

(T_m)

B-C-N-соед.

1970

15 В60. Реакции три(бис-трифторометилнитроксид) амина бора. Anderson Stanton I., Shreeve Jean'ne M. Boron tri (bistrifluoromethylnitroxide) amine interactions. «Inorg. and Nucl. Chem. Lett.», 1970, 6, № 1, 1—4 (англ.)

Взаимодействием $B[ON(CF_3)_2]_3$ (I) с безводн. am при 25° получены крист. аддукты $[(CF_3)_2NO]_3B \cdot am$, где $am = NH_3$ (II), Py (III) и Me_3N (IV), р-цией I с пятикратным избытком Me_2NH при 25° в течение 15—20 мин. Выделены кристаллы $Me_2NB[ON(CF_3)_2]_3$ (V). Все р-ции проведены в вакууме. Выход II—V равен соотв. >90, >90, <50 и ~99%, а т. пл. II—V составляет 160—2, 42—3, 50—3 и 68—70° соотв. I очень чувствителен к действию H_2O и гидролизуетс до H_3BO_3 и $(CF_3)_2NOH$. Проведено отнесение полос в ИК-спектрах II—V и сняты ЯМР (H^1 и F^{19})-спектры II—V.

И. С. Шаплыгин

X. 1970. 15

1970

BH_3CN^- (p-p)

К гидролизу

~~ИК-спектр
получен~~

20 Б185. Спектральные и химические свойства цианотригидроборатного аниона. Bershiel J. R., Jr, Purcell K. F. Spectroscopic and chemical properties of the cyanotrihydroborate anion. «Inorg. Chem.», 1970, 9, № 3, 624—629 (англ.)

KBH_3CN (I) получен обменной р-цией LiBH_3CN с KF в водн. р-ре. I и др. цианотригидробораты можно получить в чистом виде, осаждая их из конц. р-ров в CH_3NO_2 добавлением больших объемов CCl_4 . Исследованы ИК-спектры поглощения ($4000\text{—}250\text{ см}^{-1}$) LiBH_3CN , I, NaBH_3CN и дейтерированных солей Na и K. Для I получены также спектры КР крист. порошка и водн. р-ра. Предложено эмпирич. отнесение полос. Исследован спектр ПМР I в р-ре в D_2O . Для широкого ряда соединений

X. 1970. 20

BH_3X обнаружена линейная корреляция между значениями $\nu(\text{BH})$ и J_{BH} , к-рая обсуждается в рамках представлений об изменении s-характера связей BH . I относительно стабилен в нейтр. водн. р-рах, однако быстро разлагается в кислой среде. Для р-ции $\text{BH}_3\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}_3\text{CNH} + \text{OH}^-$ найдено $K_b = (2,1 \pm 2) \cdot 10^{-10}$. Исследование окисл.-восст. процессов с участием I позволяет предположить, что восстановление ряда катионов (Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+}) протекает через образование координац. соединения металла с BH_3CN^- . В. А. Сипачев

B-N-C -соед.

XV - 405

1970

5 В11. Исследования соединений, содержащих бор и азот. X. μ -Диметиламинометилдиборан. Dobson Jervy, Schaeffer Riley. Studies of boron-nitrogen compounds. X. μ -dimethylaminomethylidiborane. «Inorg. Chem.», 1970, 9, № 9, 2183—2184 (англ.)

Получен μ -диметиламинометилдиборан (I) обменной р-цией μ -диметиламинодиборана (II) с Me_3B при 140° с последующим низкот-рым вакуумным фракционированием продуктов р-ции. I синтезировали также на основе эквимол. кол-в II и MeMgI в эфире ($\sim 20^\circ$; 2 час.). Описан способ очистки I. Давл. пара при 0° 31 мм; т. пл. I лежит в интервале от $-94,5$ до $-93,5^\circ$.

P

T_m

X. 1974. 5

I идентифицирован методом хим. анализа, ЯМР (B^{11})-и масс-спектро스코пии. Методом ЯМР (B^{11})-спектроскопии показано, что линейная конфигурация молекулы I, заканчивающаяся группами BH_3 и $BHMe$ и существующая при повышенных т-рах, переходит в циклич. с водородными мостиками при более низких т-рах (от -30 до -55°). Часть IX см. РЖХим, 1966, 19B37.

Э. Д. Рязанова

B-C-N-H

XV-24

1970

 $(C_2H_5)_3NBH_3$
 $(CH_3)_3NBH_3$

16 Б699. Термодинамические свойства триметиламинборана и триэтиламинборана при низких температурах. Finke H. L., Todd S. S., Messerly J. F. Trimethylamineborane and triethylamineborane: low-temperature thermodynamic properties. «J. Chem. Thermodyn.», 1970, 2, № 1, 129—138 (англ.)

Измерена теплоемкость и теплоты фазовых переходов $(CH_3)_3NBH_3$ между 12 и 390° K и $(C_2H_5)_3NBH_3$ между 12 и 310° K. Результаты применены для вычисления $(G_s - H_0^0)/T$, $(H_s - H_0^0)/T$, $(H_s - H_0^0)$, S_s и C_s (индекс s обозначает состояние в-ва под давл. насыщ. пара). С использованием лит. данных вычислены стандартные свободные энергии образования этих в-в в состоянии идеального газа.

Резюме

X. 1970. 16

B-C-N

(49217x)

Trimethylamine-borane and triethylamine-borane: low-temperature thermodynamic properties. Finke, Herman L.; Todd, S. S.; Messerly, J. F. (Bartlesville Petrol. Res. Center, Bur. of Mines, Bartlesville, Okla.). *J. Chem. Thermodyn.* 1970, 2(1), 129-38 (Eng). The low-temp. thermal properties of trimethylamine-borane and triethylamine-borane were detd. by adiabatic calorimetry at 12-390°K and 12-310°K, resp. The quantities measured include the heat capacity of the condensed phases, enthalpies of transition, transition temps., enthalpies of fusion, and triple-point temps. The results were used to calc. the following thermodynamic functions at selected temps. for the solid and liq. phases: $(G_s - H_0^\circ)/T$, $(H_s - H_0^\circ)/T$, $H_s - H_0^\circ$, S_s , and C_s . Third law entropies and Gibbs energies of formation in the ideal gas state at 298.15°K for both compds. were computed from the results together with vapor pressures and enthalpies of formation from the literature. DCSM

непр.

оп. - yes

C.A. 1970. 73. 10

XV-24

1970

1970
 Al_2N { (A.U., D.O.) 15
ОВЕН — Tom. 4613 XV
Gingerich K.A., BQ-76-XV
Chem. Commun., 1970, 27, 441-442 (an
mass-spectrometric determination
of the heat of atomization of the
molecules Al_2N and $BOCN$.

ReXun, 1970, 18593

WM

Есть оригинал (4)

$(CH_3)_3$

$BNH_3 \cdot NH_3$

XV-вс

1970

B-C-N-H

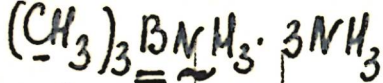
T_m

16 Б786. Диаграмма плавкости системы амминтри-
метилбор—аммиак. Свицын Р. А., Жигач А. Ф.,
Сорокин П. З., Осокин В. А. «Ж. неорганич. химии»,
1970, 15, № 3, 849—851

Изучена диаграмма плавкости р-ра комплексного сое-
динения триметилбора с аммиаком в аммиаке. Аммин-
триметилбор образует с аммиаком три продукта присо-
единения: $(CH_3)_3BNH_3 \cdot 1NH_3$, $(CH_3)_3BNH_3 \cdot 2NH_3$,
 $(CH_3)_3BNH_3 \cdot 3NH_3$. Соединение 2:1 и 3:1 плавятся кон-
груэнтно; соединение 3:1 малоустойчиво; соединение
1:1 плавится incongruently и образуется по перитектич.
реакции.

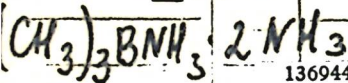
Резюме

X. 1970. 16



XV-64

1970



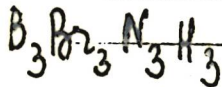
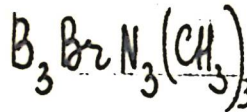
136944e Phase diagram of an amminetrimethylboron-ammonia system. Svitsyn, R. A.; Zhigach, A. F.; Sorokin, P. Z.; Osokin, V. A. (USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1970, 15(3), 849-51 (Russ). Phase diagram of Me_3BNH_3 (I)- NH_3 system is constructed. The system forms congruently melting $\text{Me}_3\text{BNH}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (II) (m. -80.4°) and $\text{Me}_3\text{BNH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ (m. -71.3°) and incongruently melting $\text{Me}_3\text{BNH}_3 \cdot \text{NH}_3$ (m. -47.8°). II forms an eutectic with I at 40.7 wt. % I and m. -99.8° . HMJR

 T_m

C.A. 1970. 72.26

B-C-N

1970


 ΔH_{aq}
 ΔH_f

C.A. 1970.

75.8

(39403r) Standard heats of formation of two tribromoborazines.
 Smith Barry Charles; Thakur Lambodar; Wassef Marguerite
 A. (Birbeck Coll., Univ. London London, Engl.). *Can. J. Chem.* 1970, 48(12), 1936-8 (Eng). The heats of hydrolysis of $\text{B}_3\text{Br}_3\text{N}_3\text{Me}_3$ and $\text{B}_3\text{Br}_3\text{N}_3\text{H}_3$ are -84.4 ± 0.5 and -120.9 ± 0.5 kcal/mole, and their std. heats of formation are -246.5 and -215.9 kcal/mole, resp. The estd. B-N bond energy terms are 113.2 and 105.5 kcal/mole, resp. RCCM

(+2) III

(+1) I



00810.3074

Ch XV-48

$B_3Br_3N_3H_3$;

$B_3Br_3N_3(CH_3)_3$ 5223 (Hf)

1970

Smith B.C., Thakur Lambodar, Wassel Marguerite A. ¹⁹⁷⁰ Standard heats of formation of two tribromoborazines. "Can. J. Chem.", 1970, 48, N 12, 1936-1938

Есть оригинал.

1159 1159
(англ.)

150 152

016.0

ВИНИТИ

$[(CH_3)_4N][B(NO_3)_4]$

B-C-N-сер. 1970

$[(C_2H_5)_4N]$

$[B(NO_3)_4]$

T_{tr}

XV-403

X.1971.6

Д 6 В24. Нитратобораты тетраалкиламмония. Тито-
ва К. В., Росоловский В. Я. «Изв. АН СССР. Сер.
хим.», 1970, № 12, 2670—2675

Нитратобораты $[R_4N][B(NO_3)_4]$, где $R=CH_3$ (I) и
 C_2H_5 (II), получены сольволизом $[R_4N][BCl]$ в жидк.
 N_2O_4 . I и II устойчивы при комн. т-ре, негигроскопичны,
нер-римы в воде, хорошо р-римы в ДМФА; плотность I
1,555, II 1,466. В ИК-спектрах I и II имеются полосы по-
глощения координационно связанных нитратогрупп и от-
сутствуют полосы иона NO_3^- . Термографически показа-
но, что I и II диморфны; т-ра обратимого превра-
щения в высокот-рную модификацию I 51—62°, II 57—67°. Тер-
мич. разложение по р-ции $2[R_4N][B(NO_3)_4] =$
 $= 2[R_4N]NO_3 + B_2O_3 + 6NO_2 + 3/2O_2$ происходит в интерва-
ле 75—160° I и 130—200° II. Автореферат

$(\text{CH}_3)_3\text{NBHCl}_2$

XV-3717

1940

21 В194. Хлорирование триметиламинборана. Синтез триметиламиндихлороборана. Wiggins J. W., Ryschke witsch G. E. Chlorination of trimethylamine borane. Synthesis of trimethylamine dichloroborane. «Inorg. chim. acta. Revs», 1970, 4, № 1, 33—39 (англ.)

