

Посвящается 80-летию юбилею академика Ю. Н. Бубнова

О. П. Шитов¹, В. А. Тартаковский¹, С. Л. Иоффе^{1*}

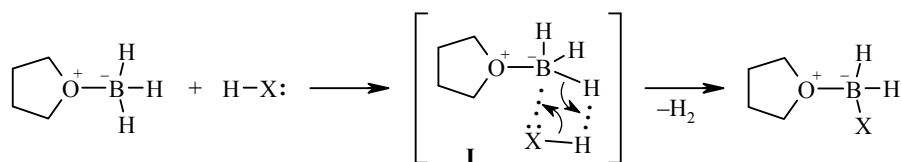
СИНТЕЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ЗАРЯЖЕННЫХ ТРИНИТРОМЕТИЛБОРГИДРИДОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ*

Предложено несколько простых и эффективных способов синтеза ранее неизвестных тринитрометилборгидридов и их комплексов с простыми циклическими эфирами и ароматическими азотсодержащими гетероциклами, причём ациклические эфиры таких комплексов не образуют. Данные физико-химических исследований показывают, что эти уникальные соединения содержат окислительный и восстановительный фрагменты, непосредственно связанные друг с другом. Продемонстрированы некоторые превращения комплексов тринитрометилборана, которые могут протекать с разрывом всех типов связей атома бора в исходных соединениях.

Ключевые слова: тринитрометан, тринитрометилборгидридный анион, тринитрометилборгидриды, комплекс борана с ТГФ, комплексы тринитрометилборгидридов.

Эфирные комплексы борана (например ТГФ·ВН₃) гладко реагируют с производными типа НХ (неорганические кислоты, вода и органические соединения, содержащие гидроксильную группу) с выделением 1 экв. водорода на каждую связь В–Н. Полагают, что элиминирование молекулы водорода проходит через четырёхзвенное переходное состояние **I**, в котором атом бора координируется с атомом Х, имеющим хотя бы одну неподелённую пару электронов (схема 1) [2].

Схема 1



Если атом Х, связанный с подвижным протоном, не имеет неподелённой пары электронов, такой процесс становится невозможным. Это означает, что С–Н-кислоты, независимо от их силы, не должны взаимодействовать с эфирными комплексами борана. И действительно алифатические нитро-соединения [2], а также 1,1-динитроэтан** не реагируют с ТГФ·ВН₃.

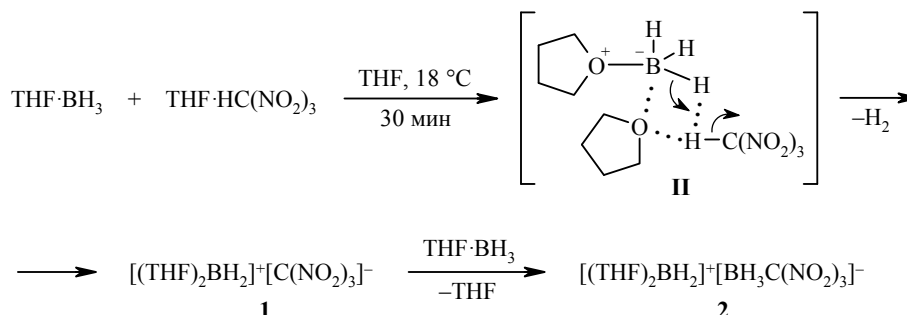
В то же время тринитрометан (нитроформ) образует достаточно стабильные комплексы с ТГФ и некоторыми другими простыми циклическими эфирами. В этом случае возможен совсем другой процесс, происходящий через переходное состояние **II** и приводящий не к нейтральному комплексу замещённого борана, а к борониевой соли **1**, причём последняя, видимо, может быстро реагировать с комплексом ТГФ·ВН₃, образуя соответствующую борониевую

* Предварительное сообщение см. [1].

** Неопубликованные результаты исследований О. П. Шитова и С. Л. Иоффе.

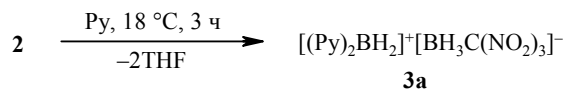
соль **2** (схема 2). Проведённые эксперименты показали, что нитроформ действительно реагирует с комплексом ТГФ·ВН₃ по приведённой схеме, гладко образуя борониевую соль **2**, которую легко зафиксировать физико-химическими методами.

Схема 2



Попытки выделить борониевую соль **2** могут заканчиваться взрывами из-за её весьма высокой чувствительности к механическим воздействиям. Однако соль **2** можно стабилизировать, заменив в её катионе ТГФ на пиридин, причём результирующая соль **3а** легко может быть выделена в индивидуальном состоянии (схема 3).

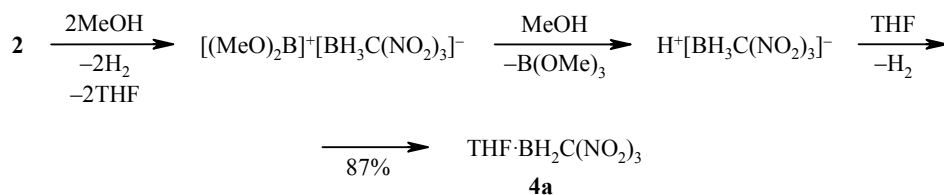
Схема 3



Строго говоря, для объяснения взаимодействия нитроформа с комплексом ТГФ·ВН₃ совсем не обязательно привлекать схему 2. Тот же результат можно получить, используя аци-форму тринитрометана, находящуюся в равновесии с истинным нитросоединением $\text{НС}(\text{NO}_2)_3 \rightleftharpoons (\text{NO}_2)_2\text{C}=\text{N}(\text{O})\text{ОН}$. Однако такая трактовка не позволяет объяснить, почему 1,1-динитроэтан и алифатические нитросоединения не реагируют с комплексом ТГФ·ВН₃.

