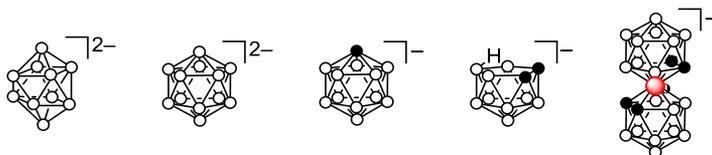


Соли азотсодержащих гетероциклических соединений с полиэдрическими борановыми анионами: от ионных жидкостей до высокоэнергетических материалов

Игорь Б. Сиваев^{1*}

¹ Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва 119991, Россия; e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

Поступило 31.01.2017
Принято после доработки 7.04.2017



В обзоре рассмотрены получение, строение и физические свойства солей азотсодержащих гетероциклических соединений с полиэдрическими борановыми анионами (клозо-декаборатом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, клозо-додекаборатом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, карба-клозо-додекаборатом $[CB_{11}H_{12}]^{-}$ и 3,3'-кобальтабис(1,2-дикарболлидом) $[3,3'-Co(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^{-}$) и их производными, а также их потенциальное использование в качестве ионных жидкостей и высокоэнергетических соединений.

Ключевые слова: азотсодержащие гетероциклические катионы, бис(дикарболлид) кобальта, клозо-декаборатный анион, клозо-додекаборатный анион, ионные жидкости, карба-клозо-додекаборатный анион, полиэдрические гидриды бора, высокоэнергетические материалы.

Высокоэнергетические материалы охватывают широкий круг соединений, способных быстро высвобождать большое количество химической энергии, и включают в себя взрывчатые вещества, ракетные топлива и пиротехнические составы. Взрывчатые вещества – материалы, способные при инициировании мгновенно разлагаться с выделением большого количества тепла и газообразных продуктов, развивающих высокое давление и мощность. Ракетные топлива отличаются от взрывчатых веществ тем, что не взрываются, а сгорают в ракетном двигателе с образованием значительного объема газа и давления, обеспечивающего движущую силу или импульс для перемещения или ускорения объекта (ракеты или реактивного снаряда). Пиротехнические изделия – это материалы, способные к автономным и самоподдерживающимся экзотермическим химическим реакциям с целью получения определенных визуальных, акустических или иных эффектов (огонь, свечение, взрыв, звук и др.).

Развитие химии полиэдрических гидридов бора тесно связано с их применением в качестве компонентов высокоэнергетических материалов. Хотя гидриды бора известны уже в течение более ста лет, первые несколько десятилетий своей истории они вызывали исключительно академический интерес.¹ Практический интерес к гидридам бора и их произ-

водным возник вскоре после окончания Второй мировой войны, когда правительство Соединенных Штатов инициировало программу (проекты Hermes, Zip и HEF), целью которой была разработка практических борановых добавок к авиационным и ракетным топливам,^{2,3} способным давать при сжигании гораздо более высокие энергии по сравнению с обычными топливами на основе керосина.⁴ В рамках этой программы, реализуемой компаниями Callery Chemical Company и Olin–Mathieson Corporation, на экспериментальных пилотных установках были наработаны диборан (B_2H_6), пентаборан-9 (B_5H_9) и декаборан-14 ($B_{10}H_{14}$),⁵ которые использовались для получения их алкилпроизводных как добавок к ракетным топливам³ и взрывчатым веществам.⁶ В 1950-х гг. борсодержащие топлива рассматривались как "следующая большая вещь" ("the next big thing") после атомной бомбы в гонке вооружений. Сообщения в новостях распространяли слухи о борном топливе. В то время многие считали, что Советский Союз использовал борное топливо для запуска спутника в 1957 г.⁷ Эти слухи оказались ложными, но в 1955 г. правительство США приступило к практическому осуществлению крупного проекта по созданию стратегического бомбардировщика дальнего радиуса действия, работающего на борном топливе, под названием Valkyrie XB-70A. Однако

