

化 学 译 丛

硼氢化合物化学

科学出版社

54.19.21
1

化 学 译 丛

硼 氢 化 合 物 化 学

彭 庆 助 等 选 译



科 学 出 版 社

1 9 6 5

内 容 简 介

本书是一本论文选译集,包括选自英美国期刊中的十篇总结性文献。本书内容全面系统地介绍了自 Stock 的“硼与硅的氢化物”(1933)一书出版以后近三十年来硼氢化合物及其衍生物的制备、结构及性质等方面的重大成果及进展。

化 学 译 丛

硼 氢 化 合 物 化 学

彭庆勋等选译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街117号

北京市书刊出版业营业登记证出字第061号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965年7月第一版 开本:850×1168 1/32

1965年7月第一次印刷 印张:9 11/16

印数:0001—2,700 字数:255,000

统一书号:13031·2093

本社书号:3199·13—4

定价:[科七] 1.60 元

譯者前言

Stock 曾將 1933 年以前硼氫化學的研究成果及進展總結在“硼與硅的氫化物”一書內。此後，硼氫化合物逐漸引起了較多的注意，但全都是限於學術性的工作。直到第二次世界大戰以後，火箭技術提出了對高能燃料、特种材料等的需要，而從硼氫化合物出發提供了可能的解決途徑。於是，硼氫化合物乃成為各國化學工作者競相研究的對象，硼氫化學因而發展非常迅速，大有一日千里之勢。加以這類化合物在結構方面、在價鍵理論方面、在反應活性方面等都表現了極大的特殊性。近年來，又不斷地出現一些新型的化合物。例如，與通常的硼氫化合物不同， $B_{12}H_{12}^{2-}$ 及 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 却表現了很大的穩定性，可經歷一系列的親電鹵化及硝化等取代反應。又如 Carborane, $B_nC_2H_{n+2}$ ，又是另一系列新化合物，提出了新的結構問題和反應問題。因之，有人甚至說，每一種新的硼氫化合物的出現就會開辟一門新興的分支化學學科。這一切，在理論方面又都引起人們極大的興趣。有關硼氫化學日益眾多的研究文獻的發表，在化學刊物中也是比較突出的。

為了將近三十多年來硼氫化學方面的研究成果系統地介紹給國內有關科學工作者參考，特選譯了 Stock 的上述一書出版以後的十篇主要總結性文獻編成本書。全書以硼氫化學為主，較多側重於最近的成果。但愿本書能為有關的科技人員、研究工作者和教學工作者提供一些方便。

十篇總結性文獻中：H. I. Schlesinger 和 A. B. Burg 以及 F. G. A. Stone 分別系統地介紹了硼氫化合物自 1933—1942 以及自 1942—1955 年間各方面的進展。F. G. A. Stone 和 W. N. Lipscomb 則分別在硼氫化合物的化學反應、結構與化學反應的關係作了詳盡的闡述。田中豐助總結了有機硼化合物（包括硼氫化合物）紅外光譜的研究工作。W. N. Lipscomb 介紹了硼氫化合物

的現代价鍵理論、拓扑学研究及应用核磁共振譜解决硼氫化合物結構的研究。R. W. Parry 和 L. J. Edwards 則就硼氫化合物化學的系統性作了詳細的論述。H. C. Brown 着重介紹了有機合成方面一個新的重要的反應——硼氫化反應。最後，Б. М. Михайлов 以及 J. C. Sheldon 和 B. C. Smith 則分別詳細敘述了間-硼氮六環的製備及性質。

