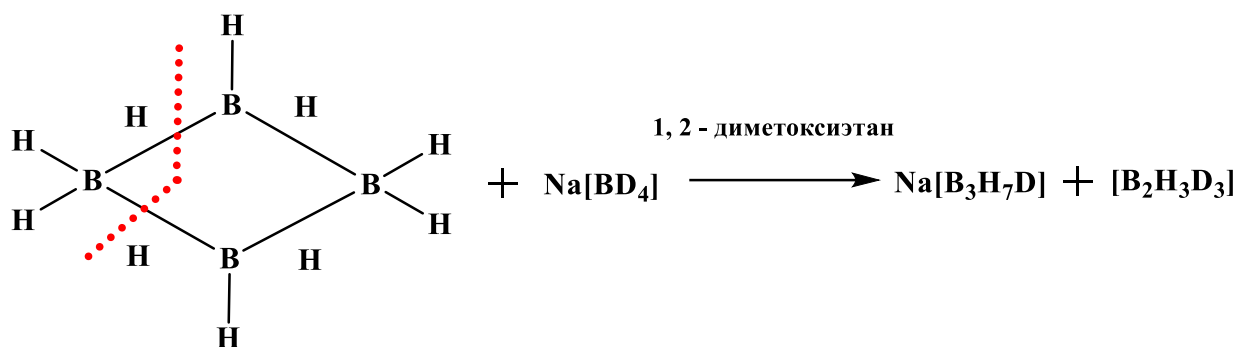


Схема 1. Схема «симметричного» расщепления тетраборана [12]

В случае «несимметричной» схемы в октагидротриборатном ионе атомы дейтерия отсутствуют вообще, а в диборане их 4 (схема 2).

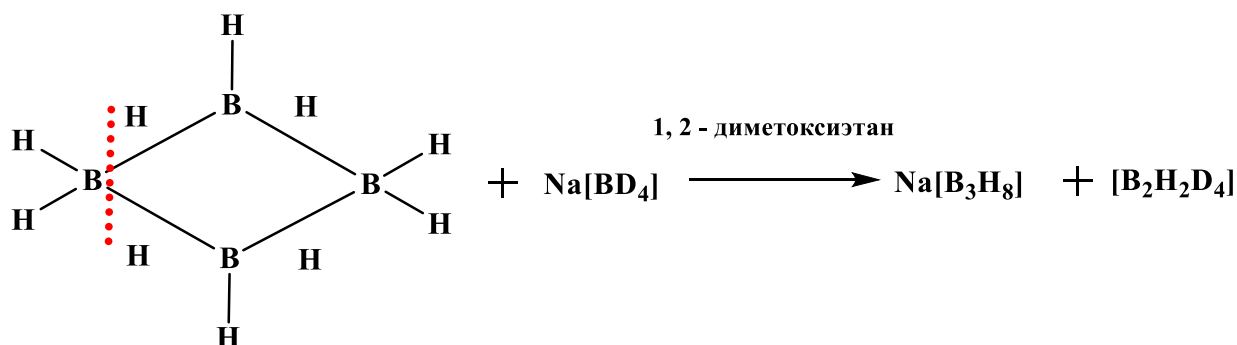


Схема 2. Схема «несимметричного» расщепления тетраборана [12]

Исходя из анализа содержания дейтерия в выделенных продуктах методом масс-спектрометрии, установлено, что они соответствуют «симметричной» схеме. Базируясь на сходстве структур тетраборана(10) и диборана (наличие мостиковых атомов водорода над боковыми сторонами треугольников, образованных атомами бора), авторы предлагают схему «симметричного» расщепления тетраборана, подобную описанной для $[\text{B}_2\text{H}_6]$ [13]. Она включает

в себя интермедиат, образующийся за счет разрыва одной мостиковой водородной связи при присоединении основания Льюиса (рис. 2, схема 3).

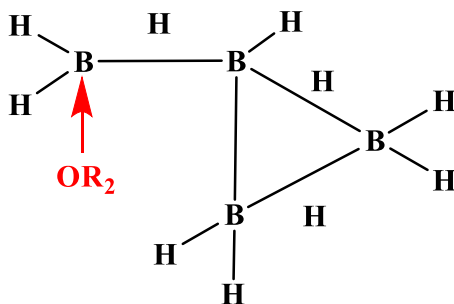


Рис. 2. Предполагаемое строение интермедиата [12]

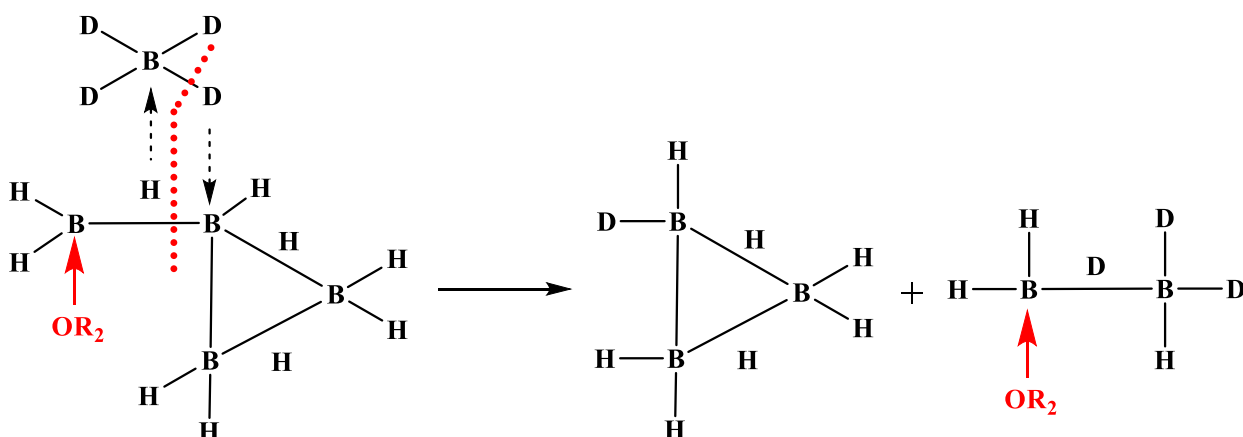


Схема 3. Схема атаки $[BD_4]^-$ и «симметричного» расщепления [12]

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

Одновременно в работе [14] были изучены растворы тетраборана-10 в тетрагидрофуране, тетрагидропирани и 1,2-диметоксиэтани методом спектроскопии ЯМР при низких температурах. В ^{11}B ЯМР спектре тетрагидрофуранового раствора (рис. 3) до $-50\text{ }^{\circ}C$ наблюдались только сигналы от тетраборана-10, однако, начиная с $-52\text{ }^{\circ}C$ начал проявляться слаборазрешенный сигнал при $\delta = +30,1 \pm 0,5$ м.д. Вероятно, его можно отнести к интермедиату, упомянутому выше. Интенсивность этого сигнала возрастала по мере роста температуры до $-36\text{ }^{\circ}C$, после чего начинала снижаться с

одновременным ростом сигнала при $\delta = 8,4 \pm 1,5$ м.д. от атомов бора в $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$. При температуре -20°C сигнал $\delta = +30$ м.д. превратился в мультиплет, который можно отнести к октагидротриборатному(1-) аниону.

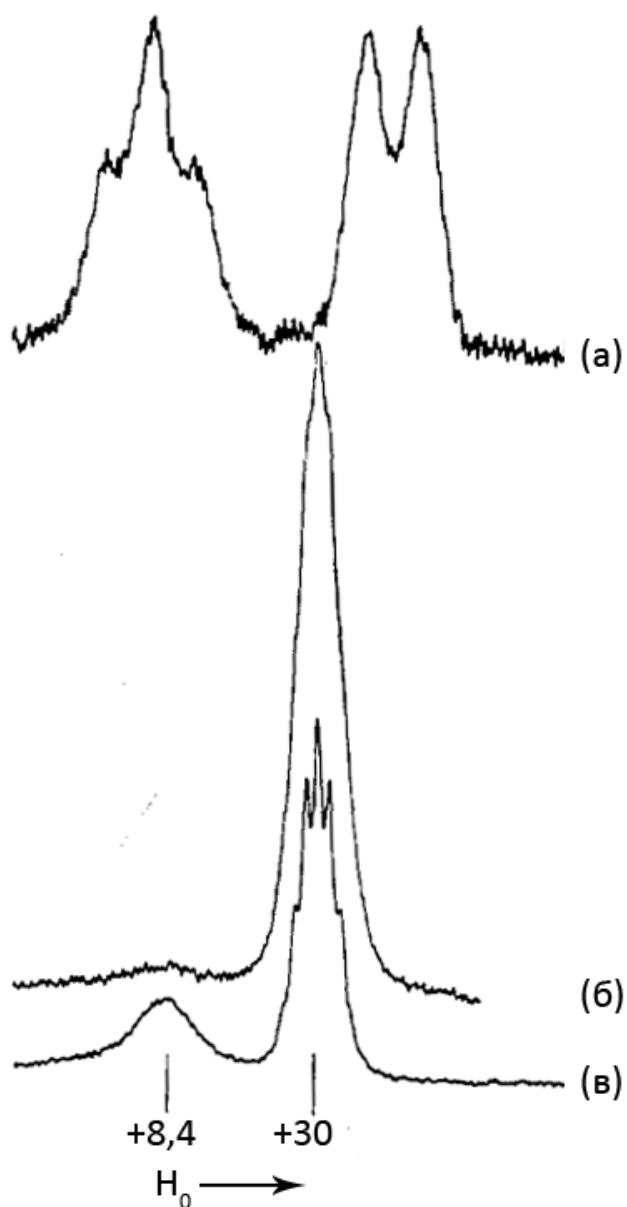


Рис. 3. ^{11}B ЯМР спектр тетраборана(10) в тетрагидрофуране:

а) -68°C , б) -36°C , в) -20°C [14]

В спектрах растворов тетраборана-10 в тетрагидропиране и 1,2-диметоксиэтано 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, можно сказать, что схема «симметричного» расщепления связана не только с разрывом связей в молекуле $[B_4H_{10}]$, но и с процессом обмена водородом и заместителем между образующимися частицами, который всегда проходит через образование частиц $[BH_2]^+$ и $[B_3H_8]^-$.

Дальнейший путь реакции зависит от нуклеофильных свойств присоединяемого основания Льюиса. Так, аммиак, первичные и вторичные амины делают сильно стабилизируют частицу $[BH_2]$, потому реакция дальше не идет. В то же время эфиры и третичные амины, как более слабые нуклеофилы, стабилизировать эту частицу не могут, поэтому она, будучи кислотой Льюиса, взаимодействует с образовавшимся октагидротриборатным анионом по известному механизму EINS.

Расщепление аддуктов тетраборана-8 также приводит к образованию триборановых фрагментов [15]. Так, взаимодействие $[B_4H_8N(CH_3)_3]$ хлороводородом и бромоводородом в эфирах и диметилсульфиде сопровождается образованием $[B_3H_7N(CH_3)_3]$ и аддукта галогенированного моноборана $[BH_2THFCl]$ (рис. 4а). А замена растворителя на дихлорметан приводит к образованию хлорзамещенного аддукта триборана, диборана (рис. 4б) и небольшого количества $[B_3H_7N(CH_3)_3]$.

Образование галогенированного моноборана авторы связывают с его стабилизацией в виде аддукта в присутствии эфиров. Подобным образом протекает взаимодействие $[B_4H_8\{P(CH_3)_3\}_2]$ с хлороводородом в тетрагидрофуране и реакции (1)[16].



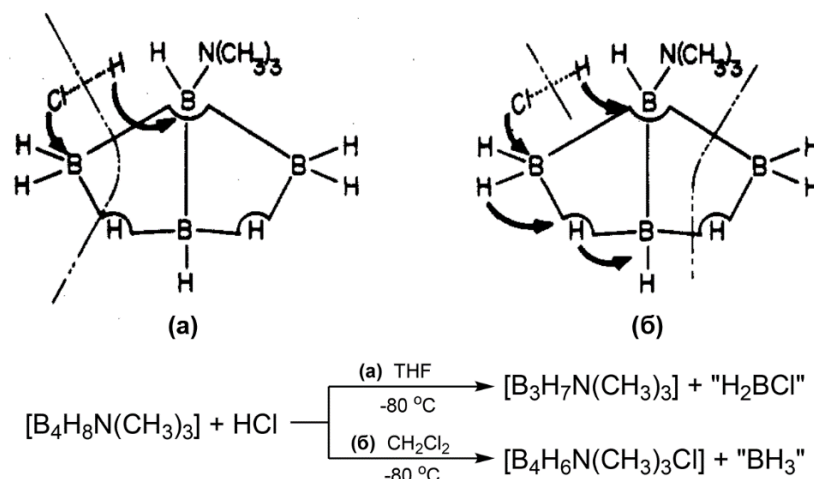


Рис. 4. Расщепление аддуктов тетраборана-8 при взаимодействии с галогеноводородами в эфирах (а) и дихлорметане (б) [16]

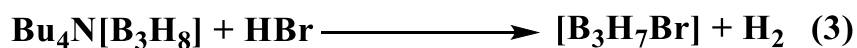
1.1.2 Электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение

Как уже упоминалось, реакция «симметричного» расщепления тетраборана проходит через образование октагидротриборатного аниона по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, хорошо известному для высших *клозо*-боратных анионов [17]. С целью разработки методик синтеза аниона $[B_3H_8]^-$ начали предприниматься попытки получения замещенных производных непосредственно из октагидротрибората. Впервые был описан $[B_3H_7NH_3]$ в работе [3]. Он был получен путем взаимодействия октагидротрибората(1-) натрия с галогенидами аммония по реакции (2):



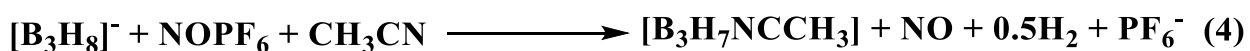
Катион аммония в данном случае играет роль дегидрирующего агента, а аммиак, образующийся в результате отрыва протона, является нуклеофилом. Подобным образом удалось получить и триметиламиновый аддукт триборана [18].

В работе [19] «диаммоний тетраборана», который, по мнению авторов, на самом деле представляет собой $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{B}_3\text{H}_8]^-$, взаимодействуя с хлороводородом или бромоводородом в диэтиловом эфире образует $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. К образованию аддукта $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$ приводит также взаимодействие солей аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с хлороводородом в ацетонитриле [20]. Авторы полагают, что протекание реакции связано с атакой связи В-В кластера сольватированным протоном $\text{H}:\text{N}^+\equiv\text{CCH}_3$, в результате которой происходит «объединение» протона с мостиковым гидрид-ионом и образование внутренней трехцентральной связи в аддукте $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$. Использование в той же работе [20] диметилформамида в качестве растворителя приводит к образованию лишь следовых количеств замещенного производного. Наблюдаемый факт авторы связывают с протеканием окислительно-восстановительного процесса между растворителем и интермедиатом $[\text{B}_3\text{H}_9]$, образующимся в результате протонирования октагидротриборатного аниона хлороводородом. Образование такого интермедиата упомянуто в работах [21, 22]. Взаимодействие октагидротрибората тетрабутиламмония с галогеноводородами [23, 24] в ненуклеофильном дихлорметане приводит к образованию замещенных галогенпроизводных $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Hal}]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) по реакции (3):



Галогеноводород в этих реакциях выступает и как дегидрирующий агент, и как источник нуклеофила Hal^- .

Не только использование протонных кислот в качестве индуктора приводит к замещению в анионе $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$, в работе [20] в качестве кислоты Льюиса был использован катион нитрозония (реакция 4):



Предложено использовать йод в качестве индуктора реакции для получения замещенного производного с диметоксиэтаном [25]. На

сегодняшний день йод является самым популярным индуктором реакций замещения в эфирах (реакция 5):

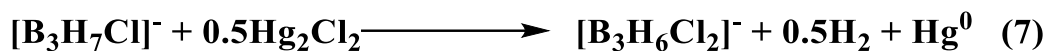


Галогениды металлов также могут индуцировать процессы нуклеофильного замещения. В [26] октагидротриборатный анион реагирует с основаниями (THF, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) в присутствии кислот Льюиса (HgCl_2 , Hg_2Cl_2 и комплексов ртути) с образованием триборановых аддуктов. Помимо аддуктов в реакциях образуются продукты расщепления триборанового фрагмента, в т.ч. и галогенированные, а также эфиры бороновых кислот $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{BH}_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{BH}$ и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{B}$ появляющихся, вероятно, в результате раскрытия тетрагидрофуранового цикла. К сожалению, в работе недостаточно приводится подробностей о выделении водорода и ртутьсодержащих продуктов реакции, так что достаточно сложно говорить о пути протекания данной реакции. Однако не исключено, что галогениды ртути, являясь кислотами Льюиса, на первом этапе могут присоединяться к атому водорода в анионе $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$. Образующийся в результате отщепления гидридного комплекса ртути электрондефицитный $[\text{B}_3\text{H}_7]$ способен взаимодействовать с нуклеофилом. Небольшое упоминание о выделении водорода позволяет аккуратно полагать, что гидридный комплекс разрушается в результате внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции. Взаимодействие октагидротриборатного(1-) аниона с галогенидами ртути(I) в «инертном» растворителе CH_2Cl_2 при отсутствии основания Льюиса также приводит к замещению гидрид-иона на галогенид-ион по реакции (6) [27].



При этом образующийся $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}]^-$ достаточно быстро превращается в $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$, а взаимодействие октагидротриборатов с иодидом ртути(I) сразу приводит к образованию тетраборана(10), что связано с понижением

нуклеофильности в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Хлоропроизводное триборана способно взаимодействовать с избытком Hg_2Cl_2 , давая дизамещенный продукт (реакция 7):



Получены замещенные производные с тетрагидрофураном и трифенилфосфином в присутствии TiCl_4 , TiBr_4 , WCl_6 , GeCl_4 [28]. В той же работе провели реакцию в присутствии CrCl_3 и BeCl_2 , однако реакция остановилась на образовании комплекса. Авторы полагают, что ковалентность связей в индукторе оказывает сильное влияние на ход реакции. Так, TiCl_4 , TiBr_4 , WCl_6 , GeCl_4 – ковалентные соединения, и взаимодействие с ними приводит к реакции замещения, в то время как с CrCl_3 с ионной связью образуется комплекс. Дихлорид бериллия, хоть и является ковалентным, но представляет собой цепочки, где атомы бериллия экранированы атомами хлора, поэтому взаимодействие с ним также не приводит к реакции замещения.

Предположение о том, что замещение гидридного водорода проходит через образование гидридного комплекса было подтверждено в [29]. В этой работе методом низкотемпературного ^{11}B ЯМР он был зафиксирован в реакции октагидротрибората с хлоридом меди(I) в ацетонитриле, а также предложен возможный механизм реакции (схема 4). Согласно ему, на первом этапе происходит образование упомянутого гидридного комплекса (частицу $[\text{HMNaI}_x]^-$) можно считать слабым нуклеофилом по отношению к $[\text{B}_3\text{H}_7]^-$), и в присутствии более сильного нуклеофила идет обмен с образованием замещенного продукта. В отсутствие нуклеофила происходит разрушение комплекса и образование тетраборана.

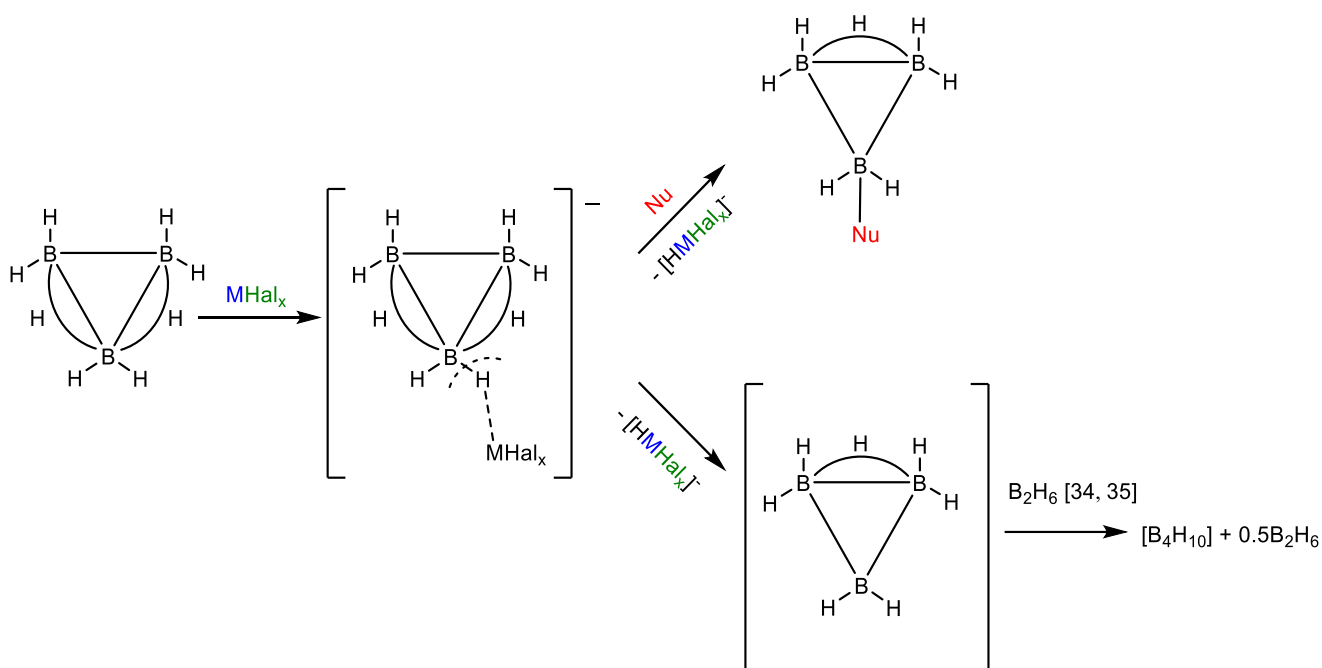


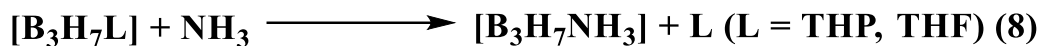
Схема 4. Предположительный механизм реакции замещения [29]

Реакция октагидротрибората с нуклеофилами в присутствии хлоридов металлов в дихлорметане – ненуклеофильном растворителе не всегда приводит к замещенному продукту. Процесс замещения представляет собой многофакторный процесс, на ход которого оказывают большое влияние кислота Льюиса и природа нуклеофила.

1.1.3 Реакции обмена заместителей

Не со всеми нуклеофилами удастся напрямую провести реакцию замещения, так как в слабонуклеофильных растворителях некоторые процессы протекают быстрее реакций замещения, например, реакция нуклеофила с электрофилом в случае с аминами и галогенидами металлов. Могут возникать и стерические затруднения, как, например, в ходе реакции октагидротрибората с трифенилфосфином в дихлорметане. Все это значительно снижает выход продукта. В этом случае удобно получать замещенные производные путем обмена нуклеофилов в уже готовых замещенных производных. Лучше всего для этой цели подходят эфирные замещенные производные. Так как эфиры являются жидкостями, реакцию замещения и обмена проводят

непосредственно в них. В работах [3, 21] предложен способ синтеза $[B_3H_7NH_3]$, который заключается во взаимодействии эфиров триборана с аммиаком по реакции 8:



Метод оказался очень эффективным для синтеза замещенных производных с аминами. В [30] был получен ряд аминзамещенных производных через тетрагидрофурановый аддукт, который был получен из калиевой соли октагидротрибората путем его взаимодействия с хлороводородом или хлоридом кобальта (схема 5).

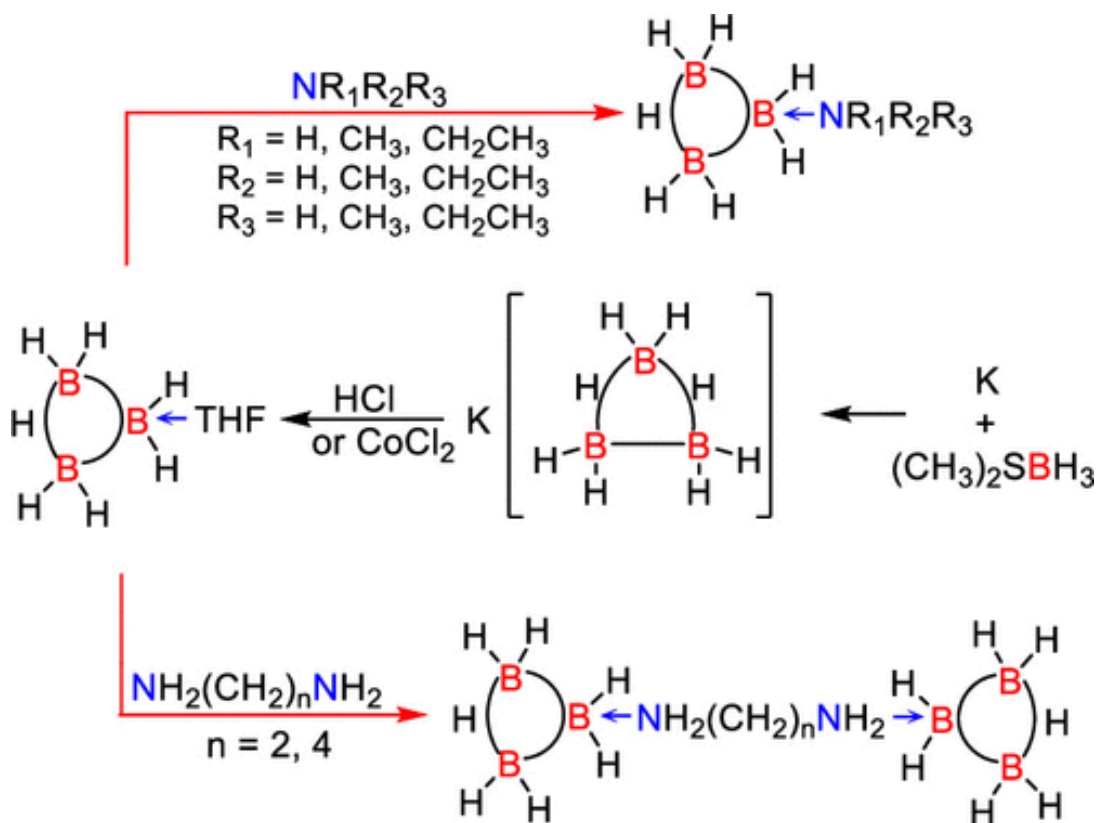


Схема 5. Схема реакции получения некоторых аминзамещенных производных [30]

А в работе [31] авторы с помощью обмена нуклеофилов в тетрагидрофуране смогли получить ряд устойчивых пиридиновых производных (схема 6).

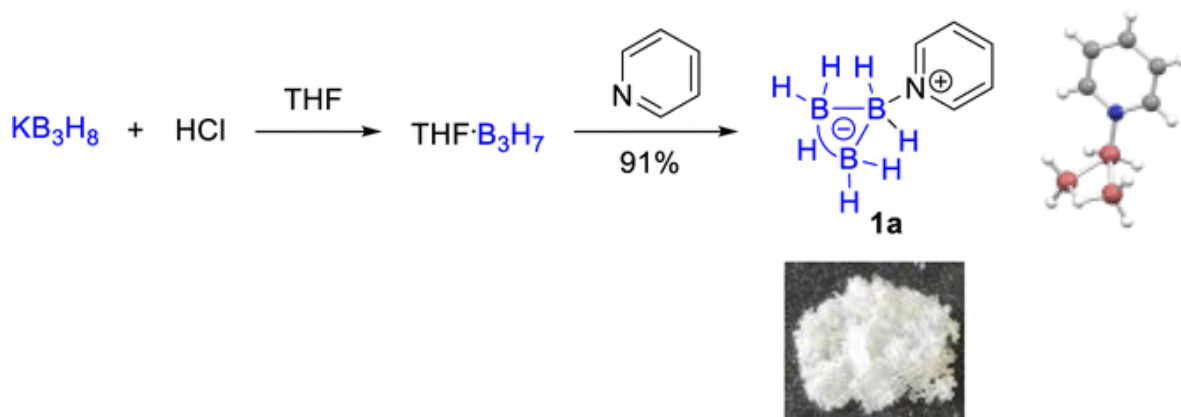


Схема 6. Схема реакции получения замещенных пиридином производных [31]

Восемьдесят четыре новых соединений, включая соединения с гетероциклическими аминами и эфирами аминокислот были получены также путем обмена нуклеофилов через $[B_3H_7THF]$. В данной работе авторы использовали методику *one-pot* синтеза (схема 7).

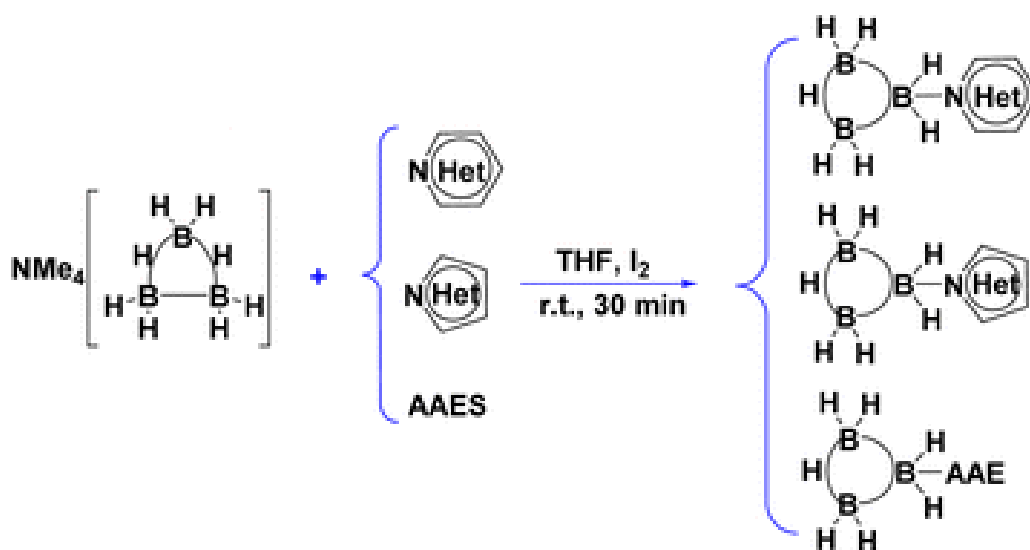
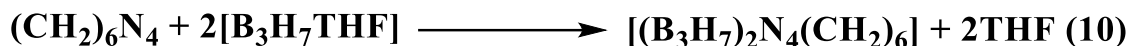


Схема 7. Схема реакции октагидротриборатного аниона с гетероциклическими соединениями [31]

В случае синтеза через $[B_3H_7OEt_2]$ образуются только следовые количества $[B_3H_7NH_3]$. Данная методика была предложена ранее для синтеза $[BH_3NH_3]$ из эфира моноборана.

Если основание Льюиса имеет несколько нуклеофильных центров, то возможно образование аддуктов, в которых оно является донором для двух триборановых фрагментов (реакция 10) [32].

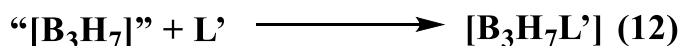
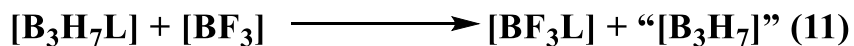


Отметим, что использование избытка гексаметилентетраамина даже при комнатной температуре не приводит к расщеплению триборана.

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 таких факторов, как природа оснований Льюиса, температура, соотношение реагентов.

В [27] обнаружено, что хлоридный заместитель в $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}]^-$ обладает высокой лабильностью и легко замещается ионами SCN^- , CN^- , BH_3CN^- при взаимодействии с их серебряными, тетрабутиламмониевыми или бис(трифенилфосфин)иминиевыми солями.

Модификация метода обмена лигандов в триборане, предложенная в [33], делает возможным получение аддуктов, недоступных при использовании описанного выше способа, и представляет собой уже описанный выше процесс электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. В методе $[\text{BF}_3]$, отщепляет и связывает лиганд от триборанового фрагмента. Образующаяся в результате частица $[\text{B}_3\text{H}_7]$ затем взаимодействует с нуклеофилом по реакциям 11 и 12:



Так было получено замещенное производное с монооксидом углерода $[\text{B}_3\text{H}_7\text{CO}]$, для которого строение установлено методом РСА монокристалла [34].

1.2 Свойства замещенных производных

1.2.1 Реакции конденсации с участием $[B_3H_7L]$

Попытка замены триметиламина на трифенилфосфин привела к деградации борного остова по реакции 9 [35]:



Взаимодействие $[B_3H_7O(CH_3)_2]$ с трифторидом фосфора также приводит к деградации борного остова и образованию $[B_2H_4(PF_3)_2]$ [36, 37]. При этом использование аддукта тетрагидрофурана в качестве исходного соединения приводит к обмену лигандами и образованию трифенилфосфинтриборана с выходом около 50 %, а использование диметилсульфидного аддукта – к следовому выходу трифенилфосфинтриборана. Подробно вопросы деградации борного остова обобщены в работах [37-40]. Считается, что взаимодействие триборанового аддукта $[B_3H_7L]$ с основанием Льюиса происходит через образование интермедиата $[B_3H_7LL']$ который может подвергаться двум различным типам реакций, в зависимости от природы оснований L и L' (схема 8): (1) отщепление основания L, приводящее к реакции обмена заместителей, и (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 наблюдается обмен лигандами (таблица 1). Эти реакции обычно протекают при низких температурах. Если основания L и L' оба являются относительно сильными или относительно слабыми, обычно наблюдаются реакции расщепления (таблица 1). Основание, связанное с фрагментом $[B_3H_7]$ проявляет индуктивный эффект. Поэтому аддукт с сильным основанием выступает как слабая кислота, и, наоборот, аддукт со слабым основанием выступает как сильная кислота. В результате чего вершины B₂ и B₃ (схема 8) аддукта с сильным основанием менее реакционноспособны по отношению к

нуклеофилам, чем соответствующие вершины в аддукте со слабым основанием.

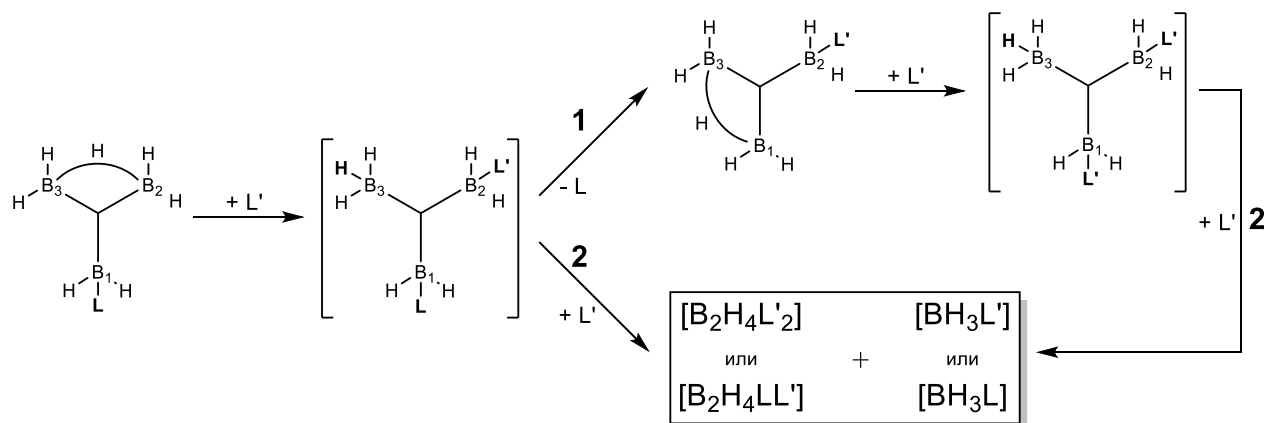


Схема. 8. Схема взаимодействия оснований L' с триборановыми аддуктами $[B_3H_7L]$ [40]

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 $-30 \div 0$ °C) [40].

Подробно изучен процесс взаимодействия $[B_3H_7S(CH_3)_2]$ с триэтиламином в различных условиях (см. табл. 1) [40]. 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 °C. При температурах выше -30 °C происходит образование аддуката тетраборана-10 с триметиламином.

Исследование взаимодействия $[B_3H_7O(CH_3)_2]$ с кислотами Льюиса в отсутствии нуклеофила показало, что происходит конденсация фрагмента $[B_3H_7]$ до более крупных боранов [41]. Однако, по всей видимости, в

присутствии нуклеофила реакция присоединения (2) протекает значительно быстрее по сравнению с реакцией укрупнения, приводя к обмену лигандов.

Таблица 1. Описанные в литературе процессы, протекающие при взаимодействии L' с [B₃H₇L].

	L	L'	Соотношение n(B ₃ H ₇ L) : n(L')	Температура, °C	Примечание	Ссылка
(1) обмен лигандов	THP	NH ₃	1:1*	-78 - T комн.	P-ль Et ₂ O	[3]
	THP	NH ₃	1:2	-78 .	P-ль Et ₂ O (λ=81÷94%, в зав. от T)	[3]
	THF	NH ₃	1:1*	-196 - T комн.	P-ль THF (λ=79%), Et ₂ O (λ=69%)	[3]
	THF	P(C ₆ H ₅) ₃	н.д.	н.д.	λ=54%	[47]
	THF	N(CH ₃) ₃	1:5	-80 - 0	P-ль THF	[53,54]
	THF	PH ₃	1:(>1)	-80 - +10	P-ль Et ₂ O	[38]
	THF	(CH ₃)NH ₂	1:1	-196 -T комн.	P-ль Et ₂ O, THF или CH ₂ Cl ₂	[45]
	THF	(CH ₃) ₂ NH	1:1	-196 – T комн.	P-ль Et ₂ O, THF или CH ₂ Cl ₂	[45]
	THF	S(CH ₃) ₂	1:(>1)	T комн.	P-ль CH ₂ Cl ₂	[55]
	THF	(CH ₂) ₆ N ₄	2:1	T комн.	P-ль CHCl ₃ , продукт [(B ₃ H ₇) ₂ N ₄ (CH ₂) ₆]	[46]
	O(CH ₃) ₂	PHF ₂	1:2	+20	λ=45%, примесь [B ₂ H ₄ (PHF ₂) ₂] (λ=18%)	[44]
	O(C ₂ H ₅) ₂	NH ₃	1:1	-78	P-ль Et ₂ O, λ=45%	[7]
(2) расщепление [B₃H₇]	NH ₃	N(CH ₃) ₃	1:1	н.д.	[BH ₃ N(CH ₃) ₃], остальные прод. не идентифицированы	[3]
	N(CH ₃) ₃	P(C ₆ H ₅) ₃	Изб. (C ₆ H ₅) ₃ P	+50	P-ль C ₆ H ₆ (λ=93%**)	[47]
	THF	N(CH ₃) ₃	1:5	0	P-ль THF, 1,5 ч	[53,54]

	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	Изб. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$	-23		[46]
	$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1:5	-80 - +20	Р-ль $\text{S}(\text{CH}_3)_2$	[53]
	$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1:2	-95 - -20	Р-ль $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, немного $[\text{B}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ до -80°C , конденс.	[53]
	$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1:5	-80 - -75	Р-ль CH_2Cl_2 , при -75°C только продукты расщепления	[53]
	$\text{S}(\text{CH}_3)_2$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1:2	-80 - -40	Р-ль CH_2Cl_2 , после -40 конденс., следы $[\text{B}_3\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3]$	[53]
	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1:1	-40 - 0	Р-ль $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, при -40 медленно, при комн. t конденс.	[53]
	$\text{O}(\text{CH}_3)_2$	PF_3	1:(>10)	-15 ⁻	$\lambda=50\%$, 6 ч	[49,50]
	$\text{O}(\text{CH}_3)_2$	F_2XP (X = F, Cl, Br)	1:3	-78	$\Lambda=40\%$, немного $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PF}_2\text{X}]$	[51]
	$(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_2$	1:(>2)	0	$\lambda=80\%$	[44]
	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1:2	-80 - +20	Р-ль CH_2Cl_2	[52]
	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	1:2	-80 - +20	Р-ль CH_2Cl_2	[52]
	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$	1:2	-80 - +20	Р-ль CH_2Cl_2 , вероятно, эти же процессы будут наблюдаться и для $\text{L} = \text{L}' = \text{CH}_3\text{PH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$ [38]	[16,52]
	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1:2	-80 - +20	Р-ль CH_2Cl_2	[52]

* - невозможно указать точно, т.к. синтез многостадийный, вероятно $[\text{B}_3\text{H}_7\text{L}]$ в небольшом недостатке

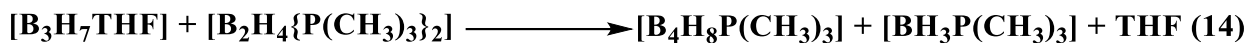
** - здесь и далее выход указан для аддукта дибора

Описано медленное разложение тетраборана-10 до пентаборана в диэтиловом эфире при комнатной температуре по реакции 13 [42]:



Авторы публикации [42] связывают протекание данной реакции с образованием интермедиата, а именно аддукта триборана $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$, в результате «симметричного» расщепления тетраборана-10. Эти же процессы наблюдались и при взаимодействии избытка тетраборана-10 с триметиламином и пиридином.