После обработки соли **2** метанолом (3 экв.) с хорошим выходом образуется нейтральный комплекс ТГФ·ВН₂С(НО₂)₃ (**4а**) (схема 4).

Схема 4



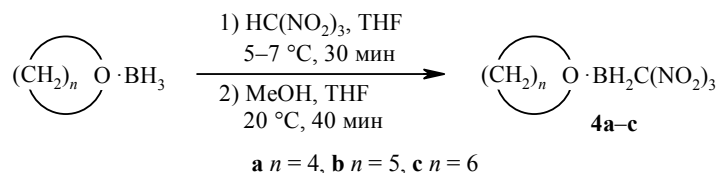
Таким образом, взаимодействие комплекса ТГФ·ВН₃ с тринитрометаном, представленное на схемах 2 и 4, как по стехиометрии исходных реагентов, так и по характеру результирующих продуктов отличается от приведённых на схеме 1 стандартных превращений комплекса ТГФ·ВН₃ с соединениями типа НХ, содержащими "подвижный" атом водорода.

Комплекс **4а** является уникальным продуктом. Это единственный комплекс борана с простым эфиром, устойчивый при обычных условиях в индивидуальном состоянии. Он содержит восстановительный (ВН₂) и

окислительный (C(NO₂)₃) фрагменты, непосредственно связанные между собой, и является истинным борорганическим соединением, содержащим связь В–С (подробнее обсуждение строения дано ниже).

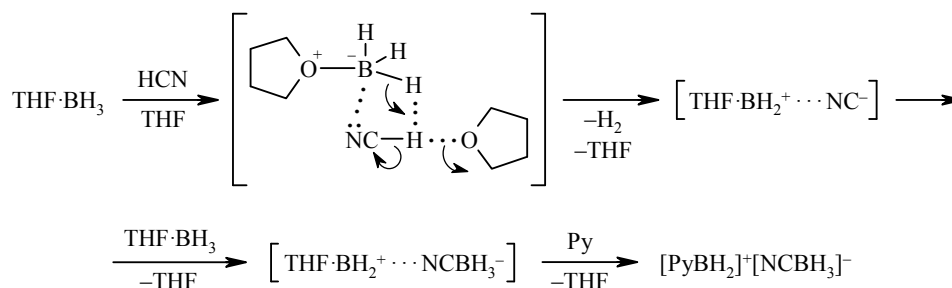
Превращения, рассмотренные выше, носят достаточно общий характер. Аналогично реагируют с тринитрометаном и комплексы борана с другими циклическими эфирами (схема 5). В то же время растворы ВН₃ в ациклических эфирах никаких устойчивых продуктов в реакциях с тринитрометаном не образуют, что можно объяснить увеличением стерических препятствий в интермедиатах или в конечных продуктах.

Схема 5



Тринитрометан – не единственное соединение, взаимодействующее с ТГФ·ВН₃ в соответствии со схемами 2, 4 и 5. Подобным образом реагирует с этим комплексом борана и синильная кислота [3], однако в катионе образующейся при этом соли типа **2** роль второго лиганда играет цианогруппа аниона [ВН₃СН]⁻ (схема 6).

Схема 6

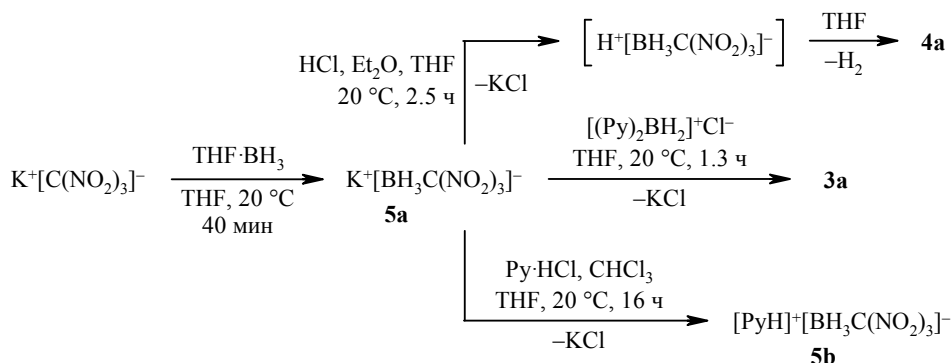


В отношении борониевой соли **2** можно отметить ещё один важный момент. В своё время Браун высказал мнение [2], что восстанавливающие свойства комплексов типа ТГФ·ВН₃ определяются существованием равновесия: 2ТГФ·ВН₃ \rightleftharpoons [(ТГФ)₂ВН₂]⁺ВН₄⁻, то есть комплекс ТГФ·ВН₃ может проявлять себя как гидридный восстановитель. В настоящем исследовании катион [(ТГФ)₂ВН₂]⁺, входящий в упомянутое равновесие, надёжно зафиксирован спектральными методами при изучении соли **2** (схема 2). В то же время при изучении комплекса ТГФ·ВН₃ методом ЯМР в интервале температур от –70 до 20 °С сигналы, соответствующие катиону [(ТГФ)₂ВН₂]⁺, не были обнаружены. Это однозначно свидетельствует, что комплекс ТГФ·ВН₃ не может быть гидридным восстановителем типа NaВН₄.

Очевидно, взаимодействие комплекса ТГФ·ВН₃ с тринитрометаном является наиболее интересным превращением, ведущим к тринитрометилзамещённым боргидридам (схемы 2 и 4). Однако возможны и другие методы их синтеза. В частности, комплекс ТГФ·ВН₃ гладко реагирует с калиевой солью тринитрометана, с хорошим выходом образуя тринитрометилборгидрид калия **5a**, весьма чувствительный к механическим воздействиям (схема 7).