關於本書中的一些譯名，我們自己也認為是不夠滿意的。對於 diborane, tetraborane……等我們暫譯為乙硼氫、丁硼氫……等；對於 BH_3 或 borine 我們暫譯為甲硼氫。沒有採用“硼烷”一詞的主要原因是由於硼氫化合物和碳氫化合物中的“烷”是兩個截然不同的範疇。從結構來說，碳氫化合物是簡單鏈式相聯的，而硼氫化合物則可看為是由多面體的不同片段組成的。從价鍵來說，二者也是迥然有別的，硼氫化合物中的三中心共价鍵、橋氫鍵等對於碳氫化合物則全是陌生的。這一些都說明：應用“烷”字有可能導致一定的誤解。再者，正如碳氫化合物有烷、烯、炔的不同系列，硼氫化合物也是分屬於四個或更多的系列。由於“烷”在碳氫化合物中代表明確的一定系列，以“硼烷”一詞概括不同系列的硼氫化合物，顯然是不合理的。因之，我們在目前刊物中出現的“硼烷”、“硼氫”二個名詞的取舍中，我們決定不用“烷”的名稱，在不創造新字的前提下，寧可暫且應用“硼氫”一詞。這樣，雖則仍然不能區別不同系列的硼氫化合物，但避免了會造成誤解的“烷”字。在個別氫化物之前，則以天干為序。對於這一類化合物則統稱之為“硼氫化合物”或“硼的氫化物”。Borazole 一詞目前有“硼氮苯”、“硼氮六環”二種譯名，我們選用後者，且在前加以“間-”字，這是因為目前出現多種硼和氮組成的六元環化合物，加一“間-”字，可更明確一些。至於 $NaBH_4$ 則稱為硼氫化鈉。

在譯文的有關部分，我們盡量補注了一些資料，希望能在引入新的文獻領域方面，給讀者提供一些方便。由於我們經驗不多，必將有不少錯誤，幸讀者隨時指正。

譯 者 1962年8月

目 录

硼氢化合物化学的新进展	
.....	H. I. Schlesinger 和 A. B. Burg (1)
硼氢化合物化学	 F. G. A. Stone (48)
硼的氢化物和有关化合物的化学反应性	 F. G. A. Stone (84)
硼氢化合物的结构与反应	 W. N. Lipscomb (121)
有机硼化合物的红外吸收光谱	 田中豊助 (133)
硼氢化合物的最近研究	 W. N. Lipscomb (161)
硼的氢化物化学方面的分类法	
.....	R. W. Parry 和 L. J. Edwards (205)
硼氢化——一个有力的合成工具	 H. C. Brown (221)
間-硼氮六环及其衍生物	 Б. М. Михайлов (249)
間-硼氮六环	 J. C. Sheldon 和 B. C. Smith (280)

硼氢化合物化学的新进展*

H. I. Schlesinger

(美国芝加哥大学, George Herbert Jones 实验室)

和

A. B. Burg

(美国南加利福尼亚大学化学系)

1. 引言及命名原則的討論

硼的氫化物, 由于它們的不尋常的化学性質和它們所引起的化合价問題及化学鍵的性質, 很久以来就使人們感到兴趣。按照較老的价的观念, 在提出电子理論之前一时期, 一个三价的元素如硼, 应依照通式 B_nH_{n+2} 来形成氫化物。但是其中最簡單的化合物, BH_3 , 虽然在某些反应中可以作为一個中間体暂时存在, 但是不能分离出来; 只有它的二聚体 B_2H_6 及在絡合物中的 BH_3 是已知的。在这些絡合物中, 它与其他分子, 如三甲胺或二甲醚相結合。較高級的氫化物亦不遵循 B_nH_{n+2} 通式; 那些分子量已被測定的物質具有 B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} 和 $B_{10}H_{14}$ 的分子式。

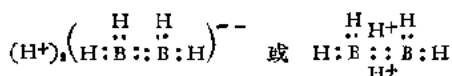
化合价的电子理論的发展不能够及时地有助于解决这个困难。例如, 以乙硼氢 (B_2H_6) 为例, 它明显地只有十二个价电子, 而一个具有通常电子对鍵的似乙烷的結構的化合物需要十四个价电子。在較高級的氫化物中也有相同的缺电子性質。