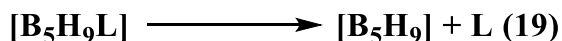
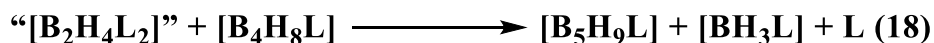
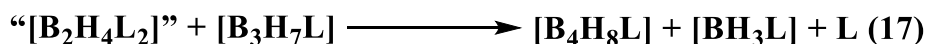
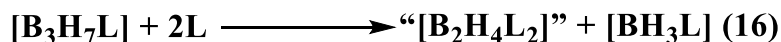
В пользу образования триборанового аддукта в качестве интермедиата в данных реакциях также выступает факт образования пентаборана, диборана и водорода при взаимодействии тетраборана-10 с $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$. Так, в работе [43] рассматривается взаимодействие триборанового и диборанового аддуктов с образованием тетраборанового аддукта, который может проливать свет на механизм образования пентаборана по реакции 14:



С другой стороны, тетраборановый аддукт тоже может взаимодействовать с диборановым аддуктом по реакции 15 [44]:

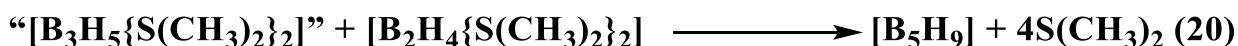


Таким образом, возможная схема образования пентаборана из триборановых аддуктов представляется следующим образом (реакции 16-19):



Однако при подробном изучении реакции взаимодействия аддукта $[B_3H_7S(CH_3)_2]$ с $S(CH_3)_2$ методом ЯМР спектроскопии авторами [39] не был обнаружен тетраборановый интермедиат $[B_4H_8S(CH_3)_2]$ (рис. 5).

Ими же был предложен альтернативный путь образования пентаборана(9) без интермедиата $[B_4H_8S(CH_3)_2]$, в котором образующиеся на первом этапе частицы $[B_2H_4\{S(CH_3)_2\}_2]$ взаимодействуют друг с другом, давая $[BH_3S(CH_3)_2]$ и “ $[B_3H_5\{S(CH_3)_2\}_2]$ ” или “ $[B_3H_5\{S(CH_3)_2\}_3]$ ”, которые затем реагируют с $[B_2H_4\{S(CH_3)_2\}_2]$ по реакции 20 [39]:



В то же время в [38] показано образование небольших количеств тетраборанового аддукта $[B_4H_8N(CH_3)_3]$ при взаимодействии $[B_3H_7S(CH_3)_2]$ и $[B_3H_7N(CH_3)_3]$ с недостатком триэтиламина.

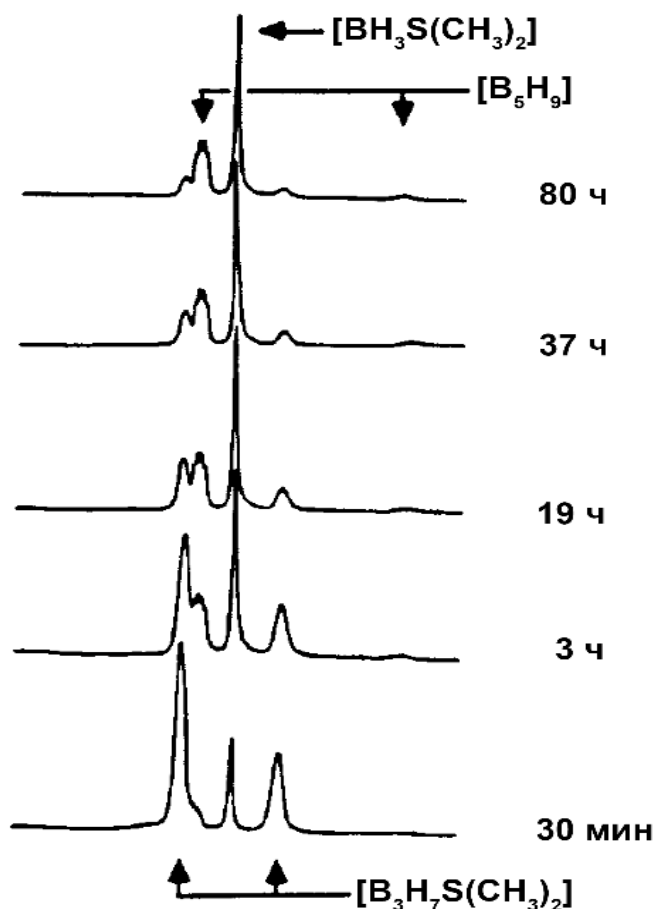
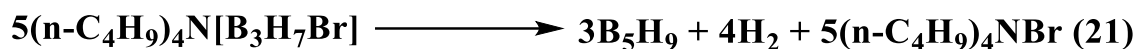


Рис. 5. $^{11}B\{^1H\}$ спектр ЯМР (25,5 МГц) $[B_3H_7S(CH_3)_2]$ в $S(CH_3)_2$. [38]

К образованию пентаборана приводит также «сухой» пиролиз бромпроизводного триборана $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}]$ при 100 °С по реакции 21 [23]:



Взаимодействие $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}]$ с BBr_3 даёт эквивалентные количества $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$, $[2\text{-BrB}_4\text{H}_9]$ и $[2\text{-BrB}_5\text{H}_8]$ [45, 46].

К реакциям конденсации приводит и термолиз аддуктов. Так, изучены продукты разложения $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)_2]$ при комнатной температуре (схема 9) [33].

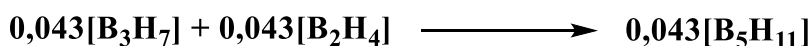
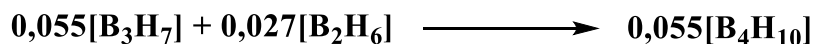
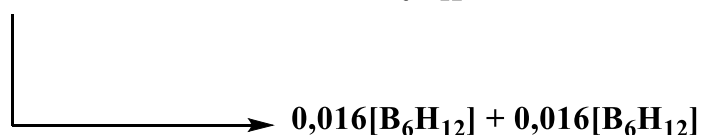
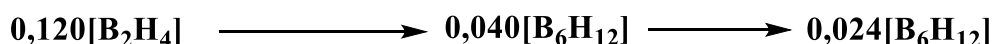
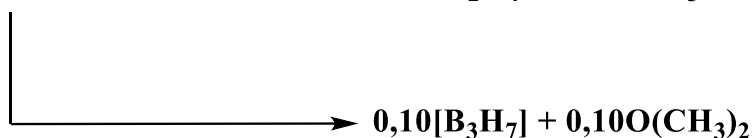


Схема. 9. Разложение $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)_2]$ (коэффициенты приведены, исходя из выходов продуктов) [33]

Здесь же приводятся и продукты конденсации, образующиеся в результате взаимодействия $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)_2]$ с кислотой Льюиса $[\text{BF}_3]$ (схема 10) [33]. К сожалению, механизмы этих превращений не обсуждаются.

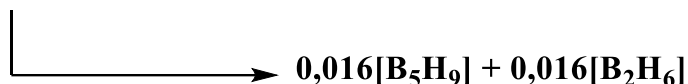
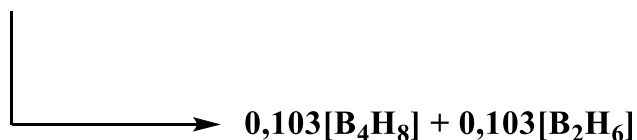
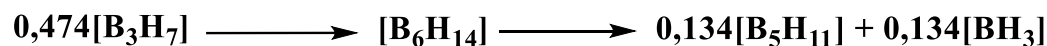
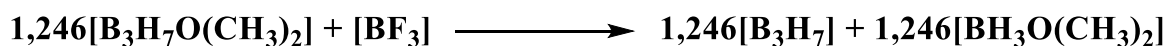


Схема 10. Взаимодействие $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)_2]$ с $[\text{BF}_3]$ (коэффициенты приведены, исходя из выходов продуктов) [33]

В [45] также упоминается образование значительных количеств $[\text{B}_8\text{H}_{18}]$ при взаимодействии $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ с $[\text{BF}_3]$.

Описано взаимодействие триборанового аддукта $[\text{B}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_3)_2]$ с 1,2-диметилдибораном-6, которое приводит к образованию монозамещенного продукта и трёх из четырех возможных (1,2; 2,2; 2,4) изомеров диметилпроизводных тетраборана-10 [47]. Образование таких продуктов авторы связывают с протеканием конкурентных реакций замещения, а не диссоциации аддукта. Введение в реакцию $[\text{BF}_3]^-$, кислоты Льюиса, приводит к образованию только монометилпроизводного тетраборана-10.

1.2.2. Влияние фрагмента $[\text{B}_3\text{H}_7]$ на основание Льюиса

Влияние бороводородных фрагментов, таких, как BH_3 , на основание Льюиса редко описывалось из-за их сильной восстанавливающей способности. Недавние исследования показали, что NaNH_2BH_3 может напрямую реагировать со сложными эфирами с образованием амидов, что не

работает для NaNH_2 (схема 11). Этот результат свидетельствует о том, что BH_3 может изменять реакционную способность оснований, связанных с ним. Так, группа авторов [47], получив ряд алкилзамещенных пиридин-триборанов установила, что фрагмент $[\text{B}_3\text{H}_7]$ сильно влияет на реакционную способность пиридинового фрагмента. Прямая реакция деароматизации пиридина невозможна в мягких условиях. В большинстве случаев потенциальными продуктами являются неароматические промежуточные продукты координированных с BF_3 производных пиридина. Обнаружено, что реакция деароматизации 4-метилпиридина, связанного с B_3H_7 , быстро протекает в присутствии $t\text{-BuOK}$ с образованием 4-метилендигидропиридина при низких температурах.

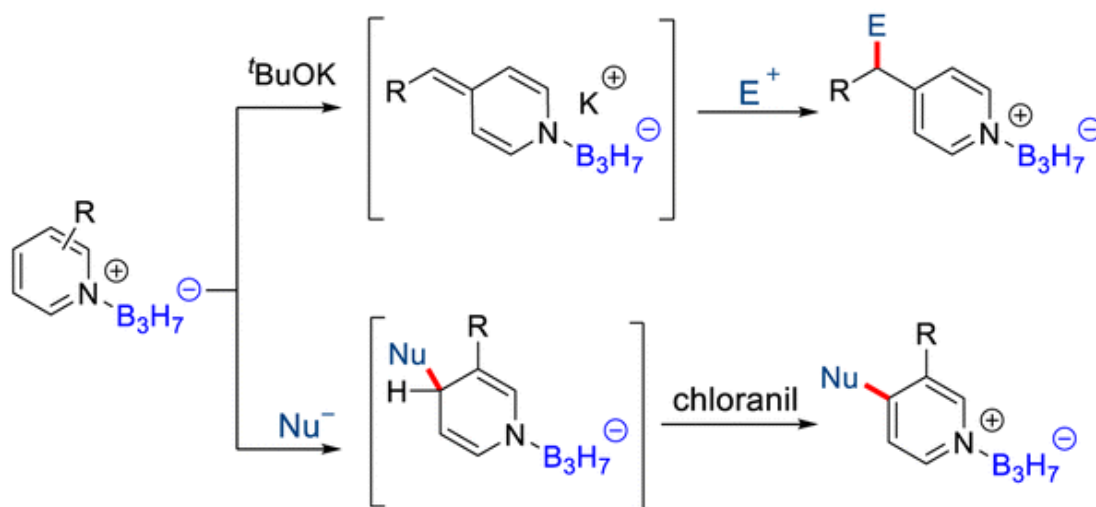
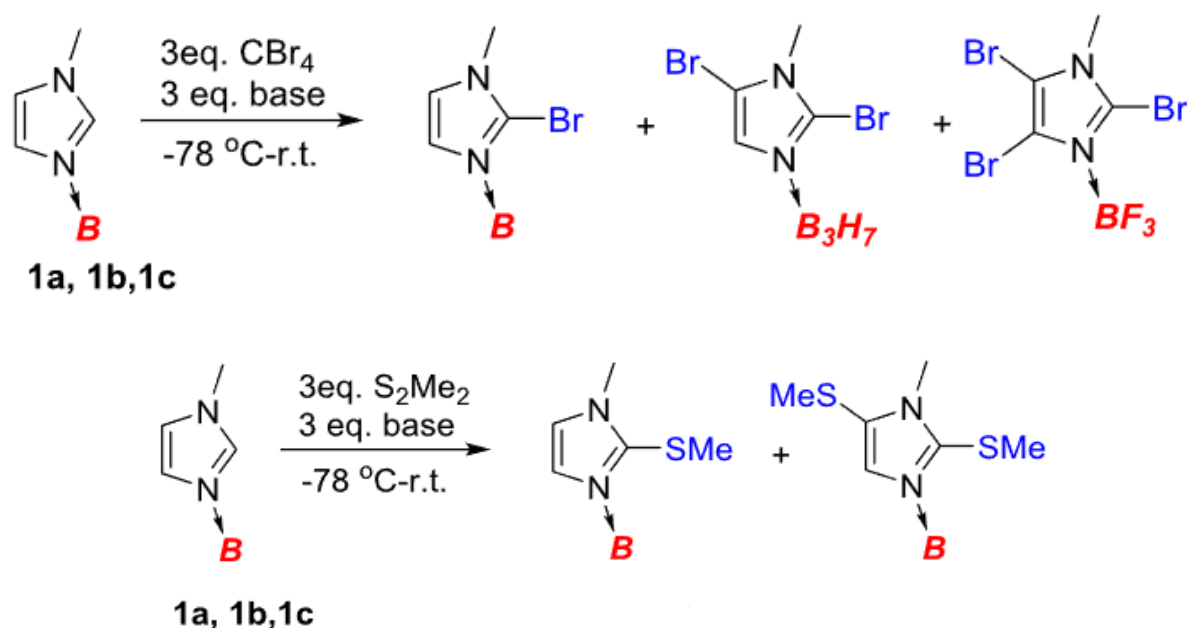


Схема 11. Механизм реакции модификации гетероциклов [47]

Исследование механизма реакции показывает, что координация фрагмента $[\text{B}_3\text{H}_7]$ приводит к внутримолекулярному переносу заряда с пиридинового кольца на боран. Это позволяет проводить реакции алкилирования и ацилирования связи $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ в положении С-4 с хорошей региоселективностью и высокими выходами в мягких условиях.

Аналогичные исследования проведены и с имидазолом в качестве заместителя. Синтезированы аддукты N-метиylimидазола (IMe) с BH_3 (1a), BF_3 (1b) и B_3H_7 (1c). Установлена реакционная способность, стабильность и селективность трех типов аддуктов IMe-борана посредством реакций нуклеофильного замещения с различными электрофильными реагентами, такими как MeI , S_2Me_2 , TMSCl и CBr_4 , соответственно. Кроме того, обнаружено, что $\text{IMe} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ (1c) и $\text{IMe} \cdot \text{BF}_3$ (1b) обладают аналогично более высокой реакционной способностью и стабильностью, чем $\text{IMe} \cdot \text{BH}_3$ (1a). В то же время, $\text{IMe} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ (1c) обладает более высокой селективностью в реакциях бромирования, чем $\text{IMe} \cdot \text{BF}_3$ (1b) [47]. Получена серия аддуктов B_3H_7 с имидазолом, содержащим различные заместители. В оптимальных условиях была получена серия аддуктов замещенного имидазола с B_3H_7 . Фрагмент B_3H_7 легко удаляется для получения соответствующих производных имидазола. Аддукты B_3H_7 оказались более эффективными в этих реакциях по сравнению с аддуктами BH_3 и BF_3 , что может быть связано с σ -ароматичностью, координационной способностью и способностью образовывать двойную водородную связь B_3H (схема 12):



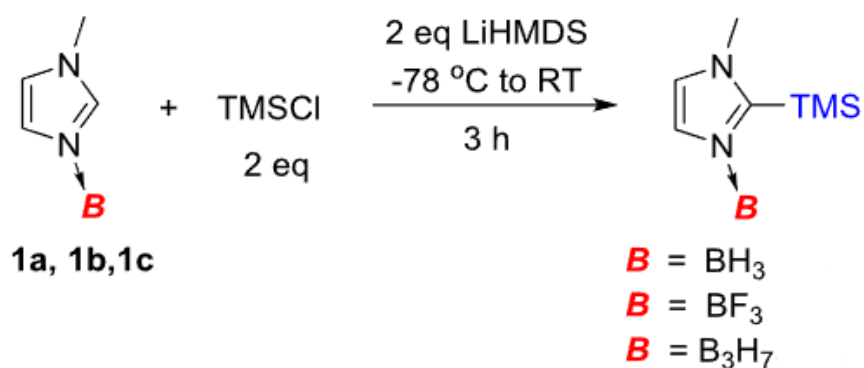


Схема 12. Схема электрофильного замещения в борилированных пиридинах [47]

Аналогичные реакции были проделаны и с рядом хинолинов. Определено, что нуклеофильное замещение в хинолиновых фрагментах протекает быстрее, когда они связаны с частицей $[\text{B}_3\text{H}_7]$ (схема 13):

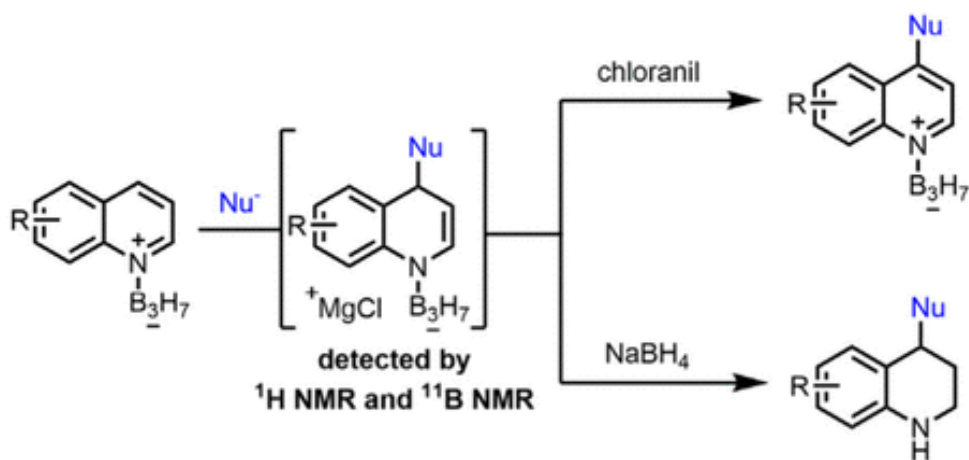


Схема 13. Замещение в борилированных хинолинах [47]

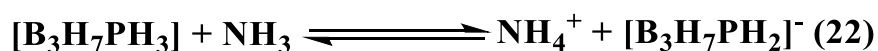
1.2.3 Дейтерирование $[\text{B}_3\text{H}_7\text{L}]$

Детально изучен процесс дейтерирования триборановых аддуктов в присутствии безводного хлорида дейтерия [48]. Восьмикратная кратковременная обработка триметиламинового или тетрагидрофуранового

аддуктов триборана избытком хлорида дейтерия приводила к 87 % - ному замещению атомов водорода в триборановом фрагменте на атомы дейтерия. Это хорошо подтверждается результатами ^1H и ^{11}B спектроскопии ЯМР. Так, в спектре ^{11}B ЯМР продукта дейтерирования исчезает расщепление единственного сигнала при 18.9 м.д. (отн. $[\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$), что связано со значительным уменьшением числа связей бор-протий. При этом атомы протия в триметиламиновом фрагменте, по всей видимости, не подвергаются замещению на атомы дейтерия, т.к. интенсивность сигнала в $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ спектре ЯМР при 7,48 м.д. остаётся неизменной, в то время как сигнал от атомов водорода триборанового фрагмента при 8.94 м.д. практически исчезает. Базируясь на результатах работы [49], в которой описаны протонированные формы гексаборана-10 и его метилпроизводного, авторы предполагают, что D^+ на первом этапе присоединяется в виде мостика к ребру В–В, вызывая отщепление мостикового H^+ и, в результате водородной таутомерии, описанной Липскомом, дейтерий переносится на другие части триборанового фрагмента. Изучено взаимодействие триметиламинового аддукта с хлороводородом в дихлорметане [49]: через 24 ч авторы наблюдали образование продуктов расщепления и хлорирования, по всей видимости, именно в связи с этим обстоятельством авторы выбрали путь восьмикратного кратковременного взаимодействия аддуктов с хлоридом дейтерия.

1.2.4 $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PH}_3]$ как протонная кислота

Известно [50–52], что $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PH}_3]$ может реагировать с аммиаком с образованием $\text{NH}_4[\text{BH}_3\text{PH}_2]$, а также с $\text{Na}[\text{BH}_4]$ с выделением водорода и $\text{Na}[\text{BH}_3\text{PH}_2\text{BH}_3]$. Триборан(7) является более электронодефицитной частицей, чем моноборан, поэтому $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PH}_3]$ проявляет более сильные кислотные свойства по сравнению с $[\text{BH}_3\text{PH}_3]$. При температурах ниже $-45\text{ }^\circ\text{C}$ в жидком аммиаке устанавливается следующее равновесие (реакция 22):



Образующийся $[\text{B}_3\text{H}_7\text{PH}_2]^-$ представляет собой основание Льюиса, но более слабое, чем $[\text{BH}_3\text{PH}_2]^-$, которое в тех же условиях способно замещать фосфиновый фрагмент в исходном $[\text{BH}_3\text{PH}_3]$.

1.3. Строение и спектральные свойства $[\text{B}_3\text{H}_7\text{L}]$

Определение структуры тетраборановых аддуктов представляет собой достаточно сложную задачу из-за наличия фрагмента $[\text{B}_3\text{H}_7]$, который содержит в себе подвижные концевые и мостиковые атомы водорода. Впервые было установлено строение аммонийтриборана в [4], которое потом было подтверждено в [25]. При этом в [25] удалось также получить структуру сольватированного краун-эфиром производного (рис. 6). Соединение $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_3]$ представляет собой треугольник из атомов бора, каждый из которых связан с двумя концевыми атомами водорода, и у основания B_1B_2 присутствует мостиковый атом Н. Атом азота от заместителя связан с атомом бора у противоположной от основания вершины и не находится при этом в плоскости треугольника. Атом водорода H_6 при атоме бора B_3 , связанном с заместителем, находится на достаточно близком расстоянии к атому бора B_2 в основании, образуя «полумостиковую» связь. Сходным строением, по данным РСА, обладают $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCSe}]^-$ [53], $[\text{B}_3\text{H}_7\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ [54].

В $[\text{B}_3\text{H}_7\text{CO}]$ [55] наблюдается более высокая симметрия C_s и только один мостиковый атом водорода (рис. 7). Такое строение можно легко представить как производное диборана(6), в котором функцию одного из мостиковых атомов водорода $\mu\text{-H}$ выполняет группа $\mu\text{-(BH}_2\text{L)}$. Подобное строение триборанового фрагмента установлено методом РСА и в [55] для анионов $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCBH}_3]^-$, $[(\text{B}_3\text{H}_7)_2\text{CN}]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CNB}_3\text{H}_7)_2]^-$ (рис. 8). В триборановых фрагментах этих частиц также присутствуют по одному мостиковому атому водорода, а расстояния от терминальных Н до любого из атомов бора больше 1,82 Å, за исключением расстояния $\text{H}(12'')\text{-B}(3'')$ в одном из лигандов в $[\text{Ag}(\text{CNB}_3\text{H}_7)_2]^-$, равного 1,70(9) Å. Однако из-за высокой относительной

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

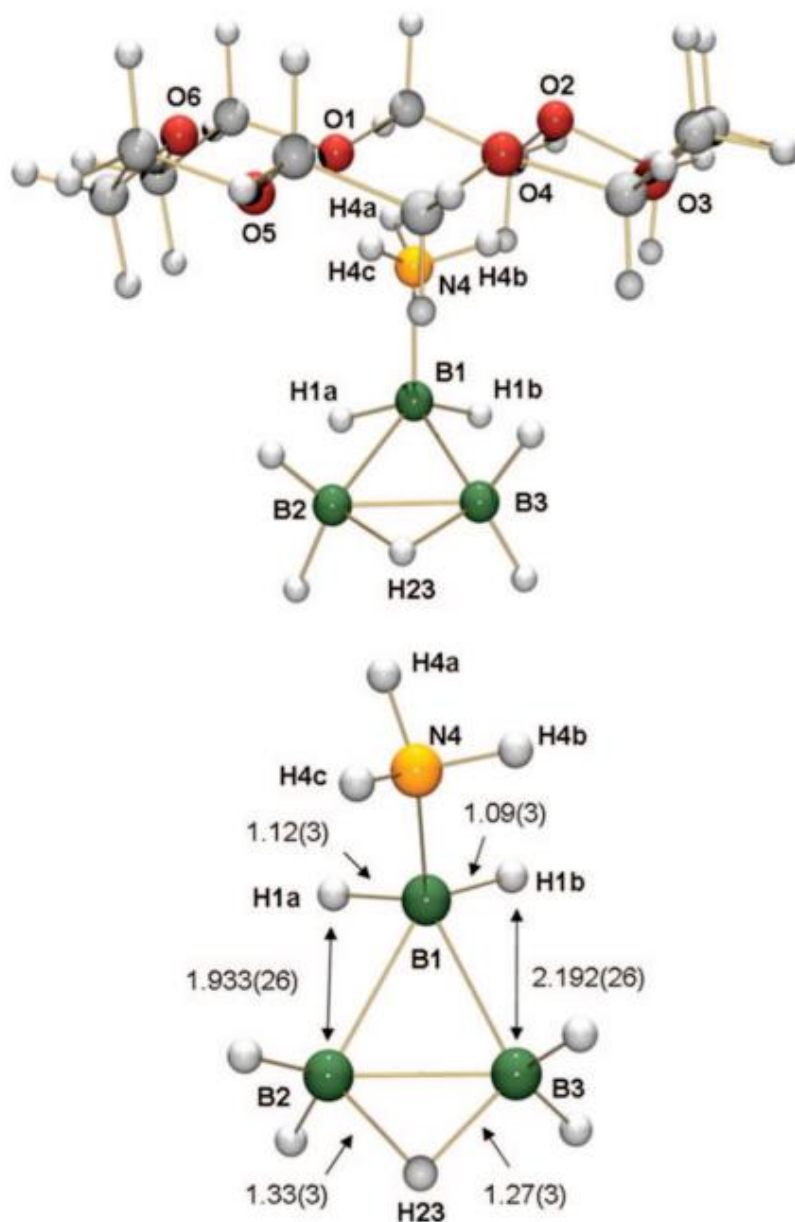


Рис. 6. Строение $[B_3H_7NH_3]$ и $[B_3H_7NH_3] \cdot 18\text{-crown-6}$ по данным РСА монокристалла [4, 25]

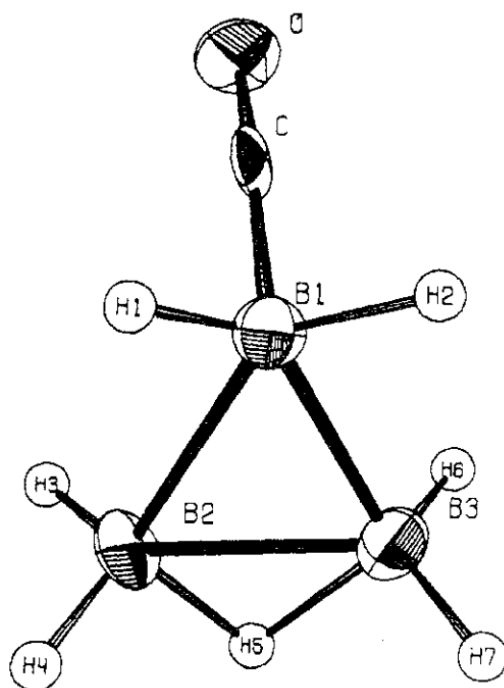


Рис. 7. Строение $[B_3H_7CO]$ по данным РСА монокристалла [54]

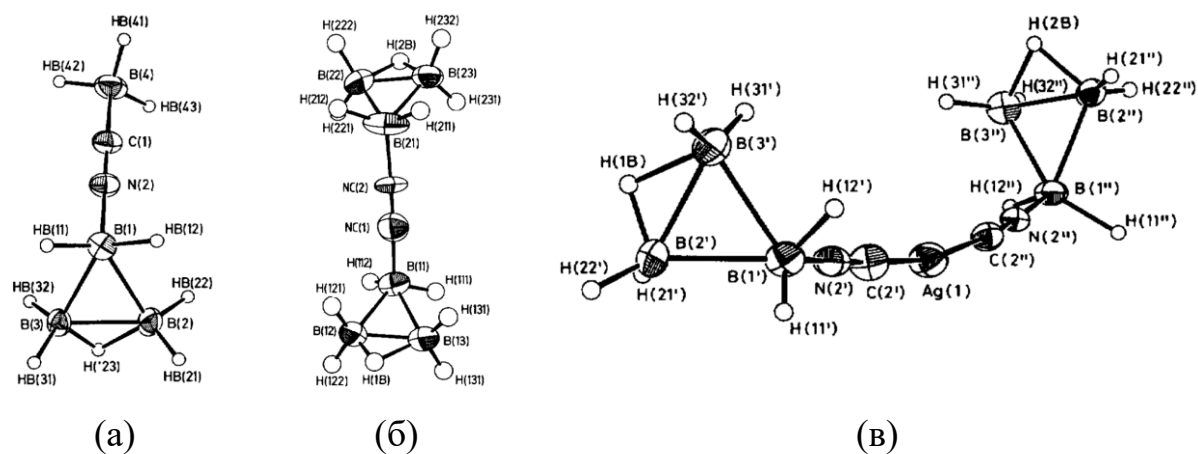


Рис. 8. Строение по данным РСА: а) $[B_3H_7NCBH_3]^-$; б) $[(B_3H_7)_2CN]^-$ (NC(1) и NC(2) –разупорядоченные атомы азота и углерода); в) $[Ag(CNB_3H_7)_2]$ [55]

В анионе $[B_3H_7NCS]^-$ атом водорода располагается над гранью BBB [56], выполняя функцию двойного несимметричного мостика (рис. 9). Такая структура находится в корреляции и с химическим поведением $[B_3H_7NCS]^-$:

устойчивость к окислению и водным растворам кислот у этой частицы значительно выше, чем у октагидротриборатного аниона и других кристаллографически охарактеризованных $[B_3H_7L]^-$. Ранее такое расположение атома водорода наблюдалось только в карборанах [57] и металакарборанах [58-60].

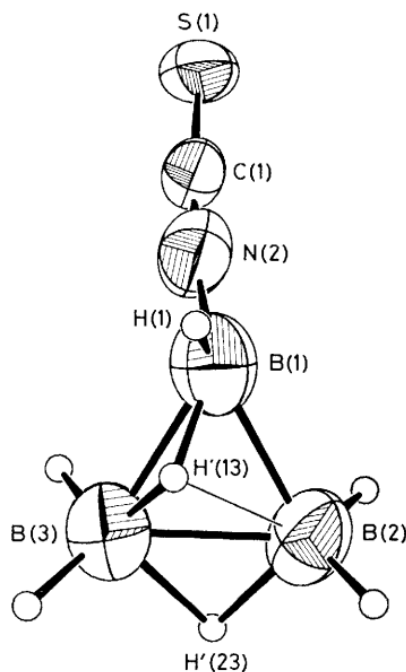


Рис. 9. Строение $[B_3H_7NCS]^-$ по данным РСА монокристалла [56]

Однако низкотемпературная форма этого соединения [53], по данным РСА, содержит в себе лишь один мостиковый атом водорода и один «полумостиковый», те же результаты были получены и для $[B_3H_7NCSe]^-$.

Дизамещенный $[B_3H_6Cl_2]^-$ при этом содержит два мостиковых атома водорода, аналогично октагидротриборатному(1-) аниону (рис. 10) [61]. То же самое наблюдается и в структуре $[B_3H_6OOC_6H_5]^-$, установленной в [62] (рис. 11).

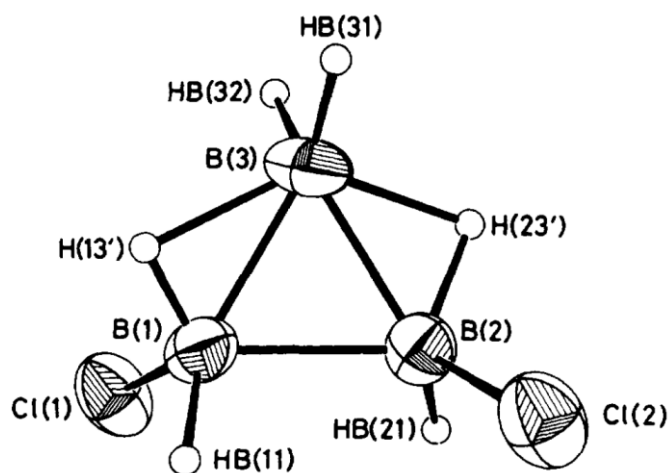


Рис. 10. Строение $[B_3H_6Cl_2]^-$ [61]

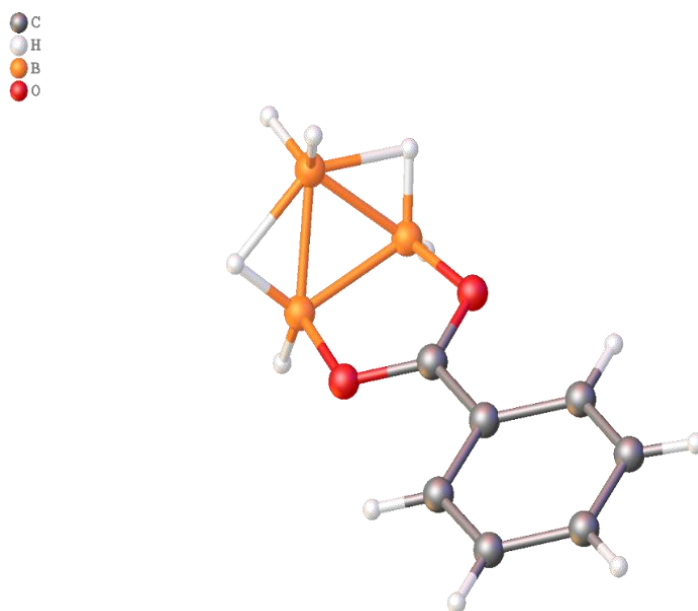


Рис.11.Строение $[B_3H_6OOCC_6H_4]^-$ [62]

На рис. 12 представлен общий вид структуры $Ph_3P \cdot B_3H_7$; основные кристаллографические данные и данные о значениях значимых длин связей и валентных углов приведены в таблицах 2 и 3 соответственно. Можно отметить заметное сходство структуры трифенилфосфинового аддукта триборана со структурами, приведенными, к примеру, для $H_3N \cdot B_3H_7$ [7, 33], $Ph_3PCH_2 \cdot B_3H_7$ [34] и $[B_3H_7NCS]^-$ [35]. Так, можно наблюдать наличие полноценной

трехцентровой двухэлектронной связи В–Н–В и полумостиковой связи на одной из прилежащих сторон борного треугольника.

Длины связей В2–Н23 и В3–Н23 в мостиковом фрагменте (рис. 3) составляют 1.33(2) Å и 1.17(2) Å соответственно – следовательно, атом водорода Н23 оказывается несколько более смещенным в сторону атому бора В3, не участвующему в полумостиковых взаимодействиях. Длина связи В1–Н1А полумостикового фрагмента равна 1.10(2) Å, что коррелирует с подобными значениями терминальных связей В–Н в данной структуре. Расстояние В2–Н1А составляет 1.65(2) Å – подобное значение оказывается значительно большим по сравнению с длинами связей В–Н мостиковых фрагментов, однако в то же время заметно меньшим по отношению к идентичным длинам связей, к примеру, в структуре $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCBH}_3]^-$ (2.08(4) Å и 1.95(4) Å). Расстояние между атомами В3–Н1В составляет 2.41(2) Å – происходит искажение положения атомов водорода Н1А и Н1В относительно идеальной симметричной позиции ввиду присутствия взаимодействия В2–Н1А. Следует также отметить, что атом водорода Н1А лежит в плоскости борного треугольника, как и мостиковый атом Н23 (значение торсионных углов Н23–В3–В1–В2 и Н1А–В1–В2–В3 равно $0.9(9)^\circ$ и $-179(1)^\circ$ соответственно).

В значениях длин связей В–В наблюдается тенденция к их уменьшению при увеличении вклада мостикового связывания фрагмента В–Н–В: $d(\text{В2–В3})$ (полноценная мостиковая связь В2–Н23–В3) $< d(\text{В1–В2})$ (полумостиковый характер связи В1–Н1А–В2) $< d(\text{В1–В3})$ (взаимодействия В–Н–В отсутствуют). Значения длины связи Р1–В1, длин связей С–Р и валентных углов С–Р–В находятся в значительном соответствии с данными, приведенными для моноборанового аддукта $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{BH}_3$ [36].