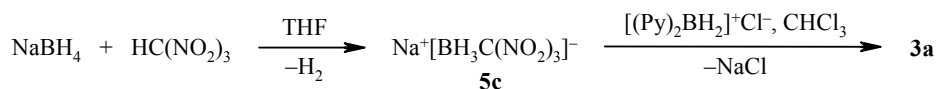
Его осторожное подкисление раствором HCl в эфире приводит к уже упоминавшемуся нейтральному комплексу **4a**, а взаимодействие с хлористым бис(пиридил)боронием – к борониевой соли **3a**. Обработка гидроксида **5a** солянокислым пиридином ведёт к замене катиона и образованию тринитрометилборгидрида **5b**.

Схема 7



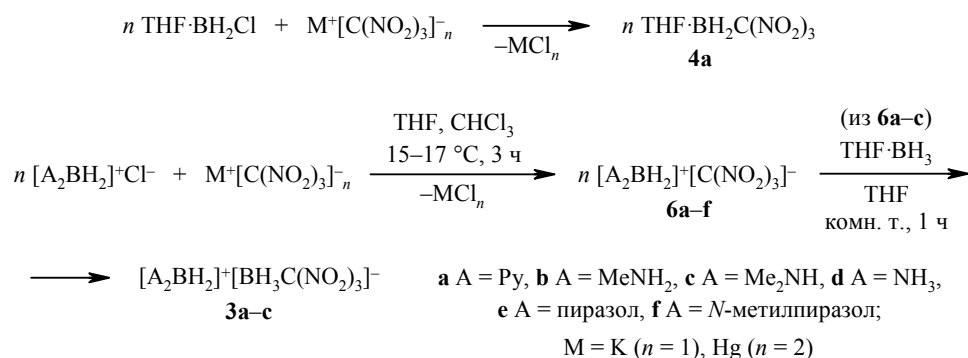
Борониевые соли **3** можно синтезировать и реакцией боргидрида натрия с тринитрометаном в ТГФ (схема 8). В этом случае первоначально образуется боргидрид **5c**, который без выделения вводится в обменную реакцию с хлоридом бис(пиридил)борония, приводя к борониевой соли **3a**. Именно так гидрид **5c** был получен недавно группой Кристе [4]. Эти исследователи выделили его в индивидуальном состоянии и исчерпывающе охарактеризовали физико-химическими методами.

Схема 8



Наконец, гидриды, содержащие тринитрометильную группу, можно получать обменными реакциями соответствующих хлорборанов или борониевых солей состава $[\text{A}_2\text{BH}_2]^+\text{Cl}^-$ (A – амин) с солями тринитрометана (схема 9).

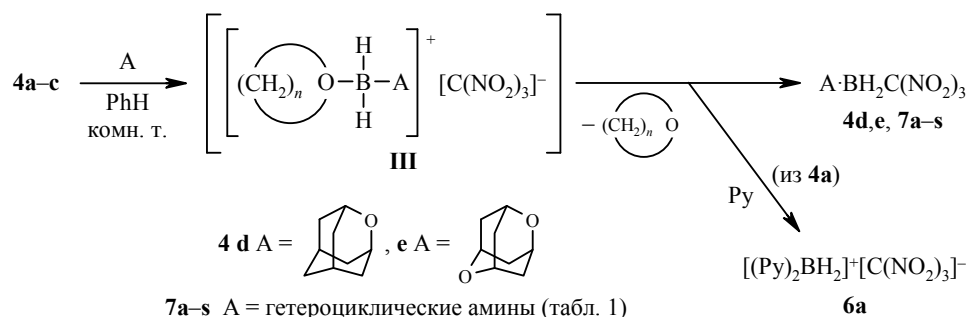
Схема 9



Эфирные комплексы тринитрометилборана **4a–c** могут вступать в обменную реакцию с ароматическими азотсодержащими гетероциклами, а также с оксаадамантами, образуя соответственно аминные комплексы **7a–s** или эфирные комплексы **4d,e**. Побочными продуктами этого процесса

оказываются борониевые соли **6** (исследовано на примере соединения **6a**). Вероятно, это превращение проходит с первоначальным разрывом связи B–C(NO₂)₃ и образованием ионных интермедиатов **III** (схема 10).

С х е м а 10



Т а б л и ц а 1

Продолжительность синтеза и характеристики продуктов реакции оксаадамтанов или гетероциклических аминов (A) с комплексом 4a

Исходный амин или оксаадамтан (A)	Время реакции, ч	Продукт A·BH ₂ C(NO ₂) ₃	Т. пл., °C	Выход, %
2-Оксаадамтан	254	4d	143–144	100*
2,6-Диоксаадамтан	312	4e	125–126	75
Пиридин	1	7a	78–80	59**
3-Метилпиридин	1	7b	49–50	65
4-Метилпиридин	1.5	7c	104–105	63
4-Этилпиридин	0.7	7d	70–71	61
3-Бромпиридин	1	7e	79–80	64
3-Нитропиридин	4	7f	109–110	55
4-Нитропиридин	23	7g	127–129	76***
3-(Тринитрометил)пиридин	72	7h	85–87	60* ⁴
4-(Тринитрометил)пиридин	70	7i	149–150	63
Пиразин	2	7j	125–126 (с разл.)	99
Пиримидин	2	7k	95–97 (с разл.)	95
Тиазол	2	7l	88–89	90
N-Метилимидазол	1.5	7m	81–82	63
1-Метил-5-нитроимидазол	3	7n	115–117	93
1,2,5-Тиадиазол	240	7o	101–102	71* ⁴
1-Метил-1,2,4-триазол	2	7p	105–107	88* ⁴
1-Метил-1,2,3,4-тетразол	96	7q	112–115	48
2-Метил-1,2,3,4-тетразол	144	7r	92–93	79
γ,γ'-Бипиридил	2	7s	145–147	59* ⁵

* Перекристаллизовано из смеси CCl₄–пентан.

** В ТГФ выход соединения **7a** составляет 4%. Помимо этого выделяют около 15% соли состава [(Py)₂BH₂]⁺[C(NO₂)₃]⁻ (**6a**).

*** Перекристаллизовано из смеси PhH–C₅H₁₂.

*⁴ Перекристаллизовано из смеси CH₂Cl₂–CHCl₃.

