77730 –
Ав.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

И.В. КРЮКОВА

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ БОРАЗИНОВ

А в т о р е ф е р а т

диссертации, представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ:

доктор химических наук
В.П. МАРКОВ

кандидат химических наук
Е.М. ФЕДНЕВА

Москва - 1967 год.

БИБЛИОТЕКА
Отделения Химических
наук АН СССР

Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова Академии Наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета или прислать свои отзывы.

О времени защиты будет сообщено за 10 дней в газете "Вечерняя Москва".

Защита предполагается в_____м-це 196__г.

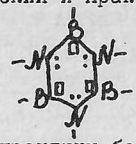
С диссертацией можно ознакомиться в бибилиотеке Отделения химических наук АН СССР

Дата рассылки автореферата_____ 196___ г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук

М.А.ГЛУШКОВА.

Боразины - неорганические гетероциклические соединения, представляющие теоретический и практический интерес.



С точки зрения практики боразины находят применение в качестве катализаторов полимеризации, добавок к топливу и в счетчиках нейтронов. Кроме того, на основе боразинов можно получать неорганические полимеры, обладающие достаточно высокой термической устойчивостью.

В теоретическом отношении сведения о боразине и его производных расширяют представления о природе химической связи в неорганических соединениях. Понятие о химической связи для неорганических соединений такого типа не укладываются в рамки классической теории строения. Полуэмпирические данные, полученные с помощью современного метода расчета МО ЛКАО, также показывают сложность боразиновой системы.

Благодаря тому, что в боразинах атомы азота, имеющие неподеленные электронные пары, находятся по соседству с атомами бора, обладающими свободными орбитами, для боразинов следует ожидать ослабления как донорных, так и акцепторных свойств, по сравнению со свойствами соединений NR_3 и BX_3 соответственно, где R = алкил, X = F, Cl, алкил. Возможность $p_\pi - p_\pi$ взаимодействия в боразиновом кольце приводит к представлению об "ароматичности" этого класса соединений. Различные факторы (температура, природа растворителей и т.д.), в том числе характер атомов и групп, связанных с атомами бора и азота могут быть причиной ароматического (подобно бензолу) и неароматического поведения боразинов. Изучение донорной и акцепторной способности боразинов, а также ароматических свойств их представляет интерес для понимания природы боразинового кольца. Если в литературе имеются данные о донорной способности боразинов, то вопрос об их акцепторном поведении почти не затронут.

Следует также отметить, что неизвестны соединения переходных металлов, в которых боразиновый цикл играет роль лиганда донорной, акцепторной или ароматической природы. Вопрос о возможности образования таких соединений и их прочности тесно связан с донорной или акцепторной способностью боразинового кольца. В литературе нет данных о месте боразинов среди других донорных и акцепторных систем.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение способности боразинового кольца реагировать в качестве донорной и акцепторной системы. Для качественной оценки акцепторных свойств

боразинов изучалось отношение их к веществам n-и π- донорного типа (диглим[x], пиридин, мезитилен). Для сравнения донорной способности боразинового цикла с n-и π - донорами исследовалось взаимодействие боразинов с гексакарбонилами металлов подгруппы хрома, а также с мезитилен-, диглим - и трипиридинтрикарбонилмолибденом. Гексакарбонилы металлов подгруппы хрома и производные трикарбонила молибдена выбраны нами как вещества, с которыми легко реагируют различные n- и π - доноры.

Помимо этого для выяснения влияния температуры реакции и следов влаги на поведение боразинов в условиях реакции изучалась их гидролитическая и термическая устойчивость. С той же целью исследовалось влияние температуры на поведение гексакарбонилов металлов подгруппы хрома.

В диссертации использованы следующие методы исследования: метод синтеза, методы физико-химического анализа, а именно, термографический с построением диаграммы плавкости в сочетании с анализом кривых выделения окиси углерода и с методом микроструктуры, а также методы УФ и ИК-спектроскопии.

При работе с боразинами и производными карбонила молибдена, а также гексакарбонилами металлов подгруппы хрома были приняты все возможные меры предосторожности, чтобы избежать влияния влаги и кислорода на данные соединения. С этой целью все операции проводились в атмосфере сухого инертного газа, а растворители тщательно абсолютировались.

Основной экспериментальный материал получен для гексаметилборазина, который является одним из наиболее термически и гидролитически устойчивых боразинов. Для сравнения приводятся данные, касающиеся поведения цикла B- трихлорборазина, который в литературе рассматривается как наиболее "ароматический" представитель боразинов.