以上簡短概述的問題引起了許多假設。一些作者使用了帶阳电荷硼原子能与帶阴电荷的負氫离子絡合的見解; 另外一些人則

* 本文原載于 *Chemical Reviews*, 31, 1—41 (1942)。

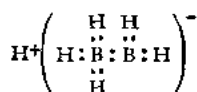
假設在这些化合物的結構中正三价和負五价二种硼，以及正的和負的二种氫都存在着。除了这些氫化物的分子式以外，这些早期的假設常常是沒有实验基础的，因此，其中大部分不在本文中討論，完整的文献曾被 Wiberg^[62] 收集。

然而，其中四个早期的假設曾引起很大的注意，因而需要加以特別叙述。被 Wiberg^[62] 所提出的其中之一，是把乙硼氫描述为弱的二元酸，其中两个硼原子由一个双鍵連接，如：



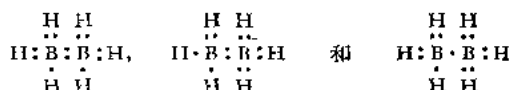
(曾企图用第二个式子說明两个氫离子不是完全自由的概念)。关于这个式子有过很多爭論，但是在这一方面还没有專門的实验事实。乙硼氫对于氫的行为，曾一度認為是有利的証据，但以后的研究否定了早期的解释[見第 27 頁]。Wiberg 援引等张比容作为支持这个表式的証据，但是这个解释亦被以后的工作者批判了^[60]。

Boeseken, Wahl 和 Henstock 各以略微不同形式提出^[60] 另一个式子，描述乙硼氫为单元酸，其中一个硼原子是配位飽和的，而另一个为不飽和的如下式所示：



此种观念在以前似乎对乙硼氫与氫反应的解釋是有用的，但后来所获得的事实却是更有利于另外的解釋。

Sidgwick 提出第三个重要的假設，趋向于更明确地認為早先提出的外表的电子的缺乏是真实的，他認為必需假定在乙硼氫上两个氫原子是以单电子而不是以双电子所連接的^[37]。共振概念的发展使这一假說推广到包括下式所表示的所有結構：

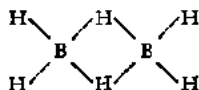


最近还增加了如下的結構^[39]，



对其他硼氢化合物亦被認為有相似类型的共振。

在至今已討論过的式子中，硼原子被認為是相互直接連接的。按照第四个在这里需要討論的普遍观点，这些原子是非直接連接的，而是經過氫原子所构成的桥，用下列式子表示：

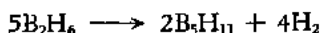


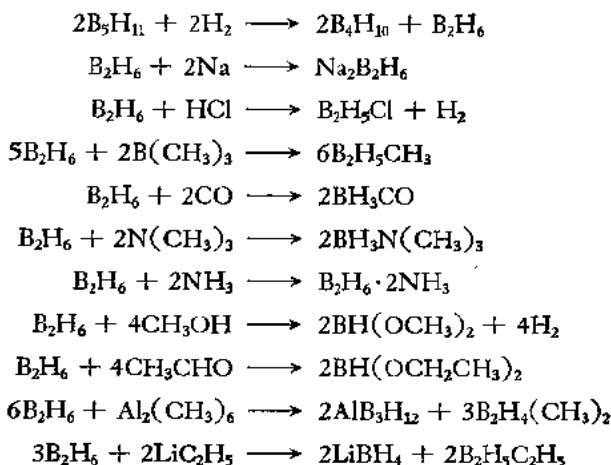
这个假說，最初为 Diltney 所提出，以后被 Core^[21] 略加改进，又被 Некрасов^[28] 加以总结和发展，然而他并没有在有利的一面增加有力的证据。这个式子被認為易于說明乙硼氢的許多化学性質；它亦可說明这个物質的反磁性；以及如最近 Stitt 所指出，它提供了关于从比热測量所指出的內旋有較高的能垒的一种解释^[32]。从拉曼光譜^[1] 得来的結果似乎亦与这个图式相符合的。然而，在此写出的图式与电子衍射研究的結果是不相符合的^[21]。