*⁵ Продукт – комплекс состава [γ,γ'-бипиридил]·2[BH₂C(NO₂)₃].

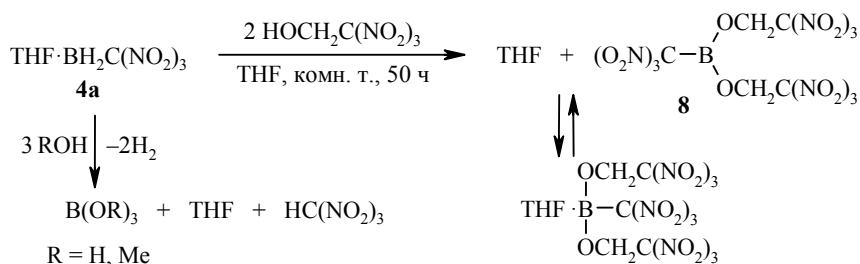
Важно подчеркнуть, что при анализе эфирных комплексов бора **4a–c** методом ГЖХ эфирные лиганды, входящие в их состав, не диагностируются, в отличие от выделяющихся в ходе реакции свободных эфиров. Это позволяет хроматографически контролировать ход обменных реакций, представленных на схеме 10, по количеству высвобождающегося циклического эфира.

При использовании слабонуклеофильных гетероциклов (А) для осуществления обменной реакции, приведённой на схеме 10, требуется длительное время (табл. 1). И здесь может оказаться полезным комплекс **4b**, который вступает в это превращение в несколько раз быстрее, чем комплекс **4a**. Видимо, это связано с меньшей энергией комплексообразования в случае тетрагидропирана по сравнению с ТГФ. Даже при использовании огромного избытка циклического эфира (ТГФ или тетрагидропирана) обратную реакцию с комплексами **7a–s** или **4d,e** осуществить не удалось.

Специально отметим, что в обменную реакцию, приведённую на схеме 10, могут вступать только ароматические азотсодержащие гетероциклы, не содержащие протонов NH. Использование в ней других аминов (например аммиака или триэтиламина) приводит к разрушению исходных комплексов **4a** или **4b**. В целом с применением всего арсенала методов, представленных выше, были синтезированы комплексы бора $\text{BH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ с плоскими ароматическими гетероциклами, но с другими аминами комплексы такого типа получить не удалось.

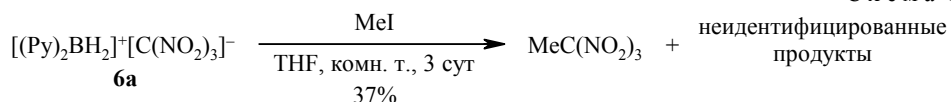
Изучены некоторые химические превращения тринитрометилборгидридов. Показано, что в эфирных комплексах **4a–c** можно осуществить не только замену лиганда (в результате формального разрыва связи B–O), но и расщепление остальных типов связей атома бора. Так, комплексы **4a–c** являются слабыми восстановителями (разрыв связей B–H). В частности, они способны восстанавливать бензойную кислоту до бензальдегида. Гидролиз и алкоголиз комплекса **4a** обычно проходят неизбирательно с разрывом как связей B–H, так и связей B–C. При использовании в этом процессе тринитроэтанола всё-таки можно селективно расщепить только связи B–H. Однако возникающий при этом энергоёмкий продукт – соединение **8** – не удалось полностью освободить от примеси ТГФ даже после длительного вакуумирования (схема 11).

С х е м а 11



При нагревании в инертных растворителях комплекс **4a** с невысоким выходом образует α -тринитрометилтетрагидрофуран (о получении этого продукта в радикальных реакциях ТГФ с производными нитроформа см., например, [5]).

Нельзя исключить, что борониевые соли типа **6**, хорошо растворяющиеся в обычных органических растворителях (CH_2Cl_2 , ТГФ, CHCl_3 , MeCN, спирт и др.), могут оказаться удобными тринитрометилирующими агентами. Об этом свидетельствует реакция, приведённая на схеме 12, хотя ее условия и не были нами оптимизированы.



Установление строения борорганических гидридов, содержащих тринитрометильную группу, является специальной задачей. Их брутто-формулы в большинстве случаев (кроме особо нестабильных и чувствительных к механическим воздействиям субстратов) подтверждена данными элементного анализа. Структуры тринитрометилборгидридов доказаны комплексом физико-химических методов (табл. 2).

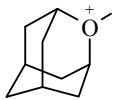
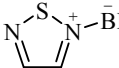
В спектрах ЯМР ^1H тринитрометилборгидридов проявляется набор сигналов, характерных для входящих в них лигандов, но заметно смещённых относительно свободных лигандов в слабые поля. Значение смещения ($\Delta\delta$, м. д.) может являться мерой прочности комплекса. В условиях двойного бор-протонного резонанса [6] также обнаруживаются сигналы протонов, связанных с атомами бора. Структура отдельных боргидридов дополнительно подтверждена данными спектров ЯМР на ядрах углерода и азота.

Наличие связей В–Н в тринитрометилборгидридах хорошо подтверждается данными ИК спектроскопии. Характерные валентные колебания этих связей проявляются в области $2350\text{--}2520\text{ см}^{-1}$ [7]. При этом валентные колебания связей В–Н аниона $[\text{BH}_3\text{C(NO}_2\text{)}_3]^-$ проявляются в более низких частотах, чем соответствующие колебания в нейтральных комплексах $\text{L}\cdot\text{BH}_2\text{C(NO}_2\text{)}_3$ и катионах $[\text{L}_2\text{BH}_2]^+$ (L – лиганд). Последние два типа структур легко различить сопоставлением интегральных интенсивностей характерных сигналов лиганда L и фрагмента BH_2 в спектрах ЯМР ^1H . Кроме того, в ИК спектрах тринитрометилборгидридов наблюдаются три полосы, характерные для колебаний тринитрометильной группы [8].

