**Борорганические соединения**

Борорганические соединения, содержат атом В, связанный с органическим остатком. Включают: органобораны RnBX3-n(n = 1-3); нейтральные комплексы RnX3-nB\*L (и = 1-3); органобораты M[RnBX4\_n] (n = 1-4); борониевые соли [R(X)BL2]Y, где Х-Н, Hal, ОН, OR', SeR', NH2, NR2, NHNHR', SO4 и т.д., М - катион металла, NH4 или др., L - эфир, амин, сульфид, фосфин и др., Y - анион. К борорганическим соединениям также относят соед., содержащие В в цикле (борацикланы), внутрикомплексные соед. и органокарбораны (см. Карбораны). Синтезированы диборные [напр., R2B—BR2, R2BNHNHBR2, C6H4(BR2)2] и полиборные соединения. Во всех этих в-вах координационное число бора 3 или 4. Наиб. изучены алкил-, ци-клоалкил-, арил-, алкенил- и аллилбораны, а также борацикланы.

В органоборанах атом В и три связанных с ним атома лежат в одной плоскости, а вакантная 2р-орбиталь перпендикулярна к ней; углы RBX близки к 120° (исключение-1-бораадамантан). Трифенил-, три(1-нафтил)-, тримезитилборан и их гомологи в твердом состоянии и в р-рах при низких т-рах имеют конформацию трехлопастного пропеллера. Производные четырехкоординированного В имеют строение правильного или искаженного тетраэдра.

Большинство органоборанов мономерны; нек-рые ассоциированы за счет межмол. координации [как, напр., в (R2BONH2)2], трехцентровых двухэлектронных [напр., в (R2BH2)2] или водородных связей.

Молекулы бороксолов (RBO)3, боразолов (RBNR')3 и сосд. типа (RBS)3 представляют собой шестичленные циклы.

Органобораны - к-ты Льюиса; с основаниями (NH3, R'M, R'OM) дают комплексные соед., напр. (C2H5)3B\*NH3, и органобораты, напр. М [R3BCCR'], M [R3BCN]. Комплексообразование с аминами используется для количеств. оценки стерич. напряжений.

При изучении борорганических соединений широко применяется спектроскопия ЯМР 11В, поскольку величины хим. сдвигов 11В определяются строением и числом заместителей при атоме В. Связь В—С ковалентная, слабополярная. Органобораны RBX2 не способны диссоциировать с образованием карбаннонов (в отличие от солей последних).

Длина связи В—С уменьшается в ряду В—Сsp3 > В—Csp2 > В—Сsр, а также при уменьшении координационного числа бора. Напр., длины связей В—С (нм) составляют: для (СН3)3В 0, 15783, для (CH3)2BF 0, 155, для (С6Н5)3В 0, 152, для НСCBF2 0, 1513; для (CH3)3B\*N(CH3)3 0, 165, для (С6Н5)4В- 0, 164-0, 169.

Энергия (Е)связи В—С в триалкилборанах (342-368 кДж/моль) близка к энергии связи С—С в алканах (355-368 кДж/моль). Связи В—Сsр2 прочнее связей В—Csp3. Напр., в (СН3)3В Е = 363 кДж/моль, в CH3BF2 400 кДж/моль, в (С6Н5)2ВВг 460 кДж/моль.

По хим. св-вам борорганические соединения отличаются от орг. соед. Li, Mg, Al и др. металлов. Так, алкил- и арилбораны не реагируют с СО2, орг. галогенидами, эпоксидами, производными карбоновых к-т и т.д. Триалкилбораны, трициклоалкилбораны и алифатич. борацикланы не расщепляются водой, спиртами, аминами, кетонами и сложными эфирами, р-рами неорг. к-т и щелочей до 100-130°С. Это позволяет проводить многие р-ции борорганических соединений в водных и спиртовых р-рах. Однако в гидридах (R2BH)2 и (RBH2)2 связи В—Н легко расщепляются водой и спиртами.

Низшие члены рядов R3B, R2BX, а также борацикланы самовоспламеняются на воздухе (по зеленому цвету пламени судят о наличии В в соед.). Четырехкоординационные соед. В, как правило, устойчивы на воздухе.