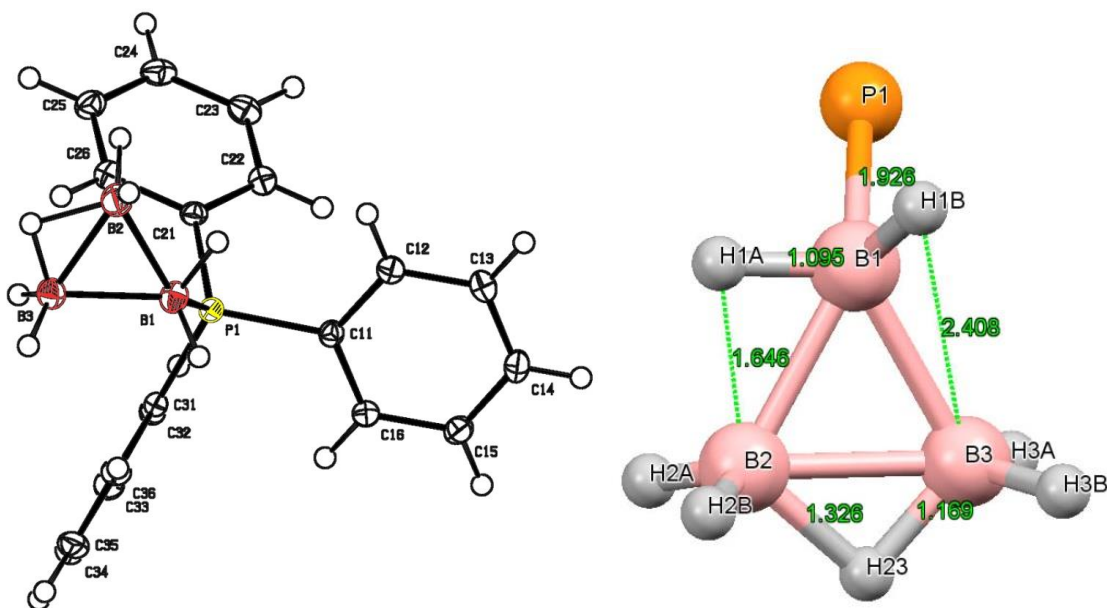


Рис. 12. Структура $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{B}_3\text{H}_7$, установленная при помощи метода РСА (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с доверительной вероятностью 50 %)

Структурные данные, полученные для $\text{PhNH}_2\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ (рис. 13), во многом коррелируют с приведенными данными для других аддуктов триборана. Так, в молекуле наблюдается наличие одного мостикового атома водорода, расположенного напротив атома бора замещенной позиции – длины связей $\text{B2}-\text{H23}$ и $\text{B3}-\text{H23}$ составляют $1.27(4)\text{Å}$ и $1.32(4)\text{Å}$ соответственно. Каждый из атомов бора связан с двумя концевыми атомами водорода - средняя длина связи $\text{B}-\text{H}_{\text{конц}}$ равна примерно 1.1 Å . Ввиду того, что расстояния $\text{B3}-\text{H1A}$ и $\text{B2}-\text{H1B}$ составляют $1.97(3)\text{Å}$ и $2.12(3)\text{Å}$ соответственно, можно утверждать, что полумостиковый характер связи, наблюдаемый, к примеру, для $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ [7, 33], $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ [49], $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCS}]^-$ и $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCSe}]^-$ [35], в случае $\text{PhNH}_2\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ отсутствует. В борном остове расстояние $\text{B2}-\text{B3}$ заметно короче по сравнению с длинами связей $\text{B1}-\text{B2}$ и $\text{B1}-\text{B3}$ ($1.719(4)\text{ Å}$ против $1.847(3)\text{ Å}$ и $1.830(3)\text{ Å}$ соответственно), что объясняется наличием взаимодействия $\text{B2}-\text{H23}-\text{B3}$.

Расстояние $\text{B1}-\text{N1}$ в структуре $\text{PhNH}_2\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ составляет $1.608(3)\text{ Å}$, что находится в соответствии с данными, приведенными для $\text{NH}_3\cdot\text{B}_3\text{H}_7$ ($1.585(2)\text{ Å}$) [7]. Фенильная группа и бороводородный фрагмент на концах связи $\text{B1}-\text{N1}$

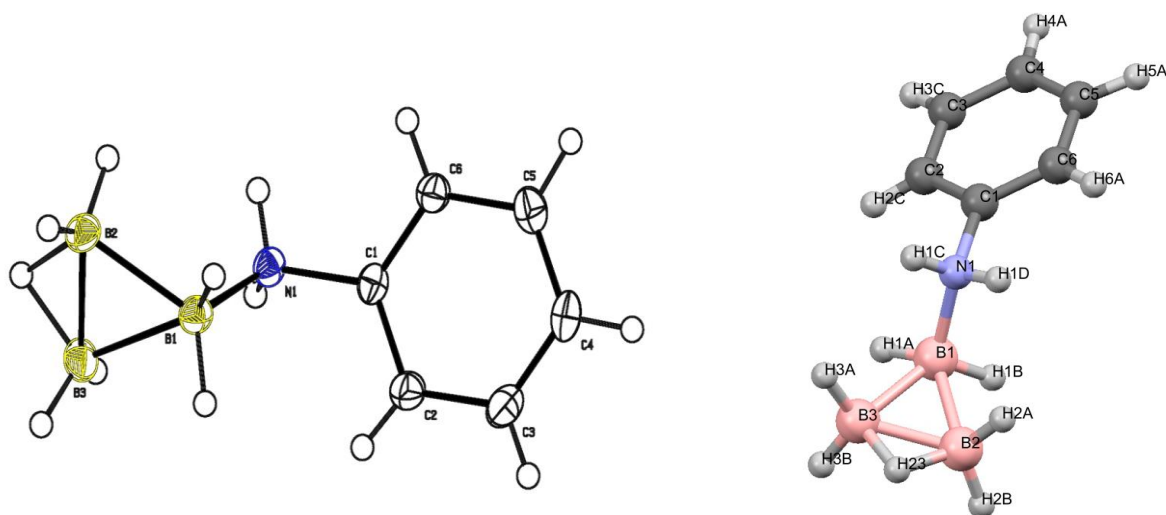


Рис. 13. Структура $\text{PhNH}_2 \cdot \text{B}_3\text{H}_7$, установленная при помощи метода PCA (эллипсоиды тепловых колебаний изображены с доверительной вероятностью 50 %) [29]

направлены в противоположные стороны в пространстве, что отвечает наименее стерически затрудненной конформации. Расстояние $\text{N1}–\text{C1}$ значительно увеличено по сравнению с его значением в структуре свободного анилина – $1.478(2) \text{ \AA}$ для $\text{PhNH}_2 \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ против $1.388(2) \text{ \AA}$ для свободного лиганда [37] вследствие участия свободной электронной пары азота в связывании с борогидридным фрагментом. Также стоит отметить, что угол между плоскостями борного треугольника и фенильного фрагмента составляет 28.3° .

Упаковка в кристалле (рис. 14), по-видимому, осуществляется в основном за счет образования диводородных связей $\text{N}–\text{H} \cdots \text{H}–\text{B}$. Так, в стопках связывание в основном осуществляется путем взаимодействия $\text{N1}–\text{H1D} \cdots \text{H1A}–\text{B1}$ ($2.39(4) \text{ \AA}$), а между стопками, располагающимися антипараллельно – за счет наличия достаточно короткого контакта $\text{N1}–\text{H1C} \cdots \text{H2B}–\text{B2}$ ($2.24(5) \text{ \AA}$) (рис. 8). Расстояние $\text{C4}–\text{H4A} \cdots \text{H3B}–\text{B3}$ составляет $2.35(4) \text{ \AA}$ – таким образом, происходит взаимодействие арильного и борогидридного фрагментов.

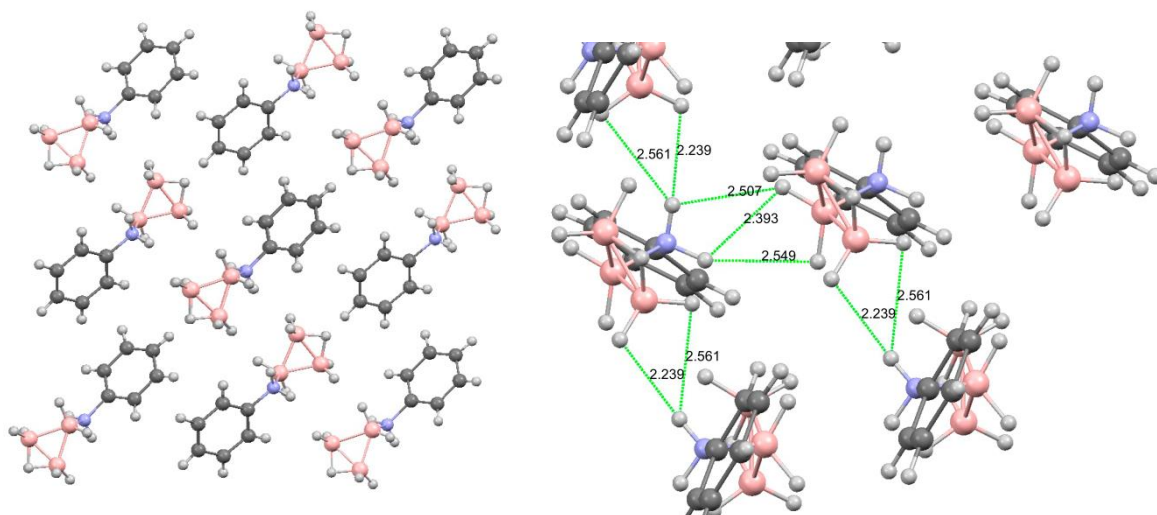


Рис. 14. Упаковка молекул в кристалле $\text{PhNH}_2 \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ и возможные межмолекулярные контакты [29]

В [31] установлены структуры еще четырех соединений: $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NC}_{11}\text{H}_9]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NC}_9\text{H}_6\text{Cl}]$, $[\text{B}_3\text{H}_6\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NBr}]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2]$ (рис. 15).

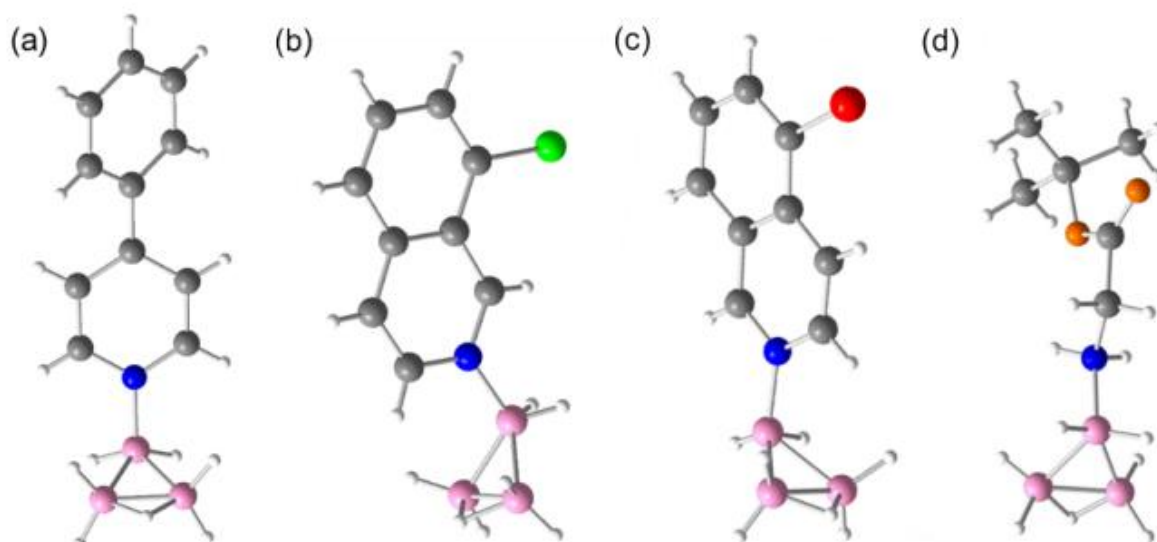


Рис. 15. Структуры $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NC}_{11}\text{H}_9]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NC}_9\text{H}_6\text{Cl}]$, $[\text{B}_3\text{H}_6\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NBr}]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2]$, установленные методом РСА монокристалла [31]

1.4 Заключение по литературному обзору

В настоящее время химия замещенных производных октагидротриборатного аниона активно изучается. Им находят перспективное применение в качестве реагентов в органической химии, а также в качестве потенциальных препаратов для бор-нейтронозахватной терапии для лечения опухолей. Более того, эти соединения могут обладать высокой летучестью, хорошими проводниковыми свойствами и даже способностью к люминесценции. Тем не менее, реакция получения замещенных триборанов все еще представляет собой сложный процесс, на который оказывают существенное влияние природа нуклеофила и электрофила. Указанное обстоятельство может вызывать нежелательные побочные реакции, приводящие к разрушению борного остова и снижению выхода продукта. Подбор подходящих условий реакции, разработка новых методик синтеза, а также поиск и изучение функциональных свойств замещенных производных является новым перспективным направлением неорганической химии.

Таким образом, данная работа посвящена разработке новых методик синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона и получению новых потенциальных функциональных соединений.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Bu₄N[B₃H₇Cl] (I)

В колбу на 25 мл помещали Bu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.35 ммоль) и растворяли в 5 мл дихлорметана. Смесь охлаждали до –50 °С и медленно прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана N-хлорукцинимид (47 мг, 0.35 ммоль). Образовавшийся сукцинимид высаливали добавлением диэтилового эфира. Смесь отфильтровывали от осадка, фильтрат упаривали на ротационном испарителе. Получали г сухого гигроскопичного порошка, 32 мг. Выход 30%. ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂, 298 К, 96.32 МГц), δ, м.д.: –16 (с, 2В), –22 (с, 1В). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, 298 К, 300 МГц), δ, м.д.: 3.05 (м, 8Н, Bu₄N), 1.57 (м, 8Н, Bu₄N), 1.31 (м, 8Н, Bu₄N), 0.93 (т, 12Н, Bu₄N), 0.9–0.7 (ушир., 7Н, НВ). ИК (KBr), см^{–1}: ν(ВН): 2520, 2448, 2338, ν(ВCl): 850.

[B₃H₇NCCH₃] (II)

Метод 1. В колбу на 10 мл помещали Cs[B₃H₈] (100 мг, 0.57 ммоль) и растворяли в 100 мкл ацетонитрила. Затем добавляли 2 мл толуола. Смесь охлаждали до –50 °С и медленно прикапывали растворенный в 100 мкл ацетонитрила N-хлорукцинимид (75 мг, 0.57 ммоль). Перемешивали в течение 1 ч, затем отфильтровывали осадок и отгоняли на роторном испарителе ацетонитрил. Фильтрат оставляли в морозильнике при Т = –5 °С на три дня до завершения процесса кристаллизации сукцинимида. Кристаллы отфильтровывали, раствор упаривали до концентрированного и высаливали [B₃H₇NCCH₃] петролейным эфиром.

¹¹B ЯМР (CH₃CN, 298 К, 96.32 МГц), δ, м.д.: –7.6 (2В), –35.2 (1В); ¹H (CD₂Cl₂, 298 К, 300 МГц), δ, м.д.: 2.43 (с, 3Н, CH₃), 1.68 (ушир., 7Н, НВ). ИК (KBr), см^{–1}: ν(ВН): 2516, 2446, 2372, 2340. Вычислено/найденно, %: С (29.83/29.9), Н (12.51/12.6), N (17.31/17.3), В (40.27/40.2).

Метод 2. Синтез проводили с использованием новой методики и установки, изображенной на рис. 16. В первую колбу на 250 мл добавляли 1 г хлорида натрия, а в капельную воронку с компенсатором давления – 1 мл 95

%-ной серной кислоты. Для высушивания и дополнительной очистки в систему встроена тefлоновая трубка, наполненная хлоридом кальция. Обезвоженный газообразный HCl поступал в трехгорлую колбу емкостью 250 мл через барботер. В колбу предварительно наливали 20 мл CH₃CN и 0.5 г растворенного Cs[B₃H₈]. Взаимодействие происходило при небольшом охлаждении в ванне со льдом. Система снабжена барботером с глицерином для контролирования потока аргона и двумя ловушками – пустой и с Et₃N. Стоит заметить, что при работе с газообразным HCl использовались тefлоновые шланги, колбы снабжены магнитными мешалками.

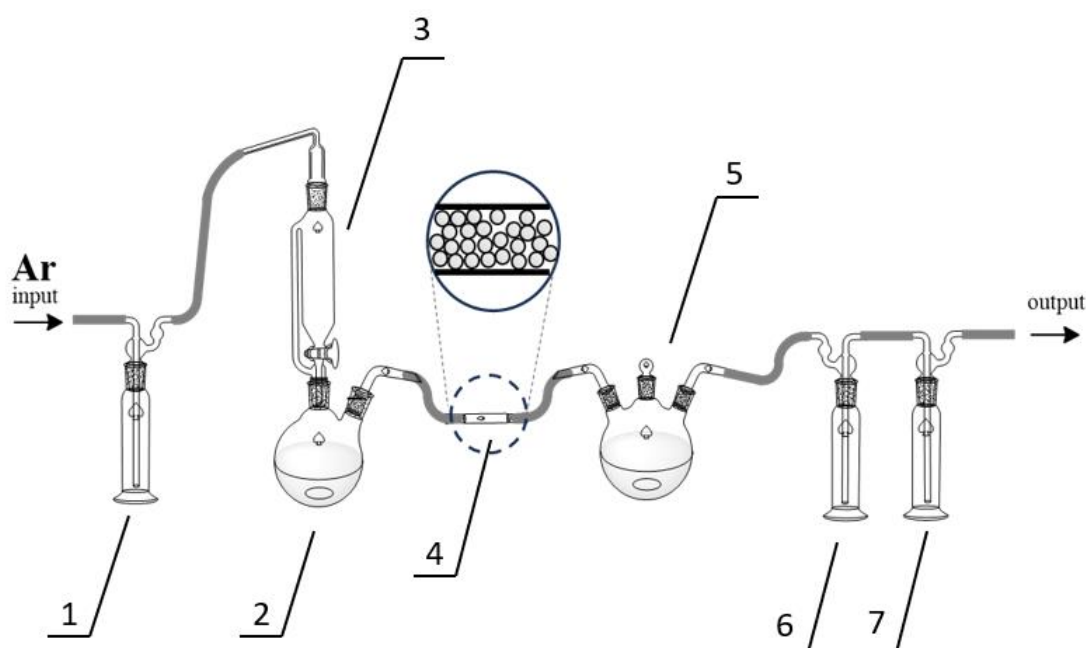


Рис. 16. Схема установки для синтеза [B₃H₇NCCH₃]: барботер с глицерином (1); двухгорлая колба объемом 250 мл (2); капельная воронка с компенсатором давления (3); тefлоновая трубка с хлоридом кальция (4); трехгорлая колба объемом 250 мл (5); пустая ловушка (6); ловушка с Et₃N (7)

Метод 3. В колбу на 25 мл помещали Cs[B₃H₈] (100 мг, 0.57 ммоль) и растворяли в 5 мл ацетонитрила. К смеси прикапывали при перемешивании HCl·diox (100 мкл, 1 ммоль), растворенный в 5 мл ацетонитрила. Смесь

перемешивали в течение 10 мин. Кристаллы отфильтровывали, раствор упаривали до концентрированного и высаливали $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCH}_3]$ петролевым эфиром.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCPh}]$ (III)

В колбу на 25 мл помещали $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли бензонитрил (58.8 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до -50°C . Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана N-хлоруксинимид (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении

в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали и оставляли в холодильнике на три дня до завершения процесса кристаллизации сукцинимида. Кристаллы отфильтровывали, готовили образец для анализа методом ЯМР.

^{11}B ЯМР (PhCH_3 , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -6.9 (2В), -35.0 (1В).

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCiPr}]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCt-Bu}]$ получали по схеме, описанной для $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCPh}]$.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ (IV)

В колбу на 25 мл помещали $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и растворяли в 5 мл ацетонитрила. К смеси прикапывали при перемешивании $\text{HCl}\cdot\text{diox}$ (100 мкл, 1 ммоль), растворенный в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение 10 мин, фильтровали от осадка и добавляли дипропиламин (120 мкл, 0.85 ммоль) в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение получаса, фильтровали от осадка и упаривали на глубоком вакууме при 55°C . В результате получали 60 мг белого вязкого вещества. Выход 62%.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -14.88 (2В), -29.50 (1В); ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 МГц), δ , м.д.: 5.44 (br, H, NHC), 3.23 (m, 4H, CH_2), 2.37 (s, 3H, CH_3), 1.65 (m=6, 4H, CH_2 , $J_{\text{HH}}=7.2$), 1.85-1.15 (br, 7H, HB), 0.97 (t, 6H, CH_3 , $J_{\text{HH}}=7.1$), $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 163.75 ($\text{N}=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 57.09, 19.79, 11.03. ИК (тонкая пленка), cm^{-1} :

$\nu(\text{BH})$: 2501, 2448, 2424, $\nu(\text{BN})$: 1450. Вычислено/найдено, %: C, 52.87/52.8; H, 13.86/13.9; N, 15.41/15.4; B, 17.84/17.8.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)_2]$ (V)

В результате получали 56 мг белого вязкого вещества. Выход 58%.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -14.85 (2B), -29.42 (1B); ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 МГц), δ , м.д.: 5.41 (br, H, NHC), 3.12 (m, 4H, CH_2), 2.35 (s, 3H, CH_3), 1.65 (t, 6H, CH_3 , $J_{\text{HH}}=7.5$), 1.72-1.18 (br, 7H, HB), 0.88 (t, 6H, CH_3 , $J_{\text{HH}}=7.5$), $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 163.45 ($\text{N}=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 57.15, 19.60, 11.78. ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2501, 2448, 2424, $\nu(\text{BN})$: 1450. Вычислено/найдено, %: C, 52.87/52.8; H, 13.86/13.9; N, 15.41/15.4; B, 17.84/17.8.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2]$ (VI)

В колбу на 25 мл помещали $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и растворяли в 5 мл ацетонитрила. К смеси прикапывали при перемешивании $\text{HCl}\cdot\text{diox}$ (100 мкл, 1 ммоль), растворенный в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение 10 мин, фильтровали от осадка и добавляли диоктиламин (0,26 мл, 0,86 ммоль) в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение 24 ч, фильтровали от осадка и упаривали на роторном испарителе. Осадок растворяли в 1 мл дихлорметана и высаливали избыток амина медленной диффузией диэтилового эфира в холодильнике. Далее маточный раствор отфильтровывали от осадка и упаривали на глубоком вакууме. В результате получали 150 мг зеленого маслообразного вещества. Выход 85%

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -14.24 (2B), -28.97 (1B); ^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 МГц), δ , м.д.: 5.37 (br, H, NHC), 3.25 (m, 4H, CH_2), 1.31 (m, 12H, CH_2), 1.76-1.10 (br, 7H, HB), 0.87 (t, 6H, CH_3 , $J_{\text{HH}}=7.1$), $^{13}\text{C}^1\text{H}$ 163.58 ($\text{N}=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 48.35, 31.69, 29.19, 22.42, 16.03. ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2501, 2448, 2424, $\nu(\text{BN})$: 1450. Вычислено/найдено, %: C, 67.56/67.5; H, 13.54/13.6; N, 8.75/8.7; B, 10.13/10.0.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]$ (VII)

В колбу на 25 мл помещали Cs[B₃H₈] (100 мг, 0.57 ммоль) и растворяли в 5 мл ацетонитрила. К смеси прикапывали при перемешивании HCl·diox (100 мкл, 1 ммоль), растворенный в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение 10 мин, фильтровали от осадка и добавляли морфолин (мл, ммоль) в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение получаса, фильтровали от осадка и упаривали на глубоком вакууме при 55 °С. В результате получали 44 мг белого вязкого вещества. Выход 46%.

¹¹B {¹H} (CDCl₃, 298 К, 96.32 МГц), δ, м.д.: -14.12 (2В), -28.89 (1В); ¹H (CDCl₃, 298 К, 300 МГц), δ, м.д.: 5.71 (br, Н, NHC), 3.74 (t, 4Н, CH₂, JHH = 5.0 Гц), 3.38 (m, 4Н, CH₂), 1.9-0.98 (br, 7Н, НВ), ¹³C¹H 165.3 (N=CCH₃), 62.15, 52.62. ИК (тонкая пленка), см⁻¹: ν(BH): 2501, 2448, 2424, ν(BN): 1450. Вычислено/найденно, %: С, 42.98/51.4; Н, 11.42/15.8; N, 16.70/9.79; В, 19.34/23.0.

[B₃H₇NHEt₂] (VIII)

В колбу на 25 мл помещали Cs[B₃H₈] (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли диэтиламин (58.7 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до -50 °С. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали, выдерживая в холодильнике в течение трех дней, и упаривали на глубоком вакууме без нагревания. Очищали сублимацией на глубоком вакууме. В результате получали 19 мг белого сухого вещества. Выход 76%.

¹¹B ЯМР (CDCl₃, 298 К, 96.32 МГц), δ, м.д.: -14 (2В), -26 (1В). ¹H (CDCl₃, 298 К, 300 МГц), δ, м.д.: 3.2 (m = 4, 4Н, CH₂, JHH = 7.5 Гц), 1.5 (t, 6Н, CH₃, JHH = 7.5 Гц), 1.1 (ушир., 7Н, НВ). ИК (тонкая пленка), см⁻¹: ν(BH): 2502, 2425, ν(BN): 1455. Вычислено/найденно, %: С, 42.65/42.5; Н, 16.11/16.2; N, 12.43/12.4; В, 28.80/28.9.

[B₃H₇NEt₃] (IX)

Метод 1. В колбу на 25 мл помещали $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли триэтиламин (79.2 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали, выдерживая в холодильнике в течение трех дней, и упаривали на глубоком вакууме без нагревания. Очищали сублимацией на глубоком вакууме. В результате получали 23 мг белого сухого вещества. Выход 65%.

Метод 2. В колбу на 50 мл помещали $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (500 мг, 1.78 ммоль), растворяли в 10 мл дихлорметана и добавляли триэтиламин (245 мкл, 1.78 ммоль). Смесь охлаждали и прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана Br_2 (91.7 мкл, 1.78 ммоль). Медленно нагревали до комнатной температуры ($20\text{ }^\circ\text{C}$), затем отфильтровывали осадок и отделяли $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NEt}_3]$ методом колоночной хроматографии на силикагеле. Элюировали смесью гексан/дихлорметан в соотношении 1:1. Выход 74%.

$^{11}\text{B}\{\text{}^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -19.9 (2В), -22.4 (1В); ^1H (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 МГц), δ , м.д.: 2.9 (м = 4, 6H, CH_2 , $\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.2 (т, 9H, CH_3 , $\text{J}_{\text{HH}} = 7.2$ Гц), 1.1 (ушир., 7H, HB). ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2501, 2448, 2424, $\nu(\text{BN})$: 1450. Вычислено/найдено, %: C, 51.22/51.2; H, 15.76/15.8; N, 9.96/9.8; B, 23.05/23.0.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{Bn}]$ (X)

В колбу на 25 мл помещали $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли бензиламин (62 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана N-хлорукцинимид. Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали и упаривали на вакуумной установке без нагревания. Фильтрат выдерживали в морозилке при $-5\text{ }^\circ\text{C}$ в течение трех дней, отфильтровывали сукцинимид и упаривали на вакуумной

установке без нагревания. Далее очищали вещество сублимацией на глубоком вакууме. В результате получали 35 мг белого сухого вещества. Выход 69%.

^{11}B (PhCH_3 , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -8.1 (2В), -28.3 (1В); ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2502, 2429, 2320, $\nu(\text{BN})$: 1372. Вычислено/найденно, %: С, 57.33/57.3; Н, 10.99/11.0; N, 9.55/9.5; В, 22.11/22.0.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{INA}]$ (XI)

Метод 1. В колбу на 50 мл помещали $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (500 мг, 1.78 ммоль), растворяли в 10 мл тетрагидрофурана и добавляли INA (322 мкл, 1.78 ммоль). Смесь охлаждали и прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана Br_2 (91.7 мкл, 1.78 ммоль). Медленно нагревали до комнатной температуры (20 °C), а затем нагревали до температуры кипения тетрагидрофурана в течение 6 ч. Раствор упаривали, сухой остаток очищали сублимацией на глубоком вакууме. В результате получали 41 мг белого сухого вещества. Выход 64%.

Метод 2. Навески $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.353 ммоль) и хлорида изонониламина (126 мг, 0.706 ммоль) растворяли в 20 мл толуола. Смесь нагревали до 80 °C в течение 4 ч, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Выпавший $[\text{BH}_2(\text{INA})_2]\text{Cl}$ отфильтровывали, а раствор центрифугировали в течение 10 мин на 3600 об/мин. Образовавшиеся две фракции разделяли делительной воронкой, и верхнюю фракцию упаривали на ротаторном испарителе. В результате получали 55 мг белого сухого вещества. Выход 86%.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 96.32 МГц, м.д.) δ : -8.53 (2В), -30.08 (1В), ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 3.52 (Н, CH, s), 2.93 (Н, CH, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 2.30 (Н, CH_2 , s), 2.26 (Н, CH_2 , s), 1.90 (Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 1.79 (Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz), 1.69 (2Н, NH_2 , s), 1.45 (2Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 1.32 (2Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 2.0-1.5 (7Н, НВ, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 57.41 (C1, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$), 32.28 (2C2, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$), 24.43 (2C4, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$), 24.29 (C3,

C₉H₁₉NH₂). Вычислено/найдено, %: C, 59.14/59.1; H, 15.44/15.4; B, 17.74/17.8; N, 7.66/7.6. ИК (тонкая пленка), см⁻¹: ν(BH): 2501, 2448, 2424, ν(BN): 1450.

[B₃H₇NH₂C₆H₁₁] (XII)

Навески Вu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.353 ммоль) и циклогексиламина гидрохлорида (95.73 мг, 0.706 ммоль) растворяли в 20 мл толуола. Смесь нагревали до 80 °С в течение 4 ч, затем медленно охлаждали до комнатной температуры. Выпавший [BH₂(NH₂C₆H₁₁)₂]Cl отфильтровывали, а раствор центрифугировали в течение 10 мин на 3600 об/мин. Образовавшиеся две фракции разделяли делительной воронкой, и верхнюю фракцию упаривали на ротаторном испарителе. Полученный белый кристаллический [B₃H₇NH₂C₆H₁₁] очищали сублимацией. Получено 38 мг. Выход, 79%.

¹¹B-¹H (CDCl₃, 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ: -10.23 (2В), -30.55 (1В), ¹H (CDCl₃, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 3.49 (Н, СН, s), 2.92 (Н, СН, m, J_{HH} = 5.0 Hz), 2.29 (Н, СН₂, s), 2.25 (Н, СН₂, s), 1.90 (Н, СН₂, m, J_{HH} = 5.0 Hz), 1.81 (Н, СН₂, m, J_{HH} = 4.3 Hz), 1.68 (2Н, NH₂, s), 1.44 (2Н, СН₂, m, J_{HH} = 12.8), 1.31 (2Н, СН₂, m, J_{HH} = 12.8), 2.0-1.5 (7Н, НВ, br), ¹³C-¹H (CDCl₃, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 57.41 (C1, C₆H₁₁NH₂), 32.28 (2C2, C₆H₁₂NH₂), 24.43 (2C4, C₆H₁₂NH₂), 24.29 (C3, C₆H₁₁NH₂), ИК см⁻¹: ν(BH): 2501, 2448, 2424, ν(BN): 1450. Вычислено/найдено, %: C, 51.97/51.9; H, 14.53/14.6; B, 23.38/23.3; N, 10.10/10.1.

[B₃H₇NH₂CH(CH₃)₂], [B₃H₇NH₂C₄H₇], [B₃H₇NH₂C₉H₁₉] получали по методике, описанной для [B₃H₇NH₂C₆H₁₁].

[B₃H₇NH₂CH(CH₃)₂] Выход, 23 мг, 68%. (XIII)

¹¹B-¹H (CD₂Cl₂, 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ: -8.48 (2В), -30.17 (1В), ¹H (CDCl₃, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 3.20 (Н, СН, m, J_{HH} = 6.1 Hz), 2.30 (Н, СН₂, s), 1.65 (2Н, NH₂, s), 1.36 (3Н, CH₃, s), 1.341 (3Н, CH₃, s), 2.0-1.25 (7Н, НВ, br), ¹³C-¹H (CDCl₃, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 50.80 (C1, C₃H₇NH₂), 21.80 (C2, C₃H₇NH₂), 21.00 (C3, C₃H₇NH₂). Вычислено/найдено, %: C, 36.54/36.5; H, 16.35/16.3; B, 32.89/32.9; N, 14.20/14.1.

[B₃H₇NH₂C₄H₉] Выход, 19 мг, 50%. (XIV)

¹¹B-¹H (CD₂Cl₂, 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ: -8.18 (2В), -28.30 (1В),), ¹H (CDCl₃, 298 К, 400 МГц, м.д) δ: 3.68 (2Н, CH₂, t, J_{HH} = 6.1 Hz), 2.91 (2Н, CH₂, m, J_{HH} = 6.7 Hz), 1.61 (2Н, NH₂, s), 1.40 (2Н, CH₂, m, J_{HH} = 6.7 Hz), 1.00 (3Н, CH₃, t, J_{HH} = 6.7 Hz), 1.8-1.25 (7Н, НВ, br), ¹³C-¹H (CDCl₃, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 50.80 (C1, C₃H₇NH₂), 21.80 (C2, C₃H₇NH₂), 21.00 (C3, C₃H₇NH₂). Вычислено/найденно, %: С, 42.65/42.6; Н, 16.10/16.1; В, 28.79/28.7; N, 12.43/12.4.

[B₃H₇NH(C₈H₁₇)₂] (XV)

Навеску Bu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 10 мл смеси тетрагидрофуран-толуол (1:1) и охлаждали до -40 °С. Затем медленно добавляли тетрахлорид циркония (164 мг, 0.705 ммоль). Смесь оставляли в бане в течение трех часов до полного прекращения газовой выделения и переосаждения. Выпавший осадок Bu₄N[Zr(THF)Cl₅] удаляли центрифугированием. Упаривали тетрагидрофуран без нагревания и снова удаляли осадок центрифугированием. К толуольному раствору [B₃H₇THF] добавляли диоктиламин (85.97 мг, 0.353 ммоль). Выпавший осадок отфильтровывали, раствор упаривали. Полученный осадок очищали сублимацией на глубоком вакууме при t=80 °С. В результате получено 87 мг вязкого белого вещества, выход 89%.

¹¹B{¹H} (CDCl₃, 298 К, 96.32 МГц), δ, м.д.: -12.53 (2В), -25.65 (1В); ¹H (CDCl₃, 298 К, 300 МГц), δ, м.д.: 5.37 (br, Н, NHC), 3.25 (m, 4Н, CH₂), 1.31 (m, 12Н, CH₂), 1.76-1.10 (br, 7Н, НВ), 0.87 (t, 6Н, CH₃, J_{HH}=7.1), ¹³C¹H (CDCl₃, 298 К, 70 МГц) 48.35, 31.69, 29.19, 22.42, 16.03. ИК (тонкая пленка), см⁻¹: ν(ВН): 2501, 2448, 2424, ν(ВN): 1450. Вычислено/найденно, %: С, 68.40/68.4; Н, 15.06/15.1; N, 4.98/4.8; В, 11.54/11.5.

[B₃H₇NH₂C₇H₁₄NH₃]CF₃COO (XVI)

Навеску Bu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 10 мл смеси тетрагидрофуран-толуол (1:1) и охлаждали до -40 °С. Затем медленно

добавляли тетрахлорид циркония (164 мг, 0.705 ммоль). Смесь оставляли в бане в течение трех часов до полного прекращения газовыделения и переосаждения. Выпавший осадок $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Zr}(\text{THF})\text{Cl}_5]$ удаляли центрифугированием. Упаривали тетрагидрофуран без нагревания и снова удаляли осадок центрифугированием. К толуольному раствору $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ добавляли 1,7-гептилдиамин (45.97 мг, 0.353 ммоль). Выпавший осадок отфильтровывали, а к раствору добавляли CF_3COOH (0,026 мл, 0.353 ммоль) и оставляли на 12 ч. Затем раствор упаривали на глубоком вакууме без нагревания и получали белый кристаллический порошок. Выход, 88 мг белого кристаллического вещества, 88 %.

^{11}B - ^1H (THF- d_8 , 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ : -11.83 (2В), -29.91 (1В), ^{11}B - ^1H (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ : -13.08 (2В), -31.20 (1В), ^1H (THF- d_8 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 10.9 (NH, br), 4.91 (H, NH_2 , s), 3.63 (2H, CH_2 , s), 2.60 (2H, CH_2 , s), 1.81 (4H, CH_2 , s), 1.78 (4H, CH_2 , s), 1.36 (2H, CH_2 , s), 1.8-1.2 (7H, HB, br), ^{13}C - ^1H (THF- d_8 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 67.25, 56.82, 48.20, 29.06, 28.09, 26.62, 25.41, 25.19. Вычислено/найдено, %: C, 40.33/40.3; H, 9.23/9.2; B, 11.43/11.3; N, 9.87/9.8.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NH}_2]\text{CF}_3\text{COO}$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_3]\text{CF}_3\text{COO}$
 $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NH}_2]\text{CF}_3\text{COO}$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{NH}_2]\text{CF}_3\text{COO}$ получали по методике, описанной для $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NH}_3]\text{CF}_3\text{COO}$.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NH}_3]\text{CF}_3\text{COO}$. Выход, 94 мг, 90%. (XVII)

^{11}B - ^1H (THF- d_8 , 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ : -13.08 (2В), -31.20 (1В), ^1H (THF- d_8 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 10.9 (NH, br), 4.91 (H, NH_2 , s), 3.63 (2H, CH_2 , s), 2.60 (2H, CH_2 , s), 1.81 (4H, CH_2 , s), 1.78 (4H, CH_2 , s), 1.36 (2H, CH_2 , s), 1.8-1.2 (7H, HB, br), ^{13}C - ^1H (THF- d_8 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 67.25, 56.82, 48.20, 29.06, 28.09, 26.62, 25.41, 25.19. Вычислено/найдено, %: C, 38.09/38.0; H, 9.47/9.4; B, 10.89/10.9; N, 9.40/9.4.

[B₃H₇NH₂C₉H₁₈NH₃]CF₃COO Выход, 98 мг, 89%. (XVIII)

¹¹B-¹H (THF-d₈, 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ: -13.05 (2В), -31.09 (1В), ¹H (THF-d₈, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 10.82 (NH, br), 4.81 (H, NH₂, s), 3.63 (2H, CH₂, s), 2.51 (2H, CH₂, s), 1.81 (6H, CH₂, s), 1.78 (6H, CH₂, s), 1.36 (2H, CH₂, s), 1.8-1.2 (7H, HB, br), ¹³C-¹H (THF-d₈, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 67.27, 56.84, 48.24, 29.37, 29.17, 28.16, 26.73, 25.42, 25.20. Вычислено/найдено, %: С, 42.37/42.3; Н, 9.69/9.6; В, 10.40/10.3; N, 8.98/8.9.