Изучение взаимодействия гексаметилборазина к донорным соединениям: мезитилену, пиридину и диглиму.

Для оценки акцепторных свойств цикла гексаметилборазина изучено отношение его к диглиму, пиридину (n-доноры), мезитилену (π - донор).

С помощью метода электронной спектроскопии показано, что гексаметилборазин не реагирует с мезитиленом и пиридином в условиях обычного синтеза, получить соединения гексаметилборазина с мезити-

---

x/ диметиловый эфир диэтиленгликоля $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$.

леном и пиридином также не удалось. Эти факты говорят о том, что боразиновое кольцо в данных условиях не проявляет достаточно выраженных акцепторных свойств по отношению к мезитилену и пиридину.

Случаи поведения боразинового кольца как κ- акцептора в литературе практически исчерпываются немногими сведениями. Известно, что боразины медленно реагируют с аминами и диэтиловым эфиром с образованием продуктов неопределенного состава. Сообщается, что боразин дает аддукт с метиловым спиртом состава $B_3N_3H_6 \cdot 3CH_3OH$ Упоминается также о существовании соединения $B_3Cl_3N_3(C_6H_4Br_2\text{-}n)_3 \cdot 3C_4H_8O$ В этих соединениях с боразиновым кольцом взаимодействуют три молекулы, содержащие по одному атому кислорода.

Нам удалось получить аддукт гексаметилборазина с диглимом $B_3N_3(CH_3)_6 \cdot C_6H_{14}O_3$ при кипячении гексаметилборазина в диглиме (160°С) в течение 8 часов. После удаления диглима под вакуумом, путем сублимации (90°/мм.рт.ст.) были выделены бесцветные кристаллы с температурой плавления 168°С. При нагревании несколько выше температуры плавления происходит отщепление молекулы гексаметилборазина. Существование данного соединения подтверждается химическим анализом и УФ-спектром. ИК-спектр аддукта указывает на присутствие боразинового ядра. При этом связь бор-азот имеет более низкую частоту колебания по сравнению с колебаниями в исходном гексаметилборазине. В соединении $B_3N_3(CH_3)_6 \cdot C_6H_{14}O_3$ гексаметилборазин играет роль тридентатного лиганда акцепторного типа за счет атомов бора. Таким образом, можно считать, что по отношению к κ- донорам, имеющим атом кислорода, боразины способны проявлять акцепторные свойства.

Изучение взаимодействия циклической системы боразина к гексакарбонилу молибдена, диглим-, мезитилен- и трипиридинтрикарбонилмолибдену в растворителях.

Для сравнения донорно-акцепторной способности боразинового кольца с κ- и π- донорами изучалось отношение гексаметилборазина к гексакарбонилу молибдена, мезитилен-, диглим- и трипиридинтрикарбонилмолибдену.

Для гексаметилборазина с гексакарбонилом молибдена и его производными можно ожидать следующие варианты реакций:

I.Вытеснение карбонильных групп из гексакарбонила молибдена

$$Mo(CO)_6 + B_3N_3(CH_3)_6 \rightarrow Mo(CO)_3 \cdot B_3N_3(CH_3)_6 + 3CO \qquad /1/$$

или

$$Mo(CO)_6 + 3B_3N_3(CH_3)_6 \rightarrow Mo(CO)_3 \cdot [B_3N_3(CH_3)_6]_3 + 3CO \qquad /2/$$

При этом гексаметилборазин может выступать как три- (уравнение I) и монодентатный лиганд (уравнение 2). Следует отметить, что в положении тридентатного лиганда боразиновое кольцо может быть как циклическим триамином, так и ароматической системой, подобно бензолу, образующему соединения "сандвичевого" типа.

2.При вытеснении молекул мезитилена, пиридина и диглима из соответствующих производных молибдентрикарбонила может получаться то же производное трикарбонилмолибдена с гексаметилборазином, что и в пункте I.

Изучение поведения гексаметилборазина и гексакарбонила молибдена в циклогексане показало, что в растворителе нейтральной природы вещества не взаимодействуют друг с другом и не изменяются.Таким образом, гексаметилборазин не способен вытеснять при этих условиях CO - группы из карбонила молибдена.