Триарилбораны с Na или его амальгамой дают ярко-окрашенные анион-радикалы или ; R2BHal(R=Alk, Ar) с К или Na-радикалы R2B, к-рые стабилизируются основаниями, напр. пиридином.

Борорганические соединения легко окисляются Н2О2 в щелочной среде, СrO3, КМnО4 и др. При гидролизе или ацидолизе органоборанов всегда образуются RH и (или); р-ции экзотермичны, т.к. связь В—О очень прочна.

В большинстве борорганических соединений борсодержащую группу можно заменить практически на любую функц. группу, Н, D, металл, орг. остаток и т.д., напр.:

Разработаны также способы наращивания углеродной цепи при атоме бора на любое число атомов С с одновременным введением функц. группы. Органобораны электрофильны, а органобораты нуклеофильны. Первая стадия большинства р-ций органоборанов - образование комплексов типа R3B\*L или боратов

Р-цииборорганических соединений можно разделить на след. типы:

1. Обмен функц. групп при атоме В, напр.:

2. Электрофильное деборирование, включает протолиз, галодеборирование арилборанов, взаимод. с солями нек-рых металлов и обменные р-ции.

Протолиз борорганических соединений реагентами НХ (Н2О, ROH, RCOOH, дикетоны, R2NH и др.) широко используется для получения разл. типов борорганических соединений, защиты и определения ОН- и NH2-групп, обезвоживания кристаллогидратов, в акваметрии. Протолиз - промежут. стадия разл. р-ций, в частности "цис-гидрирования" ацетиленов, олефинов и др. непредельных соед.:

Триалкилбораны и алифатич. борацикланы реагируют с Н2О, ROH, R2NH, . H2S, щелочами и неорг. к-тами при 150-200 °С с разрывом одной связи В—С; при этом образуются R2BX, RH, H2 и олефин.

В присут. каталитич. кол-в меркаптанов (и следов О2) или (СН3)3ССООН т-ра р-ции м. б. снижена до 20-70°С. Многие борорганические соединения расщепляются карбоновыми к-тами с образованием углеводородов (при этом конфигурация атома С вположении не меняется): R3B + R'COOH - > 3RH.

Алкинилбораны расщепляются водой и спиртами при 0°С, арил- и винилбораны - водой, спиртами и карбоновыми к-тами при 20-80°С (исключение - тримезитилборан), напр.:

Протолиз бензил- и аллилборанов осуществляется с перегруппировкой:

Арилбораны взаимод. с галогенами с образованием арилгалогенидов.

Типичные р-ции электроф. замещения - переметаллирование, используются для получения металлоорганич. соед., напр.:

Только с использованием соответствующих борорганических соединений получены органические производные Ag и Си, напр. 1-(2-хлорферроценил)серебро, циклопентадиенилмарганецтрикарбонилмедь.

Обменные р-ции органоборанов (диспропорционирование и симметризация) катализируются соед., содержащими группу В—Н, напр.:

Присоединение к кратным связям не характерно для борорганических соединений. Известно лишь неск. примеров таких р-ций, напр. присоединение трибензилборана к алкоксиацетиленам (протекает с перегруппировкой):

При р-циях Alk3B с циклопропенами и бициклобутаном образуются непредельные борорганические соединения:

3. 1, 2-Анионотропные перегруппировки приводят к образованию новых связей С—С, С—О, С—S, С—N и т.д.:

Во всех случаях сохраняется конфигурация R.

К этому типу р-ций относится взаимодействие органоборанов с аминоксидами, алкилсульфенилгалогенидами, илидами, Н2О2, диазосоединениями, а также перегруппировки органоборанов, содержащих электроотрицательные группы у атома С вположении к В, под действием нуклеофилов (R"OH, R"NH2) или электрофилов (А1С13, ZnCl2):

При взаимод. органоборанов R3B и борацикланов с СО (карбонилирование) мигрируют в зависимости от т-ры одна, две или три группы R:

Карбонилирование применяется для синтеза спиртов, альдегидов, карбоновых к-т, в т.ч. прир. в-в, напр. ювабиона, а также циклич. и каркасных соед., напр.:

Мн. органобораты устойчивы в обычных условиях, но перегруппировываются под действием электроф. реагентов Е—У по схеме:

где МСХ = МСCR', MCN, MCH=CR2', MAr; М = = Li, Na, К; Е—Y = НС1, СH3I, (CH3)2SO4, (C2H5)3OBF4, CH2=CHCH2Br, CH3COC1 и др.