[B₃H₇NH₂C₁₀H₂₀NH₃]CF₃COO. Выход, 99 мг, 86%. (XIX)

¹¹B-¹H (THF-d₈, 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ: -13.20 (2В), -31.09 (1В), ¹¹B-¹H (CD₂Cl₂, 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ: -11.83 (2В), -29.91 (1В), ¹H (THF-d₈, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 10.81 (NH, br), 4.81 (H, NH₂, s), 2.65 (2H, CH₂, s), 1.91 (6H, CH₂, s), 1.70 (6H, CH₂, s), 1.27 (6H, CH₂, s), 1.8-1.0 (7H, HB, br), ¹³C-¹H (THF-d₈, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 67.25, 56.81, 48.26, 29.50, 29.25, 28.18, 26.74, 25.41, 24.19. Вычислено/найдено, %: С, 44.23/44.2; Н, 9.89/9.8; В, 9.95/9.9; N, 8.59/8.5.

[B₃H₇NH₂C₁₂H₂₄NH₃]CF₃COO. Выход, 115 мг, 92%. (XX)

¹¹B-¹H (THF-d₈, 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ: -11.83 (2В), -29.91 (1В), ¹H (THF-d₈, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 10.8 (NH, br), 4.81 (H, NH₂, s), 3.45 (4H, CH₂, s), 1.73 (8H, CH₂, s), 1.68 (4H, CH₂, s), 1.26 (8H, CH₂, s), 2.0-1.5 (7H, HB, br), ¹³C-¹H (THF-d₈, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 67.25, 56.81, 48.26, 29.50, 29.25, 28.18, 26.74, 25.41, 24.19. Вычислено/найдено, %: С, 47.78/47.7; Н, 9.73/9.6; В, 9.21/9.2; N, 7.96/7.9.

[B₃H₇NH₂C₆H₄NH₃]Cl (XXI)

Навеску Bu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 10 мл смеси тетрагидрофуран-толуол (1:1) и охлаждали до -40 °С. Затем медленно добавляли тетрахлорид циркония (164 мг, 0.705 ммоль). Смесь оставляли в бане в течение трех часов до полного прекращения газовыделения и переосаждения. Выпавший осадок Bu₄N[Zr(THF)Cl₅] удаляли центрифугированием. Упаривали тетрагидрофуран без нагревания и снова

удаляли осадок центрифугированием. К толуольному раствору $[B_3H_7THF]$ добавляли орто-фенилендиамин (38.16 мг, 0.353 ммоль), растворенный в 10 мл тетрагидрофурана. Выпавший осадок удаляли центрифугированием, а к раствору прикапывали 5 мл диоксана солянокислого при охлаждении. Смесь оставляли перемешиваться на 12 ч, затем концентрировали и высаливали диэтиловым эфиром. В результате получали белые кристаллы. Выход, 50 мг, 78 %. ^{11}B - 1H (THF- d_8 , 298 K, 96.32 МГц, м.д.) δ : -10.07 (2B), -28.64 (1B), 1H (THF- d_8 , 298 K, 400 МГц, м.д) δ : 8.83 (NH, br), 7.71 (H, NH_2 , s), 7.32-7.29 (3H, CH, m), 7.17 (4H, CH, m), 1.8-1.2 (7H, HB, br), ^{13}C - 1H (THF- d_8 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 67.27, 56.84, 48.24, 29.37, 29.17, 28.16, 26.73, 25.42, 25.20. Вычислено/найденно, %: C, 37.70/37.7; H, 12.12/12.1; B, 16.96/16.8; N, 14.65/14.6.

$[B_3H_7NH_2C_2H_4NH(C_2H_5)_2]Cl$ (XXII) Получали по методике, описанной для $[B_3H_7NH_2C_6H_5NH_3]Cl$ Выход, 61 мг, 90 %.

^{11}B - 1H (THF- d_8 , 298 K, 96.32 МГц, м.д.) δ : -13.0 (2B), -30.1 (1B), 1H (THF- d_8 , 298 K, 400 МГц, м.д) δ : 12.39 (NH, br), 6.03 (2H, NH_2 , s), 3.40 (2H, CH_2 , m, $J_{HH} = 5.2$ Hz), 3.24 (2H, CH_2 , m), 3.17 (2H, CH_2 , m, $J_{HH} = 5$ Hz), 1.81 (2H, CH_2 , m, $J_{HH} = 5$ Hz) 1.42 (3H, CH_3 , t, $J_{HH} = 6.5$), 1.16 (3H, CH_3 , t, $J_{HH} = 6.5$), 1.8-1.2 (7H, HB, br), ^{13}C - 1H (THF- d_8 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 56.80, 49.66, 46.60, 18.07, 7.64. Вычислено/найденно, %: C, 37.50/37.4; H, 12.58/12.5; B, 16.87/16.7; N, 14.57/14.6.

$[B_3H_7NH_2C_6H_4NHC_6H_5]$ (XXIII)

Навеску $Bu_4N[B_3H_8]$ (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 24 мл смеси тетрагидрофуран-толуол (1:1) и охлаждали до -40 °C. Затем медленно добавляли тетрахлорид циркония (164 мг, 0.705 ммоль). Смесь оставляли медленно нагреваться до комнатной температуры до полного прекращения газовыделения. Выпавший осадок удаляли центрифугированием. Упаривали тетрагидрофуран без нагревания и снова удаляли осадок центрифугированием.

К толуольному раствору $[B_3H_7THF]$ добавляли $NH_2C_6H_4NHC_6H_5$ (65.04 мг, 0.353 ммоль). Выпавший осадок отфильтровывали. Раствор оставляли в холодильнике на ночь для медленного упаривания растворителя. Через 24 ч наблюдали выпадение белых кристаллов $[B_3H_7NH_2C_6H_4NHC_6H_5]$. Выход 64 мг, 81%.

^{11}B - 1H (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ : -13.0 (2В), -30.1 (1В).
Вычислено/найденно, %: С, 64.42/64.4; Н, 8.56/8.5; В, 14.44/14.4; N, 12.52/12.5.

$[B_3H_7NH_2C_3H_6N(CH_3)_2]I$ (XXIV)

Навеску $Bu_4N[B_3H_8]$ (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 24 мл смеси тетрагидрофурана и охлаждали до -40 °С. Затем медленно добавляли йод (89.56 мг, 0.353 ммоль), растворенный в 5 мл тетрагидрофурана. Смесь оставляли медленно нагреваться до комнатной температуры до полного прекращения газовыделения. К раствору $[B_3H_7THF]$ добавляли $NH_2C_3H_6N(CH_3)_2$ (44.42 мкл, 0.353 ммоль). Раствор оставляли в холодильнике на ночь для медленного упаривания растворителя. Через 24 ч наблюдали выпадение белых кристаллов. Выход 74 мг, 78 %.

^{11}B - 1H (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц, м.д.) δ : -13.0 (2В), -30.1 (1В).
Вычислено/найденно, %: С, 22.36/22.3; Н, 7.88/7.9; В, 12.08/12.0; N, 10.43/10.3.

$[B_3H_6OOC C_{10}H_7]$ (1-нафтойная кислота) (XXV)

В колбу на 25 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (100 мг, 0.353 ммоль) и 1-нафталиновую кислоту (60 мг, 0.353 ммоль), а затем растворяли реагенты в 10 мл дихлорэтана. К смеси добавляли 10 мл раствора йода (44 мг, 0.175 ммоль) в дихлорэтаноле. Смесь перемешивали при комнатной температуре и оставляли до полного обесцвечивания раствора. Затем смесь упаривали на роторном испарителе. Сухой остаток 5 раз экстрагировали петролейным эфиром. Раствор фильтровали и упаривали снова на роторном испарителе. Полученный сухой остаток очищали возгонкой при 50 °С. Выход 63 мг. 87 %.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : -4.86 (2В), -6.86 (1В), ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 8.73 (H, CH, s), 8.04 (H, CH, m, $J_{\text{HH}} = 1.43$ Hz), 7.96 (H, CH, s), 7.95 (H, CH, s), 7.94 (H, CH, s), 7.92 (H, CH, s), 7.73 (H, CH, t), 7.64 (H, CH, t), 3.52-2.07 (6H, HB, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 181.37, 137.05, 134.83, 130.45, 129.97, 129.15, 128.07, 127.68, 124.89, 121.14, 121.10. ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2552, 2531, 2475, $\nu(\text{BO})$: 1342. Вычислено/найдено, %: C, 63.01/63.0; H, 6.24/6.1; B, 15.46/15.4.

$[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC}\text{C}_{10}\text{H}_7]$, $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC}\text{C}_{12}\text{H}_{10}]$, $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC}\text{C}_9\text{H}_{13}]$, $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC}\text{C}_9\text{H}_{19}]$ получали по методике, описанной для (XXV) с использованием соответствующей кислоты.

$[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC}\text{C}_{10}\text{H}_7]$ (2-нафтойная кислота) (XXVI)

Выход 65 мг, 88 %.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2В), -30.55 (1В), ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 3.49 (H, CH, s), 2.92 (H, CH, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 2.29 (H, CH_2 , s), 2.25 (H, CH_2 , s), 1.90 (H, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 1.81 (H, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz), 1.68 (2H, NH_2 , s), 1.44 (2H, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 1.31 (2H, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 2.0-1.5 (7H, HB, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 181.48, 137.10, 134.80, 130.43, 129.95, 129.20, 128.10, 127.65, 124.90, 121.15, 121.09. ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2551, 2521, 2486, $\nu(\text{BO})$: 1368. Вычислено/найдено, %: C, 63.01/63.0; H, 6.24/6.3; B, 15.46/15.3.

$[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC}\text{C}_{12}\text{H}_{10}]$ (XXVII)

Выход 74 мг, 90 %.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 MHz, ppm) δ : -6.18(1В), -7.92(2В)

^1H (CDCl_3 , 298 K, 300 MHz, ppm) δ : 8.75 (1H, Ph, s), 8.03, 8.0, 7.98, 7.95 (4H, Ph, m, $J_{\text{HH}}=1.7$ Hz, $J_{\text{HH}}=7.5$ Hz), 7.72, 7.76 (2H, Ph, m, $J_{\text{HH}}=7.5$ Hz, $J_{\text{HH}}=1.1$ Hz), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 185.34, 140.05, 139.70, 138.31, 135.87, 135.78, 131.94, 129.32, 129.12, 127.34, 126.54, 124.11, 122.10. ИК cm^{-1} :

$\nu(\text{BH})$: 2532, 2520, 2482, $\nu(\text{BO})$: 1370. Вычислено/найдено, %: C, 65.96/65.8; H, 6.81/6.8; B, 13.70/13.7.

[B₃H₆OOCC₉H₁₃] (XXVIII)

Выход 60 мг, 85 %.

¹¹B-¹H (CDCl₃, 298 K, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2B), -30.55 (1B), ¹H (CDCl₃, 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 3.49 (H, CH, s), 2.92 (H, CH, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 2.29 (H, CH₂, s), 2.25 (H, CH₂, s), 1.90 (H, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 1.81 (H, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz), 1.68 (2H, NH₂, s), 1.44 (2H, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 1.31 (2H, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 2.0-1.5 (7H, HB, br), ¹³C-¹H (CDCl₃, 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 179.36, 136.01, 135.81, 132.44, 129.97, 129.15, 121.10, 115.07, 116.45, 111.58. ИК см⁻¹: $\nu(\text{BH})$: 2531, 2521, 2478, $\nu(\text{BO})$: 1400. Вычислено/найдено, %: C, 58.96/58.9; H, 9.40/9.4; B, 15.92/15.8.

[B₃H₆OOCC₉H₁₉] (XXIX)

Выход 51 мг, 71 %.

¹¹B-¹H (CDCl₃, 298 K, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2B), -30.55 (1B), ¹H (CDCl₃, 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 3.49 (H, CH, s), 2.92 (H, CH, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 2.29 (H, CH₂, s), 2.25 (H, CH₂, s), 1.90 (H, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 1.81 (H, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz), 1.68 (2H, NH₂, s), 1.44 (2H, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 1.31 (2H, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 2.0-1.5 (7H, HB, br), ¹³C-¹H (CDCl₃, 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 179.36, 136.01, 135.81, 132.44, 129.97, 129.15, 128.07, 127.68, 122.56, 121.10, ИК см⁻¹: $\nu(\text{BH})$: 2562, 2553, 2448, $\nu(\text{BO})$: 1380. Вычислено/найдено, %: C, 57.54/57.5; H, 11.58/11.4; B, 15.53/15.5.

[B₃H₇NH₂C₆H₄COOH] (XXX)

В колбу на 25 мл помещали Bu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.353 ммоль) и пара-аминобензойной кислоты (48 мг, 0.353 ммоль) и растворяли в 10 мл тетрагидофурана. Раствор охлаждали до -40 °С и прикапывали 10 мл тетрагидрофуранового раствора йода (44 мг, 0.175 ммоль). Смесь оставляли

нагреваться до комнатной температуры и полного обесцвечивания раствора. Ход реакции контролировали методом ^{11}B ЯМР, отбирая пробы с разницей 15 минут. Далее реакционную смесь фильтровали и упаривали на роторном испарителе до 1 мл, а затем делили на хроматографической колонке с силикагелем, элюируя смешанным растворителем петролейный эфир/дихлорметан = 1/10. Выход 43 мг белого кристаллического порошка, 70 %.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ : ^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2В), -30.55 (1В), ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 3.49 (Н, CH, s), 2.92 (Н, CH, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 2.29 (Н, CH₂, s), 2.25 (Н, CH₂, s), 1.90 (Н, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 1.81 (Н, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz), 1.68 (2Н, NH₂, s), 1.44 (2Н, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 1.31 (2Н, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 2.0-1.5 (7Н, НВ, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 185.41, 132.28, 131.41, 124.29, 124.01. ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2553, 2484, $\nu(\text{BN})$: 1175. Вычислено/найдено, %: С, 47.87/47.8; Н, 7.46/7.4; В, 23.38/23.4; N, 7.97/7.8.

[B₃H₆OOCSC₆H₄NH₂] (XXXI)

1 способ. В колбу емкостью 10 мл помещали [B₃H₇РАВА] (20 мг, 0.113 ммоль) и растворяли в 5 мл дихлорметана. Раствор перемешивали в течение 1 ч, затем фильтровали от осадка и упаривали на роторном испарителе. В результате получали белый порошок. Выход 7.6 мг, 40 %.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2В), -30.55 (1В), ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 3.49 (Н, CH, s), 2.92 (Н, CH, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 2.29 (Н, CH₂, s), 2.25 (Н, CH₂, s), 1.90 (Н, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 1.81 (Н, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 4.3$ Hz), 1.68 (2Н, NH₂, s), 1.44 (2Н, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 1.31 (2Н, CH₂, m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 2.0-1.5 (7Н, НВ, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 186.25, 137.44, 134.25, 129.42, 122.31, ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2556, 2545, 2424, $\nu(\text{BO})$: 1350. Вычислено/найдено, %: С, 47.87/47.8; Н, 7.46/7.4; В, 23.38/23.3; N, 7.97/7.9.

[B₃H₆OOCSC₆H₄NHC₅H₉O₂] (XXXII)

В колбу на 25 мл помещали $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.353 ммоль) и *вос*-РАВА (83 мг, 0.353 ммоль) и растворяли в 10 мл дихлорэтана. Реакционную смесь охлаждали до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ и медленно прикапывали 10 мл раствора йода (44 мг, 175 ммоль) в дихлорэтано, после чего оставляли нагреваться до комнатной температуры и до полного обесцвечивания раствора. Раствор фильтровали от осадка и упаривали до 1 мл без нагревания. Затем очищали на хроматографической колонке, заполненной силикагелем, элюировали смесью гексан/дихлорметан=10:1. Выход 30 мг, 41 %.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2В), -30.55 (1В), ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 3.49 (Н, CH, s), 2.92 (Н, CH, m, $J_{\text{HH}} = 5.0\text{ Hz}$), 2.29 (Н, CH_2 , s), 2.25 (Н, CH_2 , s), 1.90 (Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 5.0\text{ Hz}$), 1.81 (Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 4.3\text{ Hz}$), 1.68 (2Н, NH_2 , s), 1.44 (2Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 1.31 (2Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 2.0-1.5 (7Н, НВ, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 186.25, 137.44, 134.25, 129.42, 122.31, ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2501, 2448, 2424, $\nu(\text{BN})$: 1450. Вычислено/найдено, %: С, 52.46/53.4; Н, 7.33/7.2; В, 11.80/11.8; N, 5.09/5.1.

$[\text{B}_3\text{H}_6\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NO}_4]$ (XXXIII)

Получали по методике, описанной для (1) с использованием *ВОС*-фенилаланина. Выход 40 мг, 38 %

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2В), -30.55 (1В), ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 3.49 (Н, CH, s), 2.92 (Н, CH, m, $J_{\text{HH}} = 5.0\text{ Hz}$), 2.29 (Н, CH_2 , s), 2.25 (Н, CH_2 , s), 1.90 (Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 5.0\text{ Hz}$), 1.81 (Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 4.3\text{ Hz}$), 1.68 (2Н, NH_2 , s), 1.44 (2Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 1.31 (2Н, CH_2 , m, $J_{\text{HH}} = 12.8$), 2.0-1.5 (7Н, НВ, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 179.22, 131.24, 130.21, 128.43, 125.32 ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2562, 2552, 2478, $\nu(\text{BO})$: 1357. Вычислено/найдено, %: С, 55.53/55.5; Н, 7.98/7.9; В, 10.71/10.7; N, 4.62/4.6.

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{SC}_4\text{H}_8]$ (XXXIV)

В колбу на 25 мл помещали $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.353 ммоль) и добавляли 10 мл тетрагидротиофена. Смесь охлаждали до $-40\text{ }^\circ\text{C}$ и добавляли хлорид

гафния(IV) (225 мг, 0.705 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 30 мин. Осадок отфильтровывали. Готовили образец для анализа методом ЯМР.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ : -11.3 (2В), -29.89(1В).

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{SC}(\text{NH}_2)_2]$ (XXXV)

Метод 1. Навеску $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 10 мл смеси тетрагидрофуран-толуол (1:1) и охлаждали до -40°C . Затем медленно добавляли тетрахлорид циркония (164 мг, 0.705 ммоль). Смесь оставляли в бане в течение 3 ч до полного прекращения газовыделения и переосаждения. Выпавший осадок $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Zr}(\text{THF})\text{Cl}_5]$ удаляли центрифугированием. Упаривали тетрагидрофуран без нагревания и снова удаляли осадок центрифугированием. К толуольному раствору $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ добавляли тиомочевину (45.97 мг, 0.353 ммоль). Затем раствор упаривали на глубоком вакууме без нагревания и получали белый кристаллический порошок. Выход 30%.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2В), -30.55 (1В), ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 7.45 (4Н, NH_2 , br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 К, 400 МГц, м.д.) δ : 198.52, ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2562, 2552, 2478, $\nu(\text{BO})$: 1357. Вычислено/найденно, %: С, 10.38/10.3; Н, 9.59/9.4; В, 28.05/28.0; N, 24.23/24.2; S, 27.73/27.7.

Метод 2. В колбу на 25 мл помещали $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и растворяли в 5 мл ацетонитрила. К смеси прикапывали при перемешивании $\text{HCl}\cdot\text{diox}$ (100 мкл, 1 ммоль), растворенный в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение 10 мин, фильтровали от осадка и добавляли тиомочевину (84 мг, 1,14 ммоль) в 5 мл ацетонитрила. Смесь перемешивали в течение получаса, фильтровали от осадка и упаривали на глубоком вакууме при 55°C . Перекристаллизовывали из ацетонитрила. В результате получали 36 мг белого порошка, выход 55%.

[B₃H₇SC(N(CH₃)₂)₂] (XXXVI)

Навеску Bu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 10 мл смеси тетрагидрофуран-толуол (1:1) и охлаждали до -40 °С. Затем медленно добавляли тетрахлорид циркония (164 мг, 0.705 ммоль). Смесь оставляли в бане в течение трех часов до полного прекращения газовыделения и переосаждения. Выпавший осадок Bu₄N[Zr(THF)Cl₅] удаляли центрифугированием. Упаривали тетрагидрофуран без нагревания и снова удаляли осадок центрифугированием. К толуольному раствору [B₃H₇THF] добавляли тетраметилтиомочевину (45.97 мг, 0.353 ммоль). Затем раствор упаривали на глубоком вакууме без нагревания и получали белый кристаллический порошок. Выход 52 мг, 87 %.

¹¹B-¹H (CDCl₃, 298 К, 128.32 МГц, м.д.) δ: -10.23 (2В), -30.55 (1В), ¹H (CDCl₃, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 3.69 (6Н, CH₃, s), 2.0-1.5 (7Н, НВ, br), ¹³C-¹H (CDCl₃, 298 К, 400 МГц, м.д.) δ: 199.22, 40.22 ИК см⁻¹: ν(ВН): 2562, 2552, 2478, ν(ВО): 1357. Вычислено/найдено, %: С, 34.97/34.8; Н, 11.15/11.1; В, 18.88/18.8; N, 16.31/16.3; S, 18.67/18.6.

[B₃H₇SC(NH(C₃H₇)₂)₂] (XXXVII)

Навеску Bu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 10 мл смеси тетрагидрофуран-толуол (1:1) и охлаждали до -40 °С. Затем медленно добавляли тетрахлорид циркония (164 мг, 0.705 ммоль). Смесь оставляли в бане в течение трех часов до полного прекращения газовыделения и переосаждения. Выпавший осадок Bu₄N[Zr(THF)Cl₅] удаляли центрифугированием. Упаривали тетрагидрофуран без нагревания и снова удаляли осадок центрифугированием. К толуольному раствору [B₃H₇THF] добавляли N-фенилтиомочевину (45.97 мг, 0.353 ммоль). Затем раствор упаривали на глубоком вакууме без нагревания и получали белый кристаллический порошок. Выход 67 мг, 67 %.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2B), -30.55 (1B), ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 5.52 (4H, NH₂, br), 4.48 (4H, NH₂, br), 2.0-1.5 (7H, HB, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 179.22, 131.24, 130.21, 128.43, 125.32 ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2562, 2552, 2478, $\nu(\text{BO})$: 1357. Вычислено/найденно, %: C, 54.60/54.6; H, 13.04/13.1; B, 11.34/11.3; N, 9.79/9.7; S, 11.21/11.1.

[B₃H₇SCNH₂NHC₆H₅] (XXXVIII)

Навеску Bu₄N[B₃H₈] (100 мг, 0.353 ммоль) растворяли в 10 мл смеси тетрагидрофуран-толуол (1:1) и охлаждали до -40 °С. Затем медленно добавляли тетрахлорид циркония (164 мг, 0.705 ммоль). Смесь оставляли в бане в течение трех часов до полного прекращения газовыделения и переосаждения. Выпавший осадок Bu₄N[Zr(THF)Cl₅] удаляли центрифугированием. Упаривали тетрагидрофуран без нагревания и снова удаляли осадок центрифугированием. К толуольному раствору [B₃H₇THF] добавляли тетраметилтиомочевину (45.97 мг, 0.353 ммоль). Затем раствор упаривали на глубоком вакууме без нагревания и получали белый кристаллический порошок. Выход 30 мг, 45 %.

^{11}B - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 128.32 МГц, м.д.) δ : -10.23 (2B), -30.55 (1B), ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 9.98 (H, NH, br), 7.78 (H, NH₂, br), 2.0-1.5 (7H, HB, br), ^{13}C - ^1H (CDCl_3 , 298 K, 400 МГц, м.д.) δ : 179.22, 131.24, 130.21, 128.43, 125.32 ИК cm^{-1} : $\nu(\text{BH})$: 2562, 2552, 2478, $\nu(\text{BO})$: 1357. Вычислено/найденно, %: C, 43.85/43.8; H, 7.88/7.8; B, 16.91/16.8; N, 14.61/14.7; S, 16.72/16.6.

Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли 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». ИК спектры соединений

записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ–08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см⁻¹. ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CD₃CN, CDCl₃, CD₂Cl₂ записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию, а также на импульсном Фурье-спектрометре QOne Quantum-I 400 на частотах 399.99, 128.00 и 100.00 МГц соответственно.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основными задачами работы являлись разработка методов синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона и изучение их реакционной способности. В ходе работы были проведены реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения на основе известных и новых методик. Подробно изучена реакция замещения с различными нуклеофилами и электрофилами. Схема реакций приведена ниже (схема 14).

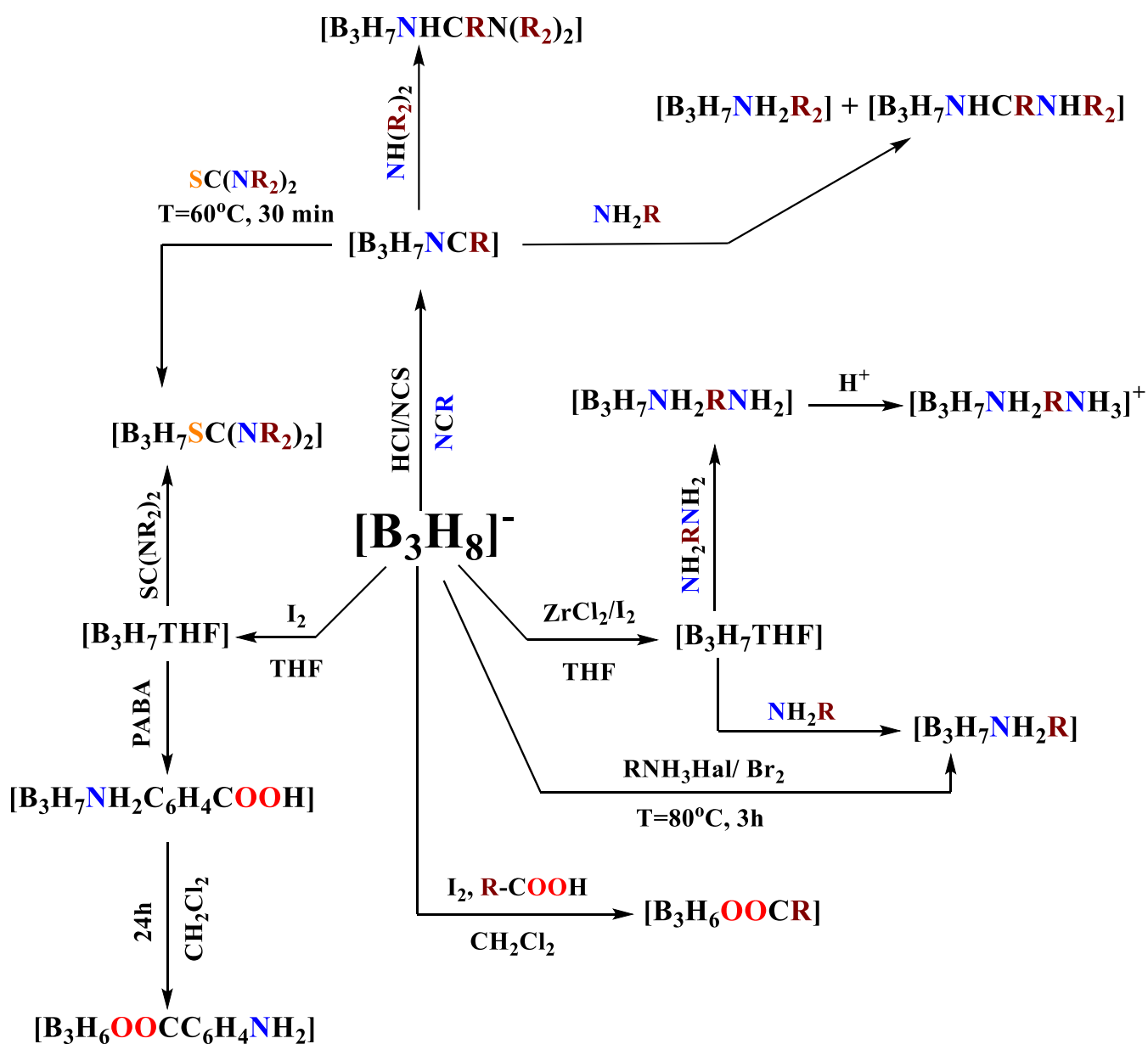


Схема 14. Общая схема реакций замещения

3.1 Электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение

Анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ хоть и является достаточно реакционноспособной молекулой, но практически не вступает в прямую реакцию с нуклеофильной частицей. Поэтому реакция замещения требует предварительного инициирования – отщепления гидридного водорода. В качестве индукторов в данной работе были использованы известные кислоты Льюиса – иод [25], хлориды Ti(IV) , Zr(IV) , Hf(IV) , Al(III) [29] в оптимизированных условиях проведения реакций, а также предложены новые – бром, N-хлорсукцинимид, протонированные соли аминов, трифторметансульфоновая кислота.

Реакция проходит через образование нестабильных переходных комплексов $[\text{B}_3\text{H}_7\text{--H--E}]$, устойчивость которых влияет на скорость реакции. Можно сказать, что механизм электрофильного инициирования схож с известным в органической химии механизмом электрофильного замещения для аренов. В отсутствие нуклеофила в слабонуклеофильных растворителях (дихлорметан, дихлорэтан, толуол) переходные комплексы триборана с электрофилом подвергаются расщеплению с последующей конденсацией частиц до тетраборана-10 и пентаборана-9. Однако в присутствии нуклеофила происходит замещение с образованием $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$, механизм которого сравним с механизмом $\text{S}_\text{N}2$ в органической химии.

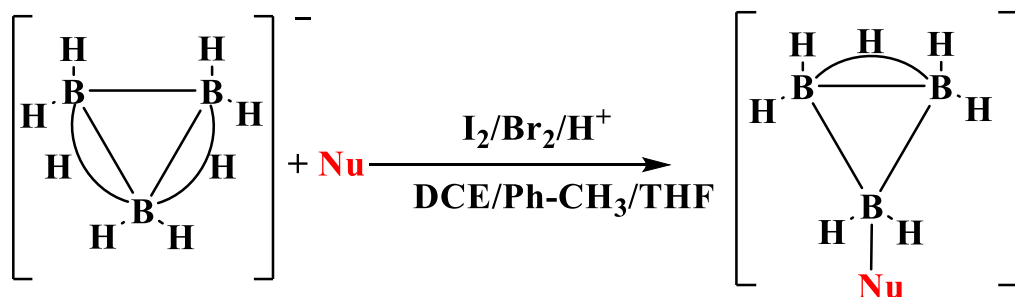


Схема 15. Схема нуклеофильного замещения в октагидротриборатном анионе

Иод в качестве электрофильного индуктора используется уже достаточно давно, так как иодпроизводные – крайне нестабильные соединения, поэтому в

отсутствии нуклеофила происходит реакция расщепления с последующей конденсацией до тетраборана и пентаборана. Однако применение йода нередко приводит к образованию побочных йодсодержащих продуктов.

В данной работе показано, что бром может выступать в качестве более мягкого электрофильного индуктора. Анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ вступает в реакцию с Br_2 с образованием бромзамещенных производных состава $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}]^-$ и $[\text{B}_3\text{H}_6\text{Br}_2]^-$. Бром – слабый нуклеофил, поэтому легко может вытесняться другими нуклеофилами, а бромзамещенные производные выделить из раствора почти невозможно. Реакцию проводили при охлаждении, медленно прикапывая раствор Br_2 в дихлорметане; соотношение $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8] : \text{Br}_2 = 2 : 1$. Стоит отметить, что вместо дихлорметана лучше использовать дихлорэтан, так как бром медленно реагирует с дихлорметаном. В результате вышеописанной реакции в ^{11}B ЯМР-спектре (рис. 17а) наблюдалось несколько сигналов: сигнал при -31 м.д. с мультиплетностью 9 от исходного октагидротрибората, два сигнала при -13 и -30 м.д. с соотношением интегральной интенсивности $2 : 1$, относящиеся к $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Br}]^-$. Отсюда логично сделать вывод, что происходит неполное протекание реакции. При этом в реакционной смеси отмечается образование предположительно дибромзамещенного производного, о чем свидетельствует появление двух сигналов при -16 и -22 м.д. с соотношением интегральной интенсивности $1 : 2$. Через 24 ч в ^{11}B спектре ЯМР реакционной смеси изменений не наблюдалось (рис. 17б). При добавлении еще 0.267 ммоль Br_2 наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала при -31 м.д. от исходного октагидротрибората и увеличение интенсивности сигналов при -13 и -30 м.д. от монобромзамещенного производного (рис. 17с). При последующем добавлении еще 0.267 ммоль Br_2 наблюдалось полное исчезновение сигнала исходного $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ и увеличение интенсивности сигналов от моно- и дибромзамещенного продуктов (рис. 17д).

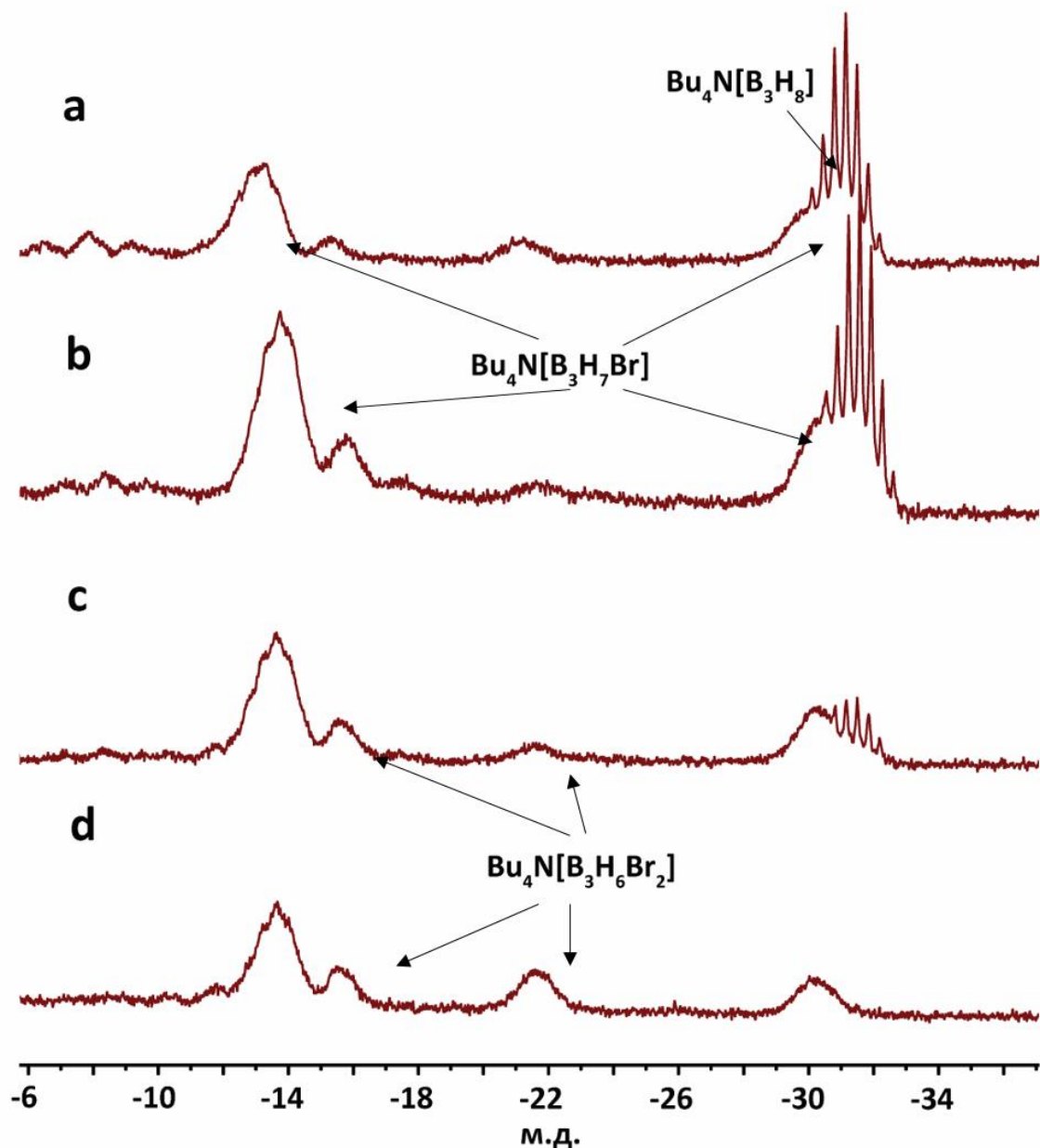


Рис. 17. ^{11}B спектры ЯМР смеси $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ и Br_2 в дихлорметане: а) через 10 мин после начала реакции, б) через 24 ч после начала реакции, в) при добавлении к смеси 0.267 ммоль Br_2 , г) при добавлении еще 0.267 ммоль Br_2

Установлено, что N-хлорсукцинимид может выступать не только хлорирующим агентом, но и инициатором реакции замещения. Подобно бром хлор также является нуклеофилом, поэтому в слабонуклеофильных растворителях наблюдается образование хлорзамещенных производных

$[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}]^-$ при соотношении $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8] : \text{NCS} = 1 : 1$ и к образованию $[\text{B}_3\text{H}_6\text{Cl}_2]^-$ при соотношении $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8] : \text{NCS} = 1 : 2$. Последующее увеличение количества NCS приводит только к деструкции борного остова. Основным побочным продуктом реакции является сукцинимид, который может взаимодействовать с замещенными производными. Поэтому реакции с N – хлорсукцинимидом проводятся при пониженной температуре в разбавленных растворах, что снижает растворимость сукцинимидов и его негативные свойства.

Трифторметансульфоновая кислота тоже может выступать индуктором реакции замещения. Однако в слабонуклеофильных растворителях образуется много побочных продуктов, а тетрагидрофуран реагирует с ней с образованием вязкого полимера, в котором замещенные производные октагидротрибората обладают крайне высокой растворимостью, что затрудняет их выделение.

В настоящей работе проведены реакции замещения со следующими нуклеофилами: эфирами; нитрилами; аминами; карбоновыми кислотами; тетрагидротиофен, диметилтиоформамид, тиомочевина, дифенилтиомочевина, тетраметилтиомочевина.

3.2 Реакции с эфирами

Эфиры являются самыми простыми нуклеофилами в реакциях замещения гидридного водорода в октагидротриборатном анионе. Соединения $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$ образуются достаточно легко как при добавлении эквивалентного количества нуклеофила (1:1), так и в его избытке. Реакция представляет собой экзотермический процесс, требует охлаждения и медленного постепенного добавления электрофила. Ведь установлено, что $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$ при нагревании подвергается конденсации с образованием пентаборана-9. Замещенные производные с эфирами могут храниться в растворе, но не могут быть выделены из него, так как разрушаются при их концентрировании. В то же

время эфиры являются хорошо уходящей группой, что позволяет использовать такие производные как промежуточный продукт для получения более сложных замещенных производных. Например, с теми нуклеофилами, которые в случае прямого взаимодействия с ними аниона $[B_3H_8]^-$ приводят к его расщеплению вместо образования замещенного продукта. Кроме того, удобно проводить реакцию непосредственно в эфирах. Помимо известного тетрагидрофурана, нами предложено использовать диоксан и диметоксиэтан.