所有在此討論的概念，以及一些沒有着重提到的概念，都对这个题目的发展有过貢獻，并也均为一些观察所支持。然而，必須承認，沒有一个乙硼氢的簡單图式可以与該物質的所有化学性質或者与从各种物理性質的研究得到的推論，完全相符合。

关于較高級的硼氢化合物的許多結構曾經被提出过，但它們化学性質的知識仍旧过于缺乏，不足以支持其中任何一个假說。由于 Bauer 在另一篇总结中^[2] 詳細討論了物理数据对于乙硼氢和比較高級的氢化物的結構的关系，除掉直接与該题目的化学方面有关的以外，在这个总结中不拟再討論結構問題。

除了这些結構問題以外，硼氢化合物的化学就是非常特殊的，使得它本身就是一个相当有趣的問題。这些物質的独特性質可以由所列举的一些众所周知的乙硼氢的反应而簡單地来表示，乙硼氢是这一族中最簡單的和研究得最充分的一員。





以上的一些化学反应式不能认为总是所有反应的全部表示；例如，乙硼烷和氢的平衡除以上所表示的丁硼烷和戊硼烷以外，还包括其他的氢化物，相似地，乙硼烷和三甲基硼反应不仅产生单甲基乙硼烷，亦同样产生三个较高级的甲基衍生物，其他反应中也是如此，其中乙硼烷的一个特定烷基的衍生物被表明是反应的产物。其实，硼氢化合物及它们的衍生物的极显著的特性之一是它们的极端不稳定性：例如几乎所有其他硼氢化合物都能从乙硼烷在温和的温度和压力条件下进行反应来得到，而且甲基乙硼烷很容易地相互歧化，并产生乙硼烷或三甲基硼。

这些反应与碳氢化合物的裂解和烷基化相似。然而，在硼氢化合物中，这些类型的反应常在低温和没有催化剂的情况下进行。因此，在研究这些反应机制时很可能有助于了解碳化合物方面的类似反应。硼氢化合物将来研究的其他方向可以有助于很好地了解一些并不包括硼的反应的机制，正如乙硼烷与醛类、酮类和酯类的互相作用的研究可有助于解释这些有机物质进行的其他反应的机理一样。另一个可能性是发现在羰基甲硼烷(BH_3CO)同那些过渡元素的羰基化合物的化学和物理性质之间的极显著的相似性，此相似性对羰基甲硼烷结构的充分了解在解释许多复杂的金属羰基化合物时被认为是重要的。最后，要提起注意的是硼氢化

学领域中最近的进展——金属硼氢化物的发现。其中有一些是很容易挥发的、所以对从事金属元素的研究者来讲是特别有趣的。虽然在硼氢化合物的行为中仍旧有许多未曾探究的方面，并且关于它们结构的假说也还需要相当的修改，但是从这些和其他一些有普遍兴趣的事实看来，在目前对硼的氢化物作一总结是适当的。

在进行详细讨论本文的论题之前，应当指出的是对于氢化物或对于在研究氢化物时所发现的几种新的类型的化合物，未曾采取过完全统一和一致的命名原则。虽然“乙硼氢”(diborane)这名称对 B_2H_6 这化合物来讲是常用的，而命名原则的分歧发生在较高级的氢化物的情况中。例如，曾经提议对于通式为 B_nH_{n+4} 的氢化物以硼氢类(boranes)命名，而对于可以用 B_nH_{n+6} 公式代表的氢化物以二氢化硼氢类(dihydroboranes)命名之(B_4H_{10} 和 B_5H_{11})。由于只有一个例子，其中后一名词有某些方便的好处，也因为这个名词并不表示任何已确定的结构特征，因此在本文中对于具有多于一个硼原子的氢化物我们仅采用自“硼氢”衍化的命名。假想的 BH_3 分子命名为“borine”甲硼氢*。