Реакции гексаметилборазина с диглим- и мезитиленнтрикарбонилмолибденом проводились в процессе образования последних. При нагревании эквимолекулярных количеств гексаметилборазина и гексакарбонила молибдена в диглиме при температуре 161°С в течение 8 часов было обнаружено выделение окиси углерода. После удаления из фильтрата диглима, под вакуумом путем сублимации (100°/I мм рт.ст.) были выделены бесцветные кристаллы с температурой плавления 168°С. Полученное соединение имело тот же химический состав и ИК-спектр, что и вещество, выделенное после кипячения гексаметилборазина с диглимом. Взаимодействие гексаметилборазина с диглимтрикарбонилмолибденом не отмечено. На этом основании можно считать, что гексаметилборазин не вытесняет молекулу диглима из диглимтрикарбонилмолибдена. Напротив, в присутствии η - донора диглима, имеющего атомы кислорода, гексаметилборазин проявляет акцепторные свойства.

Гексаметилборазин не вытесняет также мезитилен из мезитиленнтрикарбонилмолибдена. В этом случае гексаметилборазин оказывается более слабым донором, чем π -донор мезитилен. Полученные результаты согласуются со значениями ионизационных потенциалов гексаметилборазина (8,7 ev) и мезитилена (8.14 ev), характеризующих относительную донорную способность лигандов.

Иначе обстоит дело при нагревании гексаметилборазина с трипиридинтрикарбонилмолибденом $(C_5H_5N)_3 \cdot Mo(CO)_3$ в диглиме. В результате нагревания эквимолекулярных количеств гексаметилборазина и трипириндинтрикарбонилмолибдена в диглиме при температуре 33°С и давлении 15-30 мм рт.ст. в течение 5 часов были выделены кристаллы, представляющие собою смесь продукта реакции с трипиридинтрикарбонилмолибденом. Как показали результаты дифференциально-тер-

мического анализа совместно с кривой выделения окиси углерода продукт реакции начинает разлагаться при 105°С. Тем же методом установлено, что трипиридинтрикарбонилмолибден имеет температуру разложения 176°С. В ИК-спектре трипиридинтрикарбонилмолибдена частоты колебания СО-групп имеют значения 1890, 1760 $см^{-1}$, в то время как для продукта реакции в спектре появляются новые частоты 2010, 1840 $см^{-1}$.

Смещение валентных колебаний карбонильных групп в сторону высоких частот соответствует более высокому порядку связи СО. Порядок связи СО может быть повышен за счет ослабления связи металл-углерод, как следствие упрочнения связи металл-лиганд. Следовательно можно предположить, что получается соединение состава гексаметилборазинтрикарбонилмолибден $B_3N_3(CH_3)_6 \cdot Mo(CO)_3$. Образование этого соединения можно объяснить следующим образом. Благодаря большей донорной силе, согласно значению ионизационного потенциала, гексаметилборазин (8,7 ev) вытесняет пиридин (9,23--9,28 ev) из трипиридинтрикарбонилмолибдена. Затем, по-видимому, происходит упрочение связи металл-боразиновый цикл за счет акцепторного взаимодействия боразинового цикла с электронными парами d - орбит металла в трикарбонилмолибдене. Возможно, что в результате такого сложного взаимодействия гексаметилборазина с металлом связи лиганд-металл мало будут отличаться от связей арен-металл. Цикл гексаметилборазина вероятнее всего будет выступать здесь как единая донорно-акцепторная система.

В литературе сообщается о соединении $B_3N_3(CH_3)_6 \cdot Cr(CO)_3$. Оно получено в результате замещения ацетонитрила в соответствующем производном трикарбонилхрома $(CH_3CN)_3 \cdot Cr(CO)_3$. Для различных хром-ароматических и хром-боразиновых циклов опубликованы расчеты энергии делокализации и прочности связи хром-ядро в π- комплексах, сделанные методом молекулярных орбит. Показано, что энергия взаимодействия в системе хром-боразин меньше, чем в системе хром-бензол. На основании этого делается вывод о том, что боразиновые комплексы могут иметь характер "сандвичевых" или "полусандвичевых" соединений и при этом будут обладать меньшей устойчивостью, чем соответствующие ароматические комплексы. В связи с этим, относительно устойчивости комплексов интересно отметить следующее. Комплекс гексаметилборазинтрикарбонилмолибден имеет температуру разложения 105°С, которая меньше, чем температура разложения комплекса бензолтрикарбонилмолибдена (120-125°С).