Установлено, что устойчивость замещенных продуктов $[B_3H_7Nu]$ растет в ряду $DME < Diox < THF$. В отличие от тетрагидрофурана, диоксан и диметоксиэтан легче вытесняются нуклеофилами, но при этом из-за более слабых нуклеофильных свойств этих эфиров возможны побочные процессы конденсации октагидротрибората с образованием пентаборана-9.

3.3. Реакции с нитрилами

Замещенные производные с нитрилами представляют собой малоустойчивые вне раствора соединения, которые практически невозможно выделить в чистом виде. Они легко образуются в избытке нуклеофила, практически не реагируют с ним и не подвергают кластер расщеплению. Тем не менее, с увеличением количества атомов углерода в цепи, а также при переходе к бензонитрилам устойчивость замещенных производных заметно падает, что связано со стерическими затруднениями и с влиянием мезомерного эффекта арильного фрагмента. В ходе работы методом спектроскопии ЯМР было установлено, что на воздухе замещенные нитрилами трибораны способны восстанавливаться до соответствующих аминозамещенных производных (рис. 18). Так, изначально наблюдается два сигнала, характерных для нитрильного замещенного производного при -7 и -35 м.д., а через 2 дня нахождения раствора на воздухе наблюдается появление еще двух сигналов от аминозамещенного производного при -11 и -28 м.д., интенсивность которых

увеличивается с течением времени. Стоит отметить, что в присутствии солей различных металлов, например, свинца(II) или железа(II) скорость этой реакции увеличивается.

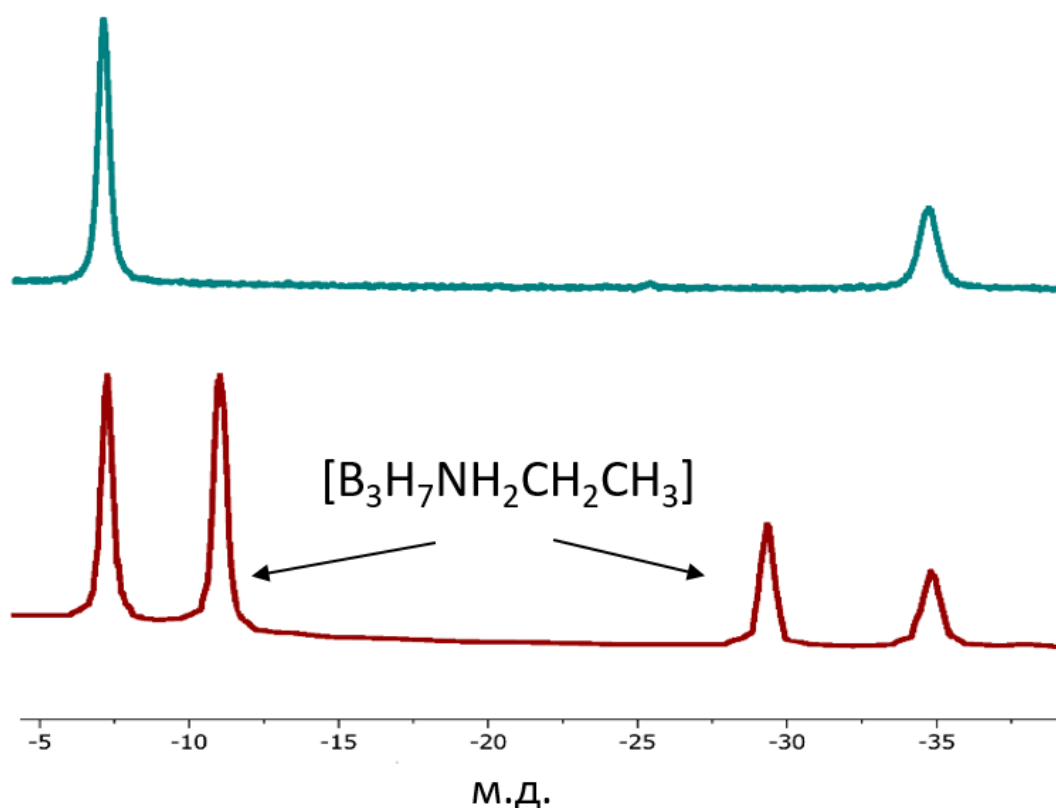


Рис. 18. ^{11}B спектры $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCH}_3]$: чистого (вверху) и спустя 2 дня (внизу) на воздухе

Обнаружено, что нитрильные замещенные производные могут вступать в реакцию с первичными и вторичными аминами, образуя борсодержащие амидины, подобно высшим кластерным анионам бора.

Реакция легко проходит при комнатной температуре. Важно подчеркнуть, что при взаимодействии первичных аминов с замещенными ацетонитрилом производными происходит образование двух изомеров E и Z (схема 16). Z-изомера, по данным ^{11}B спектроскопии ЯМР, образуется примерно 70 %, а E-изомера – около 30 %. Это обусловлено образованием в Z-изомере

дополнительной водородной связи, что делает полученное соединение более стабильным. В ^{11}B спектрах ЯМР растворов реакционных смесей влияние водородных связей отражается на положении сигналов: дополнительная водородная связь стабилизирует соединение и экранирует замещенный атом бора, поэтому его сигнал сильнее сдвинут в сторону сильного поля по сравнению с Е-изомером (рис. 19).

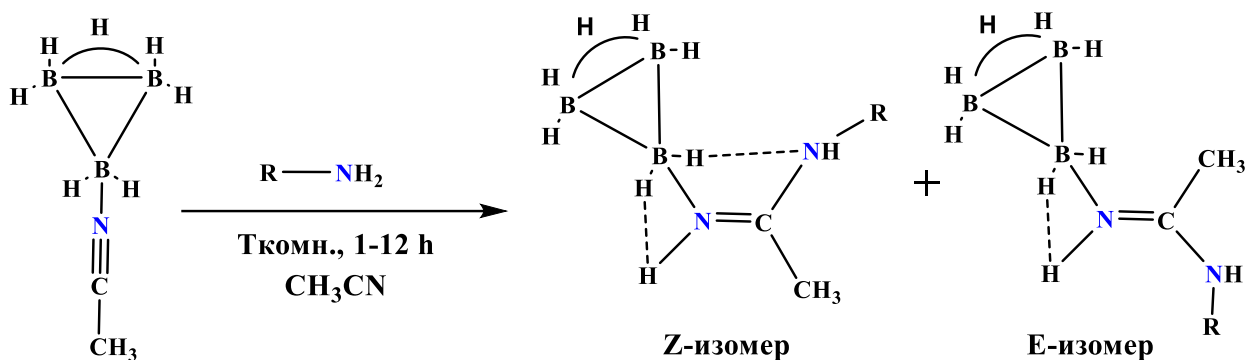


Схема 16. Схема реакции $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$ с первичными аминами

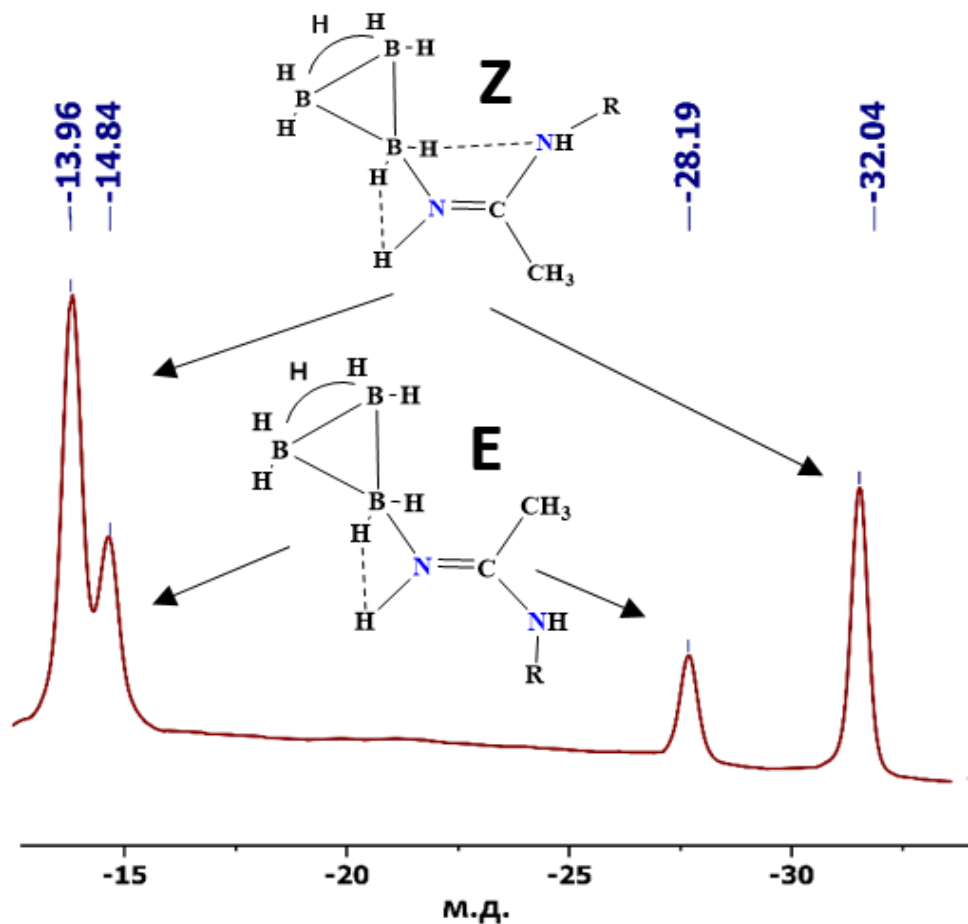


Рис. 19 ^{11}B спектр ЯМР раствора смеси $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$ и изонониламина в ацетонитриле

При нагревании смеси до $80\text{ }^\circ\text{C}$ в ^{11}B спектрах ЯМР наблюдается уменьшение интенсивности сигналов при -14.84 и -28.19 м.д., соответствующих Е-изомеру, и увеличение интенсивности сигналов при -13.96 м.д. и -32.04 м.д., соответствующих Z-изомеру.

В случае со вторичными аминами происходит образование только термодинамически выгодных Е-изомеров. Это также подтверждается результатами спектроскопии ЯМР: в спектрах ^{11}B раствора смеси $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$ наблюдается смещение сигналов от -7 до -14 м.д. и от -35 до -28 м.д. (рис. 20).

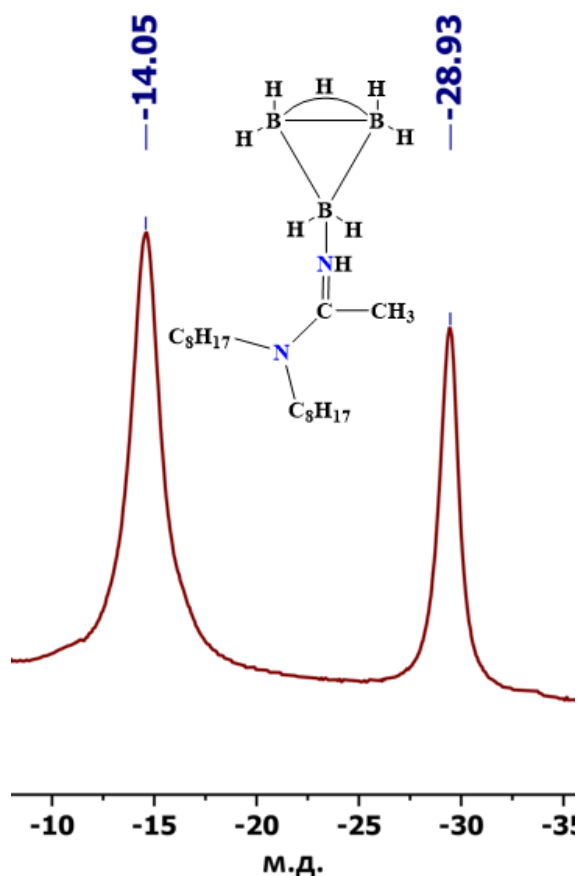


Рис. 20 ^{11}B спектр ЯМР раствора смеси $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$ и диоктиламина в ацетонитриле

В спектрах ^1H ЯМР растворов полученных амидиновых продуктов наблюдается образование сигнала при 4 - 6 м.д., что соответствует протону при атоме азота. Кроме того, такое положение сигнала говорит о об участии протона в образовании водородных связей. Например, в ^1H спектре $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_2]$ сигнал от протона при атоме азота наблюдается при 5.33 м.д. (рис. 21), а в спектрах ^{13}C – сигнал от углерода при двойной связи наблюдается при 163.58 м.д. (рис. 22).

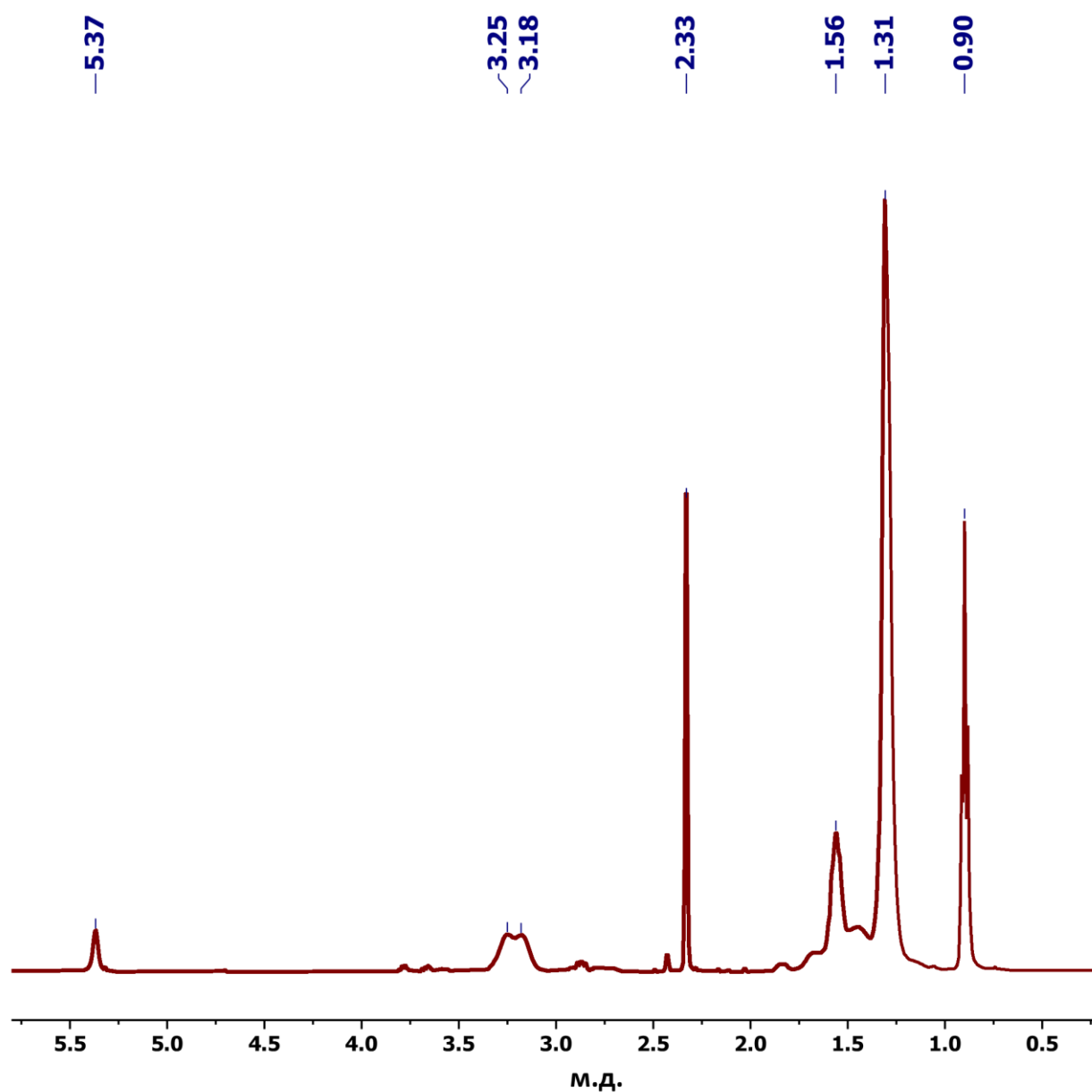


Рис. 21 ^1H спектр ЯМР раствора $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2]$ в CDCl_3

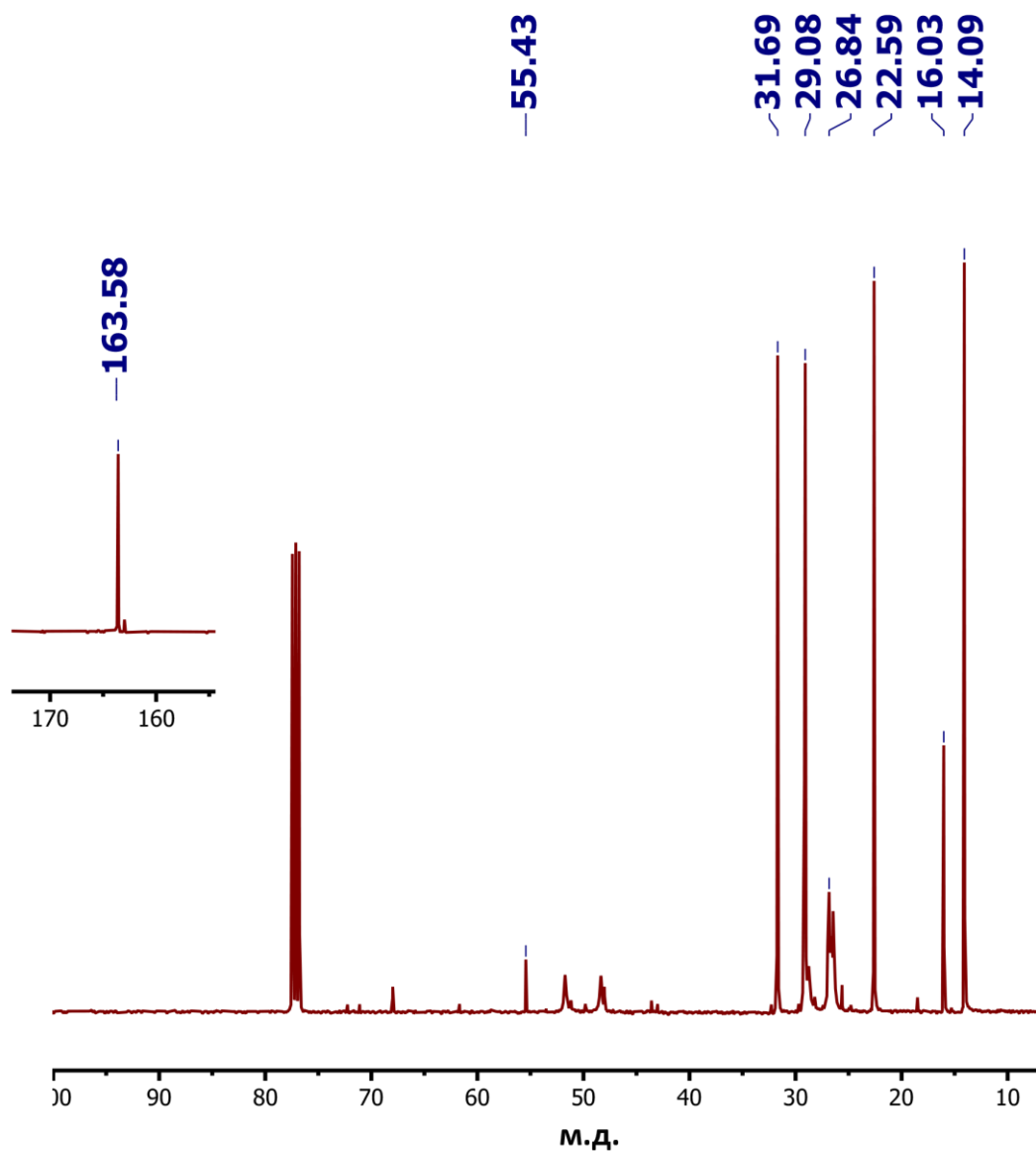


Рис. 22 ^{13}C спектр ЯМР раствора $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2]$ в CDCl_3

При нагревании нитрилевого замещенного с аминокислотой происходит замещение нитрила аминокислотой, причем с образованием замещенного карбоксильной группой производного $[\text{B}_3\text{H}_6\text{Nu}]$. А нагревание нитрилевого замещенного с тиомочевинной приводит к образованию S-замещенного производного, который трудно получить в стандартных условиях (схема 17).

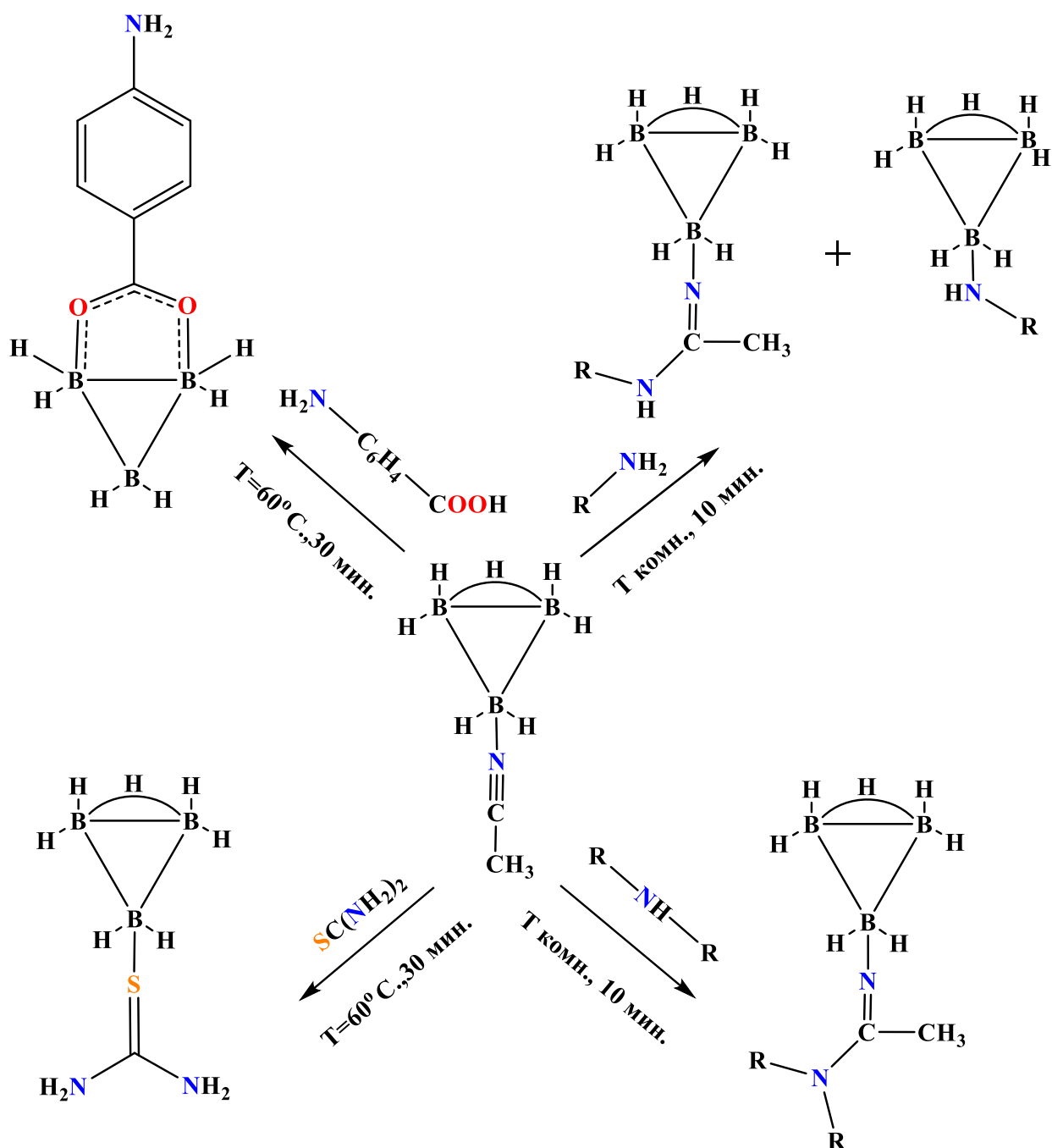


Схема 17. Химические свойства замещенных производных с ацетонитрилом

Ранее в [18] был описан способ получения нитрилевого замещенного производного $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCH}_3]$ с помощью сухого хлороводорода. Авторы использовали тетраметиламмониевую соль октагидротрибората в качестве исходного вещества. В результате взаимодействия $(\text{Me}_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$ с HCl в ацетонитриле получали чистое ацетонитрилзамещенное производное в растворе. Мы же использовали цезиевую соль октагидротрибората, в

результате чего достаточно быстро образовывался осадок CsCl, и это позволило упростить очистку и увеличить выход целевого продукта $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCH}_3]$. Синтез с использованием тетрабутиламмониевой соли октагидротрибората в ацетонитриле приводит к образованию смеси ацетонитрилзамещенного производного и хлорзамещенного, что подтверждается появлением в ^{11}B ЯМР-спектре двух пар сигналов с интегральным соотношением 2 : 1 при -7.6 и -35.2 м.д. от $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCH}_3]$ и при -16 и -22 м.д. – от $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}]^-$. Сигналы от последнего со временем уменьшаются. Увеличение количества добавляемого HCl или увеличение времени синтеза приводит к деструкции полученных продуктов (рис. 23).

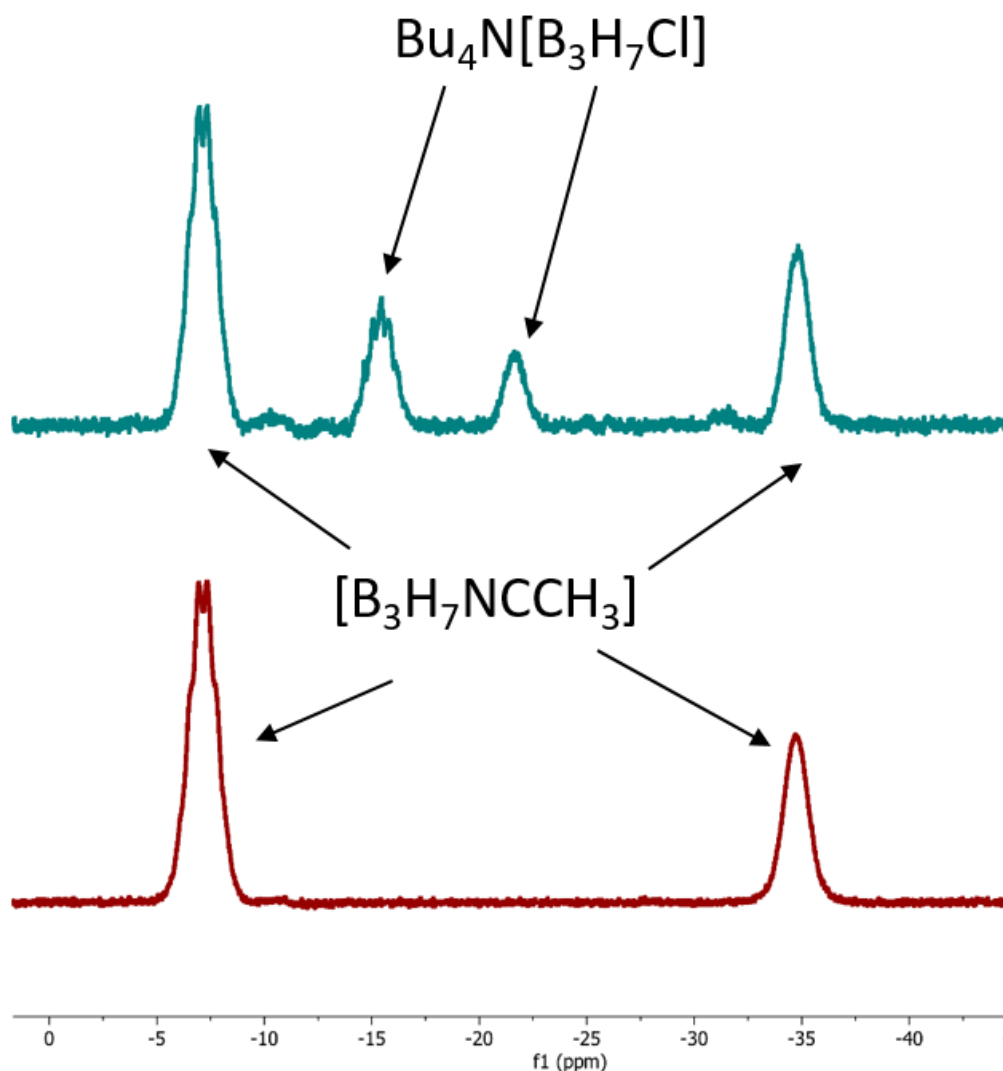


Рис. 23 ^{11}B спектр ЯМР раствора смеси $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ и NCS в ацетонитриле

Нами предложен новый способ получения нитрильных замещенных производных путем взаимодействия цезиевой соли октагидротрибората с N-хлорсукцинимидом (схема 18). Взаимодействие цезиевой соли октагидротрибората с NCS в ацетонитриле приводит к получению $[B_3H_7NCCCH_3]$.

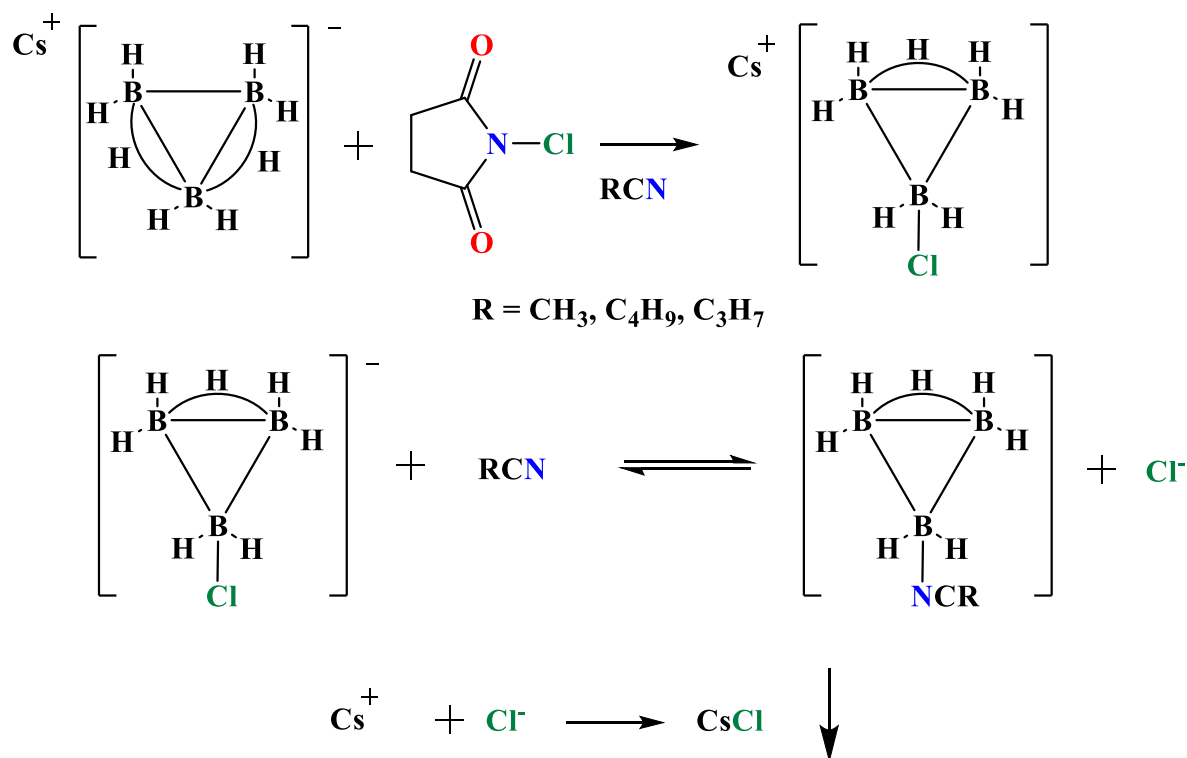


Схема 18. Реакции взаимодействия октагидротрибората цезия с NCS в ацетонитриле

Реакция протекает через стадию образования монохлорзамещенного производного и представляет собой реакцию обмена, где хлор вытесняется более сильным по нуклеофильности ацетонитрилом. Процесс обмена нуклеофильного фрагмента является равновесным, выпадение осадка хлорида цезия сдвигает равновесие в сторону образования ацетонитрильного замещенного продукта.

Проведение аналогичной реакции с тетрабутиламмониевой солью октагидротрибората в ацетонитриле приводит к образованию только

хлорзамещенных производных $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}]^-$ и $[\text{B}_3\text{H}_6\text{Cl}_2]^-$. Результаты работы подтверждаются данными ^{11}B ЯМР-спектроскопии. В спектрах реакционной смеси на первых стадиях реакции мы наблюдали два сигнала при -7 и -35 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 1, относящиеся к ацетонитриллиевому замещенному производному, а также два сигнала при -16 и -22 м.д., соответствующие $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}]^-$. Через 1 ч после начала реакции происходит уменьшение интенсивности сигналов от хлорзамещенного производного вплоть до полного их исчезновения и увеличение интенсивности сигналов ацетонитриллиевого замещенного продукта.

В органической химии реакции хлорирования с помощью NCS описывают как радикальный процесс, который инициируется квантом света. Нами была предпринята попытка проведения двух параллельных синтезов монохлорзамещенного производного октагидротрибората с использованием красной лабораторной лампы и при УФ-облучении. По данным ЯМР-спектроскопии в реакционных массах не наблюдалось абсолютно никаких различий. Таким образом, можно сказать, что механизм реакции все же не является радикальным.

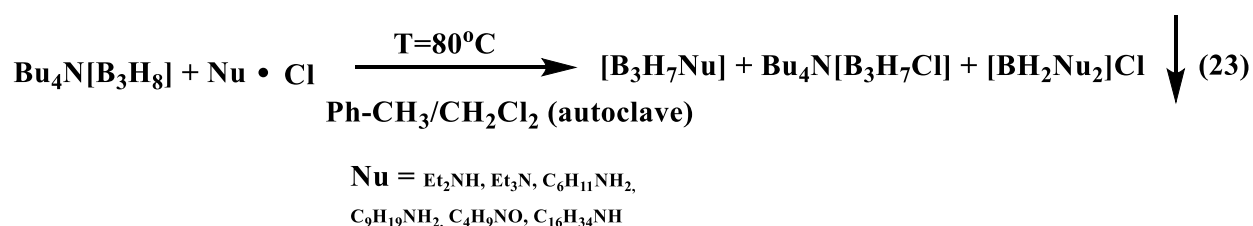
Подводя итог, следует заключить, что NCS может выступать в качестве хлорирующего агента для получения хлорзамещенных производных октагидротриборатного аниона путем прямого взаимодействия с солями аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ и для получения других замещенных производных через замену нуклеофильного фрагмента.

3.4. Реакции с аминами

3.4.1. Взаимодействие $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ с протонированными аминами

Протонированные амины, выступая одновременно в качестве электрофильной и нуклеофильной частицы, могут взаимодействовать с октагидротриборатным анионом. Подобная методика была предложена ранее и заключалась во взаимодействии гидробромидов аминов в тетрагидрофуране

при 66 °С, однако она оказалась неприменимой для других аминов и малоэффективной [19]. Реакция протекает медленно и требует не только дополнительного нагрева, но и двукратного избытка гидрохлорида амина. В данной работе синтез проводили при 80 °С в толуоле или в дихлорметане (в автоклаве). Основным продуктом реакции является аминозамещенное производное $[B_3H_7Nu]$ ($Nu = iPrH_2, BuNH_2, CyNH_2, C_9H_{19}NH_2$), а в качестве побочных образуются $Bu_4N[B_3H_7Cl]$ и $[BH_2Nu_2]Cl$ (23).



Например, через 4 ч после начала реакции $Bu_4N[B_3H_8]$ с гидрохлоридом циклогексиламина в толуоле в ^{11}B спектрах ЯМР можно наблюдать две группы сигналов при -10.23 и -30.52 м.д., соответствующих $[B_3H_7NH_2C_6H_{11}]$ (голубой) и при -16 и -22 м.д., соответствующих $Bu_4N[B_3H_7Cl]$ (зеленый), а также широкого сигнала при -2 м.д., соответствующего малорастворимому $[BH_2(CyNH_2)_2]Cl$ (желтый) (рис. 24).

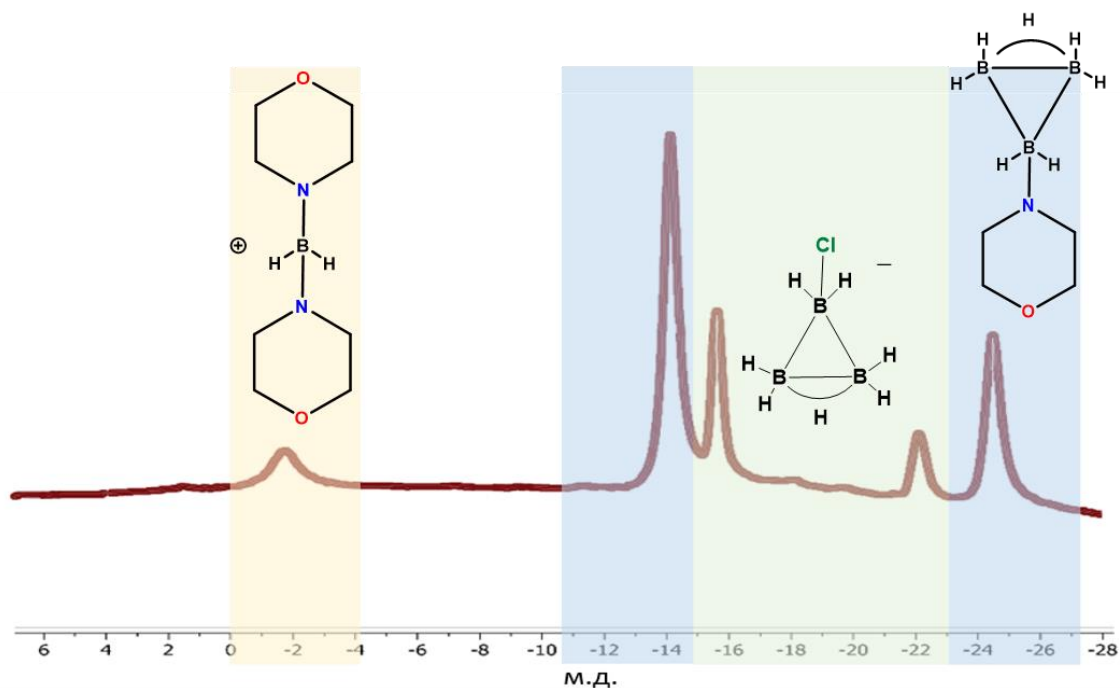


Рис. 24. ^{11}B спектр ЯМР раствора смеси $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ с гидрохлоридом циклогексиламина в толуоле

$\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}]$ может медленно замещаться аминами с образованием $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$, и через 12 ч в спектрах ^{11}B ЯМР можно наблюдать только два сигнала, соответствующих замещенному $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$ (рис. 25) иногда с примесью замещенного моноборана.