对于正式认为是硼氢的取代产物的一些物质，则遵守有机化学的常用的命名法：例如 B_2H_5Cl 称为氯代乙硼氢，对称二甲基衍生物 $B_2H_4(CH_3)_2$ 称为 1,2-二甲基乙硼氢。“硼氢盐”这个名词是对由金属加成于硼氢类而形成的化合物来用的，而含有同样成分的另一一些盐，只因比例不同而被命名为金属硼氢化物，其理由在本文后面部分讨论。

命名原则中最困难的问题发生在甲硼氢(borine)的加成化合物及其衍生物中。按照本文中采用的观点，这些化合物是由缺少一对电子的分子，与含有未共享电子对的分子结合而形成的。换言之，按照 G. N. Lewis 所提出的酸碱定义，“加成化合物”是

* 译者注：目前国际间的常用命名原则已废弃了 borine 一词，一般都用 borane (甲硼氢)表示，而高级氢化物，必要时则在名词后以数字表示氢原子数。为统一计，本书全都采用这一原则。例如 B_5H_{11} 称为戊硼氢， B_5H_{11} 称为戊硼氢-11。

一个酸碱反应的产物。这类产物中碱的组分常被命名放在前面，因此我们对原来命名为甲硼氢三甲胺和甲硼氢乙醚等化合物，相应地称为三甲胺-甲硼氢和二甲醚-甲硼氢，它们的组成将用 $(\text{CH}_3)_3\text{N}:\text{BH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{O}:\text{BH}_3$ 表示。单点的用法限于结构中，有相当疑問的情况中。

在一些例子中对于结构是未知的或结构没有最后完全詳細确定的化合物，尚没有采用确定的名称。在另外一些情况则采用原始文献的名称。例如化合物 BH_3CO ，为了引起对它与其他羰基化合物的相似性的注意而称它为羰基甲硼氢。另外，仍旧保留“乙硼氢二氨合物”这一比較方便的名詞，虽然在本文中也认为它的结构的解释应是一个单铵盐， $\text{NH}_4(\text{H}_3\text{BNH}_2\text{BH}_3)$ 。为了指出它的非系统性的特点，当“二氨合物”用在这种或类似的情况时，我们都加一引号。本文中还有两三个另一些命名原則的問題。

2. 硼氢类的早期知識

硼与氢的化合物的存在已被确定了很长时期，但这些化合物很不稳定，对空气和潮湿非常活泼，以致直到 Stock 发展了一个专门的技术^[36,37]来处理具有这种性质的物质前，关于它们的研究进展很少。这种技术和这些化合物的早期历史以及到 1932 年止所得到的有关它们的知識，已经被 Stock 在 Cornell 大学的 Baker

表 1 硼氢类的物理常数

名 称	分子式	密 度	熔 点 °C	沸 点 °C	蒸 气 压 毫米	文 献
乙硼氢	B_2H_6	0.577(-183°C) 0.447(-112°C)	-165.5	-92.5	225(-111.9°C)	[36]
丁硼氢	B_4H_{10}	0.56(-35°C)	-120	18	388(0°C)	[36]
稳定戊硼氢	B_5H_9	0.61(0°C)	-46.6	48	66(0°C)	[36, 54]
不稳定戊硼氢	B_5H_{11}		-123	63	53(0°C)	[8]
己硼氢	B_6H_{10}	0.69(0°C)	-65		7.2(0°C)	[36]
癸硼氢	$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	0.92(99°C) 0.78(100°C)	99.7	213	19(100°C)	[36]

講座中總結了^[35]。从那时起在这一领域中已有很大的发展,这主要是因为有可能应用許多比 Stock 的早期工作时更为方便和更为有效的方法来制备硼氢化合物。因此极简要地叙述一下 Stock 已詳細評論过的工作似乎是十分合适的,而把本文的主要部分着重在 Stock 一书出版以后的发展概述上。由于这两个时期中研究題目間有着紧密的关系,故常不能完全孤立地討論它們。