Примеры - получение замещенных кетонов и дизамещенных ацетиленов, диалкилирование ароматических соед., алкилирование тиофена, N-метилиндолов и фурана, напр.:

Р-ция R3B с изонитрилами приводит к 2, 5-диборадигидропиразинам (при 150°С), к-рые при нагр. до 200°С (или в присут. протонных р-рителей) изомеризуются в 2, 5-диборапиперазины, что применяется для получения кетонов и третичных спиртов.

Триорганоцианобораты [R3BCN]-Na+, образующиеся при взаимодействии R3B и NaCN в воде или диглиме, устойчивы в обычных условиях, но перегруппировываются под действием HCN, (CF3CO)2O и С6Н5СОС1. Из образующихся при этом 1-окса-4-аза-2-борациклоент-4-енов получают амины, кетоны или третичные спирты:

4. Радикальные р-ции, первая стадия к-рых - гомолитич. разрыв связи В—С Включают: автоокисление (применяется в синтезе пероксидов, спиртов, гидропероксидов, полимеров); сдваивание радикалов под действием солей Ag, Cu, Au, Pt, Pd (при получении углеводородов и их производных, металлоорганич. соед.); инициируемое О2, УФ-излучением или пероксидами 1, 4-присоединение R3B к непредельным альдегидам и кетонам; деалкилирование триалкилборанов меркаптанами, диалкилдисульфидами; алкилирование нек-рых олефинов, ароматич. и гетероциклич. соед.:

Эфиры акриловой и метакриловой к-т, их нитрилы и др. мономеры полимеризуются под действием органоборанов и следов О2 по цепному радикальному механизму.

5. Р-ции с участиемН иН, т.е. атомов Н соотв. вилиположении к атому В. При галогенировании алкилборанов замещается атомН и образуются галогеналкилбораны. Последние расщепляются выделившимся HHal, давая RHal, а под действием Н2О, аминов или А1На13 перегруппировываются с образованием новой связи С—С, напр.:

ОтщеплениеН в виде гидрид-иона - основная стадия р-ций органоборатов с галогенсодержащими орг. соед. (С6Н5СН2С1, RCOC1 и др.):

Р-ции алкил- и циклоалкилборанов с участиемН: переалкилирование высшими олефинами, диенами, ацетиленами, восстановление нитрилов, ароматич. альдегидов и т.д., напр.:

Отрыв лежит в основе синтеза олефинов из нек-рых органоборатов:

Борорганические соединения, содержащие электроотрицат. группы X (Hal, OR, SR) в илиположениях к атому В, легко претерпевают элиминирование:

6. Термич. изомеризация, т.е. миграция В в конец углеродной цепи - уникальное св-во алкил- и циклоалкилборанов:

(Кат. - соед., содержащие группу В—Н.) Эта р-ция используется для изомеризации неконцевых олефинов волефины, метилцикленов в метиленцикланы, для синтеза первичных спиртов и т.п., напр.:

7. Преобразование заместителей при атоме В, т.е. их гидрирование, галогенирование, нитрование, циклизация и др. Один из примеров - циклизация бензоиламиномегилборной к-ты:

Бромированием, нитрованием, окислением и т.д. фенил-и толилборной к-т синтезированы многочисл. функциональные производные фенилборной к-ты. Группы В(ОН)2 и ВС12 ориентируют замещение в бензольном кольце в мета-положение, напр. для В(ОН)2 константыи заместителя соотв. - 0, 01 и +0, 013.