Взаимодействием $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_2$ (I) с различными хлорирующими агентами (II) получены белые кристаллы $(\text{CH}_3)_3\text{NBHCl}_2$ (III). Отмечено, что лучшими методами синтеза являются р-ции I с HgCl_2 и SOCl_2 , дающие III с выходом 80% и 73% соответственно. Другие II, такие как $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{HCl}$, HCl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$, SbCl_5 , SO_2Cl_2 дали смеси III с продуктами побочных р-ций. Т. пл. III 144—149°. III легко р-ряется в CH_2Cl_2 , Et_2O , C_6H_6 , EtOH и гор. CCl_4 , а также разлагается при нагревании в конц. к-тах или щелочах, но устойчив при комн. т-ре в разб. к-те или щелочи, в 50%-ном водн. EtOH или насыщ. р-рах J_2 в этих р-рителях. Сняты ИК- и ПМР-спектры III и обсужден механизм образования III.

М. С. Турпак

T_m

X. 1970. 21

B-C-N-H-соединения

1971

24 В39. Синтез N-триалкилборазинов из фенилбората, алюминия, водорода и первичных аминов. Ashby E. C., Kovar R. A. Synthesis of N-trialkylborazines from phenyl borate, aluminum, hydrogen, and primary amines. «Inorg. Chem.», 1971, 10, № 7, 1524—1526 (англ.)

Реакцией эквимольной смеси $B(OPh)_3 + RNH_2$, где $R = Et, \text{изо-}Pr, \text{трет-}Bu$, с избытком металлич. Al и H_2 под давл. $\sim 204 \text{ атм}$ в р-ре бензола при 150° в течение 5 час ($R = Et$) или 12 час ($R = \text{изо-}Pr$) или при 120° в течение 12 час ($R = \text{трет-}Bu$) получены $(HBNR)_3$ (I). Избыток Al отделяют фильтрованием, бензол отгоняют в вакууме и полученные I ($R = Et, \text{изо-}Pr$) очищают дистилляцией ($21^\circ/2,5$ и $44^\circ/0,1$ соотв.). Полученный I ($R = \text{трет-}Bu$) сначала нагревают при 200° в течение 2 час, а затем очищают сублимацией ($80^\circ/25$). Выход I 82, 93 и 86% соотв. I идентифицированы по т. пл., ИК-, ПМР- и масс-спектрам.

В. Р. Бердников

X. 1971.24

B-C-N - соединения

1971

2 B23. Свойства некоторых аддуктов дибортетрафторида с третичными аминами. Ashcroft B. W. C., Holliday A. K. The properties of some diboron tetrafluoride-tertiary amine adducts. «J. Chem. Soc.», 1971, A, № 16, 2581—2583 (англ.)

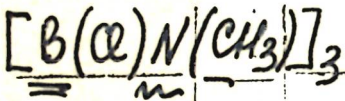
Tm

Добавлением избытка $\text{NMe}_3(\text{L})$ к B_2F_4 при комн. т-ре получен чувствительный к H_2O белый тв. $\text{B}_2\text{F}_4\text{L}_2$ (I). Бесцв. $\text{B}_2\text{F}_4\text{L}$ (II), т. пл. $\sim 26^\circ$, получен медленным нагреванием избытка B_2F_4 с L от -120° до комн. т-ры. При 20° B_2F_4 с избытком $\text{NEt}_3(\text{L}')$ дает белый тв. $\text{B}_2\text{F}_4\text{L}'_2$ (III). При 155° I разлагается на L, BF_3L (IV) и в-во состава $\text{B}_3\text{F}_3\text{L}$, аналогично I разлагается в присут-

К. 1972. 2

ствии NO. С EtOH I реагирует по ур-нию: $3I + 6EtOH = 3H_2 + B(OEt)_3 + 2L + 4IV$. В жидк. HCl при -78° I р-рим без р-ции, выше -78° протекает р-ция (предположительно): $2I + 6HCl \rightarrow (LH)_2B_2F_4Cl_2 + 2(LH)BF_2Cl_2 + H_2$. II легко диспропорционирует на IV и $(BF)_n$, по р-ции с L' дает $L'B_2F_4L$ (V). Получены масс-спектр I, спектр ПМР I ($\tau = -2,41$ млн. д.), спектры ЯМР (B^{11}) I—III, V в CH_2Cl_2 (хим. сдвиг по отношению к $BF_3 \cdot OEt_2$ 6,7; 11,7; 8,3; 8,4 млн. д., соответственно). И. В. Никитин

1971

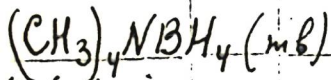


1 В6. Удобный способ получения В-трихлоро-N-три-
метилборазина. Boemig Ilse A., Niedenzu Kurt.
Convenient preparation of B-trichloro-N-trimethylborazi-
ne. «Synth. Inorg. and Metal-org. Chem.», 1971, 1, № 3,
159—161 (англ.)

Plus

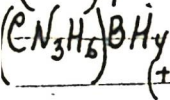
Добавлением р-ра BCl_3 в C_5H_{12} к охлажденному
смесью тв. $CO_2/MeOH$ р-ру безводн. $MeNH_2$ в C_5H_{12}
(мол. отношение $BCl_3:MeNH_2=1:5$) с последующим
нагреванием до комн. т-ры получен $[B(NHMe)N(Me)]_3$,
р-ция к-рого с BCl_3 в C_6H_6 дает $[B(Cl)N(Me)]_3$, т. пл.
 162° , с выходом 60—5% в расчете на все взятое для син-
теза кол-во В. Полученные соединения идентифицирова-
ны по масс- и ИК-спектрам. И. В. Никитин

X. 1972. 1



XV-367

1971



(16)

(68544p) Standard enthalpies of formation of tetramethylammonium and guanidinium tetrahydroborates. Kirpichev, E. P.; Rubtsov, Yu. I.; Titov, L. V.; Levicheva, M. D. (USSR). Zh. Neorg. Khim. 1971, 16(1), 56-60 (Russ). Calorimetrically detd. values of ΔH° of the formation of solid Me_4NBH_4 and $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{BH}_4$ are -17.4 ± 0.7 and -26.5 ± 1.2 kcal/mole, resp.
HMJR

$$\Delta H^\circ_f$$

C.A. 1971. 74.14

6-SCN $B_{10}H_{13}$
6-OSO(CH₃) $B_{10}H_{13}$

ВФ-244-XV

1971

21 В160. Химия боранов. XXIII. Взаимодействие 6,9-бис-(диалкилсульфидо)-додекагидрододекаборанов с солями двухвалентной ртути. Štíbr B., Plešek J., Hanousek F., Heřmánek S. Chemistry of boranes. XXIII. Reaction of 6,9-bis(dialkylsulfido)dodecahydrododecaboranes with mercuric salts. «Collect. Czech. Chem. Commun.», 1971, 36, № 5, 1794—1799 (англ.)

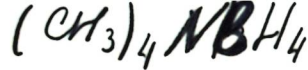
Гм

Синтезированы производные декаборана, замещенные в положении 6, состава $6-XB_{10}H_{13}$ (I), где $X=SCN$ или $OSOMe$, взаимодействием соотв-щих солей HgX_2 с $B_{10}H_{12}(R_2S)_2$, где $R=Me$ или Et , в бензоле при 20°. Выход 22,2; 43,3%; т. пл. 83—5; 138—40° соотв. Образование I подтверждено методами ИК- и ЯМР (B^{11})-спектроскопии. Сообщ. XXII см. пред. реферат. Р. А. Лидин

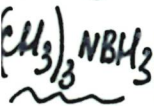
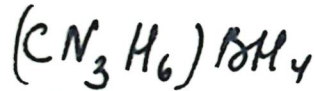
X. 1971. 21

(+1)





1971



9 Б727. Стандартные энтальпии образования гидридоборатов тетраметиламмония и гуанидиния. Кирпичев Е. П., Рубцов Ю. И., Титов Л. В., Левичева М. Д. «Ж. неорганич. химии», 1971, 16, № 1, 56—60. Методом сжигания в калориметрич. бомбе в атмосфере кислорода определены ΔH° [обр., $(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$] и ΔH° [обр., $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{BH}_4$], равные соотв. $-17,4 \pm 0,7$ и $-26,5 \pm 1,2$ ккал/моль. Измерена теплота плавления $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$. Резюме

$$\Delta H_f^\circ$$
$$\underline{\underline{T_m}}$$

X. 1971.9

B-C-N

1971

Карбораны

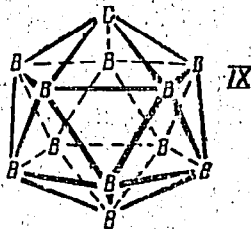
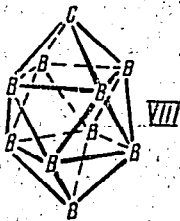
/18 B10. $B_{10}H_{12}CNH_3$, $B_9H_9CH^-$, $B_{11}H_{11}CH^-$ и металлокарбораны. K n o t h W. H. $B_{10}H_{12}CNH_3$, $B_9H_9CH^-$, $B_{11}H_{11}CH^-$, and metallo monocarboranes. «Inorg. Chem.», 1971, 10, № 3, 598—605 (англ.)

Монокарбораны $B_{10}H_{12}CNH_3$ (I) и $B_{10}H_{11}(OH)CNH_3$ (II) образуются при подкислении р-ров, содержащих анионы $B_{10}H_{13}CN^{2-}$ и $B_{10}H_{12}CN \cdot S(Me)_2^-$. $B_{10}H_{12}(CN)(OH)^{2-}$ можно получить кипячением водн. р-ра $NaB_{10}H_{12}CN \cdot SMe_2$. Обсуждена возможная структура I и II. $PhCONHC \cdot B_{10}H_{11}SMe_2$ (III) получен р-цией $NaB_{10}H_{12}CN \cdot SMe_2$ с $PhCOCl$. Состав III (наличие группы NH и отсутствие нитрильной группы) подтвержден данными ИК-спектроскопии и ЯМР (B^{11}). При $160-5^\circ$ III переходит в $PhCONHC \cdot B_{10}H_{11}$. Метилированием I и II получены $B_{10}H_{12}CNMe_3$ (IV) и $B_{10}H_{11}(OH)CNMe_3$ (V). V rea-



X. 1971. 18

гирует с NaOH в THf с образованием $B_{10}H_{11}CNMe_3$ (VI). На основе данных ИК- и ЯМР (B^{11})-спектров обсуждена структура V. Обработкой IV с NaH получен $NaB_{10}H_{11}CNMe_3$, к-рый реагирует с $(COCl)_2$ с образованием $B_{10}H_{11}(COOH)CNMe_3$ (VII). При 140° VII разлагается до $B_{10}H_{10}(CO)CNMe_3$, а при 170° образуется $B_{10}H_{10}CNMe_3$. При р-ции VI с металлич. Na получен $1-B_0H_9CH^-$ (VIII). $CsB_{11}H_{11}CH$ (IX) получен в кач-ве 2-го продукта при получении VIII разложением $CsB_{10}H_{12}CH$ при $320-330^\circ$. На основе данных спектров ЯМР (B^{11}) показано, что VIII и IX имеют след. строение (см. рис.). Обработкой



$B_{10}H_{12}CH^-$ и $B_{10}H_{12}CNH_3$. BuLi или NaOH в присутствии галогенидов переходных металлов получены комплексы L_2Cr^{3-} , L_2Mn^{2-} , L_2Co^{3-} , L_2Ni^{2-} , L_2Fe^{3-} , где $L = B_{10}H_{10}CH$, и $(B_{10}H_{10}CNH_2)_2Mn^{2-}$, R_2Co^- , R_2Ni , R_2Fe^- , где $R = B_{10}H_{10}CNH_3$. Предложена структура для полученных комплексов. Р-цией $B_{10}H_{12}CNH_2CH_2Ph$ с $NiCl_2$ в NaOH получен $(B_{10}H_{10}CNH_2CH_2Ph)_2Ni$. $[B_{10}H_{10}CNHMe_2]_2Ni$ получен метилированием $(MeO)_2SO_2(B_{10}H_{10}CNH_3)_2Ni$.