Таким образом, полученные нами данные позволяют сделать качественную оценку относительной донорной способности цикла гексаметилборазина. Донорная способность его выражена в меньшей степени, чем у μ- донора диглима и π- донора мезитилена, но больше, чем у μ- донора пиридина по отношению к трикарбонилмолибдену. В результате этого гексаметилборазин не вытесняет диглим и мезитилен из соответствующих производных трикарбонилмолибдена, но замещает пиридин в трипиридинтрикарбонилмолибдене, с образованием гексаметилборазинтрикарбонилмолибдена, в котором цикл гексаметилборазина следует рассматривать как единую донорно-акцепторную систему.

При изучении взаимодействия β- трихлорборазина с гексакарбонилом молибдена предполагалось, что согласно литературным по ИК--спектроскопии данным β - трихлорборазин в большей степени способен проявлять ароматические свойства, чем гексаметилборазин. На основании этого ожидалось, что цикл β - трихлорборазина будет вытеснять CO-группы из гексакарбонила молибдена согласно уравнению I. Однако был выделен только продукт конденсации β- трихлорборазина. Оказалось, что в условиях эксперимента β- трихлорборазин претерпевает конденсацию прежде, чем происходит его реакция с гексакарбонилом молибдена.

Изучение взаимодействия β-трихлор- и гексаметилборазина к гексакарбонилам металлов подгруппы хрома методом физико-химического анализа.

Отношение цикла β- трихлорборазина и гексаметилборазина к гексакарбонилам металлов подгруппы хрома в твердой фазе исследовалось также методом дифференциально-термического анализа. Этому предшествовало изучение поведения боразинов в политермических условиях. Для β- трихлорборазина было найдено, что в условиях записи кривых нагревания (скорость нагревания 3-4°в мин) процессы конденсации практически исключаются. На основании данных термического поведения боразинов и карбонилов металлов в политермических условиях также было показано, что в области температур превращений для каждой системы летучесть компонентов не превышает точности взвешивания навески смеси (0,0I г).

Исследованы системы гексаметилборазин-гексакарбонилы хрома, молибдена, вольфрама и β- трихлорборазин-гексакарбонил молибдена. Более детально изучена система гексаметилборазин - гексакарбонил молибдена.

Запись термограмм смесей для систем проводилась на пирометре Н.С.Курнакова. Навеска смеси помещалась в сосуд Степанова, соединенный с газовой бюреткой. Это давало возможность одновременно с записью простой и дифференциальной кривой регистрировать количество окиси углерода, которая, как было установлено анализом, являлась единственным газом, выделяющимся в процессе нагревания смесей. Данные о выделении окиси углерода служили дополнением к результатам дифференциально-термического анализа.

В системе гексаметилборазин-гексакарбонил молибдена исследовались I9 смесей, приготовленных через 5 весовых процентов (навеска 0,2-0,4 кг). При нагревании смесей всех исследуемых составов от 24 до 350°С было найдено, что на термограммах отсутствуют тепловые эффекты при 98 и I48°С, характеризующие температуры плавления чистых гексаметилборазина и гексакарбонила молибдена, соответственно (табл. I). В области температур от 84° до I40° С и I60-I86°С появляются новые эндотермические эффекты, несвойственные исходным веществам.

По данным термического анализа была построена диаграмма плавкости гексаметилборазин-гексакарбонил молибдена (рис.I). На основании геометрического анализа диаграммы плавкости в системе обнаружено существование двух химических соединений при молярном отношении гексаметилборазина к гексакарбонилу молибдена равному 3 : I (60 вес.% $B_3N_3(CH_3)_6$) и I : 2 (25 вес.% $B_3N_3(CH_3)_6$). По форме кривых ликвидуса в области максимумов на диаграмме плавкости можно сделать вывод о том, что соединения диссоциируют при плавлении. Температура плавления первого химического соединения I20°С, второго I28°С. Можно предполагать, что горизонтальные линии на диаграмме плавкости при температурах 90° и 86°С соответствуют полиморфным превращениям химических соединений. Выше ликвидуса можно провести горизонтали по точкам, отвечающим температурам кипения исходных веществ. Это можно рассматривать как указание на то, что химические соединения образуются по типу аддуктов, которые распадаются на исходные компоненты выше линии ликвидуса. В системе четко выявляются три эвтектики с содержанием гексакарбонила молибдена I5, 57, 87 вес.% и с температурой плавления 95, I08, II8° соответственно.