Наиб. распространенные способы получения борорганических соединений: 1. Переметаллирование - действие орг. соед. Li, Na, Mg, А1 и др. металлов (М) на ВХ3, RBX2, R2BX (X = Н, Hal, OR', SR', NR'), напр.:

2. Окислит-восстановит. р-ция ВНа13 с АгН или Arl:

3. Гидроборирование, а также аллил-, карбо-, тио- или галоборирование олефинов, диенов, ацетиленов, алленов и циклопропанов:

Гидроборирование-цис-присоединение в-в, содержащих группу ВН, к кратной связи. Гидроборирующими агентами служат диборан (в эфирах), комплексы борана с ТГФ, аминами, диметилсульфидом, а также получаемые из Н3В\*ТГФ дициклогексилборан, бис-(1, 2-диметилпропил)боран (так наз. дисиамилборан), 1, 1, 2-триметилпропилборан (тексилборан), катехолборан (ф-ла I); 9-борабицикло-[З.З.Пнонан (9-ББН; II), а также диизопинокам-феилооран(III)-один из широко распространенных хиральных реагентов в орг. химии.

4. Обменные р-ции, катализируемые соед., содержащими группу В—Н, напр.: R3B + BX3 - > R2BX+ RBX2, где X = Hal, OR', SR', NR2 и др.

5. Переалкилирование триалкилборанов высшими олефинами, ацетиленами или диенами (при 150-200°С):

6. Пиролиз алкил- или арилборанов, Триалкилбораны, имеющие хотя бы в одном из заместителей больше трех атомов С, при 200-300 °С превращаются в борацикланы (с промежуточным образованием диалкилборанов и соответствующих олефинов), напр.:

7. Диборирование олефинов, ацетиленов, циклопропанов и ароматич. соед. производными диборана, напр.:

8. Деалкилирование или деарилирование оргатюборанов, напр. при их взаимод. с галогенами и неорг. к-тами (см. выше).

Борорганические соединения широко применяются в орг. синтезе. Органобораны алкилируют, арилируют и винилируют галоформы, тио-соед. игалогенкарбонильные соед. в присут. оснований, генерирующих карбанион. Последний реагирует с органобораном с образованиемгалоген- илитиоалкилсодержащего борорганического соединения, претерпевающего 1, 2-анионотропную перегруппировку:

Эти р-ции применяются в синтезе вторичных и третичных спиртов, альдегидов и кетонов.

Эфирыгалогенуксусной к-ты ибромметилсульфонильные эфиры алкилируются и арилируются в присут. (СН3)3СОК, галогеннитрилы - в присут. 2, 6-ди-трет-бутилфенолята К:

Используются также органобораты меди Cu[R3BCH3] и комплексы RCu\*BF3, в частности, дляалкилирования непредельных альдегидов и кетонов, производных акриловой и пропиоловой (ацетиленкарбоновой) к-т.

В ряде случаев R3B (R-Alk, циклоалкил) применяются для повышения селективности р-ций, напр.:

Производные диборана (R2BH)2, (RBH2)2, их комплексы R2BH\*L, RBH2\*L [где R-Alk, Ar, OR', SR', Hal; L-диэтиловый эфир, ТГФ, (CH3)2S, R3N, пиридин и др.], а также органогидробораты M[R3BH] (R = Н, Alk, C6H5, мезитил;

К2В - борациклоалкил; К3В - борафеналил и др.) - селективные восстановители функциональных групп и кратных связей. Соединения типа (обозначается N2226B2226) - апроточные высокополярные р-рители.

Применяют борорганические соединения также для получения бороводородов и карборанов; как добавки к моторным и реактивным топливам, смазочным маслам и красителям; как катализаторы и сокатализаторы полимеризации непредельных соед. и окисления углеводородов; антиоксиданты, бактерициды, фунгициды; реагенты в хим. анализе, напр. калигност NaB(C6H5)4 и цезигност Na[(С6Н5)3ВСК] - для определения и выделения К+ , Rb+ , Cs+ , NH4+, аминов и антибиотиков; флавогност (С6Н5)2ВОСН2СН2NН2 - для определения, идентификации и характеристики флавонов и выделения антибиотиков. Некоторые борорганические соединения используют в медицине, в частности для нейтронной терапии раковых опухолей.

**Список литературы**

Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н., Борорганические соединения в органическом синтезе, М., 1977;

Пелтер А., Смит К., в кн.: Общая органическая химия, пер. с англ., т. 6, ч. 14, М., 1984, с. 233-537;

KliegelW., Вог in Biologic, Medizin und Pharmazic, B.-[u. a.], 1980.