В. Р. Бердников

ΔH $BT_3 CH_3 CN$

1877

(18763e) Enthalpies of reaction of amine with Group III and IV halides. Vandrish, George (McGill Univ., Montreal, Que.). 1970, No pages given (Eng). Avail. Natl. Libr. Canada, Ottawa, Ont. From *Diss. Abstr. Int. B* 1971, 32(1), 151.

(ΔH_f)

(Calc. approx.)

C. A. 1971 46 4

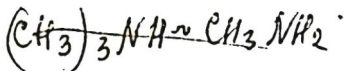
Энтальпия реакции BF_3 с
алкилами из калориметра
в ацетонитр. растворе

Энт. отр. кфиса MX_4 2-х комп.
где $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$

$\text{L} = \text{py}$ или ig .

$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

$\text{X} = \text{C}$ only when $\text{M} = \text{Sn}$



Энтальпия отр. $\text{BT}_3\text{CH}_3\text{CN}$
 $= 45,3 \text{ kcal/mol.}$

B-C

3 B22. Гетероцикл с дативной связью, содержащий серу, бор и азот. Burg Anton B. A dative-bonded sulfurboron-nitrogen heterocycle. «Inorg. Chem.», 1972, 11, № 9, 2283—2285 (англ.)

1972

При нагревании $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ с MeSH и Me_2NH в ампуле ($100-10^\circ$, 25 час.) образуются H_2 , $\text{Me}_2\text{NBH}_2(\text{A})$, $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$ и менее летучий продукт, к-рый, на основании спектра ЯМР (B^{11}) состоит из $\text{H}_2\text{BNMe}_2\text{BH}_2\text{NMe}_2$

T_{m} , T_{b}

BH_2SMe (I) и в-ва с эмпирич. ф-лой $(\text{MeSBH}_2)_4(\text{MeS})_2\text{BH}$. После выделения I и нагревания оставшейся вязкой жидкости с A достигнут 85%-ный выход I в расчете на MeSH . При нагревании в ампуле $(\text{MeS})_3\text{B}$ с A и $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$ ($105-25^\circ$, 2,5 дня) образуются H_2 , $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BH}$, в-во с эмпирич. ф-лой $(\text{MeS})_9\text{B}_8\text{H}_{15}$ и I, причем на образование I расходуется 67% введенных в р-цию групп NMe_2 . Т. пл. I $33,3-33,5^\circ$ (давл. N_2 20 мм), давл. пара тв. I $\lg P$ (мм) $= 9,468 - 3014/T$, жидк. I $\lg P$ (мм) $= 6,185 + 1,75 \lg T - 0,004T - 2974/T$, т. кип. $218,6^\circ$, константа Трутона 22,0 э. е. I не реагирует в течение 15 мин. с Me_3N при 100° , при длительном нагревании образуются $\text{MeSBH}_2 \cdot \text{NMe}_2$, A и продукты диспропорционирования. При $80-100^\circ$ I с B_2H_6 дает $\text{Me}_2\text{NB}_2\text{H}_5$. Получены спектры ИК-, ПМР и ЯМР (B^{11})

х.1973

N3

44-698-44
Bp-869-44

$(CH_3)_2N_4BSe$

1972

T_m

13 B115. Получение, физические и спектроскопические свойства В-галогенид- и В-псевдогалогенид-замещенных Δ^2 -тетразаборولين; получение $Me_2N_4BBN_4Me_2$. Hesselst B., Leach J. B., Morris J. H., Perkins P. G. Preparation, physical and spectroscopic properties of B-halogen and B-pseudohalogen Δ^2 -tetrazaborolines, and preparation of the diboron compound $Me_2N_4BBN_4Me_2$. «J. Chem. Soc. Dalton Trans. [formerly «J. Chem. Soc. Ser. A»]», 1972, № 1, 131—134 (англ.)
 Me_2N_4BCl (I), т. пл. $12,3^\circ$, получен по р-ции $MeNH_2 + BCl_3 + MeN_3 + 2Et_3N \rightarrow I + 2Et_3NHCl$ в ампуле при 130° (выход I повышается при замене Et_3N на $(изо-Pr)_2EtN$). Кипячением Me_2N_4BH (A) с N-бромосукцинимидом в CCl_4 (атмосфера N_2) получен Me_2N_4BBg (II), т. пл. $11,5^\circ$, однако р-ция A с N-хлоросукци-

X. 1972, 13

нимидом не дает I. I и II — бесцв., легко гидролизуются. Кипячением I с небольшим избытком AgX в C_6H_6 (атмосфера N_2) получены $\text{Me}_2\text{N}_4\text{BX}$, где $\text{X}=\text{CN}$ (III), SCN (IV) или SeCN (V), т. пл. 40° . Р-цией I с Na-амальгамой синтезирован бесцв. возгоняющийся $\text{Me}_2\text{N}_4\text{BBN}_4\text{Me}_2$ (VI). I—V поглощают при ~ 200 нм; получены и обсуждены спектры ИК- и КР I—V, ИК-спектр VI, масс-спектры I—VI, спектры ПМР I—VI и ЯМР (B^{11}) I—IV.

И. В. Никитин

$C_2H_{14}B_2N_3$

(Kong)

crystall.
in solid.

1972

77805t. Molecular and crystal structure of ethylenediamine-bisborane, $C_2H_{14}B_2N_3$. Ting, Hsing-Yie; Watson, William H.; Kelly, H. C. (Dep. Chem., Texas Christ. Univ., Fort Worth, Tex.). *Inorg. Chem.* 1972, 11(2), 374-7 (Eng). In the solid state, ethylenediamine-bisborane is an open-chain mol. which exists in the trans conformation. The mol. contains a center of symmetry, and all non-H atoms lie within 0.005 Å of a least-square fitted plane. The compd. crystallizes in the space group *Pbca*, and the cell dimensions are *a* 10.761 (3), *b* 8.172 (8), and *c* 8.131 (14) Å. The obsd. and calcd. ds. are 0.83 and 0.82, resp. The intensities were collected by counter techniques, and the model was refined to a conventional *R* factor of 0.062. The C-C distance is 1.514 (7) Å, the C-N distance is 1.477 (5) Å, and the N-B distance is 1.600 (7) Å. The mol. essentially has C_{2h} symmetry in the solid state.

C.A. 1972. 76. 14

$\text{B}_2\text{I}_3\text{CH}_3\text{CN}$

23 Б875. Энтальпия образования аддукта ацетонитрила с трихлоридом бора. Blackborow J. R., Lockhart J. C. Enthalpy of formation of the acetonitrile+borontriiodide adduct. «J. Chem. Thermodyn.», 1973, 5, № 4, 603—604 (англ.)

Калориметрически измерены теплоты р-рения $\text{B}_2\text{I}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (тв.) и B_2I_3 (тв.) при 298°K в ацетонитриле. С использованием лит. данных рассчитаны теплоты процессов B_2I_3 (газ) + CH_3CN (газ) + $\infty \text{CH}_3\text{CN}$ (ж) = $\text{B}_2\text{I}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (тв.) + $\infty \text{CH}_3\text{CN}$ (ж) ($\Delta H_{298} = -178 \pm 3,6$ кДж/моль) и B_2I_3 (ж.) + $\infty \text{CH}_3\text{CN}$ (ж.) = ($\text{B}_2\text{I}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ + $\infty \text{CH}_3\text{CN}$) (ж.) ($\Delta H_{298} = -88 \pm 10$ кДж/моль). Полученные величины сопоставлены с теплотами образования ацетонитрильных аддуктов др. галогенидов бора. Сделан вывод, что отличие в хим. св-вах аддуктов B_2I_3

от аддуктов др. галогенидов бора не отражается в величинах их теплот образования.

П. М. Чукуров

($\Delta H_{\text{газ}}$)
($\Delta H_{\text{ж}}$)

Х. 1973 № 23

1973

ХВ-1363

$B[N(C_2H_5)_2]_3$

Вар - 1067 - XV

1973

15 Б759 Деп. Определение теплоты сгорания трис-(диэтиламино)борана. Гальченко Г. Л., Брыкина Е. П., Чиркова Л. И., Васильев Л. С., Михайлов Б. М. (Редколлегия «Ж. физ. химии» АН СССР). М., 1973. 5 с., библиогр. 3 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 28 февр. 1973 г., № 5527-73 Деп.)

(ΔH_f°)
В прецизионном вод. калориметре с изотермич. оболочкой и статич. калориметрич. бомбой определена теплота сгорания $B[N(C_2H_5)_2]_3$ (жидк.) ΔH° (сгор. 25° C) = $-2201,7 \pm 1,6$ ккал/моль [конечные продукты: H_3BO_3 (конд.), CO_2 (газ.), H_2O (жидк.), N_2 (газ.)] и вычислена его станд. теплота образования ΔH° (обр., 298,15° K) = $-110,9 \pm 1,6$ ккал/моль. — Автоферат

Х. 1973 N 15

В-е-О-Н-Н $[(n-C_4H_9)B(OCH_3)N(C_2H_5)_2]$ 1973

15 Б758 Деп. Определения теплот сгорания и испарения диэтиламино-метокси-н-бутилборана. Гальченко Г. Л., Брыкина Е. П., Варущенко Р. М., Васильев Л. С., Михайлов Б. М. (Редколлегия «Ж. физ. химии» АН СССР). М., 1973. 6 с., библиогр. 5 назв. (Рукопись деп. в ВИНТИ 28 февр. 1973 г., № 5528-73 Деп.)