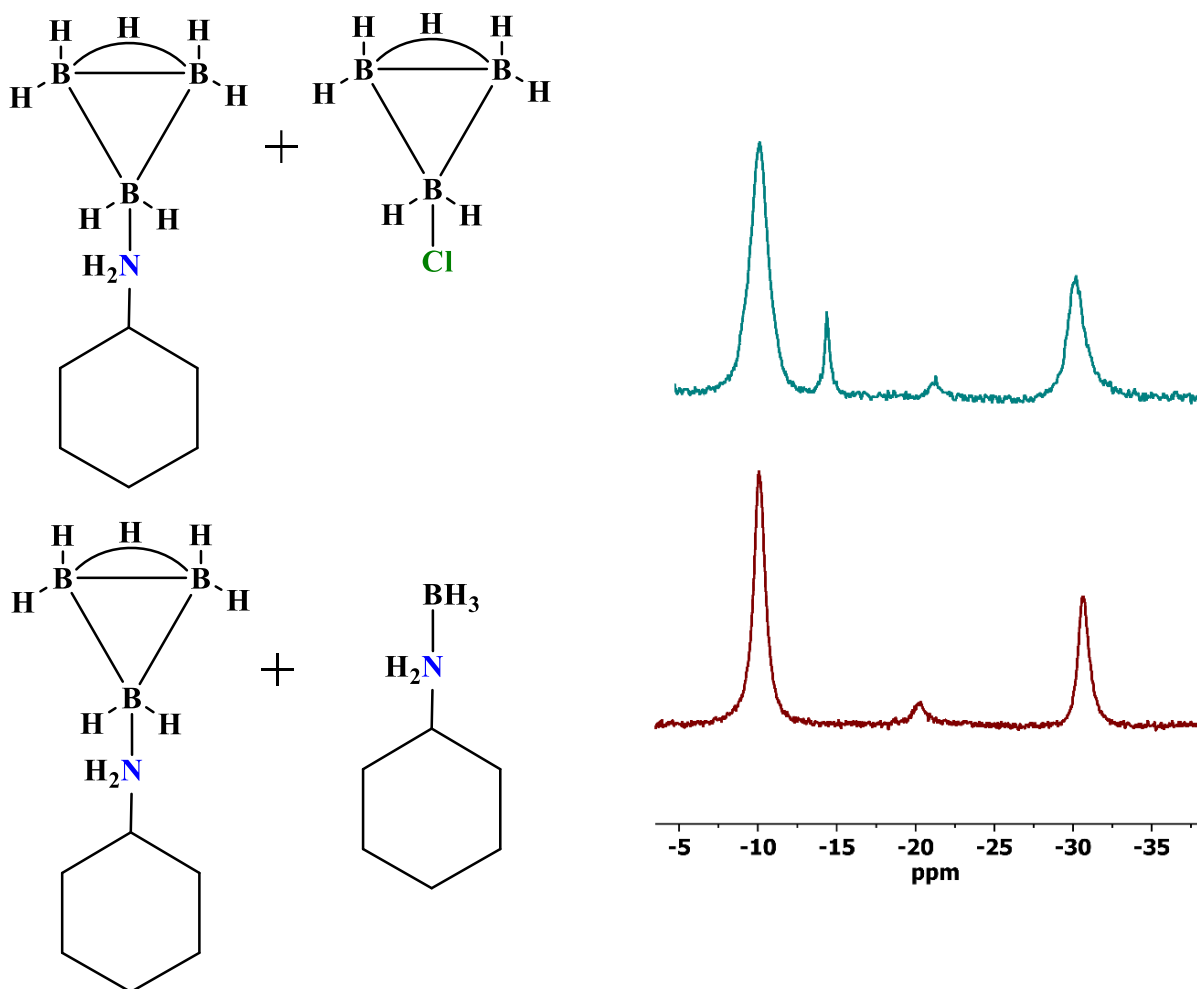
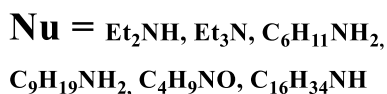
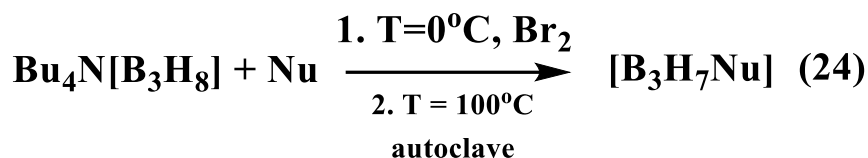


Рис.25. Спектры ^{11}B ЯМР раствора смеси циклогексиламина гидрохлорида и $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в толуоле спустя 4 часа от начала реакции (сверху) и 12 часов (снизу)

В толуоле, в отличие от дихлорметана, образуется меньше побочного $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_7\text{Cl}]$, и реакция образования аминозамещенного производного проходит быстрее. Структуры $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}]$, а также $[\text{BH}_2(\text{CyNH}_2)_2]\text{Cl}$ были установлены методом РСА монокристалла. Аминозамещенные производные октагидротрибората – стабильные соединения, устойчивые к нагреванию до $100\text{ }^\circ\text{C}$. При этом они обладают летучестью, что позволяет очистить их возгонкой.

Установлено, что можно получать аминозамещенные трибораны путем взаимодействия с бромом в дихлорэтаноле или тетрагидрофуране (24). Добавление эквивалентного количества брома к смеси трибората и амина (Et_2NH , Et_3N , $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2$ (INA)) в дихлорметане приводит к реакции замещения с образованием соответствующих аминозамещенных продуктов $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHEt}_2]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NEt}_3]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{INA}]$. Реакция протекает не полностью, как при $-50\text{ }^\circ\text{C}$, так и при комнатной температуре ($20\text{ }^\circ\text{C}$). В процессе реакции происходит образование HBr , большая часть которого расходуется на реакцию протонирования амина, который также может выступать в качестве индуктора реакции замещения. Однако такая реакция требует дополнительного нагрева. Согласно методике, описанной в работе [19], мы провели взаимодействие трибората и изонониламина в тетрагидрофуране при $T = 66\text{ }^\circ\text{C}$; малорастворимый в данных условиях Bu_4NBr выпадал в осадок. Проведение реакции при вышеуказанных условиях позволило значительно увеличить выход целевого продукта $[\text{B}_3\text{H}_7\text{INA}]$, однако для полной конверсии требуется добавление избытка брома. Попытка провести аналогичное взаимодействие с бензиламином привела к образованию только бромзамещенного производного, что свидетельствует о более сильной нуклеофильности брома по сравнению с бензиламином.



Скорость реакции и устойчивость полученных соединений падает при переходе от первичных аминов к третичным, и растет при переходе от алифатических к ароматическим аминам. Установлено, что при нагревании растворов замещенных производных с избытком амина больше 100 °С происходит образование вышеупомянутых $[\text{BH}_2\text{Nu}_2]^+$.

3.4.2 Реакции октагидротрибората с диаминами

Реакция октагидротрибората с аммониевыми солями диаминов не приводит к образованию продуктов замещения, поскольку гидрохлориды диаминов не растворяются в толуоле даже при нагревании. Поэтому эффективней получать диаминозамещенные производные путем обмена нуклеофилов через эфирные производные триборана. Эти реакции известны, однако процесс получения замещенных производных с диаминами осложняется тем, что они легко могут реагировать с кислотами Льюиса, например, образовывать комплексные соединения с хлоридами металлов или протонироваться, взаимодействуя с выделяющимися в ходе реакции галогенводородами. Эти реакции часто проходят быстрее реакций замещения, поэтому требуют увеличения концентрации электрофила и нуклеофила. Данный факт затрудняет последующий процесс выделения конечного продукта методом колоночной хроматографии из-за увеличенного содержания примесей.

Нами было показано, что к наибольшим выходам приводит реакция с тетрагидрофуран-толуол (1:1) при пониженной температуре -40 °С в течение 12 ч с последующим «холодным»

упариванием тетрагидрофурана при пониженном давлении и добавлением к толуольному раствору $[B_3H_7THF]$ диамина. При упаривании тетрагидрофурана из раствора также выпадает кристаллический $Bu_4N[Zr(THF)Cl_5]$, что позволяет практически полностью избавиться от примесей циркония (схема 19).

Замещенные производные с диаминами не устойчивы к повышенной температуре. Увеличение температуры до 40 °C уже приводит к разрушению борного остова и образованию $BH(Nu)_2$, который проявляется в спектрах ^{11}B в виде дублета при +30 м.д.

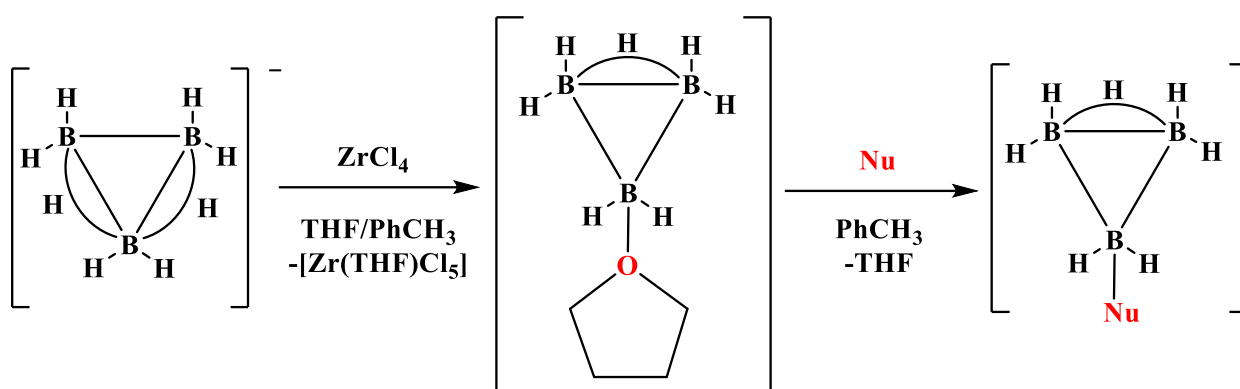


Схема 19. Схема модифицированного метода обмена нуклеофилов в $[B_3H_7THF]$

Выявлено, что диамины присоединяются к $[B_3H_7]$ только одной аминогруппой, преимущественно первичной. Это хорошо наблюдается в ^{11}B спектрах ЯМР при добавлении стехиометрического количества диамина к $[B_3H_7THF]$ (схема 20). Все же процесс при этом сопровождается незначительным разрушением борного остова, вероятно, связанное с пониженной скоростью второй стадии процесса EINS из-за стерических затруднений и конкуренции аминогрупп. При увеличении углеродной цепи заместителя стабильность замещенных продуктов растет. Так, этилендиамин- и пропилендиаминзамещенные производные через сутки разрушаются с образованием $[BH_3Nu]$. Реакция с 1,2 – пропилендиамином приводит к

образованию смеси двух продуктов, что проявляется в спектре ^{11}B ЯМР появлением трех сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 4:1:1.

При реакции октагидротрибората с N, N – диметиламинопропиламином наблюдается образование двух групп сигналов: при -10.25 м.д. и -29.70 м.д., соответствующих замещенному производному первичной аминогруппой и при -18.81 и -20.60 м.д., меньшей интенсивности, соответствующим замещенному третичной аминогруппой (рис. 26).

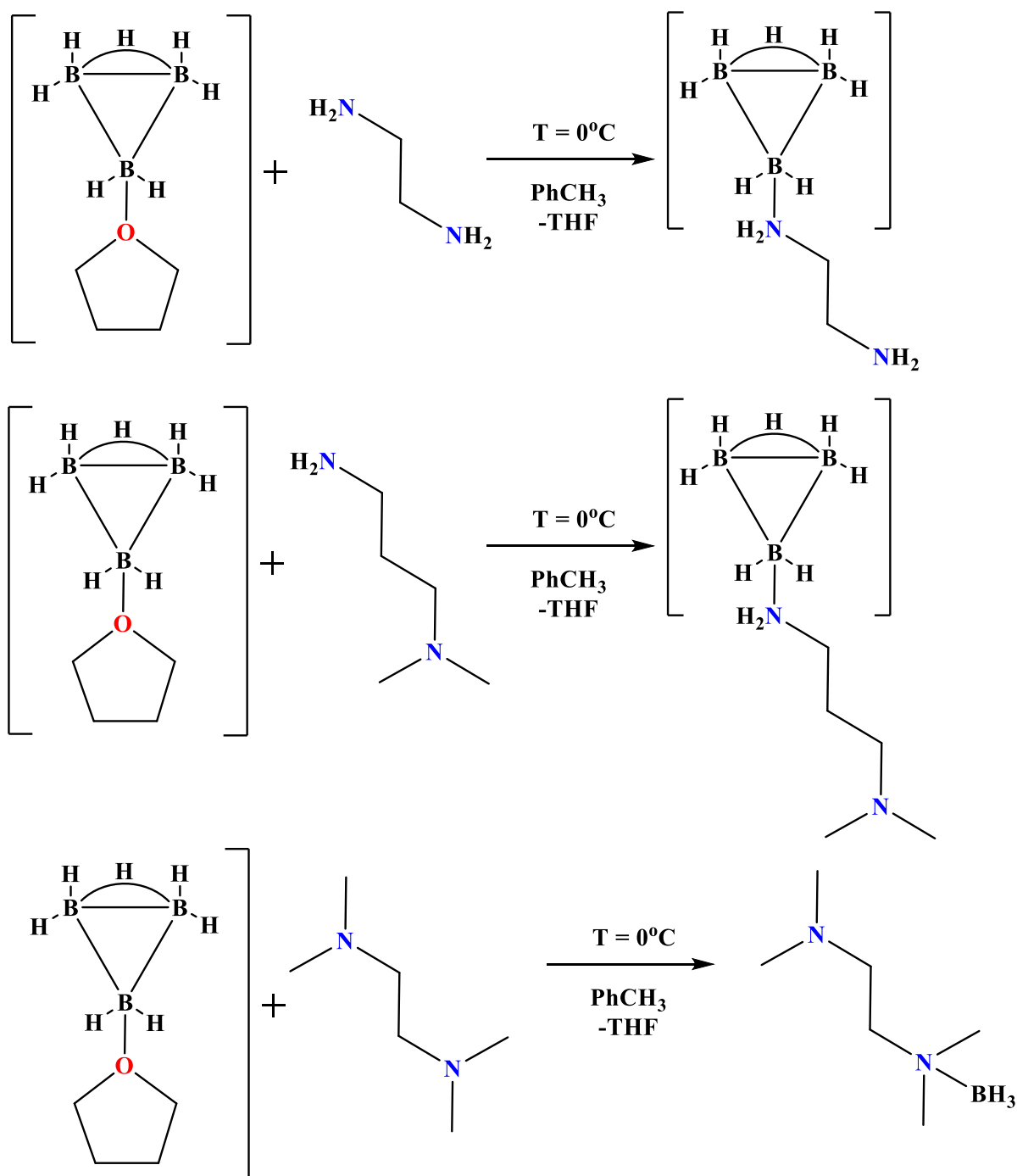


Схема 20. Реакции обмена тетрагидрофурана на диамин в $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$

В процессе выделения замещенное через третичную аминогруппу производное может разрушаться. В реакциях с N, N – диэтиламиноэтиламином и N-фенил-орто-фенилендиамином наблюдается образование только одного замещенного продукта – первичной аминогруппой. Реакция с диаминами, содержащими только третичные аминогруппы, приводит лишь к образованию замещенного моноборана.

Строение $[B_3H_7NH_2PhNHPh]$ подтверждено методом РСА монокристалла.

3.4.3 Протонирование аминзамещенных производных октагидротрибората

Известно, что производные октагидротрибората, как и он сам, обычно не устойчивы к воздействию кислот, однако замещенные производные с диаминами не разрушаются в присутствии кислот.

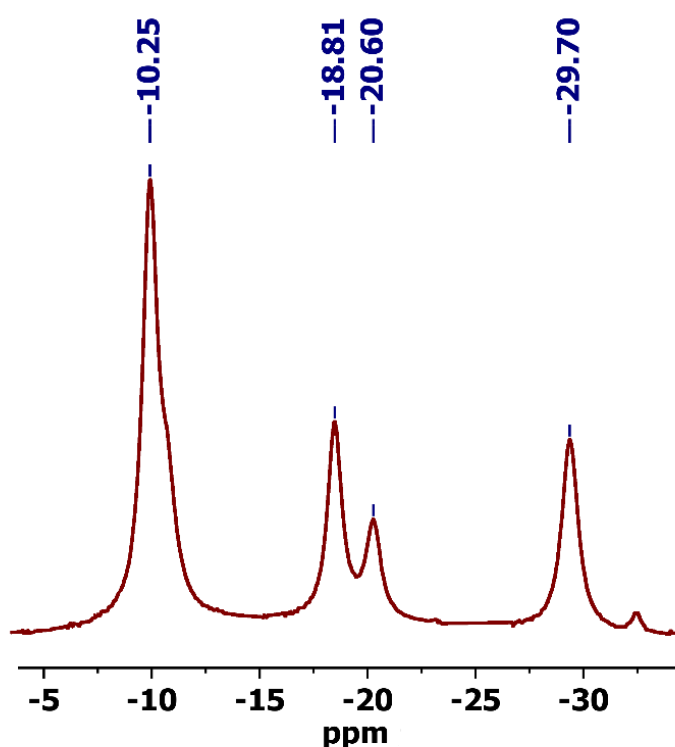


Рис. 26. ^{11}B спектр ЯМР смеси $Bu_4N[B_3H_8]$ и иода в тетрагидрофуране

Они к тому же протонируются по свободной аминогруппе и выпадают в виде кристаллического осадка (схема 21). Такое свойство значительно облегчает процесс их выделения, так как непротонированные замещенные производные с диаминами могут при выделении и концентрировании растворов разлагаться. Это связано с наличием свободной аминогруппы, которая является нуклеофильной и конкурирует с уже замещенной аминогруппой, вызывая реакцию, подобную реакции замещенных производных с избытком нуклеофила.

Мы проводили протонирование тремя способами:

- путем взаимодействия диаминозамещенного с избытком выделяющегося йодоводорода;
- прикапыванием диоксана солянокислого;
- взаимодействием с трифторуксусной кислотой.

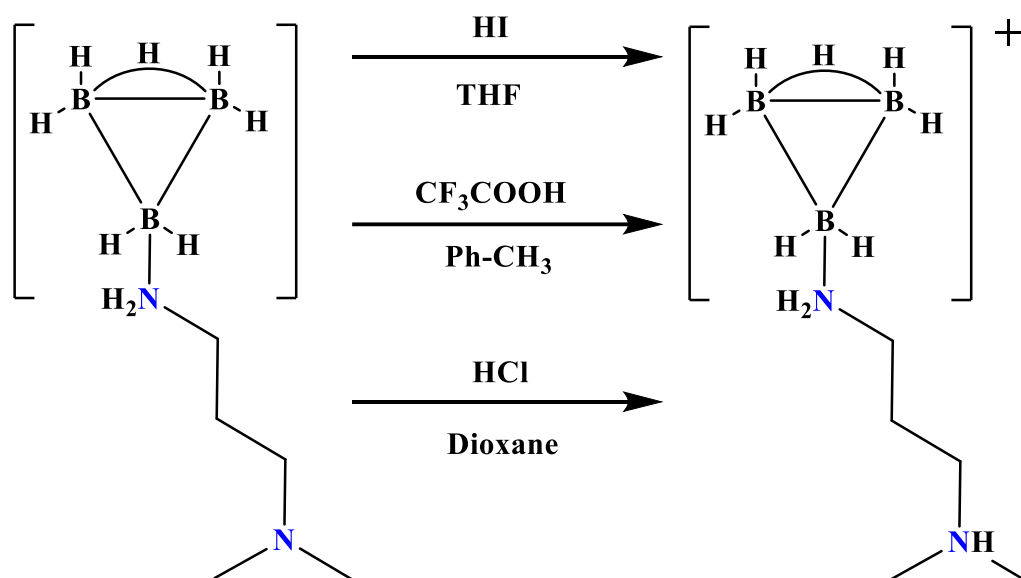


Схема 21. Реакции протонирования замещенных производных с диаминами

Стоит отметить, что первый способ малоэффективен и неконтролируем, а поэтому приводит к очень маленьким выходам. Протонирование позволяет разделить замещенные производные по первичной аминогруппе от замещенных производных по третичной аминогруппе дробной кристаллизацией в случае с

такими диаминами, как N, N – диметиламинопропиламин: в первую очередь протонируется и кристаллизуется именно первичная аминогруппа. Замещенные производные с длинноцепочечными диаминами протонируются только трифторуксусной кислотой, в присутствии хлороводорода происходит их разрушение.

Структуры двух таких соединений $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]I$ и $[B_3H_7NH_2C_2H_4NH(C_2H_5)_2]Cl$ были установлены методом РСА монокристалла.

3.5 Реакции с карбоновыми кислотами

Карбоновые кислоты реагируют с анионом $[B_3H_8]^-$, образуя сопряженную систему с двумя атомами кислорода, подобно высшим кластерным бороводородам. При этом силы протона самих карбоновых кислот недостаточно для инициирования реакции даже при нагревании, поэтому в данном случае также требуется индуктор. Установлено, что йод является наиболее подходящим. Карбоксониевые производные октагидотрибората нельзя получить через тетрагидрофурановые аддукты, так как при их взаимодействии наблюдается типичная реакция расщепления с последующей конденсацией до пентаборана-9. Поэтому единственный известный метод их получения заключается в прямом взаимодействии аниона $[B_3H_8]^-$ с нуклеофилами в присутствии йода (схема 22).

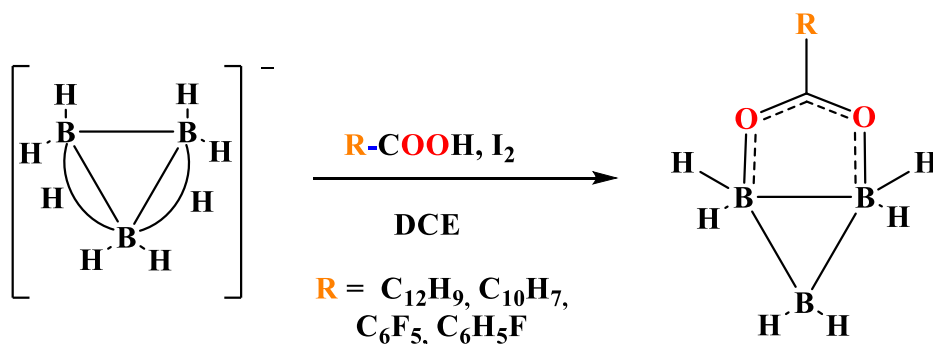


Схема 22. Реакция получения $[B_3H_6Nu]$ с йодом

Ранее [62] было получено замещенное производное с бензойной кислотой в виде желтых кристаллов, обесцвечивающихся на свету. Нами обнаружено, что изменение цвета обусловлено наличием иодсодержащих соединений, образующихся в процессе реакции. Так, $[\text{B}_3\text{H}_6]$ восстанавливает кислотные остатки до соответствующих спиртов, которые реагируют с выделяющимся йодоводородом.

Следует отметить, что устойчивость соединений значительно уменьшается при переходе к карбоновым кислотам, содержащих фторированные бензольные кольца. В частности, их практически невозможно выделить из раствора. В отличие от них, нафталиновые карбоновые кислоты и бифенилкарбоновая кислота образуют с фрагментом $[\text{B}_3\text{H}_6]$ достаточно стабильные соединения, хотя значительно менее устойчивые, чем аминзамещенные производные. Так, аминзамещенные производные могут в течение месяца существовать в растворе галогеналканов без разложения, в то время как $[\text{B}_3\text{H}_6\text{Nu}]$ медленно реагируют с растворителем с разложением борного остова.

В ^{11}B спектрах ЯМР наблюдается инверсия сигналов в отличие от замещенных по одному атому бора (рис. 27), что связано с сильным деэкранированием атомов бора при заместителе. $[\text{B}_3\text{H}_6]$ восстанавливает кислотные остатки до соответствующих спиртов, что подтверждается результатами ^1H спектроскопии ЯМР.

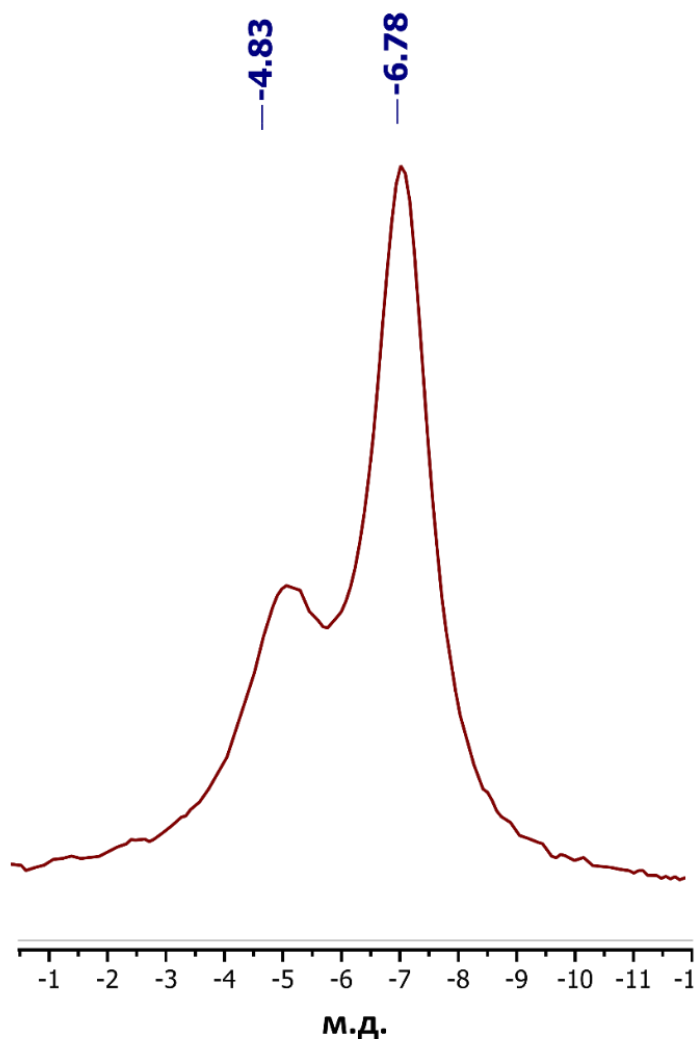


Рис. 27. ^{11}B спектр ЯМР раствора $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC C}_{12}\text{H}_9]$ в дихлорэтане

3.6 Реакции с аминокислотами

Взаимодействие октагидротриборатного аниона с аминокислотой в дихлорэтане в присутствии иода приводит к образованию плохо разделяемой смеси продуктов $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhCOOH}]$ и $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOCPhNH}_2]$ (схема 23). В спектрах ^{11}B ЯМР наблюдается две группы сигналов: при -4.0 м.д и -5.43 м.д., соответствующих $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOCPhNH}_2]$ и при -8.66 м.д. и -24.67 м.д., соответствующих $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhCOOH}]$ (рис. 28).

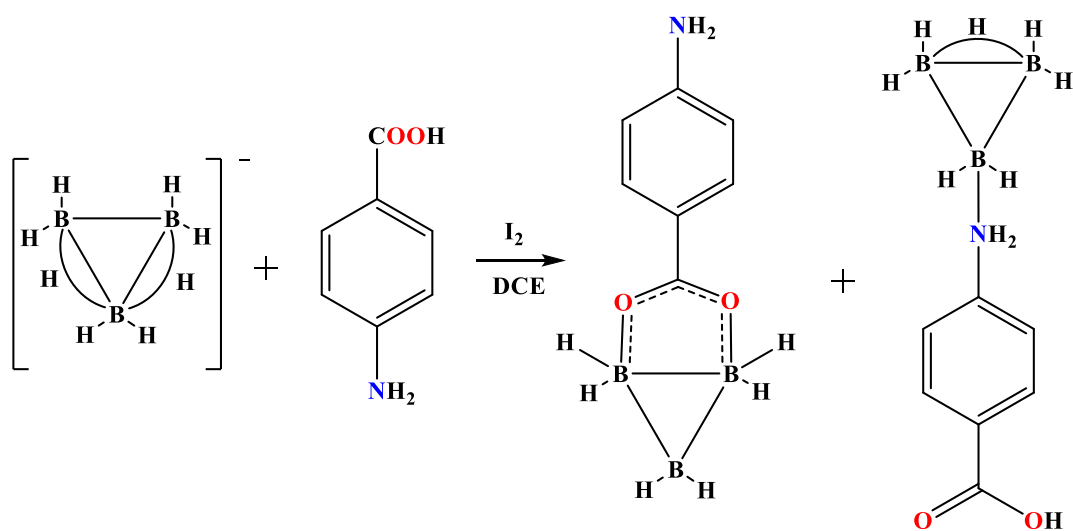


Схема 23. Взаимодействие $[B_3H_8]^-$ с аминобензойной кислотой в дихлорэтане

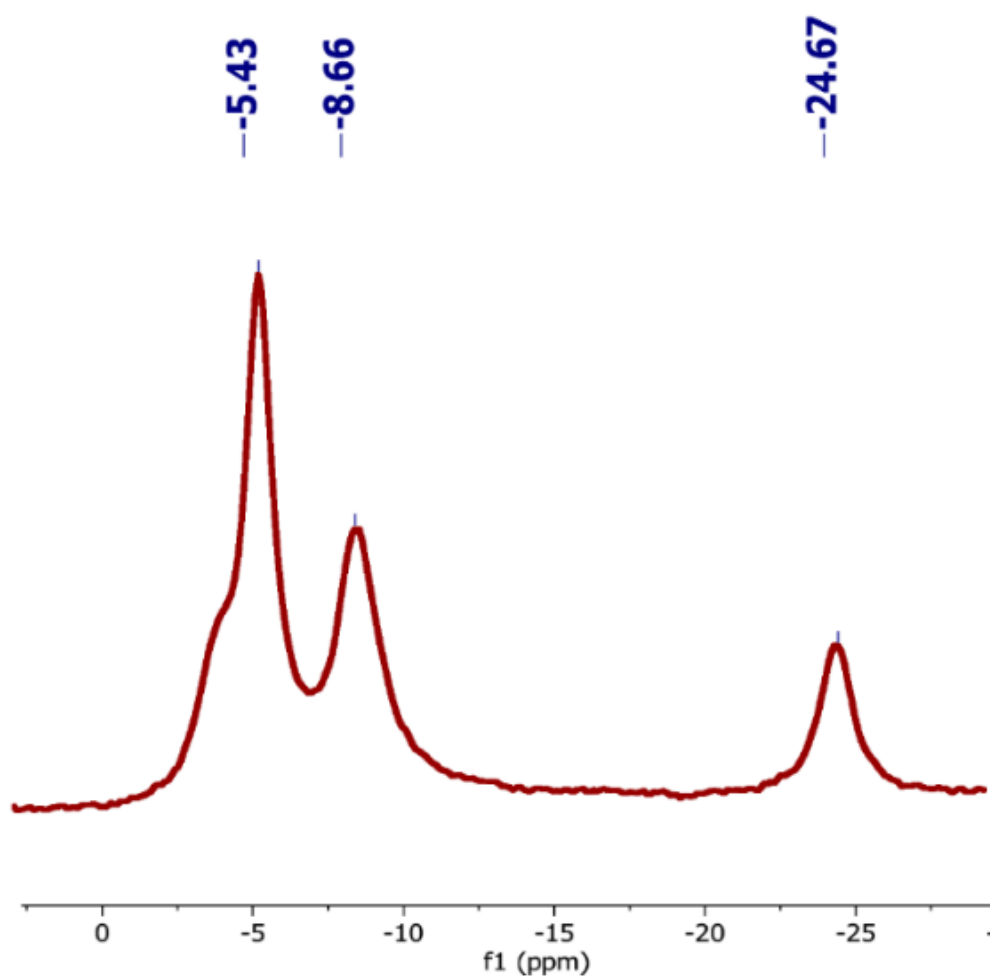


Рис. 28. ^{11}B спектр ЯМР смеси аминобензойной кислоты с $Bu_4N[B_3H_8]$ и иодом в дихлорэтане

При проведении реакции октагидротрибората с аминокислотой в тетрагидрофуране в спектрах ^{11}B ЯМР наблюдалось появление сигналов только аминзамещенного продукта. Это связано с тем, что реакция протекает через формирование тетрагидрофуранового производного, которое взаимодействует с аминогруппой, образуя $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$ (схема 24).

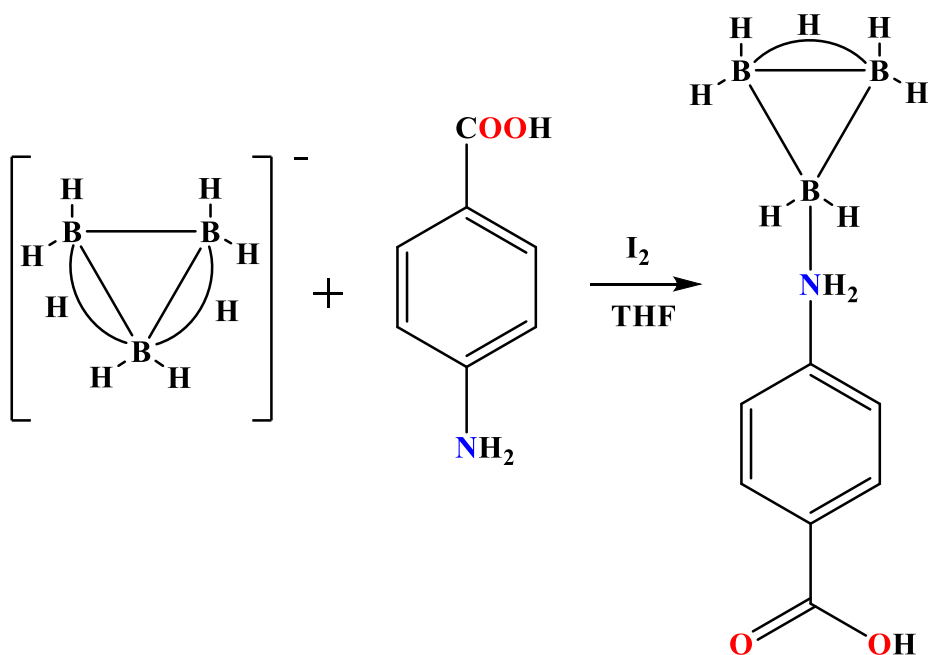


Схема 24. Схема взаимодействия $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с аминокислотой в тетрагидрофуране

Методом ^{11}B спектроскопии ЯМР нами также было установлено, что замещенное аминогруппой производное способно перегруппировываться в замещенное карбоксильной группой при растворении его в галогеналканах. Так, при растворении в дихлорметане сразу же наблюдается два типичных для монозамещенных производных сигнала, интенсивность которых с течением времени уменьшается, а интенсивность сигналов от замещенного карбоксильной группой растет (рис. 29). Стоит отметить, что данный процесс все же сопровождается и частичным разрушением борного остова. С целью направленного получения замещенного карбоксильной группой производного триборана были проведены реакции с ВОС (третбутоксикарбонильная группа)

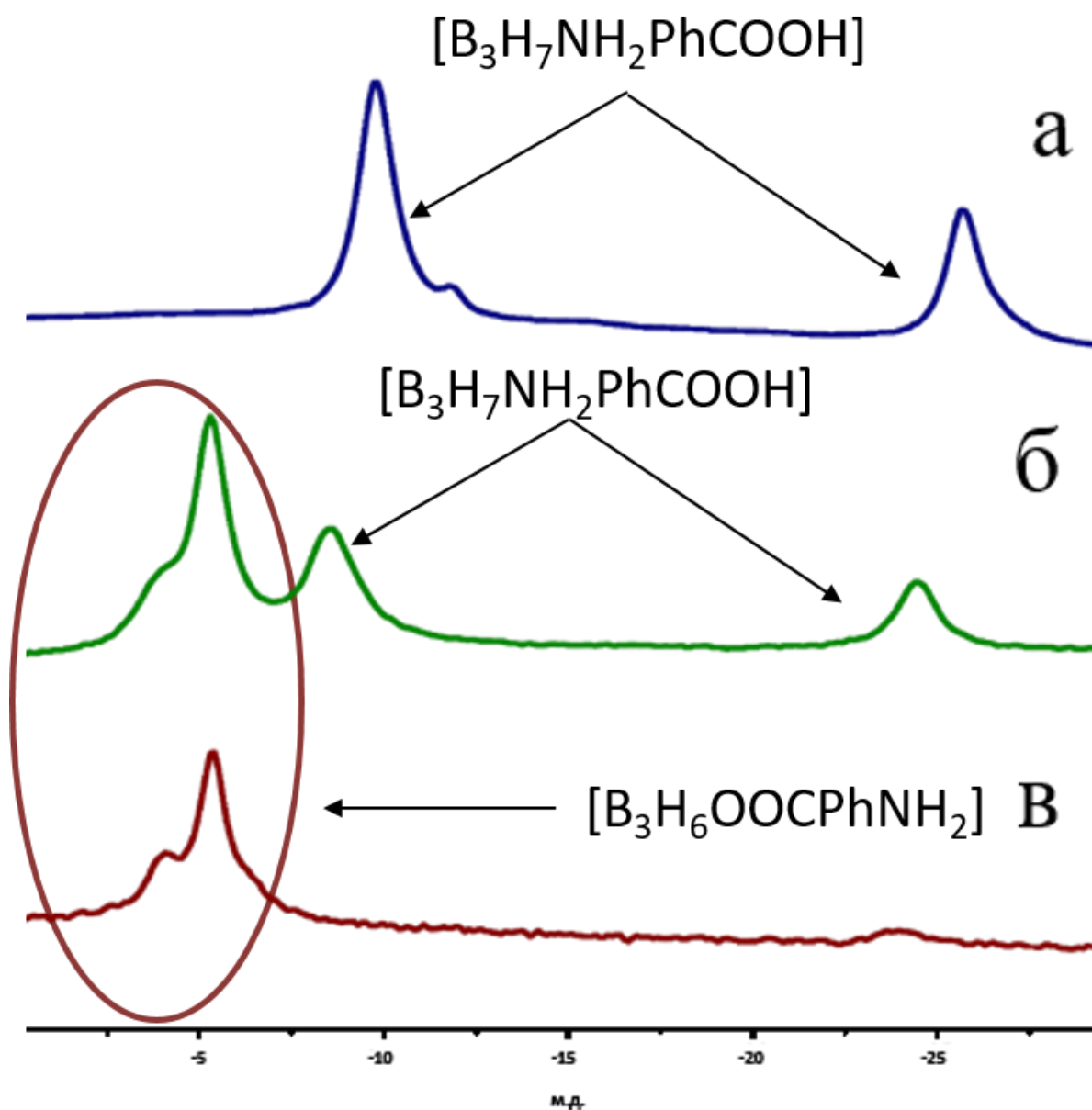


Рис. 29. ^{11}B ЯМР спектр свежеприготовленного раствора $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhCOOH}]$ в тетрагидрофуране (а): раствора в дихлорметане через 5 мин после приготовления (б); раствора в дихлорметане через 30 мин после приготовления (в)

-аминобензойной кислотой и ВОС-фенилаланином. ВОС – защита не только предотвращает замещение по аминогруппе, но и увеличивает растворимость

кислоты в органических растворителях, что способствует увеличению скорости реакции (схема 25).