Существование в системе двух химических соединений и трех эвтектик подтверждается данными микроструктурного анализа.

Результаты газоволюметрического анализа также хорошо согласуются с данными дифференциально-термического анализа. На поли-

Таблица I.

Тепловые эффекты (^{o}C) по данным дифференциально-термического анализа.

Чистый $B_3N_3(CH_3)_6$	Смеси, содержащие $Mo(CO)_6$ в %																			Чистый $Mo(CO)_6$
	5	I0	I5	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	
98	90	90	90	89	90	90	90	9I	90	9I	90	9I	89	89	86	86	88	88	86	I48
22I	95	95	95	95	95	95	95	95											90	I55
	97			I05	I08		I08	II0	I08	I06	I08	II0	I08	I06	I08	II8	II8	II8	II8	
					II2	II6	I20	I2I	I20	II7	II6	I2I	I25	I26	I28	I26	I25	I22		
					I56					I55	I54	I56		I56	I56	I52	I56	I54	I40	
			I66		I66		I6I	I65	I60	I6I	I64		I62			I62			I60	
					I73				I68	I72		I75	I76				I72			
	22I	2I6	22I	2I8	22I	2I5	2I8	2I9	2I8	2I9	22I	2I7	2I8	2I9	2I8	205	2I7	I86		

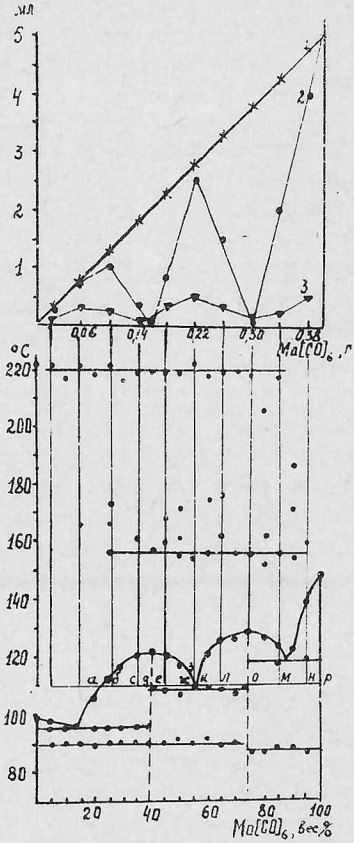


Рис. I. Диаграмма плавкости системы гексаметилборазин--гексакарбонил молибдена, совмещенная с изотермами выделения окиси углерода. Изотерма 110^{0} :

I - рассчитанная теоретически без образования соединений;

2 - с учетом образования соединений;

3 - практически полученная.

термах, построенных для каждой смеси (рис.2) не наблюдается прямой зависимости между количеством выделившейся окиси углерода и содержанием карбонила в навеске до температуры 165°, как это наблюдается для свободного гексакарбонила молибдена. Выше данной температуры количество выделившейся окиси углерода пропорционально содержанию карбонила в навеске. Эти факты еще раз говорят о том, что в системе образуются химические соединения, устойчивые до температур плавления и полностью распадающиеся до 165°С.

Существование двух химических соединений, а также образование их по типу аддуктов, а не продуктов замещения подтверждается характером изотерм, совмещенных с диаграммой плавкости. С этой целью были использованы изотермы (110°С) теоретически рассчитанные без учета (рис.I, изотерма I), с учетом образования химических соединений (рис. I, изотерма 2) и практически полученные на основании политерм выделения окиси углерода (рис. I, изотерма 3).

Расчет теоретических изотерм проводился в соответствии с данными об изучении термического поведения карбонила молибдена в политермических условиях. В случае изотерм, полученных без учета образования химических соединений, количество выделившейся окиси углерода пропорционально количеству карбонила молибдена, содержавшемуся в навеске. Теоретическая изотерма для случая образования химических соединений строилась по результатам разложения несвязанного карбонила молибдена в системе. Количество несвязанного карбонила при 110°С определялось для каждого состава смеси согласно правилу отрезков.

Изотермы, рассчитанные теоретически без учета образования химических соединений, имеют вид прямых, наклонных к оси абсцисс. Образование химических соединений существенно изменяет вид изотерм. На изотермах появляются два минимума для составов, соответствующих химическим соединениям. Практически полученная изотерма по характеру совпадает с теоретической (изотерма 2). Однако количество выделившейся окиси углерода на изотерме 3 несколько меньше, чем на изотерме 2. Такое расхождение в результатах вызвано незначительным улетучиванием карбонила молибдена (максимальная потеря карбонила за счет улетучивания составляет 0,007 г).