(ΔH°)

В прецизионном вод. калориметре с изотермич. оболочкой и статич. калориметрич. бомбой определена теплота сгорания $(n-C_4H_9)B(OCH_3)N(C_2H_5)_2$ (жидк.) (I) ΔH° (сгор. 25°) = $-1610,9 \pm 0,9$ ккал/моль [конечные продукты: H_3BO_3 (конд.) H_2O (жидк.) SO_2 (газ.) N_2 (газ.)]. Эбуллиометрич. методом измерено давление насыщ. пара для интервала $96^\circ - 154^\circ C$ и определена теплота испарения ΔH (исп., $25^\circ C$) = $13,9 \pm 0,6$ ккал/моль. Теплота образования I при $298,15^\circ K$ составила для жидк. состояния $-146,3 \pm 0,9$, для газ. состояния $-132,4 \pm 1,2$ ккал/моль.

Автореферат

Х. 1973 № 15

40228.6035

Ch, TE

 $\text{H}_3\text{NBH}_2 \cdot \text{NCS}$

40534

1973

44-3802

Рис. 1

Kendall Douglas S., Lipscomb William N.
Crystal and molecular structure of
ammonia-borane, $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$, NCS.
"Inorg. Chem.", 1973, 12, N12, 2920-2922

(англ.)

0054

041 041

046

ВИНИТИ

30516.8714
Ch

$B[NH(CH_3)_2]_3$

51009

CH₃SH

1973
3
XV 1179

Nöth Heinrich, Ullmann Richard,
Vahrenkamp Heinrich.

Beiträge zur Chemie des Bor. LKI.
Die Kristall- und Molekülstruktur von
Tris(2,2-dimethylhydrazino)boran,
 $B[NH(CH_3)_2]_3$ K.

LOTH ORIGIN.

"Chem. Ber.", 1973, 106, N 4, 1165-1171

(нем., рез. англ.)

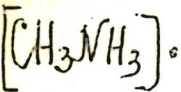
856 857

86.5

0872

ДИК

ВИНИТИ



(T_m)

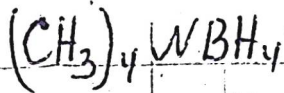
Х. 1973
N 20

20 В4. О получении тетрамерного фторсодержащего боразина. Спицын В. И., Колли И. Д., Севастьянова Т. Г. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1973, № 6, 1203—1205

Действием 40%-ного водн. р-ра HF на H_3BO_3 при $\sim 0^\circ$ с последующим добавлением к р-ционной смеси MeNH_2 получены кристаллы $[\text{MeNH}_2]\text{BF}_4$ (I), а при действии MeNH_2 на эфирный р-р BF_3 выделены кристаллы $\text{MeNH}_2 \cdot \text{BF}_3$ (II). Нагреванием I или II с алюминиевой пылью в атмосфере аргона при $280\text{--}290^\circ$ получены кристаллы $(\text{MeNBF})_4$ (III) с выходом 31,1 и 35,5% соотв. Т. пл. I—III равна 198 , 69 и $20\text{--}24^\circ$ соотв. III отличается очень высокой р-римостью в орг. р-рителях. Тетрамерность III подтверждена криоскопич. определением мол. массы в C_6H_6 и циклогексане. Методом ДТА показано, что I при $\sim 160\text{--}170^\circ$ в атмосфере аргона или в невысоком вакууме переходит в тример $(\text{MeNBF})_3$ (IV). При дальнейшем нагревании образуется полимерный $(\text{MeNBF})_n$, нер-римый в CCl_4 , C_6H_6 или в циклогексане. Т. пл. IV 91° , при 140° он возгоняется. Получены ИК-спектры III и IV.

А. В. Салов

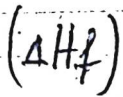
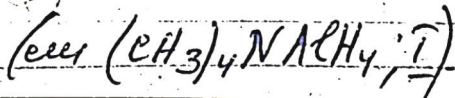
1973



1973

Семенико К.А.

Иванова Т.С.; и др.

Руконис в деп. в ВНИИТ
25 сент, 1973г., N 6791-73

$M(CH_3)_4BCl_4$

$M(C_2H_5)_4BCl_4$

(T₄₂)

X. 1973

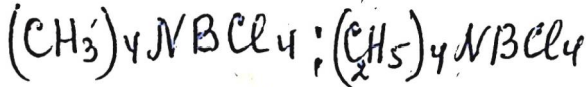
N 15

15 В28. Взаимодействие трихлорида бора с хлоридами одновалентных катионов в неводных средах. Титова К. В., Вавилова И. П., Росоловский В. Я. «Ж. неорг. химии», 1973, 18, № 4, 1131—1132

Исследовано взаимодействие BCl_3 (I) с MCl [$M=K, Rb, Cs, NMe_4$ (II), NEt_4 (III)] в среде $CHCl_3$ (IV) и избытка I. Р-ционную смесь 150 час. встряхивали в запаянных ампулах при комн. т-ре. Также изучено взаимодействие II и III с I в среде жидк. $NOCl$ (V) при т-рах от -40 до -10° (время перемешивания 40 час.). Продукты р-ций исследованы аналитически, рентгенографически, ИК-спектроскопически и термографически. Обнаружено, что в I и IV превращение MCl в хлоридбораты не проходит до конца, причем в чистом I р-ции протекают полнее. В V р-ции протекают до конца за 40 час. Полученные $MBCl_4$ [$M=NMe_4$ (VI) и NEt_4 (VII)] представляют собой крист. тигроскопич. ш-ва. Приведены порошкограммы VI и VII. Обнаружено, что VI при 130° , а VII при 120° претерпевают обратимые фазовые переходы в тв. состоянии, сопровождающиеся эндотермич. эффектами. Т-ры разл. VI и VII составляют, соотв., $290-310$ и $280-310^\circ$ (при скорости нагревания 5—7 град/мин).

С. С. Бердоносков

1973



1973

154404g Reaction of boron trichloride with chlorides of monovalent cations in nonaqueous media. Titova, K. V.;

Vavilova, I. P.; Rosolovskii, V. Ya. (USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1973, 18(4), 1131-2 (Russ). BCl_3 reacts with MCl ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Et}_4\text{N}^+$) in CHCl_3 or BCl_3 to give 50-91.9 or 76.4-97.2% MBCl_4 , resp. Me_4NCl and Et_4NCl react with BCl_3 in NOCl at -10 to -15° for 40 hr to give Me_4NBCl_4 or Et_4NBCl_4 , resp. For Me_4NBCl_4 and Et_4NBCl_4 , transitions occur in the solid phase at 130 and 120° , resp., with decompn. at 290 - 310 and 280 - 310° , resp.

 (T_{12})

C.A. 1973, 78, 24

$B(OC_6H_4CH_3)$

1973

19 Б568. Некоторые термодинамические свойства ряда замещенных триарилоксиборанов. Wilson J. W., Fenwick J. T. F. Some thermodynamic properties of some substituted triaryloxyboranes. «J. Chem. Thermodyn.», 1973, 5, № 3, 341—345 (англ.)

Калориметрически определены энтальпии р-рения оксиборанов общей ф-лы $B(OC_6H_4X)_3$, где $X = m-$ и $p-CH_3, OCH_3, Cl$ и CN , а также 8 соотв-щих фенолов $HO-C_6H_4-X$ и борной к-ты в избытке 1М водн. р-ра $NaOH$. Все оксибораны р-ряли в тв. и переохлажденном жидк. состоянии. Вычислены энтальпии гидролиза всех оксиборанов в тв. и жидк. состоянии в соотв-щие фенолы и борную к-ту. Измерено давл. паров и вычислены энтальпии испарения всех оксиборанов, кроме $B(m-OC_6H_4CN)_3$. Результаты измерения давл. пара аппроксимированы ур-нием Антуана с 2 коэф. Вычислены энтальпии плавления всех оксиборанов, а также энтальпии образования тв., жидк. и газ. мета- и пара-изомеров $B(OC_6H_4Cl)_3$ и $B(OC_6H_4CH_3)_3$. И. Васильев.

(ΔH_m)

X. 1973 N 19

$C_2H_5N \cdot H_3B$
 $\cdot (OCH_3)$

3 Б811. Некоторые термодинамические свойства замещенных аммониевых солей тетраметоксиборат-аниона. Wilson John W. Some thermodynamic parameters for substituted ammonium salts of the tetramethoxyborate anion. «J. Chem. Soc. Dalton Trans.», 1973, № 116, 1631—1632 (англ.)

В калориметре с изотермич. оболочкой измерены энтальпии взаимодействия $C_5H_{12}NB(OMe)_4$ тв (I), $EtN \cdot H_3B(OMe)_4$ тв (II) и $EtH_2[B(OMe)_4]_2$ тв (III) с водой при 298° К, составившие $-2,72 \pm 0,32$; $+11,75 \pm 0,07$; $+32,30 \pm 0,52$ кдж/моль соотв. С использованием лит. данных рассчитаны станд. энтальпии образования тв. I—III из жидких метанола, триметоксиборана и соотв-щего амина ($-18,78 \pm 0,50$; $-68,5 \pm 0,5$ и $-114,3 \pm 0,5$ кдж/моль), а также станд. энтальпии образования I—III из простых в-в ($-1310,91 \pm 1,72$; $-1266,5 \pm 1,5$ и $-2486,0 \pm 2,0$ кдж/моль соотв.). Измерены давл. пара I в интервале 282—315° К, эксперим. результаты представлены ур-нием $\lg P$ (мм) = $12,589 - 3386/T$. Рассчитаны энтропия, энергия Гиббса и энтальпия образования I из газ. метанола, триметоксиборана и пиперидина при 298° К $\Delta S^\circ = -415,0$ дж/моль·град, $\Delta G^\circ = -36,5$ кдж/моль и $\Delta H^\circ = -194,9$ кдж/моль.

П. М. Чукуров

1973

ΔH_f

x 1974

N3

$C_5H_{12}NB(OMe)_4$

1973

129865w Thermodynamic parameters for substituted ammonium salts of the tetramethoxyborate anion. Wilson, John M. (Sch. Phys. Sci., New Univ. Ulster, Coleraine, N. Ire.). *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1973, (16), 1631-2 (Eng). Thermodyn. parameters were detd. for the formation of $LH[B(OMe)_4]$ (L = piperidine) from L, $B(OMe)_3$, and MeOH. Salt formation is due to a favorable enthalpy change, the std. entropy change being neg. Heats of formation were also detd. for $L^1H[B(OMe)_4]$ and $L^1H_2[B(OMe)_4]_2$ (L^1 = ethylenediamine).

ΔH_f

CA1973

79, 22

$C_5H_{12}NB(OCH_3)_4$

41021.7248

Ch

40534

1974

Cl, $[N(CH_3)_3]B_3H_3$ H₃(Tm)

XV/1638

Beachley O.T., Jr., Durkin T.R.

Use of a substituent effects in
borazine chemistry for the synthesis
of 2,4-dichloroborazine.

"Inorg.Chem.", 1974, 13, N 7, 1768-1770

(англ.)

E0215

5(ф)

162 169 0207

ВИНИТИ

~3дк 66.

40621.6186

Ph, Ch, TC

(CH₃)NBH₂(C₂H₅)₂NBH₃(84)
(88)

02

1974

*4-5512

Brown M.P., Walker P.J.

Hydrogen bonds between co-ordinated BH₃
and BH₂ groups and OH groups. Thermo-
dynamics of formation by infrared spect-
roscopy. "Spectrochim. acta", 1974, A30,
N5, 1125-1131

(англ.)

107 111

2.17

100-112-0435

ВИНИТИ

$(CH_3)_4NBH_4$ (крит.)