Главным вопросом при обсуждении структуры тринитрометилборгидридов является установление того обстоятельства, существуют ли они как истинные борорганические соединения ($>\text{B-C(NO}_2\text{)}_3$) или же включают фрагмент нитроната ($>\text{B-O-N(O)=C(NO}_2\text{)}_2$). Внутримолекулярная 1,3-C,O-миграция боргидридного фрагмента между двумя типами вышеназванных соединений также выглядит вполне возможной. Поэтому наблюдаемая структура результирующего продукта, видимо, будет определяться термодинамическим контролем. (Об этом же свидетельствуют и расчёты, приведённые в недавно появившейся работе [4], согласно которым анион боргидрида $[\text{H}_3\text{B-C(NO}_2\text{)}_3]^-$ оказывается заметно выгоднее аниона $[\text{H}_3\text{B-O-N(O)=C(NO}_2\text{)}_3]^-$, включающего фрагмент соответствующего нитроната.) Однозначный ответ на вопрос о реальной структуре тринитрометилборгидридов дают данные РСА, выполненные к настоящему времени для соединений **5b** ($\text{X} = [\text{PhP=N=PPh}]^+$) [4] и **7o** [1]. Главное в этих данных – наличие связи В–С (1.645 \AA для соединения **5b** и 1.71 \AA для соединения **7o**), которая имеется, по крайней мере, в кристаллах обоих изученных тринитрометилборгидридов.

Другим способом подтверждения структуры тринитрометилборгидридов может служить определение интегральной интенсивности антисимметричного колебания группы $\text{C(NO}_2\text{)}_3$, проявляющегося в этих субстратах при 1580 см^{-1} . Для продуктов **4a** и **5a** она составила около $30000\text{ см}^{-2}\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{л}$ при интегральной интенсивности для одной группы NO_2 , определённой в эталонных алифатических нитросоединениях, около $10000\text{ см}^{-2}\cdot\text{мол}^{-1}\cdot\text{л}$. Эти измерения указывают на то, что и в растворах тринитрометилборгидриды также существуют как "истинные" борорганические соединения.

Спектральные характеристики соединений 2, 3a,d 4a, 5a,b, 6d, 7o

Соединение	Формула	ИК спектр, ν , cm^{-1}			Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.			Спектр ЯМР ^{11}B , δ , м. д. ($J_{\text{B-H}}$, Гц)	Растворитель
		BH_3	BH_2	$\text{C}(\text{NO}_2)_3$ или $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$	$[>\text{BH}_2]^+$	$>\text{BH}_2$	$[-\text{BH}_3]^-$		
2	$[\text{THF}_2\text{BH}_2]^+\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$	2390	2480, 2520	770, 1325, 1580	2.89	–	1.11	7.3 т (115); –23.8 к (91)	CH_2Cl_2
3a*	$\text{THF} \cdot \text{BH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	–	2460, 2510	805, 1320, 1580	–	2.86	–	1.0 т (117)	CH_2Cl_2
3d*	 $\text{BH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	–	2455, 2500	800, 1325, 1585, 1595	–	2.68	–	–0.5	CHCl_3
4a*	$[(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{BH}_2]^+[\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$	2390	2455	760, 1325, 1560, 1580	3.88	–	1.15	2.1 т (119); –24.6 к (93)	CH_2Cl_2
5a	$\text{K}^+[\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$	2380, 2430	–	780, 1340, 1580	–	–	1.05	–24.4 к (92)	MeCN
5b [4]	$\text{X}^+[\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$ ($\text{X}^+ = \text{Na}(\text{glime})_2^+$, Ph_4P^+ , $[\text{PhP}=\text{N}=\text{PPh}]^+$)	2401, 2423	–	856, 1330, 1566, 1577	–	–	1.09	–23.8 к (94)	THF
6d*	$[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+\text{C}(\text{NO}_2)_3^-$	–	2410, 2450	1280, 1420, 1520	2.32	–	–		Ацетон- d_6
7o**	 $\text{BH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$	–	2460, 2502	803, 1315, 1575, 1590	–	3.06	–	–12.2 т (114)	Ацетон- d_6

* Имеются данные элементного анализа.

** Имеются данные РСА, выполненного в 1980 г.

Таким образом, разработано несколько методов синтеза нейтральных и заряженных комплексов тринитрометилборгидридов. Показано, что, в отличие от соответствующих силлилнитронатов, они являются истинными борорганическими соединениями, то есть содержат связь В–С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре UR-10 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометрах Perkin-Elmer R-12 (60 МГц, при 35 °С), Varian DA-60 (60 МГц), РС-60 (60 МГц), и Varian HA-100 (100 МГц). Для определения сигналов протонов В–Н применяли специальный датчик, позволяющий проводить двойной бор-протонный резонанс [6], на спектрометрах РС-60 и Varian DA-60. Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометрах Bruker HX-90 (22 МГц) и JEOL-PS-100 (25 МГц). Спектры ЯМР ^{15}N (9 МГц) зарегистрированы на спектрометре Bruker SXP-4-100 в импульсном режиме. Накопление сигнала свободной индукции и фурье-преобразование спектра проводили на вычислительной машине POP-8. Точность определения химических сдвигов ± 0.2 м. д. (для ядер ^{15}N). Спектры ЯМР ^{11}B зарегистрированы на спектрометре РС-56/19 (19 МГц) в стационарном режиме без накопления и без подавления протонов. Элементный анализ выполнен в аналитической лаборатории ИОХ РАН методом ручного сожжения микронавесок. Температуры плавления определены на столике Кофлера. Во всех экспериментах использованы специально высушенные растворители, а также коммерческие специально высушенные амины и циклические эфиры.

(Тринитрометил)боргидрид бис(пиридинимил)боранида (**3a**).