第一个已被确切鉴定为化学单体的硼氢化合物是丁硼氢(B_4H_{10}), Stock 和 Massenez^[16] 用盐酸作用于硼化鎂而得到。甚至在开始时即已識到,在挥发性的反应产物中,还有一小部分的高级硼氢类,但其全部产率很低(少于3%的硼),同时存在着硅烷(由硼化物中杂有硅化物而形成,产率 30%)使得純化过程很为困难。经过几年后,一个很稳定的戊硼氢(B_5H_9),較不稳定的己硼氢(B_6H_{10}),和痕量特別稳定的癸硼氢($B_{10}H_{14}$)被肯定地証明存在于不揮发的部分中^[39,42]。处理这些物质的困难主要是由于它們的不稳定性和对空气、水分及所用的活塞潤滑剂的活泼性所引起的。因此 Stock 认为必須发展前已提及的專門技术;包括高真空低温蒸馏,以及除用玻璃和水銀外,完全避免所有其他的物质^[36,37]。

丁硼氢的热分解的研究过程中,不久就导致乙硼氢的发现^[38],而乙硼氢在长期放置后,生成低产率的一个具有 B_2H_{11} 公式的不稳定戊硼氢^[51]。后一个化合物补齐了已确定的純的硼氢化合物的名单;它們的物理性質已被鉴定,列于表 1。另一些硼氢化合物是可能存在的,然而其中許多是很难在真空仪器中处理的(或是因为它们的不揮发性或是因他們的极端不稳定性),因此未曾被看作是化学的单体*。

(1) 热 稳 定 性

表 1 中所列的六个化合物中,最不稳定的是戊硼氢 B_5H_{11} , 在

* 译者注: 1942 年以后, 硼氢化合物的飞跃发展, 又在这已知硼氢类的名单中增添了很多新的成员, 它們是: B_7H_{12} , B_8H_{12} , B_9H_{12} , $B_{10}H_{12}$ 等。详见本书以后几篇总结文章。

室温一小时内就显示出不可逆的分解现象。当加热或放置长时间以后,它产生乙硼氢、丁硼氢、氢气、稳定戊硼氢、少量的癸硼氢和棕色不挥发的液体及固体^[8]。丁硼氢略为稳定一些,它分解后得到类似的产物。这两个化合物可能都包含在由乙硼氢得到的许多挥发的和不挥发的物质中,但在目前还不能确定形成这过程的任一步骤*。特别是认为不稳定戊硼氢是形成癸硼氢中一个直接的中間体,看来是没有根据的^[8,50]。

乙硼氢是研究得最完全的硼氢化合物,它貯藏在封管中非常稳定(特别在含有一些氢气时更为如此),在一年中有不超过百分之十的损失。在100℃时,迅速产生不挥发的白色和棕色产物,少量的丁硼氢和不稳定戊硼氢,以及最后产生一些稳定戊硼氢和癸硼氢。温度增加到150℃以上时,有助于最后两个产物的形成。一个不挥发的,式子为 $(BH)_x$ 的棕色固体已自乙硼氢在无声放电时得到^[40]。

在一般的温度下,己硼氢慢慢地完全分解,产生氢气、痕量的乙硼氢和不挥发的固体物质,从它的氢的含量和分子量测定(在苯中,以冻点下降法测定)指出分子式为 $B_{26}H_{36}$ ^[42]。己硼氢在室温下完全分解,表示它较乙硼氢不稳定,然而在低压下通过300℃的热管,则不完全被分解^[42]。

挥发性的硼氢类中最稳定的是戊硼氢 B_5H_9 和癸硼氢。前者在150℃分解很慢。在室温下经过几年内产生小量的不挥发的物质和氢气。癸硼氢在室温是极不易改变的,在150℃能加热相当时期,而没有可观察到的改变;在170℃其分解变为明显。

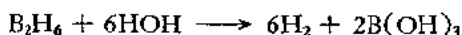
(2) 硼氢类与其他物质的化学反应

1. 氢 某些硼氢化合物对于大气中的氢非常敏感,而另一些较不敏感。两种戊硼氢在空气中,在一般温度下会自燃。癸硼氢在氧气中仅在升高温度时发生爆炸(如100℃),而己硼氢在