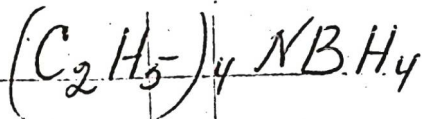
1974

Ильинский В. А.

отчет,
апрель 1974

ΔH_f° 298,15

отчет 1856



XV-1564 1974

(ΔH_f)

✓ 35523t Standard enthalpies of formation of tetraethyl- and tetrabutylammonium tetrahydroborates. Kirpichev, E. P.; Rubtsov, Yu. I.; Sorokina, T. V.; Titov, L. V.; Gavrilova, L. A. (USSR). *Zh. Fiz. Khim.* 1974, 48(8), 2097-9 (Russ). The std. enthalpies of formation of Et_4NBH_4 [17083-85-1] -33.5 ± 1.7) and of Bu_4NBH_4 [33725-74-5] $(-63.1 \pm 3.8$ kcal/mole) were computed from the exptl. combustion heats detd. in calorimetric bomb in O atm. The data were corr. for incomplete combustion of both CO and B. L. Kuca

C. A. 1975, 22, 16

$(C_2H_5)_4N$

BH_4

$(\Delta H_c; \Delta H_f)$

XV-1564

1974

23 Б761. Стандартные энтальпии образования гидридоборатов тетраэтил- и тетрабутиламмония. Кирпичев Е. П., Рубцов Ю. И., Сорокина Т. В., Титов Л. В., Гаврилова Л. А. «Ж. физ. химии», 1974, 48, № 8, 2097—2099

Методом сжигания в калориметрич. бомбе и атмосфере кислорода определены станд. теплоты процессов горения гидридоборатов $(C_2H_5)_4NBH_4$ (I) и $(C_4H_9)_4NBH_4$ (II): I (тв.) + 14,75 O_2 (газ.) = 8 CO_2 (газ.) + 0,5 N_2 (газ.) + H_3BO_3 (тв.) + 10,5 H_2O (жидк.), II (тв.) + 26,75 O_2 (газ.) = 16 CO_2 (газ.) + 0,5 N_2 (газ.) + H_3BO_3 (тв.) + 18,5 H_2O (жидк.), равные $-1697,7 \pm 1,7$ и $-2967,1 \pm 3,8$ ккал/моль. На основе полученных данных вычислены станд. энтальпии образования тв. I и II, составившие соотв. $-33,5 \pm 1,7$ и $-63,1 \pm 13,8$ ккал/моль.

Автореферат

Х. 1974. N23

41206.1205

Ch, TC

$R = CH_3, CH_2COOCH_2H_5$, ⁴⁰⁵³⁴ изр. 1974

$Bn H_n - a(NH_2COR)$ ⁰² ~~*~~ из-7536

Norman Andrea H., Kaczmarczyk A. Nitrile
addition to polyhedral boranes in the
presence of iron (III) chloride.

"Inorg. Chem.", 1974, 13, N10, 2316-2321

(англ.)

0247 ^{мик}

1250

235 235

0239

ВИНИТИ



1975

(Tr)

Paine R.T.

Fukushima Eiichi.

"Chem Phys Lett"

1975, 32, 566-568 (over)

● (all KB_3H_8 ; I)

HCBNMe_2 , $(\text{Me} = \text{CH}_3)$
 HBrBNMe_2

1976

синтез,

$T_{\text{пл}}$, ρ , K_p

эксп. р-ка

20 В7. Природа В-монозамещенных диметиламино-
боранов. Beachley O. T., Jr, Washburn B. Nature of B-monosubstituted dimethylaminoboranes. «Inorg. Chem.», 1976, 15, № 3, 725—727 (англ.)

Взаимодействием $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$ с HgX_2 при 110° получены HXBNMe_2 , где $\text{X} = \text{Cl}$ (I) или Br (II). $T_{\text{пл}}$ I и II $96-7$ и $122-4^\circ$ соотв. По данным определения мол. массы, I и II в C_6H_6 димеризованы. В интервале $50,5-119^\circ$ (I) и $79-136^\circ$ (II) измерено давл. пара и определены значения константы равновесия $\text{димер} \rightleftharpoons 2 \text{ мономер}$. Взаимодействие $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$ с HgCl_2

X. 1976, 20

1976-XV-3217

в гексане при 68° привело к получению I и $\text{H}_2\text{CIBN-Me}_2\text{H}$ (III). В результате пиролиза III при 110° получен димер I. В спектре ПМР р-ра димера I в CDCl_3 при комн. т-ре широкая линия $-2,58$ млн. д. и узкая линия $-2,49$ млн. д. отнесены соотв. к цис- и транс-изомерам N—Me-группы. Спектр при низкой т-ре подтверждает это отнесение. При -23° линия $-2,58$ млн. д. расщепляется на 2 линии $-2,62$ и $-2,56$ млн. д. Линия $-2,49$ млн. д. при охлаждении р-ра не изменяется. В спектре ПМР р-ра I в C_6H_6 линии изомеров I не разрешаются. Напротив, линии изомеров II разрешаются в спектрах ПМР р-ров в ароматич. р-рителях и не разрешаются в CDCl_3 . По данным спектров ПМР и ЯМР (B^{11}), структуры I и II включают четырехчленные циклы. Цис-изомеры I и II преобладают по сравнению с транс-изомерами. Равновесие между димерной и мономерной формами в газ. фазе подтверждено определением мол. массы в газ. фазе и масс-спектрами I и II. Энтальпия равновесия $\text{димер} \rightleftharpoons 2 \text{ мономер}$ в газ. фазе для I и II соотв. равна 30,1 и 42,0 ккал/моль. $[\text{H}_2\text{BNMe}_2]_2$, мономеры и димеры I и II охарактеризованы ИК-спектрами.

Л. П. Шкловер

Соединения бора

1976

B-N-C

B-O-N-C

2 Б793. Энтальпии сгорания некоторых гетероциклических соединений бора и аминокборанов. Гальченко Г. Л., Нгуен-Зань-Ни, Брыкина Е. П., Болдырева О. Г., Дорохов В. А., Михайлов Б. М. В сб. «II Всес. конф. по термодинамике органич. соедин., Горький, 1976. Тезисы докл.» Б. м., 1976 5-6

А. Н. Семенов.

Боразотные и боркислородные гетероциклические соединения, а также аминокбораны представляют значит. теоретический интерес и перспективны в отношении практич. применения (получение полимеров со специфическими свойствами и др.). Авторами проводится систематич. изучение термодинамических свойств этих соединений. Приведены и обсуждены результаты определений энтальпии сгорания азаборолитов, внутрикомплексных γ -(аминопропил)диалкилборанов, оксидобороланов, аминокборанов.

Резюме

X 1977 N 2

B-C-N (соединения)

1974

У 6 Б688. Определение теплот сгорания 1,2-диалкил-1,2-азaborолидинов. Гальченко Г. Л., Нгуен Зань Ни, Брыкина Е. П., Болдырева О. Г., Дорохов В. А., Михайлов Б. М. «Вестн. МГУ, Химия», 1977, 18, № 4, 404—407.

В водяном калориметре с изотермич. оболочкой и статич. калориметрич. бомбой определены теплоты сгорания 1,2-ди-н-пропил-1,2-азaborолидина (I) и 1-этил-

ΔH сгоран.

2-н-бутил-1,2-азaborолидина (II). Для р-ции сгорания $C_9H_{20}BN$ (жидк.) + 14,75 O_2 (газ) = H_3BO_3 (тв.) + 8,5 H_2O (жидк.) + 9 CO_2 (газ) + 0,5 N_2 (газ) получено $\Delta H_c^0 = -1615,8 \pm 1,7$ и $-1617,7 \pm 2,1$ ккал/моль для I и II соотв. С использованием лит. данных для образования I и II при 298,15 К найдено $\Delta H = -73,1 \pm 1,7$ и $-71,1 \pm 2,1$ ккал/моль.

А. Кисилевский

X, NC, 1978

B-c-N (соединения)

1974

① 18 Б993. Термохимическое исследование комплексных боратов. Кривцов Н. В., Титова К. В., Росоловский В. Я. «Ж. неорган. химии», 1977, 22, № 3, 679—684

Измерены энтальпии р-рения в воде крист. солей $N(CH_3)_4[BCl_4]$ (I), $N(C_2H_5)_4[BCl_4]$ (II), $N(CH_3)_4[BCl_3(ClO_4)]$ (III), $N(C_2H_5)_4[BCl_3(ClO_4)]$ (IV), $N(CH_3)_4Cl$ (V), $N(C_2H_5)_4Cl$ (VI), $N(CH_3)_4ClO_4$ (VII) и $N(C_2H_5)_4ClO_4$ (VIII), равные $-45,44 \pm 0,21$, $-49,6 \pm 0,6$, $-43,0 \pm 0,9$, $-50,5 \pm 0,9$, $0,94 \pm 0,02$, $-3,08 \pm 0,08$, $10,67 \pm 0,15$ и $7,51 \pm 0,02$ ккал/моль соотв. Вычислены энтальпии образования I—IV из газ. BCl_3 (IX) и соотв-щей тетраалкиламмониевой соли V—VIII, равные $-28,28 \pm 0,35$, $-28,2 \pm 0,6$, $-21,0 \pm 0,9$ и $-16,7 \pm 0,9$ ккал/моль, а также станд. энтальпии образования из простых в-в I и III, равные $-190,4$ и $-183,7$ ккал/моль. С использованием лит. данных рассчитаны энтальпии р-ций $M[BX_4]$ (кр.) = MX (кр.) + BX_3 (газ) (1) для $M = Li \dots Cs$, $N(CH_3)_4$ и $N(C_2H_5)_4$, и $X = H, F, Cl, [BCl_3(ClO_4)]$. Установлено, что энтальпии р-ций (1) закономерно убывают в ряду $H > F > Cl > ClO_4$.

П. М. Чукуров

(Д. И. А. Г.)

Х. 1974
N 18

CaMgBNFCl^+

1977

Rosenstock H. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data
1977, 6. Suppl. n 1, p 1-484

T.G.
CB-Ba

1977
 $\text{C}_3\text{HgBNF}_3^+$ Rosenstock M. M. et al

T. G.
Ciba
J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. N1, p 1-375

1977
C₆H₆ BNF₃⁺ Rosenstock M. M. et al

T. G.
CB 6a
J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. N^o 1, p 1-345

1977

$\text{C}_6\text{H}_6\text{BNF}_2^+$ Rosenstock M. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. Suppl. N1, p1-375

T. J.
CB-69

1977

CaHCBNCl_2^+

Rosenstock H. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,

1977, 6. Suppl. v1, p 1-482

T. G.
CB. Ca

$C_4H_{12}BN_2Cl^+$

1977

Rosenstock H. M. et al

J. Phys. Chem. Ref. Data,
1977, 6. suppl. n1, p 1-482

T. G.
cbba

1979

 $(\text{CH}_3)_3\text{NB}_4\text{H}_8$

23 В10. Выделение и характеристика триметил-амин-тетраборана (8). Dodds Alan R., Kodama Goji. Isolation and Characterization of Trimethylamine-Tetraborane(8). «Inorg. Chem.», 1979, 18, № 6, 1465—1470 (англ.)