А. К 30.80 мл (54.5 ммоль) 1.77 М раствора $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$ в ТГФ при 10–15 °С и перемешивании добавляют 4.12 г (27.2 ммоль) $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ в 10 мл ТГФ, перемешивают при 18 °С в течение 30 мин, затем при 5–7 °С добавляют раствор 4.37 мл (54.5 ммоль) пиридина в 20 мл ТГФ, перемешивают ещё 3 ч при 18 °С, упаривают в вакууме водоструйного насоса, маслянистый остаток экстрагируют PhH (5×25 мл), остаток выливают на чашку Петри. После упаривания под тягой он кристаллизуется, давая 5.23 г (57%) сырого соединения **3a**. Часть этого продукта (1.06 г, 3.16 ммоль) в 10 мл ТГФ при 18 °С и перемешивании обрабатывают 3.1 мл насыщенного раствора HCl в Et_2O , перемешивают при 18–19 °С ещё 40 мин, затем бесцветный раствор упаривают на чашке Петри под тягой, остаток обрабатывают 15 мл Et_2O , после чего отфильтровывают 0.87 г чистой соли **3a**. Выход очистки 82%.

Б. К суспензии 0.21 г (5.36 ммоль) NaBH_4 в 10 мл ТГФ добавляют 0.81 г (5.36 ммоль) $\text{HC}(\text{NO}_2)_3$ в 5 мл ТГФ, перемешивают при 20 °С в течение 45 мин (до окончания газовой выделения), фильтруют и добавляют фильтрат к раствору 1.10 г (5.36 ммоль) соли $[(\text{Py})_2\text{BH}_2]^+\text{Cl}^-$ в 20 мл CHCl_3 при 17–20 °С, перемешивают ещё 30 мин, образовавшуюся суспензию упаривают в вакууме, остаток обрабатывают эфирным раствором HCl. Выход 1.77 г (99%).

В. К раствору 1 г (3.12 ммоль) соли **6a** в 10 мл ТГФ в атмосфере сухого азота при 18 °С и перемешивании добавляют 1 мл (3.12 ммоль) 3.12 М раствора BH_3 в ТГФ, перемешивают при комнатной температуре ещё 1 ч, растворитель упаривают на чашке Петри под тягой, остаток обрабатывают 15 мл Et_2O , кристаллы соли **3a** отфильтровывают. Выход 1 г (97%). Аналогично получены борониевые соли **3b, c**.

Соединение 3a. Т. пл. 71–72 °С (ТГФ– Et_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 760, 1325, 1560, 1580 ($\text{C}(\text{NO}_2)_3$), 2390 (BH_3), 2455 (BH_2). Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 1.15 (3H, с, BH_3); 3.88 (2H, с, BH_2); 7.78–8.00 (4H, м), 8.15–8.39 (2H, м) и 8.65–8.89 (4H, м, $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2), δ , м. д. (J , Гц): –24.6 (к, $^1J_{\text{B-H}} = 93.0$, BH_3); 2.1 (т, $^1J_{\text{B-H}} = 119.0$, BH_2). Найдено, %: С 39.09; Н 4.48; В 6.83; N 20.37. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{B}_2\text{N}_5\text{O}_6$. Вычислено, %: С 39.45; Н 4.51; В 6.46; N 20.91.

Комплекс ТГФ и (тринитрометил)борана (4a). К 22 мл (39 ммоль) 1.77 М раствора $\text{BH}_3 \cdot \text{TGF}$ в ТГФ при 10–15 °С и перемешивании добавляют раствор 2.95 г (19.4 ммоль)

HC(NO₂)₃ в 7 мл ТГФ, перемешивают дополнительно ещё 30 мин при 5–7 °С (охлаждение баней с ледяной водой) до окончания интенсивного газовыделения*, добавляют по каплям 1.6 мл (39 ммоль) MeOH в 5 мл ТГФ, перемешивают ещё 40 мин до окончания интенсивного газовыделения, растворители упаривают в вакууме, остаток заливают ~50 мл гексана, осадок отфильтровывают**. Выход 3.95 г (87%), т. пл. 94–95 °С (Et₂O). ИК спектр, ν , см⁻¹: 805, 1320, 1580 (C(NO₂)₃), 2460, 2500 (BH₂). Спектр ЯМР ¹H (CH₂Cl₂), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.05–2.25 (4H, м, 3,4-CH₂ ТГФ); 2.86 (2H, с, BH₂); 4.42 (4H, т, *J* = 7.6, 2,5-CH₂ ТГФ). Спектр ЯМР ¹¹B (CH₂Cl₂), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.0 (т, ¹J_{B-H} = 117.0, BH₂). Найдено, %: С 25.62; Н 4.01; В 4.61; N 17.75. C₅H₁₀BN₃O₇. Вычислено, %: С 25.56; Н 4.29; В 4.60; N 17.88. Аналогично получают комплексы **4b,c**.

(Тринитрометил)боргидрид калия (5a). К суспензии 0.6 г (3.17 ммоль) KC(NO₂)₃ в 9 мл ТГФ в атмосфере высушенного азота при 20 °С и перемешивании добавляют 2 мл (3.17 ммоль) 1.59 М раствора BH₃·ТГФ в ТГФ, перемешивают ещё 40 мин, упаривают в вакууме при 10 мм рт. ст., к остатку добавляют 10 мл Et₂O, отфильтровывают в токе азота, промывают Et₂O (3 × 10 мл). Выход 0.64 г (99%), белый порошок, самопроизвольно взрывающийся при высыхании, температура вспышки 192 °С, растворим в ТГФ и MeCN. ИК спектр, ν , см⁻¹: 780, 1340, 1580 (C(NO₂)₃), 2380–2530 (BH₃). Спектр ЯМР ¹H (MeCN), δ , м. д.: 1.05 (3H, с, BH₃). Спектр ЯМР ¹¹B (MeCN), δ , м. д. (*J*, Гц): –24.4 (к, ¹J_{B-H} = 92.0, BH₃). (Из-за крайней чувствительности соли **5a** к механическим воздействиям её элементный анализ не проводили.)