Таким образом, согласно изотермам 2,3, имеющим два минимума, которые совпадают с максимумами на диаграмме плавкости подтверждается существование двух химических соединений и образование их по типу аддуктов, а не замещения. В случае образования химических соединений по типу замещения наблюдалось бы появление максимумов

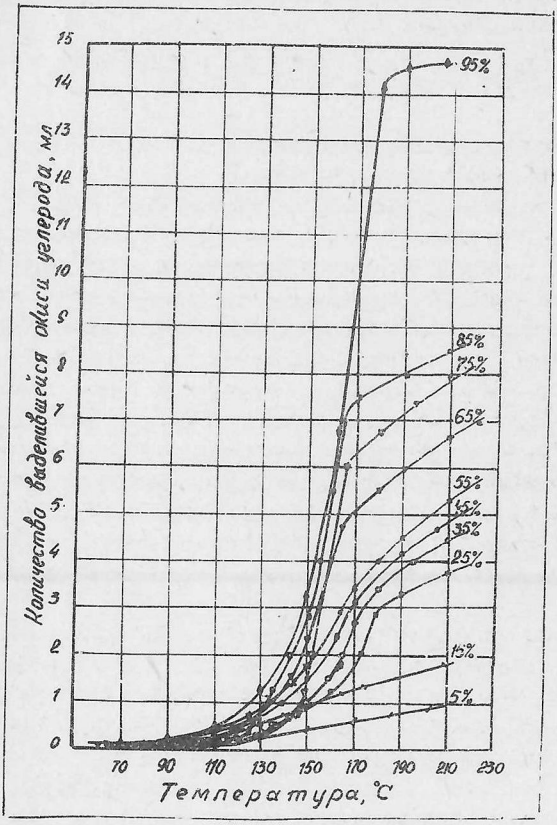


Рис. 2. Выделения окиси углерода в системе гексаметилборазин-гексакарбонил молибдена.

на изотермах 2,3, отвечающих максимумам на диаграмме плавкости.

С том, что в системе образуются химические соединения, устойчивые до температур плавления, свидетельствуют также данные о скорости выделения окиси углерода. Скорость выделения окиси углерода для каждой смеси определялась методом Стирлинга, основанным на интерполяционной формуле:

$$\frac{dy}{dx}=\frac{1}{h}\left(\frac{\Delta_0'+\Delta_1'}{2}-\frac{1}{6}\,\frac{\Delta_1'''+\Delta_2'''}{2}\right),$$

где Δ' - разность первого порядка,

Δ''' - разность третьего порядка,

h - одинаковое превращение величины X.

Разности первого и третьего порядка находились на основании результатов газового анализа, представленных для каждой смеси в виде графика: количество выделившейся окиси углерода - время.

Почти нулевая скорость выделения окиси углерода до температур линии ликвидуса для смесей различного состава является результатом связанного состояния карбонила молибдена в смеси. Начало интенсивного выделения окиси углерода для всех смесей начинается выше 130°С, т.е. выше температуры диссоциации химических соединений. Максимальная скорость выделения окиси углерода достигается в области 150-160°С, т.е. в области температур полного разложения химических соединений.

На образование аддуктов гексаметилборазина с карбонилом молибдена при молярном отношении 3 : I и I : 2 указывают данные УФ-спектров.

В системах гексаметилборазин-гексакарбонил хрома, вольфрама и B- трихлорборазин-гексакарбонил молибдена дифференциально-термическим методом совместно с данными газоволюметрического анализа также обнаружено существование двух химических соединений, диссоциирующих при температуре плавления (табл. 2).

Таблица 2.

Состав и температура плавления химических соединений в системах боразины-гексакарбонилы металлов.

Боразин	Карбонил	Состав I-го химического соединения: молярное отношение боразина к карбонилу	Температура плавления в °С	Состав II-го химического соединения: молярное отношение боразина к карбонилу	Температура плавления в °С
$B_3N_3(CH_3)_6$	$Cr(CO)_6$	3 : I	I2I	I : 2	I28
$B_3N_3(CH_3)_6$	$Mo(CO)_6$	3 : I	I20	I : 2	I28
$B_3N_3(CH_3)_6$	$W(CO)_6$	3 : I	I42	I : 2	I50
$B_3Cl_3N_3H_3$	$Mo(CO)_6$	3 : I	I26	I : 2	I28

Таким образом, в изучаемых системах дифференциально-термическим методом с построением диаграмм плавкости и данными газоволюметрического анализа обнаружено существование двух химических соединений при молярном отношении боразина к карбонилу металла 3:I и I:2.