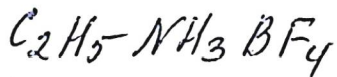
Взаимодействием р-ра B_5H_{11} с дисульфидом R_2S ($\text{R} = \text{Me, Et}$) в CH_2Cl_2 при -80° получен р-р содержащий $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ и $\text{R}_2\text{S} \cdot \text{B}_4\text{H}_8$, р-ция к-рого с $\text{Me}_3\text{N}(\text{L})$ приводит к $\text{L} \cdot \text{BH}_3$ (I) и $\text{L} \cdot \text{B}_4\text{H}_8$ (II). II выделяется из смеси сублимацией при комн. т-ре, после отгонки всех летучих компонентов. II можно получить также прямым взаимодействием B_5H_{11} и L, но выделенный при этом продукт как правило менее устойчив, чем полученный по выше приведенной методике. II плавится при 40° и устойчив в вакууме при 0° неограниченное время, а при 40° — в течение 12 часов. Среди продуктов распада II, в начальный период разл. обнаружены B_6H_{10} , B_5H_9 , I, $\text{L} \cdot \text{B}_3\text{H}_7$ (III). Через две недели основными продуктами разложения являются I и III.

(Tm)

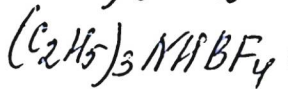
2.1979, N23

аналогично протекает спад II в р-ре. II быстро реагирует с B_5H_{11} с образованием L_2H_6 , L_5H_9 , B_6H_{10} , I и III, а при действии на II избытком L при -40° удается выделить $L_2 \cdot B_4H_8$ (IV). При т-рах выше -40° IV отщепляет одну молекулу L и переходит в II. Безводн. HCl в ТГФ при -80° расщепляет II на III и $H_2BCl \cdot TGF$, тогда как в CH_2Cl_2 основными продуктами р-ции являются LB_3H_5Cl и B_2H_6 . II и IV охарактеризованы ПМР-, ЯМР- ^{11}B -спектрами и масс-спектрами. В ЯМР- ^{11}B -спектре II наблюдаются три сигнала: дублет при $\delta = +1,1$ млн. д. с $J = 130$ гц, триплет при $-8,5$ млн. д. с $J = 116$ гц и дублет при -22 млн. д. с $J = 116$ гц (относительно $BF_3 \cdot Et_2O$), отнесенные к $B_{(3)}$, $B_{(2,4)}$ и $B_{(1)}$ атомам бора группировки B_4H_8 . В ПМР-спектре II наблюдается т-рная зависимость положения сигналов H-атомов, связанных с $B_{(4)}$ и $B_{(2)}$ атомами, откуда сделан вывод о наличии в р-ре II таутомерного равновесия. ЯМР- ^{11}B -спектр IV показывает два сигнала при $-10,0$ и $15,9$ млн. д. (одновременно с пиками от II и L) что свидетельствует о симм. строении IV.

А. Курганов



1979



m. gus. cv. ba

 $\Delta H, \Delta G, \Delta S.$

95: 30737z The autoprotolysis constants of molten alkylammonium fluoroborates from glass electrode measurements. Gatner, K. (Inst. Chem., Wroclaw Univ., Wroclaw, Pol.). *Int. Conf. Molten Salt Chem., [Proc.]*, 3rd 1979, 48-53 (Eng). Wydawn. Uniw. Wroclawskiego: Wroclaw, Pol. The autoprotolysis consts. of molten EtNH₃BF₄, Et₂NH₂BF₄ and Et₃NHBF₄ were detd. from emf. measurements. The values of pK and the thermodyn. functions for ΔH , ΔG and ΔS of dissoen. of fused alkylammonium fluoroborates are given.

C. A. 1981. 95 N 4

$H_3BO_3 \cdot CH_3CN$; $H_3BO_3 \cdot CH_3OH$;

1980

$H_3BO_3 \cdot (CH_3)_2SO$ (Kc)

Paol T.L.

XV-3627

Acta chim. Acad. sci. hung., 1980, 103, NR, 193-198

(англ.) Study of the weak interactions
operating between boric acid and polar
organic compounds in aqueous solutions

РЖХим., 1980

1961483



B, M (P)

$(\text{CH}_3)_4\text{NB}_3\text{H}_8$
и др: C-N-B-H

(2Hf)

④ NaB_3H_8
и $3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

2.1981. N16

16 Б923. Растворимости и стандартные энтальпии образования октагидротриборатов тетраалкиламмония. Титов Л. В., Психа С. Б., Кирпичев Е. П., Рубцов Ю. И. «Ж. неорганич. химии», 1981, 26, № 5, 1368—1373

Визуально-политермическим и изотермич. методами изучена р-римость $(\text{CH}_3)_4\text{NB}_3\text{H}_8$ (I), $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NB}_3\text{H}_8$ (II), $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NB}_3\text{H}_8$ (III) и $\text{NaB}_3\text{H}_8 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (IV) в воде, метилом, этилом и изопропиловом спиртах, диглиме, ТГФ, хлористом метиле и бензоле. Установлено, что I р-ряется только в воде и метилом спирте. Р-римость II в воде при 23,5° значительно ниже и составляет 1 масс. %. II, III хорошо р-ряются в спиртах, диглиме, ТГФ и хлористом метиле. Р-рение II и III в бензоле сопровождается расслаиванием. Появление слоев происходит при 47 и 18°. Методом сжигания в калориметрич. бомбе в атмосфере кислорода определены ΔH° (обр., кал/моль), равные для I, II и III $37,6 \pm 0,6$, $62,7 \pm 1,5$ и $105,9 \pm 2,5$.

Резюме

1982

 BH_3 с HCN

15 Б69. Исследование реакционных путей методом МПДП. Гидроборирование органических нитрилов. Chadha Rita, Ray Naba K. MNDO study of reaction paths. Hydroboration of organic nitriles. «J. Indian Chem. Soc.», 1982, 59, № 2, 204—206 (англ.)

расчет энер-
гетич. профи-
ля реакции

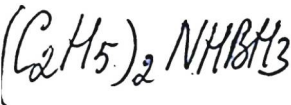
Полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении МПДП проведены расчеты энергетич. профиля р-ции BH_3 с HCN . Показано, что р-ция должна протекать в две стадии. На 1-й стадии с энергией активации 3,8 ккал/моль образуется линейный аддукт HCNBH_3 , энергия к-рого на 16 ккал/моль ниже энергии исходных реагентов, идентифицированный как донорно-акцепторный комплекс. На 2-й стадии, проходящей через 4-членное циклич. переходное состояние с энергией активации 41,1 ккал/моль происходит перегруппировка с 1,3-миграцией одного из атомов Н от В к С. Энергия активации всего процесса составляет 21,3 ккал/моль, а тепловой эффект 37,7 ккал/моль.

И. Абронин

Х. 1982, 19, N 15.

Диэтиламинборан

1982



$T_m, T_v;$

1 В6. Механохимический синтез и физико-химическое исследование диэтиламинборана. Волков В. В., Мякишев К. Г., Трофимова Т. Н. «Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н.», 1982, № 7/3, 45—50 (рез. англ.)

Изучены условия синтеза диэтиламинборана мех. активацией смесей крист. $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ с $LiBH_4$, $NaBH_4$ и KBH_4 . Для диэтиламинборана определены т-ры плавления, кипения и разложения; относит. плотность, коэф. преломления, криоскопич. методом в диоксане и бензоле определена молек. масса, определены кинематич. и динамич. вязкости, энергия активации вязкости, приведен ИК-спектр.

Резюме

Х. 1983, 19, №1

$(CH_3)_2NBr_2$ [От. 17709]

1983

Синькин В.И., Кошкин И.Д.
и др.,

Синтез,
термоста
и
жесткости
бронзы

Д. Неотан. Химия, 1983,
28, N10, 2697-2698.

1986

 $\text{CF}_3\text{B}(\text{NMe}_2)_2$

12 В18. Трифторметиламинобораны. Trifluoromethyl aminoboranes. Bürger H., Grunwald M., Pawelke G. «J. Fluor. Chem.», 1986, 31, № 1, 89—98 (англ.)

Конденсированием CF_3Br в р-ре $\text{BrB}(\text{NMe}_2)_2$ в CH_2Cl_2 при -70°C с послед. постепенным добавлением к р-ру $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ и выдерживанием смеси при комн. т-ре в течение 3 ч получен с 20%-ным выходом $\text{CF}_3\text{B}(\text{NMe}_2)_2$ (I). Аналогичным методом синтезирован $\text{CF}_3\text{B}(\text{NMe-CH}_2)_2$ (II), выход 25%. Конденсированием при -78°C CF_3Br в р-ре Br_2BNMe_2 в CH_2Cl_2 с постепенным добавлением к охлажд. до -100°C р-ру $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ и послед. перемешиванием смеси в течение 1,5 ч при -78°C и выдерживанием при комн. т-ре в течение 2 ч получен $(\text{CF}_3)_2\text{BNMe}_2$ (III), выход 8%. Синтез I—III обусловлен замещением галогенида в соотв. аминоборгалогенидах CF_3 -группами из промежут. фосфониевого реагента $[(\text{Et}_2\text{N})_3\text{PBr}]^+\text{CF}_3^-$, образующегося при взаимодействии $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ и CF_3Br в CH_2Cl_2 . I—III представляют собой

1/6;

X. 1986, 19, N12

бесцв. жидкости с т. кип., равными 25 (при 16 Торр), 47 (при 30 Торр) и 25° С (при 25 Торр) соотв. I—III являются мономерами, устойчивыми при комн. т-ре, но разлагающимися при нагревании. В частности, нагревание I при 140° С в течение 80 ч приводит к 40%-ному разл. комплекса и образованию $\text{FB}(\text{NMe}_2)_2$. Термолиз III при 118° С в течение 65 ч приводит к образованию черн. полимерного продукта, содержащего моно- и димерные фрагменты F_2BNMe_2 . Измерены и обсуждены масс-, ЯМР ^{19}F -, ^{13}C -, ^{11}B -, ^{14}N -, ИК- и КР-спектры полученных трифторметиламиноборанов. Г. П. Чичерина

BNC
BCN

/Отм. 23094/

1986

Левин А. А., Агзиков П. М.,

Устойчив.
изомеров
и энергии
изомериза-
ции.

ж. неорганич. химии,
1986, 31, №3, 547-551.

$\text{CH}_3\cdot\text{NH}_3\text{BF}_4$

1986

15 Б3053. Аппаратура для ДТА при высоком давлении с жидким или газообразным рабочим веществом. High-pressure DTA apparatus with liquid or gaseous pressure medium. Yamamuro O., Oguni M., Matsuo T., Suga H. «Thermochim. acta», 1986, 99, 67—77 (англ.)

Представлена аппаратура (схема и описание) ДТА, позволяющая оперировать при давл. до 200 МПа и в интервале т-р 90—410 К. Рабочим в-вом для передачи давл. служит газ. гелий или жидк. 3-метилпентан. Проведены эксперименты по ДТА с крист. ND_4Br и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$ (I). Обнаружен новый фазовый переход второго рода в I. Показана удовлетворительная чувствительность устройства и устойчивость базовой линии при ДТА для обоих рабочих в-в — газ. и жидк. Показано, что положение спая термодпары является важным фактором, определяющим чувствительность ДТА и устойчивость базовой линии.