Превращения (тринитрометил)боргидрида калия (5a). А. К раствору соли **5a**, полученному из 0.50 г (2.65 ммоль) KC(NO₂)₃ и 2.65 ммоль BH₃·ТГФ в 10 мл ТГФ, при 20 °С добавляют 0.54 г (2.64 ммоль) соли [(Py)₂BH₂]⁺Cl⁻, перемешивают при 20 °С в течение 1.3 ч, упаривают реакционную смесь в вакууме при 10 мм рт. ст., остаток обрабатывают 15 мл CH₂Cl₂, фильтруют, осадок промывают на фильтре 10 мл CH₂Cl₂, объединённый фильтрат упаривают в вакууме, получая соль **3a**. Выход 0.87 г (95%), т. пл. 71–72 °С. Проба смешения с заведомым образцом не даёт депрессии температуры плавления.

Б. К раствору соли **5a**, полученному из 1.00 г (5.3 ммоль) KC(NO₂)₃ и 5.3 ммоль BH₃·ТГФ в 15 мл ТГФ, добавляют раствор 5.3 ммоль HCl в 5 мл Et₂O, перемешивают при 20 °С ещё 2.5 ч до окончания газовыделения, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют Et₂O (3 × 50 мл), объединённый экстракт фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, получая комплекс **4a**. Выход 1.16 г (93%), т. пл. 94–95 °С. Проба смешения с заведомым образцом не даёт депрессии температуры плавления, ИК спектр полученного комплекса **4a** идентичен описанному выше.

В. К раствору соли **5a**, полученному из 5.16 г (27.3 ммоль) KC(NO₂)₃ и 27.3 ммоль BH₃·ТГФ в 50 мл ТГФ, добавляют по каплям раствор 3.60 г (27.3 ммоль) Py·HCl в 10 мл HCl₃, оставляют на ночь, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 10 мл ТГФ, фильтрат упаривают в вакууме, получая **(тринитрометил)боргидрид пиридиния (5b)**. Выход 5.32 г (80%), порошок кремового цвета, т. пл. 70–72 °С (с разл.). ИК спектр, ν , см⁻¹: 750–760, 1340, 1580 (C(NO₂)₃), 2395 (BH₃). Спектр ЯМР ¹H (CH₂Cl₂), δ , м. д.: 1.20 (3H, с, BH₃); 8.03–8.68 (5H, м, C₅H₅N); 12.25 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹¹B (CH₂Cl₂), δ , м. д. (*J*, Гц): –24.3 (к, ¹J_{B-H} = 93.0, BH₃). Найдено, %: С 29.67; Н 3.82; В 4.64; N 23.08. C₆H₉BN₄O₆. Вычислено, %: С 29.54; Н 3.72; В 4.43; N 22.96.

Тринитрометанид бис(пиридиниумил)боранида (6a). К суспензии 1.80 г (9.43 ммоль) KC(NO₂)₃ в 28 мл ТГФ в атмосфере высушенного азота при 15–17 °С и

* Для получения спектральных характеристик соли **2** на этой стадии четверть раствора упаривают в вакууме на 2/3, остаток растворяют в 15 мл CH₂Cl₂, операцию повторяют ещё два раза, затем осторожно упаривают в вакууме полностью, остаток растворяют в органических растворителях и записывают его спектральные характеристики.

** При проведении этой операции в некоторых случаях имели место взрывы. Для их предотвращения целесообразно упарить реакционную смесь на 2/3, разбавить остаток 30 мл гексана, декантировать жидкость от осадка, растворить осадок в бензоле, профильтровать, после чего упарить фильтрат на чашке Петри, а затем перекристаллизовать остаток из смеси Et₂O–гексан.

перемешивании добавляют раствор 1.95 г (9.43 ммоль) соли $[(\text{Py})_2\text{BH}_2]^+\text{Cl}^-$ в 19 мл CHCl_3 , перемешивают в течение 3 ч, фильтруют, осадок промывают ТГФ (3×15 мл), объединённый фильтрат упаривают в вакууме водоструйного насоса. Выход 3.02 г (около 100%), жёлтые кристаллы, т. пл. 102–103 °С (ТГФ– Et_2O). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1280, 1500 $[\text{C}(\text{NO}_2)_3^-]$, 2460, 2495 (BH_2). Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2) δ , м. д.: 3.86 (2H, с, BH_2); 7.85–8.05 (4H, м), 8.30–8.50 (2H, м) и 8.78–8.96 (4H, м, $2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). Найдено, %: С 41.30; Н 4.05; В 3.49; N 21.75. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{BN}_5\text{O}_6$. Вычислено, %: С 41.15; Н 3.77; В 3.37; N 21.81. Аналогично получают борониевые соли **6b–f**.

Обменные реакции комплекса 4a с гетероциклическими аминами и оксаадамантами. К раствору 1 г (4.25 ммоль) комплекса **4a** в 10 мл PhH при 15–20 °С и перемешивании добавляют раствор 4.25 ммоль гетероциклического амина или оксаадаманта (А) в 5 мл PhH (схема 10, табл. 1), реакционную смесь перемешивают указанное время при комнатной температуре, периодически контролируя количество выделившегося ТГФ методом ГЖХ (60–70 °С, адсорбент – хромосорб, жидкая фаза – ПЭГ монолауринат). После прекращения нарастания сигнала ТГФ реакционную смесь упаривают на чашке Петри под тягой, остаток последовательно экстрагируют гексаном и Et_2O , объединённый экстракт упаривают в вакууме при комнатной температуре, остаток перекристаллизовывают из смеси Et_2O –гексан. Получают комплексы тринитрометилборана с аминами (соединения **7a–s**) или с оксаадамантами (соединения **4d,e**). Основные характеристики процесса, а также выходы и т. пл. целевых комплексов **4d,e** и **7a–s** приведены в табл. 1.