Образование химических соединений происходит без выделения окиси углерода по типу аддуктов. Общая формула химических соединений может быть представлена в виде:

$$nM(CO)_6 \cdot mB_3R_3N_3R'_3$$

где n = I и 2 m = 3 и I ;

$M = Cr, Mo, W$; $R = Cl$ и CH_3 ; $R' = H$ и CH_3.

Можно предполагать, что образование аддуктов осуществляется в результате донорно-акцепторного взаимодействия СО-групп карбонилов металлов и бор-азотных атомов боразинового цикла.

Из литературных данных известно, что для производных бензола с карбонилами также предполагается образование аддуктов за счет π- связей. Эти аддукты являются промежуточными соединениями при образовании замещенных трикарбонилметаллов.

В нашем случае в системах боразины-гексакарбонилы металлов подгруппы хрома дифференциально-термическим методом зафиксировано существование только аддуктов. Вероятно в данных условиях, а также в растворителях, боразиновый цикл в силу его слабой донорной способности (или слабой "ароматичности") не вытесняет карбонильные группы.

ВЫВОДЫ

I.Изучено взаимодействие гексаметилборазина к π- донору мезитилену, n- донорам диглиму и пиридину, а также к мезитилен-, диглим-, трипиридинтрикарбонилмолибдену и гексакарбонилам металлов подгруппы хрома. Исследовано поведение B-трихлорборазина к гексакарбонилу молибдена. В работе использованы методы синтеза, электронной и инфракрасной спектроскопии, физико-химического анализа: дифференциально-термический, газоволюметрический, микроструктурный.

2.Сделана качественная оценка относительной донорной способности гексаметилборазина. Донорная способность его выражена сильнее, чем у n- донора пиридина, но слабее, чем у n- донора диглима и π- донора мезитилена по отношению к остатку трикарбонилмолибдена.

3.Установлено, что гексаметилборазин является тридентатным лигандом акцепторного типа к атомам кислорода диглима. Получено соединение состава $B_3N_3(CH_3)_6 \cdot C_6H_{14}O_3$, имеющее температуру плавления 168°С.

4.Методами ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа обнаружено существование соединения гексаметилборазинтрикарбонилмолибдена, разлагающегося при 105°С. В этом случае кольцо гексаметилборазина, по-видимому, играет роль лиганда донорно-акцепторного типа.

5.Выяснено одинаковое поведение циклов *B*- трихлорборазина и гексаметилборазина относительно гексакарбонилов металлов подгруппы хрома методами физико-химического анализа. В системах боразины-карбонилы металлов обнаружены два химических соединения при молярном отношении боразинов к карбонилам металлов 3:1 и 1:2, диссоциирующих при температуре плавления.

Образование химических соединений происходит без вытеснения СО-групп из карбонилов металлов по типу аддуктов за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

6.Полученные результаты расширяют представления о координационной химии боразинов как неорганических циклических систем.

Основное содержание диссертации изложено в следующих статьях:

1. Е.М.Феднева, И.В.Крюкова. - Журнал неорганической химии, 9, 2115, (1965).
2. Е.М.Феднева, И.В.Крюкова. - Журнал неорганической химии, 2, 256, (1966).
3. Е.М.Феднева, И.В.Крюкова, В.И.Алпатова - Журнал неорганической химии, 9, 2058, (1966).
4. Е.М.Феднева, И.В.Крюкова. - Доклады АН СССР, 170, 861 (1966).
5. Е.М.Феднева, И.В.Крюкова - Журнал неорганической химии (в печати).
6. Е.М.Феднева, И.В.Крюкова (в печати).
7. Е.М.Феднева, И.В.Крюкова (в печати).

Результаты работы были доложены на научных конференциях сотрудников ИОНХ АН СССР (Москва, в феврале 1964 г., декабре 1965г.) и на XX-ой научно-теоретической конференции, посвященной 50-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции (Челябинск, 1967г.).

Черметинформация, зак.1118,
тир.150, уч.изд.л. 0,85,
1,0 п.л.
Т-14777 от 2/XI-67 г.