* 译者注:最近对于硼氢类间的相互转化提出了一些机制,见 Schaeffer 等的一系列报道, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **15**, 310 (1960)。

室温时与空气反应很慢,乙硼氢和丁硼氢的閃点略高于室温^[60];前者与空气密切混合,可保持 3 到 5 天,以后则发生猛烈的爆炸^[24]。这些反应的产物是不定组成的棕色或黑色的固体。

2. 水 硼氢化合物的水解速率变化范围很大,乙硼氢遇水几乎立刻反应,按照下式进行^[41]:



丁硼氢和不稳定戊硼氢亦易于水解,特別在略微升高温度或在酸溶液内,产生硼酸和氢。由于丁硼氢有略慢的水解速度,使得可能应用硼化鎂与酸的水溶液反应的方法来制备丁硼氢。在这溶液中乙硼氢立即被破坏。稳定的戊硼氢、己硼氢或癸硼氢的水解,只有在較久的加热,或更好是在酸溶液中,才能使之完全。然而,在所有的例子中,这些挥发性的硼氢类或它们的衍生物的元素分析中可实行的第一步都是水解反应。

不論是硼化鎂的水解或是硼氢类与水反应的机制都还没有建立。但是,某些已发表的假設,还需要討論。解释前一反应时,曾經假定^[62]硼化物中含有一个有四个硼原子的基团,用 $(\text{B}_4)\text{Mg}_6$ 式子表示。反应的第一步假設为形成化合物 $(\text{B}_4\text{H}_6)(\text{MgOH})_6$, 然后設想以两种方式水解,在一个反应中产生 $[\text{B}_4(\text{OH})_6](\text{MgOH})_6$, 而在另一反应中产生小部分的丁硼氢、氢气和氢氧化鎂。在支持这些假設中,曾声明 $[\text{B}_4(\text{OH})_6](\text{NH}_4)_6$ 盐已被分离得到,但这个式子仅仅是以分析和从冰点下降法計算得到分子量为基础的,而未提及可能是很重要的活性系数。

关于乙硼氢和水的反应,被假定有十个步驟^[62], 假定为形成的中间体的九个化合物中,五个被認為是未知的;三个是假設的,而是籠統地与硼化鎂的水解产物有关(Ray 以及 Travers, Ray 和 Gupta 的工作在文献[62]中),而只有一个,式子为 $\text{H}_2[\text{H}_2\text{B}(\text{OH})\text{B}(\text{OH})\text{H}_2]$, 能直接地与乙硼氢有关。即使这一个产物,也仅仅知道它的鉀盐,而它的结构大部分仍旧是假設的。这个用乙硼氢作用于氢氧化鉀溶液中而形成的盐,在第 37 頁上将更詳細地討論。

乙硼氢和水之間反应的一个較简单的解释是假設甲硼氢的衍

生物, $\text{H}_2\text{O}:\text{BH}_3$, 是作为一个中间体而形成^[18]。虽然从乙硼氢对三甲胺和对二甲醚的行为(見 18 頁和 23 頁)对于这样一个可能性有所支持, 但在仅得到的很少的数据基础上要想精确地对这个命题的这些或另一些概念作出估价, 看来是过早的。

3. 氨 硼氢化合物和氨的反应曾导向发现几种非常有趣型式的化合物, 这些化合物的研究对于氢化物的结构原则的假设的发展有很大的关系。虽然在本文的这一节所总结的时期大多数有关化合物都已发现了, 但是有不少重要的发展是后来出现的。因此, 现在我们将简要地总结这些化合物, 其中很多已经在 Stock 的书^[36]详细叙述, 并将在后面部分详细讨论(26 頁)。

在 -120°C , 乙硼氢与两个体积的氨定量地反应, 生成一种类盐的产物, 在室温时十分稳定^[42, 50]。它在真空中于 90°C 熔化, 且放出氢。这个化合物普通称为“乙硼氢的二氨合物”, 虽则以某种铵盐的型式来表示是更为合适的*。在 -50°C , 二氨合物与另外的氨反应。这一事实的意义将在后面讨论。