Комплекс 2л³-оксатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декана и (тринитрометил)борана (4d). Выход 100%, белые с кремовым оттенком кристаллы, т. пл. 143–144 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 800, 1325, 1585–1595 ($\text{C}(\text{NO}_2)_3$), 2455–2500 (BH_2). Спектр ЯМР ^1H (CHCl_3), δ , м. д.: 1.60–2.40 (12H, м, H Ad); 2.68 (2H, с, BH_2); 4.82 (2H, с, H Ad). Спектр ЯМР ^{11}B (CHCl_3), δ , м. д. (J , Гц): –0.5 (т, $J = 120.0$, BH_2). Найдено, %: С 40.47; Н 5.75; В 3.56; N 14.10. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{BN}_3\text{O}_7$. Вычислено, %: С 39.90; Н 5.36; В 3.59; N 13.96.

Комплекс 2л³,6-диоксатрицикло[3.3.1.1^{3,7}]декана и (тринитрометил)борана (4e). Выход 75%, белые кристаллы, т. пл. 125–126 °С. Спектр ЯМР ^1H (CHCl_3), δ , м. д.: 2.06–2.18 (8H, м, H Ad); 2.73 (2H, с, BH_2); 4.00–4.20 (2H, м, H Ad); 4.85–4.95 (2H, м, H Ad). Найдено, %: С 35.66; Н 4.75; В 3.49; N 13.53. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BN}_3\text{O}_8$. Вычислено, %: С 35.67; Н 4.66; В 3.57; N 13.87.

Комплекс пиридина и (тринитрометил)борана (7a). Выход 59%, порошок кремового цвета, т. пл. 78–80 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 800, 1320, 1570 ($\text{C}(\text{NO}_2)_3$), 2450–2485 (BH_2). Спектр ЯМР ^1H (CH_2Cl_2), δ , м. д.: 3.06 (2H, с, BH_2); 8.20–8.38 (2H, м), 8.70–8.86 (1H, м) и 9.10–9.30 (2H, м, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$); Спектр ЯМР ^{11}B (CH_2Cl_2), δ , м. д. (J , Гц): –6.7 (т, $J_{\text{B-H}} = 107.0$, BH_2). Найдено, %: С 29.59; Н 2.79; В 4.49; N 23.15. $\text{C}_6\text{H}_7\text{BN}_4\text{O}_6$. Вычислено, %: С 29.79; Н 2.92; В 4.47; N 23.16.

Взаимодействие комплекса 4a с 2,2,2-тринитроэтанолом. К раствору 1.5 г (6.4 ммоль) комплекса **4a** в 5 мл ТГФ добавляют раствор 2.3 г (13.0 ммоль) 2,2,2-тринитроэтанола в 5 мл ТГФ, выдерживают при комнатной температуре в течение 50 ч (медленно выделяется около 10 ммоль H_2), упаривают в вакууме при 10 мм рт. ст. Остаётся вязкое масло, которое дополнительно вакуумируют 10 ч при 1 мм рт. ст., остаток промывают гептаном (3×20 мл), затем остаток растворяют в PhH, сушат над MgSO_4 , упаривают в вакууме, получают 1.9 г маслообразного вещества, представляющего бис(2,2,2-тринитроэтиловый) эфир (тринитрометил)-бороновой кислоты (**8**), частично в виде комплекса **8**·ТГФ. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 800, 1300, 1600 ($\text{C}(\text{NO}_2)_3$). Спектр ЯМР ^1H (PhH), δ , м. д.: 1.25–1.55 (4H, уш. м, 3,4- CH_2 ТГФ); 3.99 (4H, уш. с, 2 $\text{OCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$); 4.04–4.24 (4H, м, 2,5- CH_2 ТГФ) (соотношение интенсивностей сигналов приблизительно 3:4:3).

Взаимодействие борониевой соли 6a с MeI. К 0.8 г (2.49 ммоль) борониевой соли **6a** в 5 мл ТГФ добавляют 2 мл (32.10 ммоль) MeI, оставляют при комнатной температуре на 3 сут, осторожно упаривают в вакууме, остаток экстрагируют Et_2O , эфир отгоняют, в результате получая 1,1,1-тринитроэтан. Выход 0.15 г (37%), белые кристаллы, т. пл. 56 °С (т. пл. 57 °С [**8**]), проба смешения с заведомым образцом не даёт депрессии температуры плавления.

Файл сопроводительных материалов, содержащий физико-химические и спектральные характеристики синтезированных соединений, а также данные РСА соединения **7o**, доступен на сайте журнала <http://hgs.osi.lv>.

*Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН Ю. Т. Стручкову и к. х. н. А. А. Гусеву за выполнение РСА соединения **7o** и расшифровку его данных.*

Авторы выражают благодарность д. х. н. В. С. Богданову и к. х. н. В. В. Негребецкому за помощь в регистрации и интерпретации спектров двойного бор-протонного резонанса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. L. Ioffe, O. P. Shitov, V. A. Tartakovskij, *IMEBORON VIII – Eighth International Meeting on Boron Chemistry, July 11–15, 1993, Knoxville, Tennessee, USA, Program and abstracts*, 1993, p. 155.
2. H. C. Brown, *Hydroboration*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1962.
3. Е. А. Лаврентьева, Г. В. Лагодзинская, М. Л. Хидеккель, О. П. Шитов, С. Л. Иоффе, В. В. Негребецкий, В. А. Тартаковский, *Журн. общ. химии*, **43**, 295 (1973).
4. G. Belanger-Chabot, M. Rahm, R. Haiges, K. O. Christe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 11002 (2013).
5. O. P. Shitov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskii, S. S. Novikov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **21**, 447 (1972). [*Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **21**, 490 (1972).]
6. А. В. Кессених, В. В. Негребецкий, *Докл. АН СССР*, **177**, 1375 (1967).
7. А. Беллами, *Инфракрасные спектры молекул*, Изд-во иностр. лит., Москва, 1957.
8. S. A. Shevelev, L. I. Dalinger, V. M. Vinogradov, A. A. Fainzil'berg, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, **39**, 1647 (1990). [*Изв. АН СССР, Сер. хим.*, **39**, 1816 (1990).]

¹ *Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, Москва 119991, Россия
e-mail: iof@ioc.ac.ru*

Поступило 28.07.2014