Л. Г. Титов

T_{tr};

Х. 1986, 19, N 15

ДТА

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$

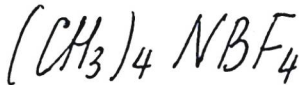
1986

1) 8 E728. Аппаратура для ДТА при высоких давлениях с жидкой или газообразной передающей давлением средой. High-pressure DTA apparatus with liquid or gaseous pressure medium. Yamamoto Osamu, Oguni Masaharu, Matsuo Takasike, Suga Hiroshi. «Thermochim. acta», 1986, 99, 67—77 (англ.)

Описана методика исследования методом ДТА кристаллич. в-в при давлениях (P) до 200 МПа и t -рах 90—410 К. Передающей давлением средой является 3-метилпентан или газообразный He. Чувствительность метода и постоянство базовой линии проверены на примере исследования кристаллического ND_4Br . При исследовании кристаллического $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$ обнаружено фазовое превращение 1-го рода, параметры которого $T_1 = 249,8 \text{ K}$ при $P_1 = 0,101 \text{ МПа}$ и $T_2 = 297,3 \text{ K}$ при $P_2 = 195,0 \text{ МПа}$. Энтальпия превращения $5,17 \text{ кДж/моль}$.
Е. З. С.

T_1, P_1 и T_2, P_2

ф. 1986. 18, N 8



1987

108: 120089f On the thermal behavior of some tetraalkylammonium tetrafluoroborates. Zabinska, G.; Ferloni, P.; Sanesi, M. (Dip. Chim. Fis., Cent. Stud. Termodin. Elettrochim. sist. Salini Fusi Solidi, 27100 Pavia, Italy). *Thermochim. Acta* 1987, 122(1), 7-34 (Eng). The phase relationships in 4 tetraalkylammonium tetrafluoroborates (R_4NBF_4 , where $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, and $n\text{-C}_4\text{H}_9$) were investigated by means of DSC anal.: some solid-solid phase transitions were brought out; fusion and transition temps. and enthalpies were measured. The results obtained are compared with the previous literature data.

$$(\pi_m, \pi_{t2})$$
C.A. 1988, 108, N 14



ΔH unknown.

(om. 29891)

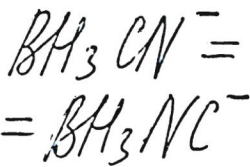
1988

Urban M., Bartlett R.F.

J. Amer. Chem. Soc.,

1988, 110, N15,

4926-● 4931.



(am. 29891)

1988

Urban M., Bartlett R J

Reviews.

J. Amer. Chem. Soc.,
1988, 110, N 15,

4926-4931.

$\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{BNH}_3$

1988

7 В2. Синтез и термические превращения метил-аминоборана / Волков В. В., Мякишев К. Г. // Изв. СО АН СССР. Хим. н.— 1988.— № 17/5.— С. 140—145.— Рус.; рез. англ.

Взаимодействием $\text{MeNH}_2 \cdot \text{HCl}$ с MBH_4 , где $\text{M} = \text{Li}$, Na , K при механохим. р-ции, а также в среде эф., диоксана или Thf получен $\text{MeNH}_2 \cdot \text{BNH}_3$ (I). Наиболее удобным способом получения I является синтез с применением NaBH_4 в Thf . Механохим. синтез дает смесь I с продуктами его разл. Для I ρ (изм.) 0,76, т. пл. 55°C . I р-рим в H_2O с частичным гидролизом, р-рим в Thf , диоксане, толуоле, C_6H_6 . Методом ДТА установлено, что I при 100°C распадается с выделением H_2 до $(\text{MeNH} \cdot \text{BNH}_2)_3$, при 200°C образуется $(\text{MeN} \cdot \text{BNH})_3$. Приведены значения полос поглощения ИК-спектра I.

М. Б. Варфоломеев

ПМ;

X. 1989, № 7

BH_3CN^-

1988

Workman Derek B.,
Squires R. R.

A. M.; Inorg. Chem. 1988, 27
(11), 1846-8.

(see. BH_4^- ; I)

1988

В-органик.
(B-C-N-F-H)

ΔH_{tr}
 ΔH_m

13 Б3023. О термических свойствах некоторых тетрафторборатов ди- и триалкиламмония. On the thermal properties of some di- and trialkylammonium tetrafluoroborates / Zabinska G., Ferloni P., Sanesi M. // Thermochim. acta.— 1988.— 137, № 1.— С. 39—49.— Англ.

Методами ДСК и ТГА определены термич. св-ва $R_2NH_2BF_4$, где $R=Me, Et, n-Pr, n-Bu$ (I—IV соотв.) и R_3NHBf_4 (V—VIII). Т-ры (± 1 K) и ΔH плавления, т-ры и ΔH твердофазных переходов составили для I 368 K и $3,6 \pm 0,2$ кДж/моль; 275—283 и $6,7 \pm 0,4$; 309 ± 3 и $0,6 \pm 0,2$; II 438 и $12,6 \pm 0,4$; 180 ± 1 и $2,1 \pm 0,2$; 336 ± 1 и $3,8 \pm 0,2$; III 516 и $18,4 \pm 0,4$, 230 ± 1 и 0,4; 303 ± 1 и 0,4; 347 ± 1 и $7,1 \pm 0,4$; IV 539 и $18,8 \pm 0,4$; 268 ± 2 и $11,7 \pm 0,8$; 284 ± 2 и $2,7 \pm 0,4$; V 481 и $10,9 \pm 0,2$; 378 ± 1 и $1,3 \pm 0,2$; 446 ± 1 и $4,0 \pm 0,2$; VI 385 и $6,7 \pm 0,4$; 217 ± 3 и $7,5 \pm 0,8$; 368 ± 4 и $5,0 \pm 0,4$; VII 517 и $20,9 \pm 0,8$; 298 ± 1 и $0,4 \pm 0,1$; VIII 349 ± 3 и $17,2 \pm 0,4$, —. Все соли начинают разлагаться с потерей веса при ~ 550 K, разл. завершается при $T > 670$ K. Негигроскопичность III, IV, VII и VIII и их достаточно высокая термостабильность позволяют рекомендовать эти соли в кач-ве жидк. электролитов при умеренно высоких температурах.

Р. Г. Сагитов

X. 1989, N 13

$\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{10}H_{10}$

1989

8 БЗ018. $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{10}H_{10}$ и $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{12}H_{12}$: теплоемкости, термодинамические свойства от 5 до 300 К и фазовые переходы. $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{10}H_{10}$ and $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{12}H_{12}$: heat capacity, thermodynamic properties from 5 to 300 K, and transitions / Diot M., Bonnetot B., Abouwassib A. // J. Chem. Thermodyn.— 1989.— 21, № 8.— С. 793—799.— Англ.

В адиабатич. калориметре в интервале т-р 5—300 К измерены теплоемкости $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{10}H_{10}$ (I) и $\{(C_2H_5)_4N\}_2B_{12}H_{12}$ (II). Обнаружены λ -образные максимумы на кривых C_p — T для I при т-рах 252,2 и 257,9 К и для II при 202,7; 226,2 и 235,9 К. Приведены эксперим. данные C_p и сглаженные значения величин C_p/R , $\Delta_0^T S_m^0/R$, $\Delta_0^T H_m^0/R$, и Φ_m^0/R в изученном интервале т-р с шагом 5—10 К. При 298,15 К они составили соотв. для I 108,60; 111,59; 17 288 и 53,610; II 127,37; 124,17; 19 439 и 58,979 ($R=8,3143$ Дж/моль·К). Точность ре-

х. 1990, № 8

зультатов 0,2% и 0,3% (выше 100 К). Суммарные изменения энтальпии, отвечающие наблюдавшимся максимумам C_p составили: для I $10,0 \pm 0,1$ кДж/моль; для II $39,7 \pm 0,1$ кДж/моль. Из анализа лит. ЯМР данных для I и данных ДСК для тетраалкиламмониевых солей декагидродекабората сделано предположение о возможном изменении кристаллографич. модификации I при 252,2 К. С учетом ЯМР данных максимумы на кривых для II отнесены к переходам типа порядок—беспорядок.

Ж. Г. Василенко

[Дм. 35 204]

1990

В-соединения

$\text{Me}(\text{NH}_3)_n(\text{BH}_4)_2$ Кравченко О.В.,
Кравченко С.Е.

и др.,

$(\Delta H^\ddagger)$ Ал. орус. химии, 1990,
60, N12, 2641-2660

$(CH_3)_4NBF_4$

1990

Torre S., Ferloni P.,

(Ter) The Low T Phase Transi-
tion in $(CH_3)_4NBF_4$:
A NMR and DSC Study

11th IUPAC Conference On Chemical
Thermodynamics, ● Como, Italy-384

-August 26-31, 1990, p. 384.

$(Et_4N)_2B_{10}H_{10}$

1992

10 БЗ079. Исследования фазовых переходов замкнутых гидроборатов. Phase transition investigations of closo-hydroborates /Bonnetot B., Mongeot H., Aboukhassib A., Lefebvre F. //Inorg. chim. acta .—1992 .—193 ,№ 1 .—С. 21—26 .—Англ.

В диапазоне т-р 200—400 К методами ДСК (скорость нагрева 5 К/мин), РФА и ^{11}B ЯМР на магич. угле рассеяния исследовано фазовое поведение систем $M_2B_{10}H_{10}$ с $M=Me_4N, Et_4N, Et_3NH, n=Bu_4N, Na$ и K , и $M_2B_{12}H_{12}$ с $M=Et_4N$ и Li . Обнаружены обратимые фазовые переходы в $(Et_4N)_2B_{10}H_{10}$ в области 263—277 К ($\Delta H=10,03$ кДж/моль), в $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$ при 324 К ($\Delta H=15,32$ кДж/моль), в $Na_2B_{10}H_{10}$ при 382 К ($\Delta H=9,81$ кДж/моль) и в $(Et_4N)_2B_{12}H_{12}$ в диапазоне т-р 200—220 К ($\Delta H=3,99$ кДж/моль). За исключением последнего соедин., все переходы 1-го рода. Хорошо разрешаемые сигналы спектра ЯМР высокот-рных фаз становятся широкими квадрупольными сигналами в низкот-рных фазах, что свидетельствует о фазовых переходах типа порядок—беспорядок.

В. А. Ступников

И2

41

Х. 1993, N10

~~Х. 1993, N10~~

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{BF}_4$

1992

7 9 Б3092. Фазовые переходы в тетрафторборате диметиламмония и молекулярные движения в его ионной пластической фазе, исследованные методами ^1H и ^{19}F ЯМР, термическими измерениями и порошковой рентгеновской дифракции. Phase transitions in dimethylammonium tetrafluoroborate and molecular motions in its ionic plastic phase studied by ^1H and ^{19}F NMR, thermal measurements, and X-ray powder diffraction techniques /Ishida H., Iwachido T., Ikeda R. //Ber. Bunsenges. phys. Chem. —1992. —96, № 10. —С. 1464—1470. —Англ.