较高级的氢化物的氨合物还不甚了解。丁硼氢形成“四氨合物”**^[53], 它似乎是一个二铵盐, 能够与氨进行复杂的次级反应。在 -40°C 和真空下, 由于失去氨它转变为一个可以接近地用 $\text{B}_4\text{H}_{10}\cdot 2\text{NH}_3$ 式子描述的产物; 在较高温时, 亦放出氢^[24]。稳定的戊硼氢形成一个“二氨合物” $\text{B}_5\text{H}_9\cdot 2\text{NH}_3$, 在这里只有一个氮原子似乎是以铵离子型式呈现^[24]。进一步与氨缓慢反应导致形成“四氨合物”^[53], 其中两个氮原子似乎表现铵离子性质^[24]。用氨与不稳定戊硼氢的反应可以形成一个与此“四氨合物”相同组成的产物^[50]。无论如何, 还不能肯定, 两种戊硼氢的任何氨合物是一个单一的物质, 而不是降解作用产物的混合物。己硼氢与氨的作用没有被研究过。癸硼氢形成一个“六氨合物”, 与从其他氢化物得

* 译者注: 二氨合物的铵盐式最近也已否定了, 而认为是 $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$ 的形式。见 *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3551 (1959)。

** 译者注: Kodama 以后的工作 [*J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1007 (1957)] 表明, 四氨合物的结果不能重复, 得到的产物也是一个二氨合物, 并且也不以铵盐形式存在。

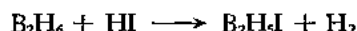
的化合物不同,它很容易分解成为原来的物质^[53]。

以上所述这些反应是在低温下发生的,在升高温度时,可以出现种种不同的产物。例如,乙硼氢与氨的反应,在过量氨存在下,产生亚胺硼 $B_2(NH)_3$,在进一步加热时,分解形成氮化硼^[54]。当乙硼氢和氨按“二氨合物”的比例时,或当这物质本身被加热时,可获得挥发性的化合物 $B_3N_3H_6$,其产率高达 45%。提高此化合物产率的条件的研究,最近已经出现,详情可查阅原始论文^[63]。同样地,氨与丁硼氢作用或者与任一个戊硼氢作用可形成同样的化合物^[36],但自癸硼氢不能形成此同样的化合物^[53]。

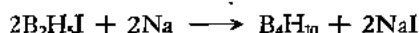
稳定化合物 $B_3N_3H_6$ 的类苯结构是被 Stock 和 Pohland 所确认的^[54],并由电子衍射的研究^[2,63],以及由甲基衍生物的制得加以证实(见 33 页)。因为它的结构与苯相似,H. Wicland 建议将它称为 borazole (间-硼氮六环)^[63];尽管它是非系统性的,但这个命名有简洁之利,因而在本文中我们将用间-硼氮六环的名称而不用更为正式的名称三氨基三甲硼氢 (triborine triamine)。

乙硼氢和氨反应的另一产物是化合物 B_2H_7N ,这物质和间-硼氮六环均将在后面更详细地讨论(见 29 和 31 页)。

4. 卤素 三种挥发性的硼氢类被确知与卤素猛烈地反应,而另一些硼氢类假如进行相似的实验,无疑地将有类似的性质。乙硼氢与氯或溴反应可以转变成氯代乙硼氢或溴代乙硼氢,仅仅在很低温度时反应是顺利的^[43]。和碘作用的产物很难分离,但碘代乙硼氢能用碘化氢与乙硼氢(不用催化剂)反应而制得^[52]:



此碘的衍生物是很有趣的,因为用钠汞齐处理时,它可以部分地转变成丁硼氢^[52]:



溴化氢与乙硼氢的作用与用碘化氢的作用相同。然而与氯化氢的相应反应通常需要在氯化铝^[36]或三氯化硼^[24]这样的催化剂存在时进行。关于氯代或溴代乙硼氢更有效的制备方法是用相应的卤化