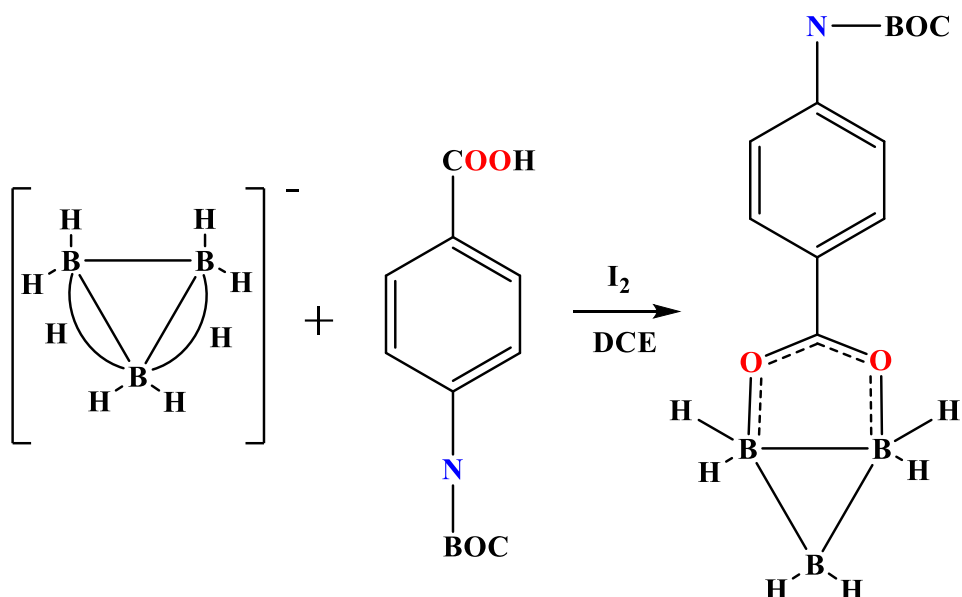


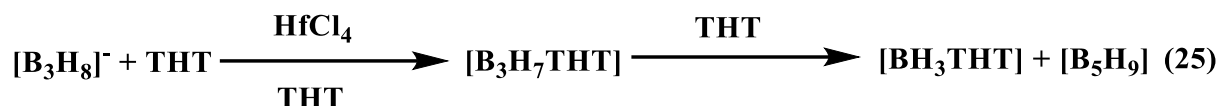
Схема 25. Применение ВОС-защиты для аминогруппы в реакциях замещения

Полученные замещенные производные разлагаются в трифторуксусной кислоте достаточно медленно, что позволяет снять защиту практически без разрушения борного остова.

3.7. Реакции с S-нуклеофилами

Самым простым представителем S-нуклеофилов для аниона $[B_3H_8]^-$ является тетрагидротиофен. Подобно тетрагидрофурану он легко реагирует в стехиометрическом количестве с образованием $[B_3H_7THT]$, однако в избытке реагента ТНТ происходит реакция разложения с образованием $[BH_3THT]$ и последующей конденсацией до пентаборана-9 (рис. 30). Так, при взаимодействии октагидротрибората с трихлоридом алюминия в тетрагидротиофене в ^{11}B спектрах ЯМР наблюдается сначала появление двух сигналов при -11.32 м.д. и -29.89 м.д. с соотношением интегральной

интенсивности 2:1, соответствующих $[B_3H_7THT]$, затем, спустя 1 ч наблюдается появление квартета при -23.56 м.д., соответствующему $[BH_3THT]$. Через 2 ч наблюдается уменьшение интенсивности сигналов замещенного триборана, увеличение интенсивности сигнала замещенного моноборана и появление дублетов при -13.23 м.д. и -53.45 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 4:1, соответствующих пентаборану-9 по реакции (25).



Диметилтиоформамид (DMTFA) также является сильным нуклеофилом, однако производное с ним не взаимодействует с избытком нуклеофила и может находиться в растворе в течение месяца без разложения.

Нами были проведены реакции с тиомочевинной, дифенилтиомочевинной и тетраметилтиомочевинной. Выявлено, что реакция в дихлорметане идет лишь в трехкратном избытке нуклеофила.

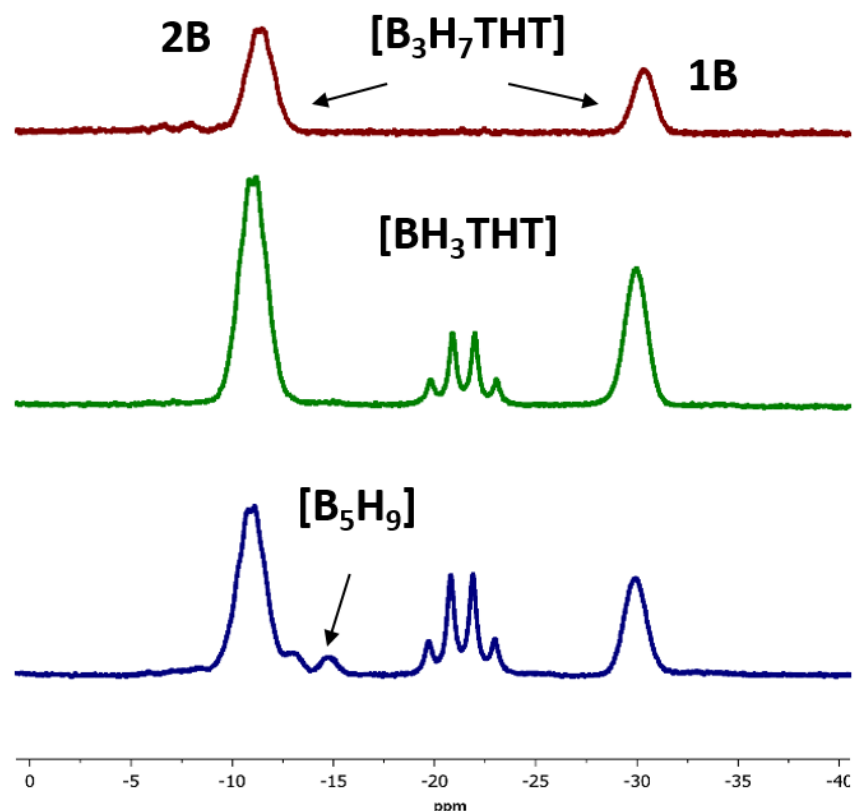


Рис. 30. ^{11}B спектры ЯМР смеси $Bu_4N[B_3H_8]$ и $AlCl_3$ в тетрагидротиофене

Поэтому оптимальной для получения этих замещенных производных является реакция обмена заместителей в тетрагидрофуране. Однако в случае с незамещенной тиомочевинной реакция протекает с низкими выходами и образованием смеси продуктов, замещенных аминогруппой и серой. Тем не менее, в ходе данной работы установлено, что при взаимодействии тиомочевинны с замещенным ацетонитрилом производным при нагревании до 80 °С происходит образование только продукта, замещенного атомом серы (схема 26). Это подтверждается результатами ^{11}B спектроскопии ЯМР: в ^{11}B спектрах растворов смеси после нагревания наблюдается образование двух сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2:1 при -14.66 м.д. и -36.31 м.д., что соответствует S-замещенному производному.

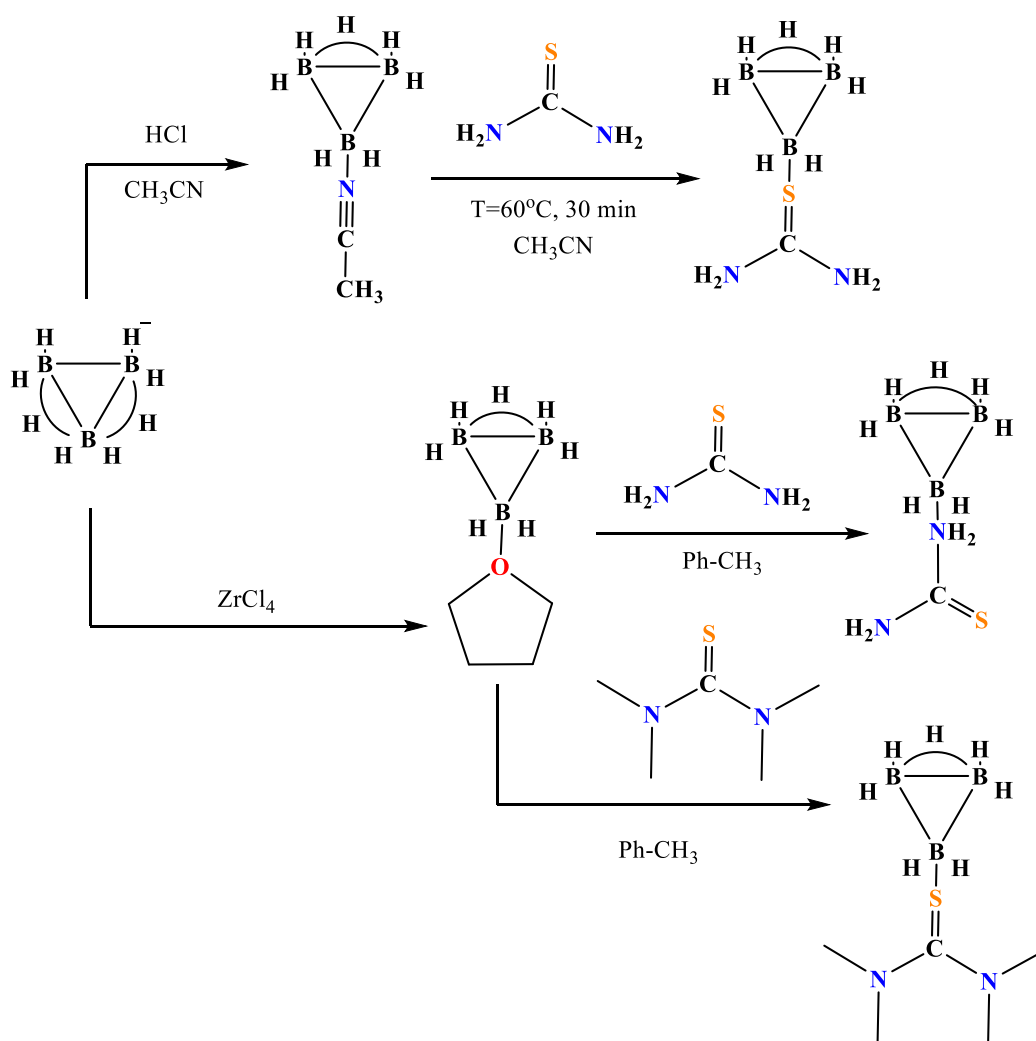


Схема 26. Реакции октагидротриборатного аниона с тиомочевинами

В случае проведения реакции в тетрагидрофуране наблюдается образование двух сигналов: при -14.34 м.д. и -30.33 м.д. (рис. 31).

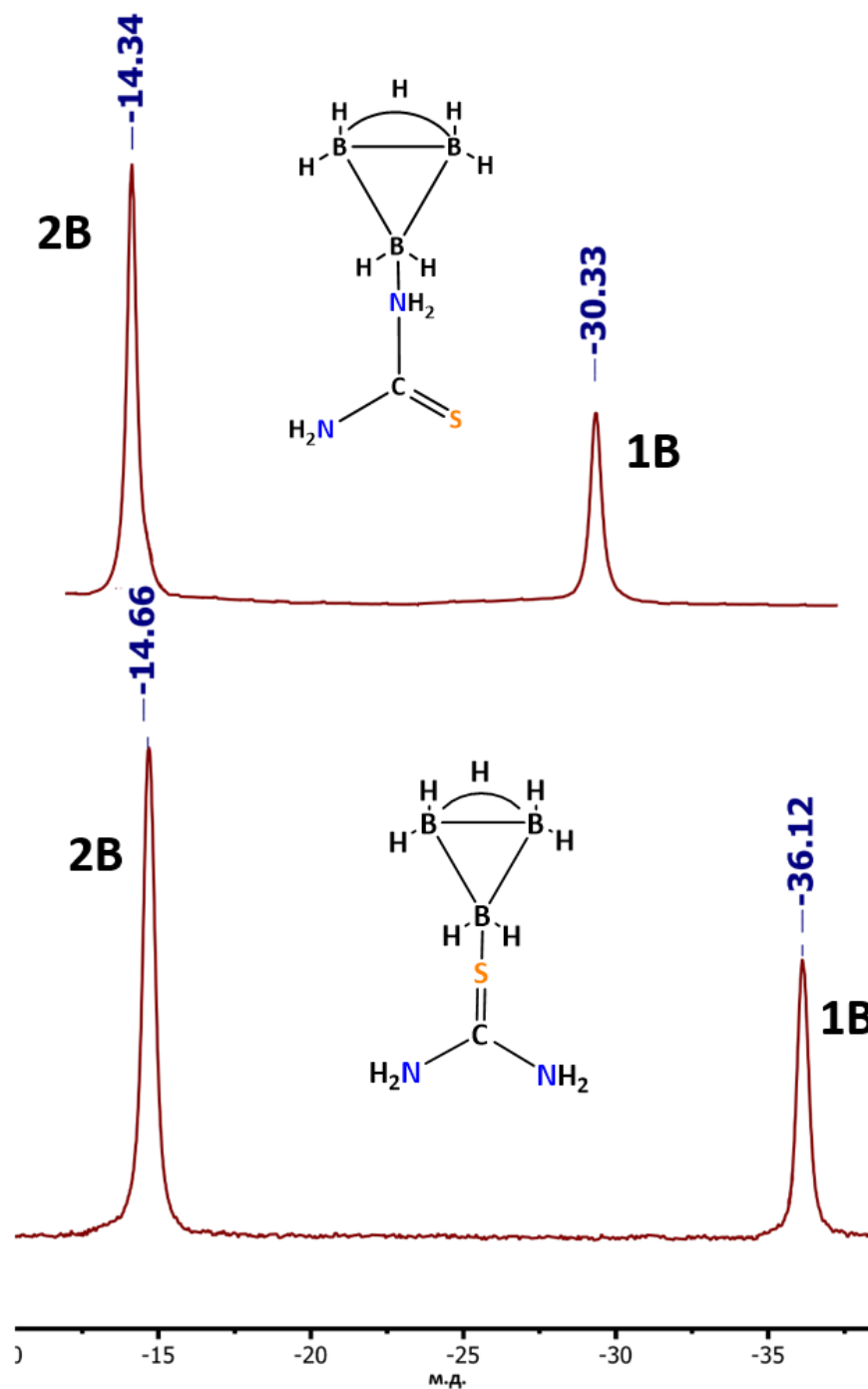


Рис. 31 ^{11}B спектры ЯМР растворов смесей $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$ и тиомочевины в тетрагидрофуране (вверху) и $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ с тиомочевинной в ацетонитриле (внизу)

Тем не менее, полученные замещенные производные достаточно стабильны и легко выделяются из растворов. Скорость образования и

стабильность замещенных продуктов падает в ряду $(\text{CH}_3)_2\text{NCSN}(\text{CH}_3)_2 < \text{H}_2\text{NCSNH}_2 < \text{PhNHCSNPh}$.

3.8 Физико-химические свойства замещенных производных

3.8.1 Данные спектроскопии ЯМР

В спектрах ^{11}B ЯМР для всех продуктов замещения можно увидеть типичные два сигнала с соотношением интегральной интенсивности 2:1 (таблица 2). Причем в случае с аминами длина углеродной цепи мало влияет на положение сигналов. Однако при переходе к вторичным и третичным аминам сигнал от замещенного атома бора сдвигается в сторону сильного поля, а от незамещенных – в сторону слабого. В ^{11}B спектрах ЯМР замещенных производных по двум атомам бора наблюдается инверсия сигналов в отличие от замещенных по одному атому бора, что связано с сильным дезэкранированием атомов бора при заместителе. Расстояние между сигналами увеличивается с увеличением силы нуклеофила. Например, для более стабильного замещенного декановой кислотой производного наблюдаются сигналы при -10 и -29 м.д. В случае защищенных ВОС-защитой аминокарбоновых кислот также происходит уширение сигналов.

В ^1H спектрах ЯМР отмечается нарушение эквивалентности атомов водорода при одинаковых метильных и метиновых группах, что проявляется в увеличении количества сигналов, и происходит смещение сигналов амина в сторону слабого поля. Наблюдается и сильное смещение, и уширение сигнала аминоксигналов по сравнению с незамещенным амином с 1.5 м.д. до 4-7 м.д., в случае с протонированными замещенными производными с диаминами. Наблюдается образование широкого сигнала при 8-12 м.д., соответствующему протону при атоме азота свободной аминоксигналов. В спектрах ^1H ЯМР карбоксамидных замещенных производных наблюдается смещение сигналов от протонов карбоновых кислот в сторону слабого поля. В случае с

замещением по аминогруппе также наблюдается смещение сигнала протонов аминогруппы с -1.5 м.д до -3 м.д (таблица 3).

Таблица 2. Химические сдвиги замещенных производных в спектрах ^{11}B ЯМР

Соединение	2В, δ , м.д.	1В, δ , м.д.	Растворитель
I			
II	-7.35	-35.23	CH_3CN
III	-6.90	-35.01	BnCN
IV	-7.67	-35.57	CH_3CN
V	-7.89	-35.65	CH_3CN
VI	-14.88	-29.50	CDCl_3
VII	-14.78	-29.61	CDCl_3
VIII	-14.24	-28.97	CDCl_3
IX	-14.12	-28.29	CDCl_3
X	-14.00	-26.02	Ph-CH_3
XI	-19.90	-22.4	Ph-CH_3
XII	-8.12	-28.36	Ph-CH_3
XIII	-8.46	-30.00	CDCl_3
XIV	-10.23	-30.52	CDCl_3
XV	-8.48	-30.17	CDCl_3
XVI	-8.21	-29.11	CDCl_3
XVII	-12.53	-25.65	CDCl_3
XVIII	-13.12	-31.10	THF
XIX	-13.09	-31.20	THF
XX	-13.05	-31.09	THF
XXI	-13.20	-31.09	THF
XXII	-11.83	-29.91	THF
XXIII	-10.07	-28.75	THF
XXIV	-10.42	-29.45	THF

XXV	-8.76	-28.49	CDCl ₃
XXVI	-13.0	-30.1	THF
XXVII	-6.86	-4.86	CDCl ₃
XXVIII	-7.95	-4.75	CDCl ₃
XXIX	-7.92	-6.18	CDCl ₃
XXX	-7.55	-5.18	CDCl ₃
XXXI	-7.87	-5.71	CDCl ₃
XXXII XXXIII	-10.08	-25.76	THF
	-6.86	-9.90	DCM
XXXIV	-5.35	-6.35	DCM
XXXV	-5.		
XXXVI	-11.3	-29.89	THT
XXXVII	-14.66	-36.31	CDCl ₃
XXXVIII	-12.40	-30.55	CDCl ₃
XXXIX	-10.65	-30.85	CDCl ₃
XXXX	-10.23	-30.55	CDCl ₃

Таблица 3. Выбранные химические сдвиги протонов замещенных производных в спектрах ¹H ЯМР

Соединение	Группа	Заместитель, м.д.	Производное, м.д.	Сдвиг, м.д.	Р-ль
II	CH ₃	1.97	2.43	0.46	CD ₂ Cl ₂
VI	NH=C	-	5.44	-	CDCl ₃
VII	NH=C	-	5.43	-	CDCl ₃
VIII	NH=C	-	5.37	-	CDCl ₃
IX	NH=C	-	5.71	-	CDCl ₃
X	CH ₂	3.04	7.50	4.46	CDCl ₃
XI	CH ₂	2.42	7.20	4.78	CDCl ₃

XII	NH ₂ CH ₂	1.52 3.84	2.63 4.53	1.11 0.69	CDCl ₃
XIII	NH ₂ CH ₂	1.14 2.67	2.20 2.82	1.06 0.15	CDCl ₃
XIV	NH ₂ CH	1.18 2.62	1.68 2.92	0.70 0.30	CDCl ₃
XV	NH ₂ CH ₂ CH ₃	1.22 3.10 1.07	1.65 3.20 1.36 (1.34)	0.43 0.10 0.29 (0.27)	CDCl ₃
XVI	NH ₂ CH ₂	1.42 2.68	1.57 2.87	0.15 0.19	CDCl ₃
XVII	NH CH ₂	1.03 2.59	5.37 3.25	4.34 0.66	CDCl ₃
XVIII	NH ⁺ NH ₂ CH ₂	- 1.09 2.62	10.90 4.91 3.63	- 3.82 1.01	THF-d ₈
XIX	NH ⁺ NH ₂ CH ₂	- 1.09 2.62	10.90 4.91 3.63	- 3.82 1.01	THF-d ₈
XX	NH ⁺ NH ₂ CH ₂	- 1.13 2.67	10.82 4.81 3.63	- 3.68 1.01	THF-d ₈
XXI	NH ⁺ NH ₂ CH ₂	- 1.15 2.68	10.81 4.81 3.54	- 3.66 0.86	THF-d ₈
XXII	NH ⁺ NH ₂ CH ₂	- 1.18 2.70	10.80 4.81 3.45	- 3.63 0.75	THF-d ₈
XXIII	NH ⁺ NH ₂	- 4.36	8.83 7.71	- 3.35	THF-d ₈
XXIV	NH ⁺	- 1.47	12.39 6.03	- 4.56	THF-d ₈

	NH ₂ CH ₂ CH ₂	2.50 2.72	3.24 3.40	0.74 0.68	
XXV	NH ₂	1.65	5.59	3.94	THF-d ₈
XXVI	NH ₂	4.85	7.65	2.80	THF-d ₈
XXVII	CH (2)	8.20	8.72	0.52	CDCl ₃
XXVIII	CH (2) CH (10)	8.05 8.67	8.55 9.17	0.50	CDCl ₃
XXIX	CH (2, 12)	8.05	8.75	0.70	CDCl ₃
XXX	CH (2, 5)	8.05	8.65	0.60	CDCl ₃
XXXI	CH ₂	2.34	2.49	0.15	CDCl ₃
XXXII	NH ₂	5.90	6.29	0.39	CDCl ₃
XXXV	CH	4.10	4.78	0.68	CDCl ₃
XXXVII	NH ₂	7.30	7.45	0.15	CDCl ₃
XXXVIII	CH ₃	3.01	3.69	0.68	CDCl ₃
XXXIX	NH	5.08 4.42	5.52 4.86	0.44	CDCl ₃
XXXX	NH ₂ NH	7.50 9.70	7.78 9.98	0.28	CDCl ₃

3.8.2 ИК-спектроскопия замещенных производных

По сравнению с исходными реагентами в ИК-спектрах полученных замещенных производных наблюдается сдвиг полос поглощения валентных колебаний связей $\nu(\text{N-H})$ лиганда, так и концевых связей $\nu(\text{B-H})$, а также появление интенсивной полосы поглощения валентных колебаний связи $\nu(\text{B-N})$ 1200 см^{-1} (таблица 4). Так, в качестве примера на рисунке 32) приведен спектр соединения (XIX). Можно отметить интенсивную полосу поглощения валентных колебаний при 1166 см^{-1} связи $\nu(\text{B-N})$ и сдвиг полосы поглощения

валентных колебаний связи $\nu(\text{N-H})$ в более низкочастотную область с 3333 см^{-1} до 3283 см^{-1} . Это указывает на участие NH_2 -группы лиганда в комплексообразовании. По сравнению со спектром исходного $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ наблюдается сдвиг полос поглощения валентных колебаний связей $\nu(\text{B-H})$, не участвующих в комплексообразовании, в коротковолновую область с $2470, 2416\text{ см}^{-1}$ до $2504, 2424\text{ см}^{-1}$. При этом валентные колебания мостиковой связи B-H-B , обычно наблюдаемые при 2124 см^{-1} и 2084 см^{-1} , проявляются в виде одной полосы поглощения при 2336 см^{-1} . Данный факт подтверждает наличие в структуре продукта замещения только одного мостикового атома водорода. В спектре замещенного производного октагидротрибората также наблюдается появление новой полосы поглощения валентных колебаний при 2020 см^{-1} , которую можно отнести к валентному колебанию связи $\nu(\text{B-H})$ атома бора, связанного с атомом азота. Широкая полоса поглощения с максимумом около 3450 см^{-1} соответствует протонированной аминогруппе. При 1687 см^{-1} наблюдается полоса поглощения валентных колебаний от трифторацетатного аниона $\nu(\text{C=O})$ и при 1472 см^{-1} – $\nu(\text{C-F})$.

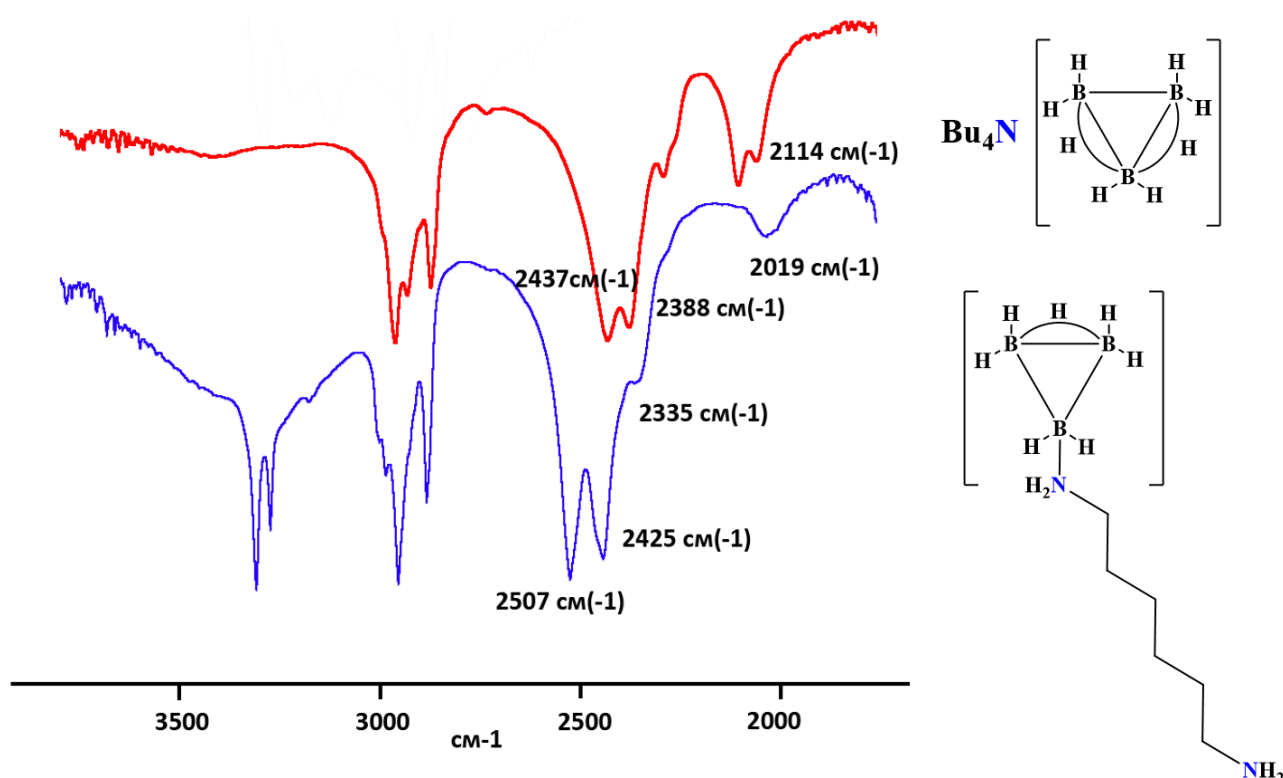


Рис.32. Фрагменты ИК-спектров исходной соли октагидротрибората тетрабутиламмония и замещенного производного XIX

В ИК-спектрах полученных замещенных производных с карбоновыми кислотами наблюдается сдвиг полос поглощения валентных колебаний связей $\nu(\text{C-O})$ лиганда и концевых связей $\nu(\text{B-H})$. Появляется интенсивная полоса поглощения валентных колебаний связи $\nu(\text{B-O})$ около 1300 см^{-1} или $\nu(\text{B-N})$ около 1200 см^{-1} . Так, в качестве примера на рисунке 33 изображен спектр соединения (XXXII). В нем можно отметить интенсивную полосу поглощения валентных колебаний при 1175 см^{-1} связи $\nu(\text{B-N})$ и сдвиг полосы поглощения валентных колебаний связи $\nu(\text{N-H})$ в более низкочастотную область с 3333 см^{-1} до 3215 см^{-1} , что указывает на участие NH_2 -группы лиганда в комплексообразовании. По сравнению со спектром исходного $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ наблюдается сдвиг полос поглощения валентных колебаний связей $\nu(\text{B-H})$, не участвующих в комплексообразовании в коротковолновую область с $2470, 2416\text{ см}^{-1}$ до $2553, 2484\text{ см}^{-1}$. При этом валентные колебания мостиковой связи B-H-B, обычно наблюдаемые при 2124 см^{-1} и 2084 см^{-1} , проявляются в виде одной полосы поглощения при 2365 см^{-1} , что подтверждает наличие в структуре продукта замещения только одного мостикового атома водорода.

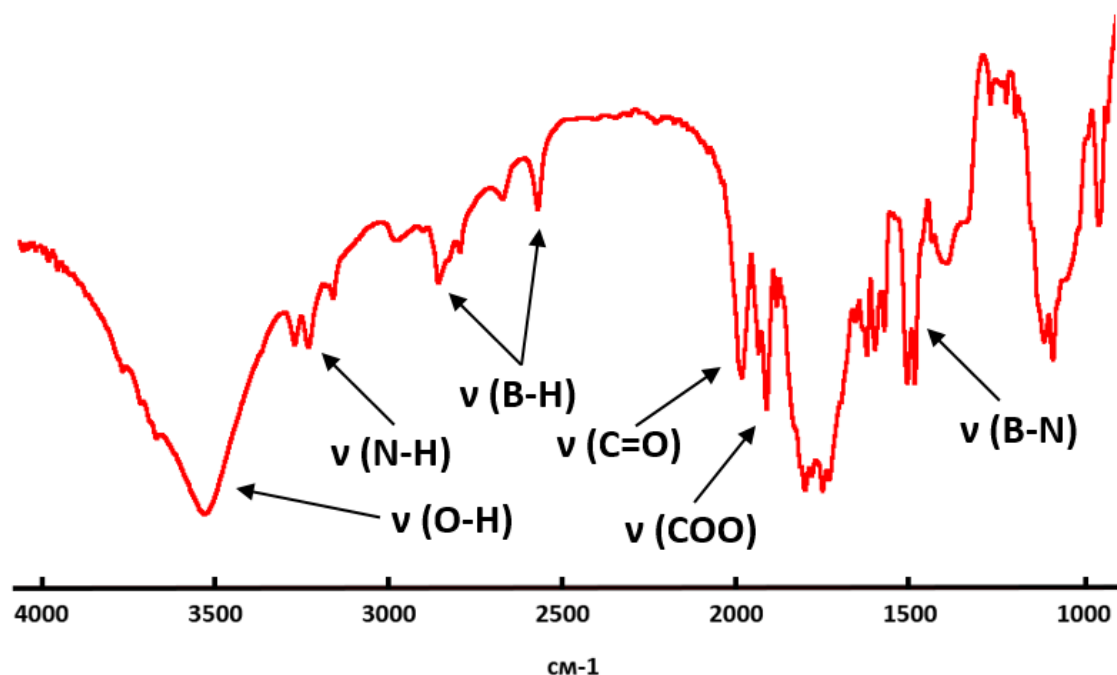


Рис. 33 ИК-спектр замещенного производного **XXXII**

Основные значения максимумов полос поглощения валентных колебаний синтезированных соединений приведены в таблице 4.

Таблица 4. Величины полос валентных колебаний связей В-Н в замещенных производных

Соединение	ν (В-Н), cm^{-1}
I	2520, 2448, 2338
VI	2545, 2465, 2332
VII	2544, 2467, 2335
VIII	2555, 2487, 2364
XIX	2565, 2477, 2387
X	2502, 2425
XI	2501, 2448, 2424
XII	2502, 2429, 2320
XII	2498, 2455, 2341 2019
XIV	2502, 2430, 2333 2018
XV	2495, 2428, 2328 2026

XVI	2510, 2433, 2336 2024
XVII	2489, 2465, 2357 2023
XVIII	2503, 2429, 2334 2021
XIX	2504, 2424, 2336 2020
XX	2497, 2434, 2340 2003
XXI	2501, 2434, 2330 2007
XXII	2505, 2421, 2324 1998
XXIII	2512, 2489, 2435 1961
XXIV	2521, 2483, 2441 1999
XXV	2510, 2473, 2430 1998
XXVI	2523, 2473, 2434 2003
XXVII	2552, 2531, 2475
XXVII	2551, 2521, 2486
XXIX	2532, 2520, 2482
XXX	2531, 2521, 2478
XXXI	2562, 2553, 2448
XXXII	2553, 2484
XXXIII	2556, 2545, 2424
XXXV	2562, 2552, 2478
XXXVII	2120, 2098, 2010
XXXVIII	2115, 2071, 2000
XXXIX	2116, 2065, 2002
XXXX	2132, 2081, 2011

3.8.3 Рентгеноструктурный анализ

Кристаллографически независимая часть орторомбической ячейки (space group $Pbca$) соединения $[BH_2(CyNH_2)_2]Cl$ содержит одну независимую молекулу, изображенную на рис. 34. Длины связи B–N (1.585(4) Å и 1.599(3) Å) и N–C (1.502(3) Å и 1.495(3) Å) в полученном диаминоборате, соответствуют длинам связи в ранее описанном дигидробис(метиламино)бората трииодиде, при этом длины связи C–N в этих соединениях заметно больше, чем в исходных аминах. Основную роль при формировании кристаллической упаковки соединения $[BH_2(CyNH_2)_2]Cl$ играют традиционные $NH...Cl$ водородные связи (таблица 5), формируя при этом двумерные слои вдоль плоскости ab . Боргидридные группы в свою очередь учувствуют в слабых $CH...HB$ взаимодействиях, дополнительно увеличивающих прочность слоя. Образованные таким образом слои практически не связаны друг с другом, контактируя между собой циклогесильными фрагментами (рис. 35).

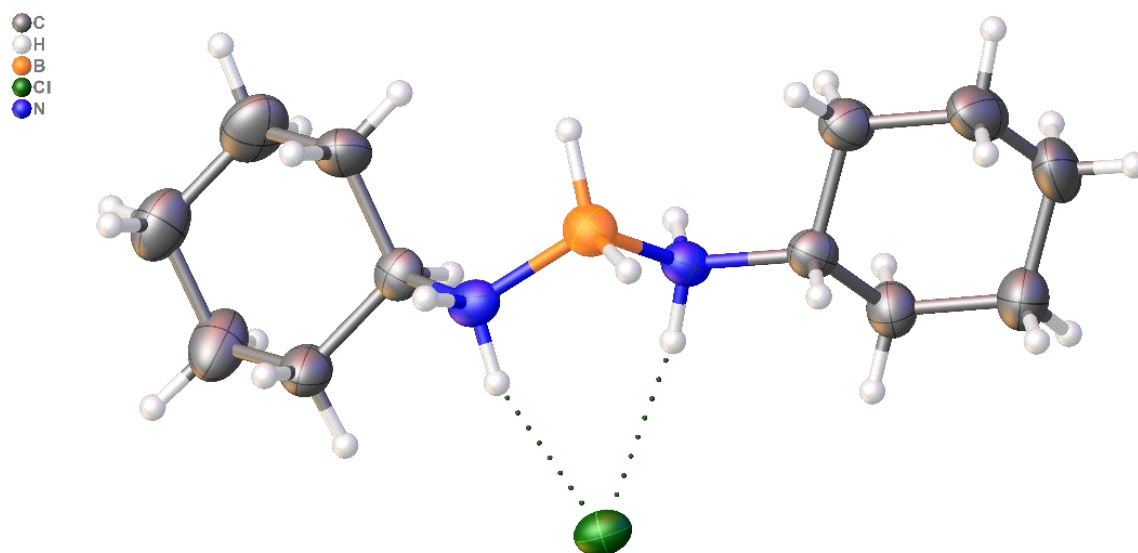


Рис. 34. Асимметричная единица, с эллипсоидами на уровне вероятности 50%. Пунктирной линией обозначены водородные связи.

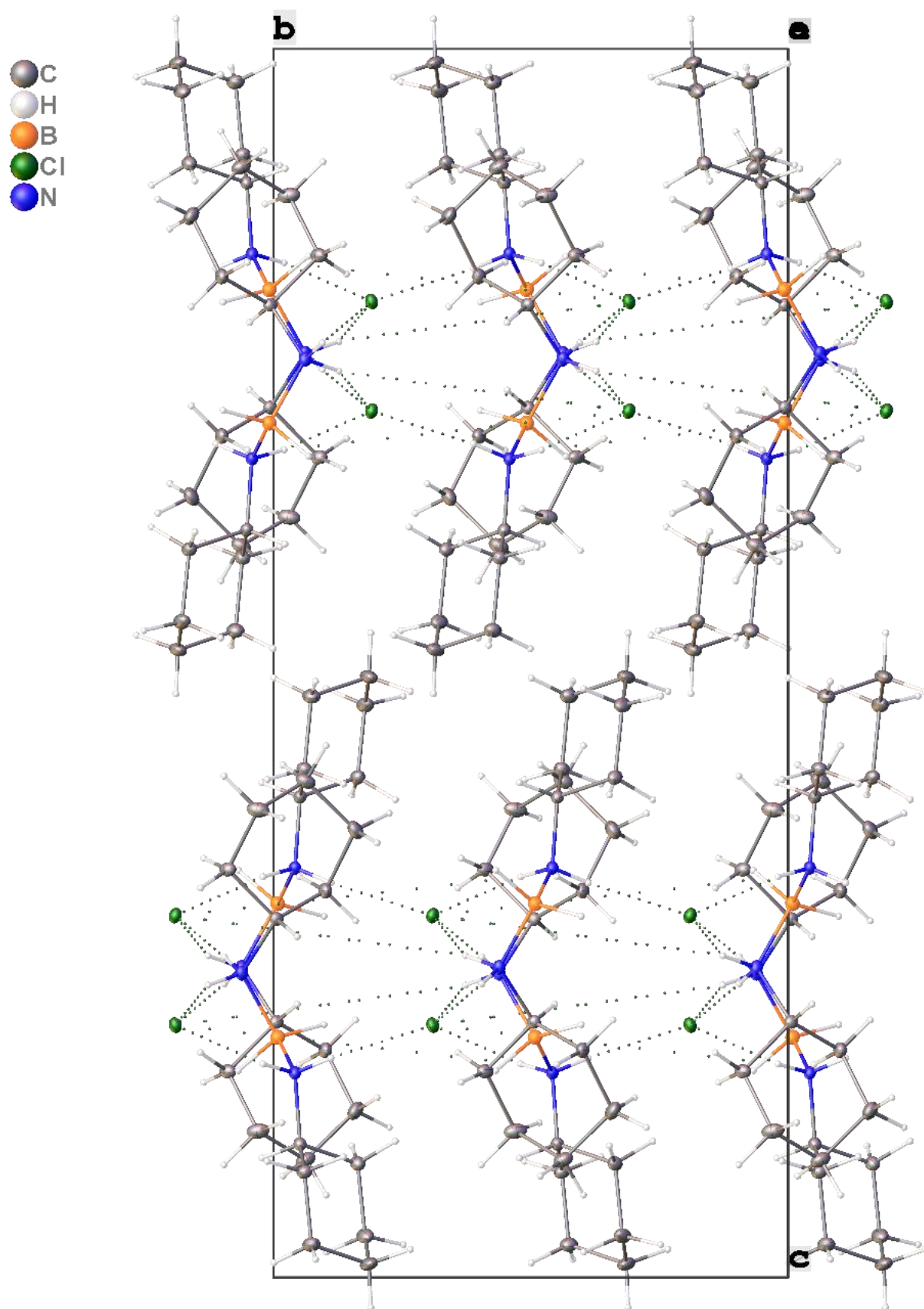


Рис. 35. Схема упаковки молекулы $[\text{BH}_2(\text{CyNH}_2)_2]\text{Cl}$ вдоль оси *a*.