Методами ДТА, ДСК (скорость сканирования по т-ре 1 К/мин) и ^1H и ^{19}F ЯМР установлено существование в $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{BF}_4$ трех ТФ в диапазоне т-р 200—375 К (т. пл.). Самая высокот-рная фаза I, существующая выше 283,5 К, является ионной пластич. фазой, где катионы и анионы совершают быстрые трансляц. самодиффузионные и изотропные переориентац. движения вокруг их центров тя-

$T_m, T_{t2},$

$\Delta H_m, \Delta H_{t2}$

Х. 1993, №9

жести. Методом порошкового РСТА установлено, что кристаллы фазы I принадлежат к кубич. симметрии типа CsCl (a 5,35 Å при 290 K). Переходы от самой низкот-рой фазы III в промежут. фазу II и II—I идут последовательно при одной и той же t -ре 283,5 K. Фаза II может наблюдаться только в переохлажд. состоянии. Величины ΔH для переходов III—II—I, II—I и плавления составили 7,5, 2,7 и 3,5 кДж/моль соответственно. В. А. Ступников



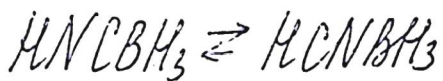
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_4\text{BF}_4$

1992

Д) 4 E537. Изучение фазовых переходов в диметиламмонийтетрафторборате и молекулярных движениях в его ионной пластической фазе методами ЯМР (^1H и ^{19}F), теплопроводности и дифракции рентгеновских лучей. Phase transitions in dimethylammonium tetrafluoroborate and molecular motions in its ionic plastic phase studied by ^1H and ^{19}F NMR, thermal measurements, and X-ray powder diffraction techniques / Ishida Hiroyuki, Iwachido Tadashi, Ikeda Ryuichi // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. — 1992. — 96, № 10. — С. 1468—1470. — Англ.

(T_{t2})

ф. 1993, IV 4



1992

117: 97831v The isomerization of cyanoborate $\text{HNCBH}_3 = \text{HCNBH}_3$. Neogrady, Pavel; Cernusak, Ivan; Urban, Miroslav; Bartlett, Rodney J. (Fac. Sci., Comenius Univ., 841 15 Bratislava, Czech.). *THEOCHEM* 1992, 90(3-4), 261-9 (Eng). The isomerization of the cyanoborate mol. has been investigated along the reaction path which includes the shift of the BH_2 group around the CN bond. By optimizing the structures at SCF/4-31G and SCF/6-31G(d,p) levels for the proposed mechanism, the three min. and the two transition states have been located. The kinetic stability of the isomers was investigated in terms of activation barriers calcd. at the CCSD + T(CCSD)/DZ+P level of theory. The inclusion of electron-correlation and zero-point vibration corrections reduces the barriers of isomerization to values acceptable for the gas phase (162 kJ mol⁻¹ for the forward and 169 kJ mol⁻¹ for the reverse reaction). An alternative mechanism, based on the idea of dissocn. to HNC and BH_3 in the first step, is investigated for the reverse reaction.

(ΔRyomer.)

C.A. 1992, 117, N10

$C_2H_4B_2Na$ [Om. 37703]

1994

Умрыкыра, Čermušak I., Urban M.,
ab initio Stanton J.F., et al.,
pacem

J. Phys. Chem., 1994, 98,
8653-8659

$C_2H_4B_2Na$: Ab • Initio Predict-

tion of Structure and
Properties of Ring and Chain
Compounds.

(CH₃NH₃)₅B₂Cl₁₁ Cl II

1994

11 Б3020. Теплоемкость и явления фазового перехода в (CH₃NH₃)₅B₂Cl₁₁. Specific heat and phase transition phenomena in (CH₃NH₃)₅Bi₂Cl₁₁ /Iwata Makoto, Tojo Takeo, Atake Tooru, Ishibashi Yoshihiro //J. Phys. Soc. Jap. —1994.—63, № 10.—С. 3751—3755.—Англ.

В адиабатическом калориметре при t -рах 13—325 К измерена теплоемкость (CH₃NH₃)₅B₂Cl₁₁. На кривой зависимости теплоемкости от t -ры наблюдались две аномалии. Аномалия при t -ре 307,4 К типична для перехода второго рода, а энтальпия и энтропия перехода определены равными 3,06 кДж·моль⁻¹ и 10,6 Дж·К⁻¹·моль⁻¹ соотв. Кроме того, на кривой теплоемкости наблюдался широкий горб с максимумом при t -ре 160 К, однако строгих доказательств, подтверждающих наличие фазового перехода при t -рах около 160 К, нет.

В. Ф. Байбуз

Ср.
13 — 325 К,
 $T_{t2}, \Delta H_{t2}$

Х. 1995, № 11

Триэтиламиноборан

1994

23 Б3037. Энтальпия образования триэтиламиноборана, полученная методом калориметрии реакционного раствора. The enthalpy of formation of triethylamineborane by reaction solution calorimetry /Torres L. A., Flores H., Flores-Parra A. //13th IUPAC Conf. Chem. Thermodyn.: 1st Meet. 25th AFCAT Conf., Clermont-Ferrand, July 17—22, 1994: Programme and Abstr. .—[Clermont-Ferrand] ,1994 .—С. 26 .—Англ.

$\Delta_f H$ Калориметрически определены энтальпии р-рения триэтиламина и триэтиламиноборана в ТГФ. С помощью модифицир. калориметрич. системы LKB определена энтальпия р-ции между р-ром триэтиламина в ТГФ и газ. смесью диборан—азот. Полученные эксперим. энтальпии р-рения и р-ции вместе с лит. значениями станд. энтальпий образования диборана и триэтиламина использованы для вывода энтальпии образования триэтиламиноборана, для к-рой получено значение $\Delta_f H^\circ = -216,442$ кДж/моль.

В. Ф. Байбуз

Х. 1994, №23

C₁₈H₁₆ONB separ

1994

120: 332485e Rotating-bomb combustion calorimetry and the standard enthalpies of formation of two borinic esters. Torres, Luis Alfonso; Perez, Alejandro; Farfan, Norberto; Castillo, Dolores; Santillan, Rosa Luisa (Dep. Quim., Cent. Investigacion, Mexico City, Mex. 07000). *J. Chem. Thermodyn.* 1994, 26(4), 337-43 (Eng). The std. massic energies of combustion of two borinic esters contg. the intramol. N → B bond having different stabilities were detd. by oxygen rotating-bomb combustion calorimetry. The studied compds. were: diphenyl(2-pyridylmethoxy-O,N)borane (A₁) and di-Ph {2-(2'-pyridyl)ethoxy-O,N}borane (A₂). Based on the exptl. results, the std. molar enthalpies of formation were detd. as : $\Delta_f H_m^\circ[C_{18}H_{16}ONB(A_1), cr] = -(194.6 \pm 4.9) kJ \cdot mol^{-1}$ and $\Delta_f H_m^\circ[C_{19}H_{18}ONB(A_2), cr] = -(171.8 \pm 3.2) kJ \cdot mol^{-1}$.

($\Delta_f H$)

C. A. 1994, 120, N 26

1995

F: HBCN-

P: 1

2Б129. Изомеризация цианоборанового аниона. Isomerization of cyanoborane anion / Cernusak Ivan, Lischka Hans // Chem. Phys. Lett. 1995. - 241, N 3. - С. 261-266. - Англ.

эмпирическим методом ССП МО ЛКАО с учетом электронной корреляции во втором порядке многочастичной теории возмущений и в рамках КВ в базисах 6-31ГФ(d,p) и двухэкспонентном базисе с включением поляризац. и диффузных ф-ций исследована изомеризация $\text{HBCN}\{-\}$ - $\text{HBNC}\{-\}$ с раскрытием и замыканием цикла. Обнаружено, что барьеры изомеризации (100-130 кДж/моль) значительно ниже, чем для нейтральных систем. $\text{HBNC}\{-\}$ энергетически несколько более выгоден.

Р.ж.Х. №2, 1996.

CH₃NH₃BF₄
CD₃ND₃BF₄

[Om 38576] 1996

126: 40033q Heat capacities and phase transitions of protonated and deuterated methylammonium tetrafluoroborates. Onoda-Yamamuro, Noriko; Yamamuro, Osamu; Matsuo, Takasuke; Suga, Hiroshi (Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan 444). *J. Phys. Chem.* 1996, 100(50), 19647-19652 (Eng), American Chemical Society. Heat capacities of CH₃NH₃BF₄ and CD₃ND₃BF₄ were measured in the temp. ranges 5-300 and 13-300 K, resp. A large heat capacity peak due to a first-order transition appeared at (251.3±0.1) K for CH₃NH₃BF₄ and (251.6±0.1) K for CD₃ND₃BF₄. The transition entropies of CH₃NH₃BF₄ and CD₃ND₃BF₄ were 20.47±0.02 and 20.47±0.02 J K⁻¹ mol⁻¹, resp. A broad hump of the heat capacity was found at around 40 K in both samples. The excess entropy due to this anomaly was 2.90 J K⁻¹ mol⁻¹ for CH₃NH₃BF₄ and 2.77 J K⁻¹ mol⁻¹ for CD₃ND₃BF₄. These data indicate that the effects of deuterium substitution on both anomalies are minor in this compd. It was concluded from the anal. of entropy that both anomalies of CH₃NH₃BF₄ and CD₃ND₃BF₄ are due to ordering of the highly disordered orientations of methylammonium and tetrafluoroboric ions suggested by the previous x-ray and neutron diffraction study. Raman and IR spectra of CH₃NH₃BF₄ and CD₃ND₃BF₄ were measured and used in the estn. of the normal (vibrational) parts of the heat capacity.

Gr. pay. nre
Xeph

C.A. 1997, 126
N3

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$
 $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{BF}_4$

0Т 38576 1996

7Б382. Теплоемкости и фазовые переходы протонированного и дейтерированного тетрафторборатов метиламмония. Heat capacities and phase transitions of protonated and deuterated methylammonium tetrafluoroborates / Onoda-Yamamuro Noriko, Yamamuro Osamu, Matsuo Takasuke, Suga Hiroshi // J. Phys. Chem.— 1996 .— 100, № 50 .— С. 19647—19652 .— Англ. Место хранения ГПНТБ

C_p
(5—300K)

$T_{t2}, \Delta H_{t2}$

Теплоемкости $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{BF}_4$ (I) и $\text{CD}_3\text{ND}_3\text{BF}_4$ (II) измерены методом адиабатич. калориметрии в интервалах T 5—300 и 13—300K соотв. Большие пики теплоемкости, обусловленные фазовым переходом первого рода, наблюдались при $251,3 \pm 0,1\text{K}$ для I и при $251,6 \pm 0,1\text{K}$ для II. Для I и II энтропии переходов равны $20,47 \pm 0,02$ и $20,47 \pm 0,02$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ соотв., а энтальпии переходов равны 5,144 и 5,138 кДж·моль⁻¹ соотв. Кроме этих переходов как для I, так и для II наблюдался широкий горб теплоемкости

У. 1997, № 7

при t -ре около 40К. Избыточная энтропия, обусловленная этой аномалией, равна $2,90 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для I и $2,77 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ для II. Из анализа энтропий сделан вывод, что аномалия теплоемкости I и II обусловлена упорядочением весьма неупорядоченных ориентаций ионов метиламмония и тетрафторбора. Измерения спектров КР и ИК-спектров I и II использованы в оценке нормальных колебат. частей теплоемкости. Для интервала t -р 5—300К для I и II приведены рассчитанные значения термодинамич. функций. Библ. 46. В. Ф. Байбуз