Пунктирные линии обозначают водородную связь

Таблица 5. Таблица геометрии водородных связей $[\text{BH}_2(\text{CyNH}_2)_2]\text{Cl}$

D-H...A	d(D-H), Å	d(H-A), Å	d(D-A), Å	D-H-A, °
N1-H1A...Cl11	0.93(3)	2.43(3)	3.260(2)	147(2)
N1-H1B...Cl12	0.88(3)	2.42(3)	3.303(2)	178(2)
N2-H2A...Cl11	0.91(3)	2.33(3)	3.225(2)	168(2)
N2-H2B...Cl1	0.88(3)	2.33(3)	3.207(2)	173(2)

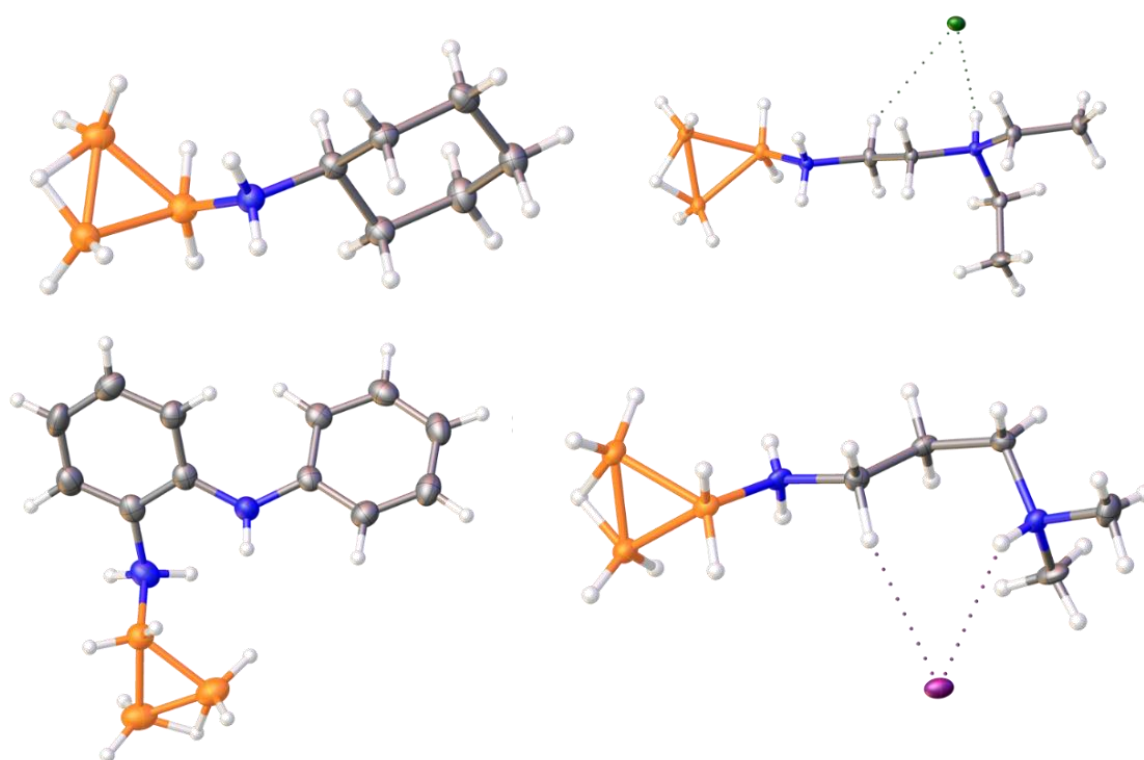


Рис. 36. Строение соединений $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhNHPh}]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{Cy}]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}(\text{CH}_3)_2]\text{I}$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$. Пунктирные линии означают водородные связи

На рис. 36 изображено строение соединений $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhNHPh}]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{Cy}]$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}(\text{CH}_3)_2]\text{I}$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$. Соединение $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{Cy}]$ кристаллизуется в виде амина, а соединения $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}(\text{CH}_3)_2]\text{I}$, $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$ в виде гидрохлорида и

гидройодида соответственно. Полученные структурные параметры для соединений (таблица 6) хорошо коррелируют с данными, представленными для других аддуктов аниона $[B_3H_8]^-$. Так, длина связи В–В, вовлеченная в двухэлектронную трехцентровую В–Н–В связь с мостиковым атомом водорода существенно короче связей, не вовлеченных в мостиковую связь. Длины связи В–N лежат в диапазоне 1.598(5)– 1.632(3) Å, а длины связи N_B–C в диапазоне 1.460(3)– 1.505(2) Å, что соответствует значениям, полученным для соединения 1a.

Таблица 6. Избранные длины связи до соединений **XIV**, **XXIV**, **XXV**, **XXVI** Å.

Связь	XIV	XXIV	XXV	XXVI
N–C	1.505(2)	1.486(1)	1.460(3)	1.494(4)
B–N	1.590(2)	1.601(1)	1.632(3)	1.598(5)
B1–B2(B3)	1.819(2)	1.840(1)	1.848(4)	1.850(6)
	1.803(2)	1.852(1)	1.834(4)	1.857(6)
B2–B3	1.752(2)	1.721(1)	1.730(4)	1.730(6)
B2–Hbr	1.21(2)	1.27(1)	1.20(3)	1.23(5)
B3–Hbr	1.37(2)	1.23(1)	1.25(3)	1.26(4)
av. B1–H	1.17(2)	1.09(1)	1.01(2)	1.04(4)
	1.08(2)	1.09(1)	1.06(2)	1.16(4)
av. B2(3)–Hterm	1.14	1.1	1.1	1.11

В соединениях $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]I$, $[B_3H_7NH_2C_2H_4NH(C_2H_5)_2]Cl$ атомы водорода аминогрупп катиона участвуют в традиционных водородных $NH...Cl(I)$ связях с анионами, образуя таким образом одномерные цепи, расположенные вдоль оси *b*. Цепочки, в свою очередь, связаны друг с другом за счет более слабых $CH...Cl(I)$ водородных связей и $CH...H(B)/CH...B$ контактов (рис. 37, 38).

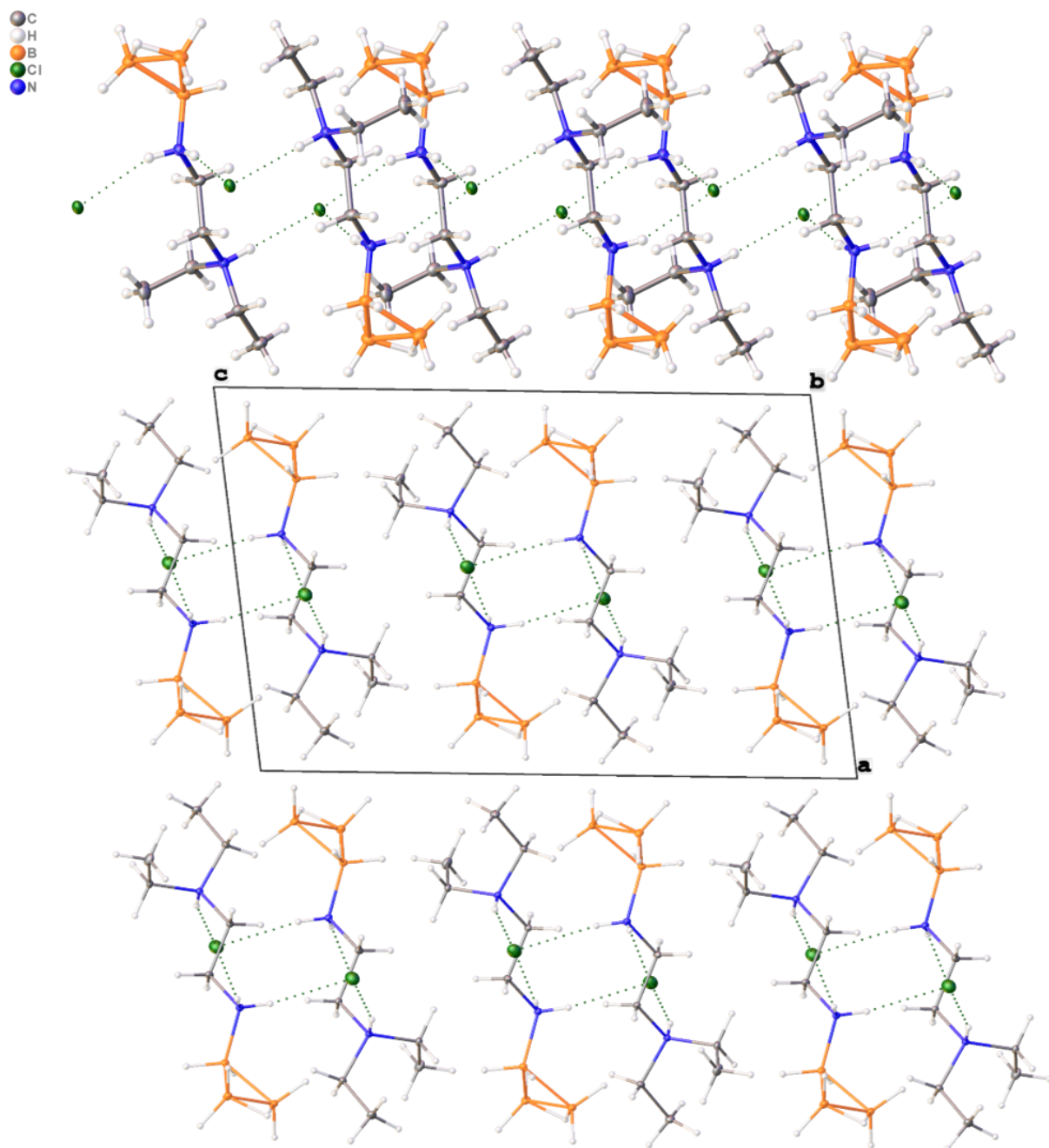


Рис. 37 Одномерные цепи, образованные водородными связями между катионами и анионами, и фрагменты упаковок для соединения **XXIV**

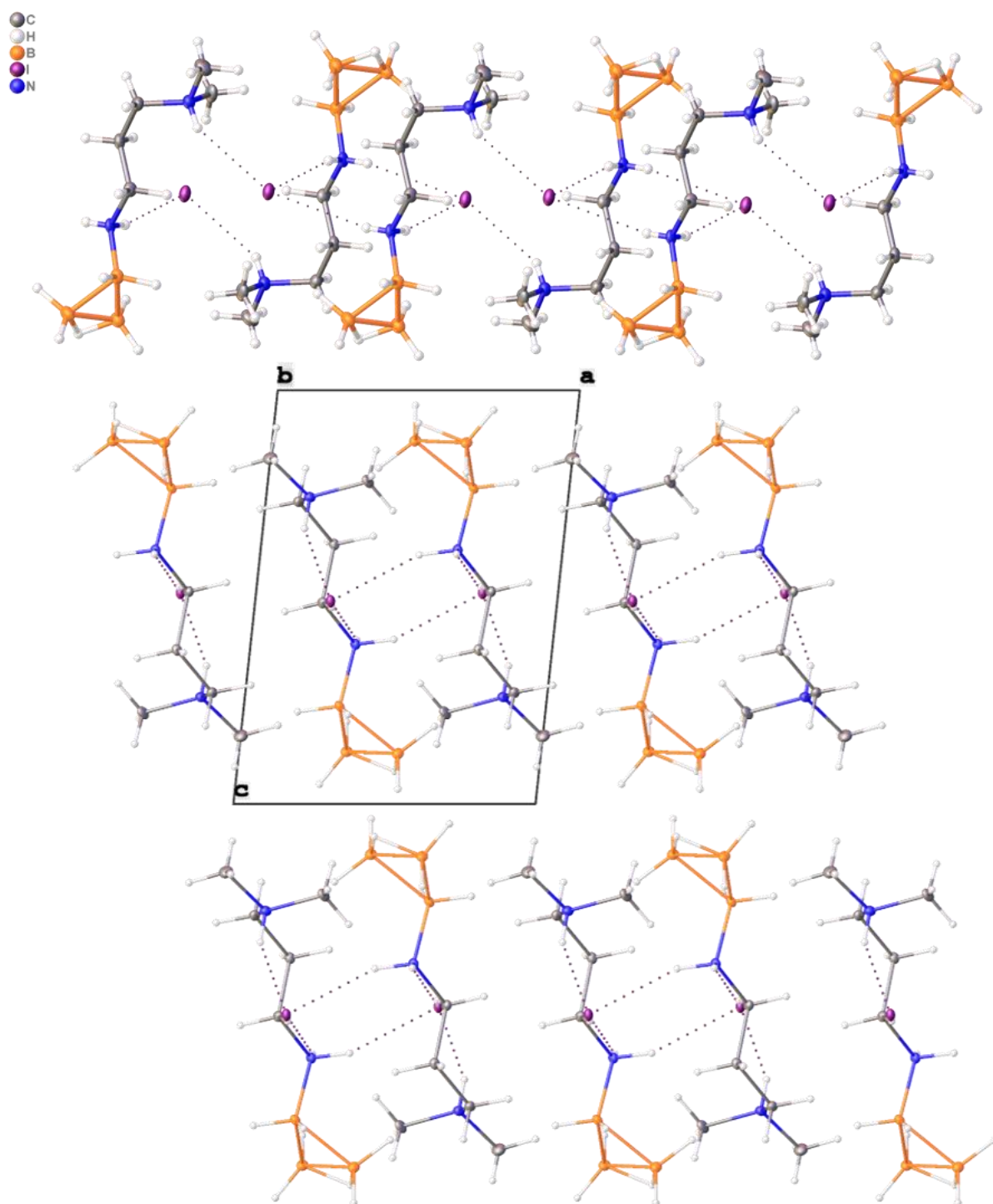


Рис. 38 Одномерные цепи, образованные водородными связями между катионами и анионами, и фрагменты упаковок для соединения **XXVI**

Таблица 7. Геометрия водородных связей $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]I$ и $[B_3H_7NH_2C_2H_4NH(C_2H_5)_2]Cl$

Соединение	D-H...A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
12	N1-H1A...Cl1 ¹	0.880(10)	2.434(10)	3.3041(6)	169.9(8)
	N1-H1B...Cl1 ²	0.880(10)	2.443(10)	3.2701(6)	156.8(8)
	N2-H2...Cl1	0.876(10)	2.249(10)	3.0874(6)	160.2(9)
	¹ 1-X,1-Y,1-Z; ² +X,-1+Y,+Z				
14	N1-H1A...I1 ¹	0.97(4)	2.72(4)	3.629(3)	156(3)
	N2-H2...I1	0.84(4)	2.78(5)	3.505(3)	146(4)
	¹ 1-X,1-Y,1-Z				

В упаковке соединения $[B_3H_7NH_2Cu]$ пара соседних молекул образует димерную пару за счет пары симметричных нековалентных NH...NB взаимодействий между одним из атомов водорода аминогруппы и атомом B2 (рис. 39). Расстояния Н...Н в этом случае составляют 2.19(2) Å, а расстояния Н...В 2.58 Å. Второй атом водорода аминогруппы вовлечен в аналогичные, но более слабые NH...NB контакты с атомами B1 соседних димерных пар, благодаря чему формируются двумерные слои, дополнительно связанные СН...NB диводородными контактами. Слои между собой при этом практически не связаны, контактируя циклогесильными фрагментами.

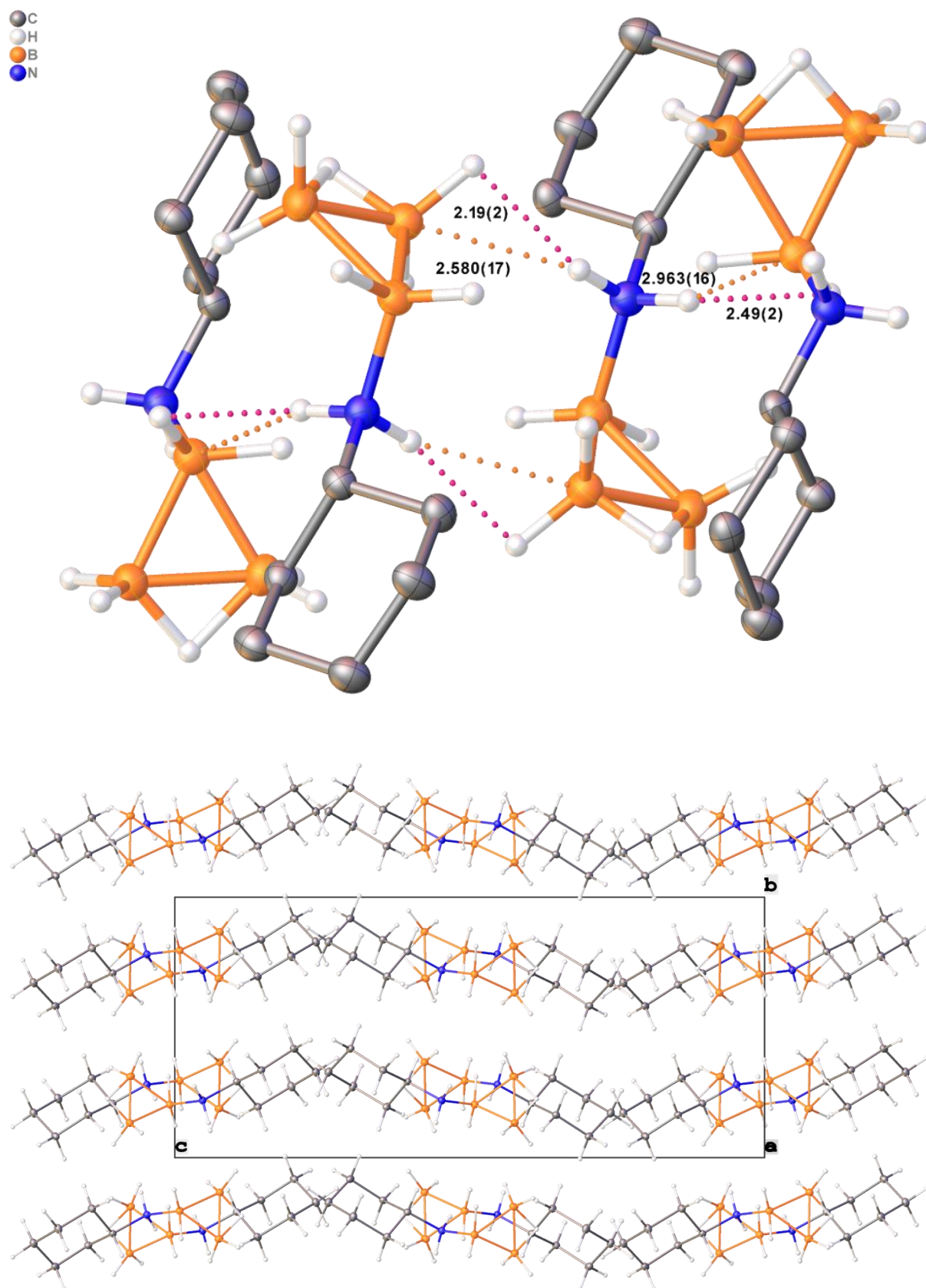


Рис. 39. NH...HB слабые взаимодействия в упаковке соединения
 $[B_3H_7NH_2Cy]$

В упаковке соединения $[B_3H_7NH_2PhNHPh]$ в межмолекулярное $NH...HB$ контакты вовлечен только один из атомов водорода координированной аминогруппы (расстояния $H...H$ 2.08(3) Å, $H...B$ 2.80(2) Å), в результате чего образуются одномерные цепи, расположенные вдоль оси a . Второй атом водорода аминогруппы участвует в слабых $NH...π$ контактах с фенильной группой соседней цепи. Цепочки связаны также между собой за счет диводородных $CH...HB$ контактов (Рис.40).

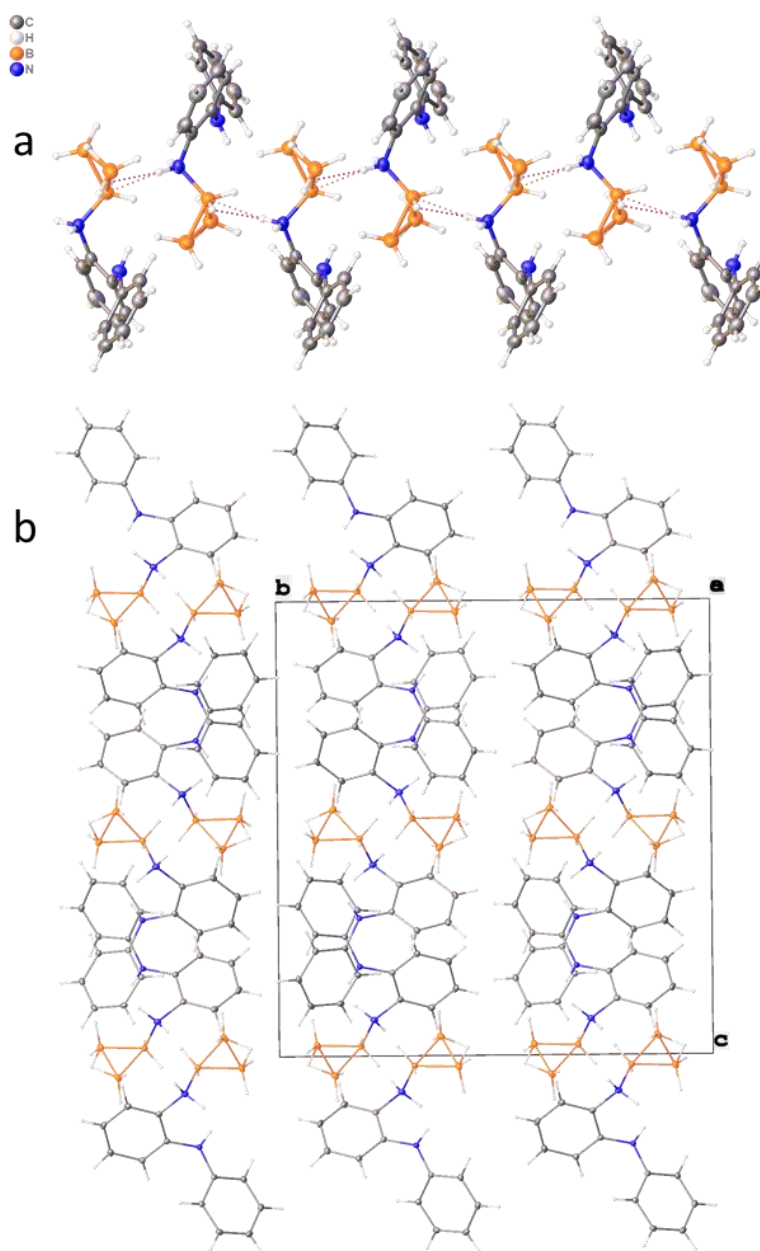


Рис. 40. $NH...HB$ слабые взаимодействия в упаковке соединения $[B_3H_7NH_2PhNHPh]$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все разработанные в ходе выполнения работы методы были апробированы на различных заместителях, что позволило синтезировать широкий круг замещенных производных: с нитрилами $[B_3H_7NCR]$, где $R = CH_3, C_3H_7, C_4H_9, C_7H_7$; с первичными аминами $[B_3H_7NH_2R]$, где $R = C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{11}, C_9H_{19}$; вторичными аминами: $[B_3H_7NHR_2]$, где $R = C_2H_5, C_4H_9, C_8H_{17}$; диаминами $[B_3H_7NH_2-R-NH_2]$, где $R = C_2H_4, C_3H_6, C_7H_{14}, C_8H_{16}, C_9H_{18}, C_{10}H_{20}, C_{12}H_{24}$, $[B_3H_7NH_2-R-NR_2]$, где $R = C_2H_4, C_3H_6, R_2 = CH_3, C_2H_5, C_6H_5$; амидинами $[B_3H_7NHC(CH_3)NR_2]$, где $R = C_3H_7, C_8H_{16}, C_5H_{10}$; карбоновыми кислотами $[B_3H_6OOCR]$, где $R = C_{12}H_{10}, C_{10}H_7, C_6F_5, C_6H_4F$; аминокислотами $[B_3H_7NH_2C_6H_4COOH]$ и $[B_3H_6OOC C_6H_4NH_2]$; тиомочевинной и ее производными $[B_3H_7SC(N(CH_3)_2)_2]$, $[B_3H_7SC(NH_2)_2]$, $[B_3H_7SC(N(C_3H_7)_2)_2]$, $[B_3H_7SCNH_2N(C_6H_5)_2]$; тетрагидротиофеном и диметилтиоформамидом.

Таким образом, создан обширный задел для использования производных октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$ в синтезе новых веществ и материалов, в том числе получен широкий круг потенциальных предшественников для получения замещенных кластеров бора, нитридов и карбонитридов бора.

ВЫВОДЫ

1. Найдено, что замещенные производные с нитрилами в качестве заместителей образуются путем взаимодействия солей октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$ с нитрилами в присутствии N-хлорсукцинимиды в качестве электрофила.
2. Показано, что замещенные производные аниона $[B_3H_8]^-$ с различными типами аминов получают по реакциям октагидротрибората тетрабутиламмония с аминами в присутствии брома, а также путем взаимодействия октагидротриборатов с гидрохлоридами замещенных аминов в толуоле при нагревании до 100 °С.
3. Показано, что известная методика получения производных через стадию образования $[B_3H_7THF]$, может быть модифицирована и проведена в режиме «one-pot». Оптимизированная схема заключается во взаимодействии солей октагидротрибората с тетрахлоридом циркония в смеси тетрагидрофуран-толуол при охлаждении с последующим концентрированием и добавлением амина.
4. Найдено, что реакция замещенного ацетонитрилом триборана $[B_3H_7NCCCH_3]$ с первичными аминами приводит к *imino*-замещению с образованием аминных производных, причем в случае первичных аминов продукты лишь частично гидролизуются при выделении, в то время как взаимодействие со вторичными аминами приводит к образованию исключительно борированного амидина.
5. Показано, что реакция замещенного ацетонитрилом $[B_3H_7NCCCH_3]$ с аминобензойной кислотой при нагревании до 60 °С приводит к образованию замещенного производного $[B_3H_6OOCCH_2CH_2NH_2]$, которое может быть преобразовано в соответствующий амин без разрушения борного остова в присутствии нитрата свинца(II).

6. Найдено, что взаимодействие $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ с диаминами протекает преимущественно с образованием связи бор-азот с первичной аминогруппой. Для одного из полученных продуктов ($[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhNHPh}]$) методом РСА монокристалла установлена структура. Выявлено, что протонирование атома азота в таких продуктах происходит без разрушения борного остова и связи бор-азот. Методом РСА монокристалла установлено строение двух подобных производных в виде их солей $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}(\text{CH}_3)_2]\text{I}$ и $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}$. Показано, что в таких бороводородных цвиттер-ионных структурах в катионе $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}(\text{CH}_3)_2]^+$ сохраняются обычные для этого класса соединений длины связей бор-бор, при этом длина связи бор-азот несколько удлинена: 1.596(6) Å (обычно 1.57-1,58 Å).
7. На примере взаимодействия солей октагидротриборатного аниона с аминобензойной кислотой показано, что в зависимости от растворителя реакция сопровождается образованием либо триборана монозамещенного $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhCOOH}]$, либо циклического дизамещенного борана $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOCPhNH}_2]$, в котором карборсилат оказывается связанным с двумя атомами бора одновременно с образованием пятичленного цикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hough W. V., Edwards L.J., McElroy A.D. THE SODIUM-DIBORANE REACTION // J. Am. Chem. Soc. 1956. Vol. 78, № 3. P. 689–689.
2. Hough W. V., Edwards L.J., McElroy A.D. The Sodium-Diborane Reaction // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, № 8. P. 1828–1829.
3. Kodama G., Parry R.W., Carter J.C. The Preparation and Properties of Ammonia-Triborane, $\text{H}_3\text{NB}_3\text{H}_7$ // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81, № 14. P. 3534–3538.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Kodama G., Parry R.W. The Preparation and Structure of the Diammoniate of Tetraborane // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, № 24. P. 6250–6255.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Dodds A.R., Kodama G. Reactions of tetraborane(10) with mono- and dimethylamine // Inorg. Chem. 1977. Vol. 16, № 11. P. 2900–2903.

13. 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.
14. Schaeffer R., Tebbe F., Phillips C. Evidence for the Nonsymmetrical Cleavage of Tetraborane by Ethers // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, № 11. P. 1475–1479.
15. Dodds A.R., Kodama G. Isolation and characterization of trimethylamine-tetraborane(8) // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, № 6. P. 1465–1470.
16. Kodama G., Kameda M. Bis(trimethylphosphine) adduct of tetraborane(8) // Inorg. Chem. 1979. Vol. 18, № 12. P. 3302–3306.
17. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of closo-decaborate anion [B₁₀H₁₀]²⁻ with exo-polyhedral substituents // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, № 14. P. 2089–2127.
18. Graybill M., Ruff J.K., Frederick M. Novel Synthesis of the Triborohydride Anion, -B₃H₈ // J. Am. Chem. Soc. 1961. Vol. 83, № 12. P. 2669–2670.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Tebbe F.N. Synthesis of a Boron-Labeled Tetraborane // J. Am. Chem. Soc. 1962. Vol. 84, № 20. P. 3974–3975.
23. 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.
24. Inorganic Syntheses / ed. Parshall G.W. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
25. Chang Won Yoon, Patrick J. Carroll, and Larry G. Sneddon // Ammonia Triborane: A New Synthesis, Structural Determinations, and Hydrolytic Hydrogen-Release Properties // J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 855–864
26. Drummond A., Morris J.H. Reactions of the octahydrotriborate (–1) ion with mercury salts // Inorganica Chim. Acta. 1977. Vol. 24. P. 191–194.

27. Jacobsen G.B., Morris J.H. Preparation of substituted derivatives of the octahydrotriborate(1–) ion // *Inorganica Chim. Acta*. 1982. Vol. 59. P. 207–211.
28. Davis C.M., Hamilton G.A., Vincent P. Hydride Abstraction from the Octahydrotriborate Ion and Formation of Bridged Triborane(7)-Phosphane Complexes. № November 2014. P. 37–41.
29. Shulyak A.T. et al. Nucleophilic Substitution Reactions in the $[B_3H_8]^-$ Anion in the Presence of Lewis Acids // *Molecules*. 2022. Vol. 27, № 3.
30. Xi-Meng Chen, Yi Jing, Jia-Xin Kang, Yingying Wang, Yu Guo, and Xuenian Chen, Improved Methods for the Synthesis of KB_3H_8 , $NH_3B_3H_7$, and N-Alkyl Analogues of $NH_3B_3H_7$ // *Inorganic Chemistry* 2021 60 (23), 18466-18472, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03037
31. Xi-Meng Chen, Jing-Xian Chi, Yin-Yin Li, Yi-Wen Ge, Peng Wang, Hongju Wang, Kai Jiang, Yan-Na Mab and Xuenian Chen, Synthesis, structures, and optical properties of N-heterocycle and amino acid ester-coordinated B_3H_7 // *Chem. Commun.*, 2025,61, 2313-2316, DOI: 10.1039/D4CC05845C
32. Deever W.R., Ritter D.M. Dimethyl ether triborane-7 // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, № 5. P. 1036–1037.
- 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.
- Graybill M., Ruff J.K. Cleavage of Trimethylamine Triborane // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84, № 6. P. 1062–1063.
33. Dodds A.R., Kodama G. Comparative study of methylamine adducts of triborane(7) // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, № 3. P. 741–743.
- 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.
34. Glore 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.
35. Deever W.R., Ritter D.M. Diborane(4)-bis(trifluorophosphine) adduct // *J. bi*
36. Paine R.T., Parry R.W. Preparation of Bis(halodifluorophosphine)-Diborane(4) Complexes // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14, № 3. P. 689–691.
37. DePoy R.E., Kodama G. Formation and reaction chemistry of trimethylamine-trimethylphosphine-diborane(4) // *Inorg. Chem.* 1988. Vol. 27, № 6. P. 1116–1118.

38. 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.
39. Ishii M., Kodama G. Reaction of Dimethyl Sulfide-Triborane(7) with Dimethyl Sulfide. A Formation Reaction of Pentaborane(9) // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29, № 4. P. 817–820.
40. DePoy R., Kodama G. Jock C.P., Kameda M and characterization of bis(trimethylamine)-diborane(4) // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, № 19. P. 2871–2872.
41. Deever W.R., Lory E.R., Ritter D.M. Bis(trifluorophosphine)diborane(4) // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8, № 6. P. 1263–1267.
42. Leach J.B. et al. New, systematic, good yield syntheses of boron hydrides: preparation of tetraborane(10) and pentaborane(11). A practical conversion of pentaborane(9) to decaborane(14) // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, № 4. P. 988–989.
43. Kameda M., Shimo M., Kodama G. Tetraborane(8) adducts of strongly basic phosphines // *Inorg. Chem.* 1984. Vol. 23, № 23. P. 3705–3709.
44. Toft M.A. et al. New, systematic syntheses of boron hydrides via hydride ion abstraction reactions: preparation of B₂H₆, B₄H₁₀, B₅H₁₁, and B₁₀H₁₄ // *Inorg. Chem.* 1982. Vol. 21, № 5. P. 1952–1957.
45. Jock C.P., Kameda M., Kodama G. Bis(trimethylphosphine)-diborane(4) as a reagent for borane framework expansion // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29, № 3. P. 570–571.
46. Deever W.R., Ritter D.M. Methyltetraboranes. I. 2-Methyl and 1,2-, 2,2-, and 2,4-dimethyl derivatives // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 8, № 11. P. 2461–2467.
47. Zi-Heng Fan, Jia-Xin Kang, Sihan Jia, Qiao-Jing Pan, Lei Cao, Xi-Meng Chen, Cong-Qiao Xu, Yan-Na Ma and Xuenian Chen, Triborane (B₃H₇)-mediated regioselective substitution reactions of pyridine derivatives, *Chem. Sci.*, 2024, 15, 13923
48. Dodds A.R., Kodama G. Deuteration of triborane(7) adducts with anhydrous deuterium chloride // *Inorg. Chem.* 1977. Vol. 16, № 12. P. 3353–3355.
49. Johnson H.D. et al. Protonation of the neutral boron hydrides hexaborane(10) and 2-methylhexaborane(10) // *J. Am. Chem. Soc.* 1972. Vol. 94, № 19. P. 6711–6714.

50. Gilje J.W., Morse K.W., Parry R.W. Preparation and structure of ammonia and alkylamine addition compounds of phosphine diborane, $B_2H_6 \cdot PH_3 \cdot NR_3$ // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 10. P. 1761–1765.
51. Dietz E.A., Morse K.W., Parry R.W. Mechanistic model for the reactions of ammonia and the methylamines with phosphine-borane // *Inorg. Chem.* 1976. Vol. 15, № 1. P. 1–7.
52. Mayer E., Laubengayer A.W. Reaktion von Phosphinboran, Phenylphosphinboran und Phosphoniumjodid mit Natriumtetrahydridoborat // *Monatshefte für Chemie.* 1970. Vol. 101, № 4. P. 1138–1144.
53. Andrews S.J., Welch A.J. Molecular and crystal structures of $[(Ph_3P)_2N][B_3H_7(NCS)]$ and $[(Ph_3P)_2N][B_3H_7(NCSe)]$; the need for low-temperature x-ray crystallography // *Inorganica Chim. Acta.* 1984. Vol. 88, № 2. P. 153–160.
54. 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.
55. Andrews S.J., Welch A.J. Cyano and isocyano derivatives of the octahydrotriborate anion; Molecular and crystal structures of the $[(Ph_3P)_2N]^+$ salts of $[B_3H_7NCBH_3]^-$, $[(B_3H_7)_2CN]^-$ and $[Ag(CNB_3H_7)_2]^-$ // *Inorganica Chim. Acta.* 1985. Vol. 105, № 2. P. 89–97.
56. Andrews S.J. et al. Asymmetric hydrogen bridging of a triboron face: molecular structure of the $[B_3H_7NCS]^-$ anion // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982. № 13. P. 749.
57. Andrews S.J., Welch A.J. Cyano and isocyano derivatives of the octahydrotriborate anion; Molecular and crystal structures of the $[(Ph_3P)_2N]^+$ salts of $[B_3H_7NCBH_3]^-$, $[(B_3H_7)_2CN]^-$ and $[Ag(CNB_3H_7)_2]^-$ // *Inorganica Chim. Acta.* 1985. Vol. 105, № 2. P. 89–97.
58. McNeill E.A., Scholer F.R. Molecular structure of octadecahedral carboranes by gas-phase electron diffraction. 1,2-Dicarba-closo-hexaborane(6) and carbahexaborane(7) // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14, № 5. P. 1081–1087.
59. Pipal J.R., Grimes R.N. Crystal and molecular structure of an iron dihydrogen metallocarborane, $[2,3-(CH_3)_2C_2B_4H_4]_2FeH_2$. Steric aspects of the oxidative fusion process // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, № 2. P. 263–267.
60. Pipal J.R., Grimes R.N. Crystal structure of a closo six-vertex metalloboron cluster, $1,2-(\eta^5-C_5H_5)_2Co_2B_4H_6$, with hydrogen atoms bridging Co_2B triangular faces // *Inorg. Chem.* 1979. Vol. 18, № 2. P. 252–257.

61. Arunchaiya M. et al. Preparation, reactions, and nuclear magnetic resonance spectra of disubstituted derivatives of the octahydrotriborate(1-) ion, $[B_3H_6XX']$ – ($X = Cl, X' = Cl, NCS, NCBH_3$, or $NCBH_2Cl$); molecular structure of $[B_3H_6Cl_2]$ – and partial structure of // J. Chem. Soc., Dalt. Trans. 1984. № 11. P. 2525–2533.
62. Herbert Binder, Bernd Brellochs, Bernd Frei, Arndt Simon und Bernhard Hettich, Über die ersten monosubstituierten Derivate von Triboran(7). - Kristall- und Molekülstruktur von Benzoyloxytriboran(7) // Chem. Ber. 122 (1989) 1049- 1056