через несколько лет этот проект был остановлен, отчасти из-за трудностей, связанных с образованием твердых продуктов сгорания и их воздействием на реактивные и ракетные двигатели. Более того, к концу 1950-х гг. были разработаны новые поколения реактивных двигателей и новые виды топлива, включая жидкий водород и гидразин, а также другие виды вооружений, такие как ракеты класса "земля–воздух", что сделало бомбардировщик на основе борного топлива морально устаревшим и привело к закрытию программы по разработке борного топлива.²

Несмотря на отсутствие желаемого результата, этот период можно считать временем "бури и натиска" в химии бора. В начале 1950-х гг. строение многих гидридов бора, таких как диборан, тетраборан, пентаборан и декаборан, было определено с использованием новых на тот момент физических методов, таких как ИК спектроскопия, газозаменная дифракция электронов и рентгеновская дифракция монокристаллов. Были также разработаны крупномасштабные промышленные методы получения гидридов бора, и для этого построены несколько заводов в США и один в СССР. Чуть позже усилия нескольких исследовательских групп привели к открытию новых высокоустойчивых полиэдрических боранов и карборанов – соединений, которые произвели революцию в химии бора.^{8–11} В последующие десятилетия для полиэдрических гидридов бора были найдены другие перспективные области применения,^{12,13} из которых особо следует упомянуть медицину,^{14–17} создание новых материалов^{18,19} и синтез слабокоординирующихся анионов.^{20–23}

Тем не менее идея использования многогранных гидридов бора в качестве высокоэнергетических материалов не умерла. Прежде всего следует упомянуть 1-гексил-орто-карборан^{24,25} и 1-изопропил-мета-карборан,²⁶ а также некоторые другие производные карборана,^{27–29} которые в течение долгого времени рассматривались как компоненты ракетных топлив. Что касается высокоэнергетических солей полиэдрических гидридов бора, то интерес к ним возник еще в начале 1960-х гг., когда был синтезирован ряд солей клозо-декаборатного аниона с различными катионами с высоким содержанием азота (N_2H_5)₂[B₁₀H₁₀], [BH₂(NH₃)₂]₂[B₁₀H₁₀] и [BH₂(N₂H₄)₂]₂[B₁₀H₁₀].³ Последние два десятилетия основные усилия в этой области были связаны со способностью солей полиэдрических гидридов бора увеличивать скорость горения традиционных взрывчатых веществ, таких как гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазин (RDX), октагидро-1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетразолин (октоген, НМХ) и др. Основными рассматриваемыми в этом контексте соединениями являются декаборат калия K₂[B₁₀H₁₀],³⁰ додекаборат калия K₂[B₁₂H₁₂],^{30,31} декаборат тетраэтиламмония (Et₄N)₂[B₁₀H₁₀]^{32–34} и додекаборат тетраэтиламмония (Et₄N)₂[B₁₂H₁₂].^{35,36} В литературе сообщалось также о каталитическом воздействии бис-(дикарболлидных) комплексов переходных металлов на скорость горения топлив для твердотопливных ракетных двигателей.³⁷

Гетероциклические соединения с высоким содержанием азота представляют собой другой класс компонентов для высокоэнергетических материалов, энергетические свойства которых определяются высокой энтальпией их образования, а не внутримолекулярным окислением углеродного скелета, как в традиционных взрывчатых веществах на основе нитросоединений. Соединения с высоким содержанием азота, включая большое количество связей N–N и C–N, обладают высокими положительными энтальпиями образования. Разложение этих соединений приводит главным образом к образованию молекулярного азота, который обеспечивает тяговый импульс. Азот является уникальным среди всех элементов периодической системы, поскольку энергия связи азот–азот в расчете на двухэлектронную связь увеличивается от одинарной (160 кДж/моль) к двойной (418 кДж/моль) и, далее, до тройной связи (954 кДж/моль). Поэтому молекулярный азот является более устойчивым, чем любые другие азотсодержащие соединения. Основными гетероциклическими соединениями с высоким содержанием азота, которые используются для создания высокоэнергетических материалов, являются триазолы, тетразолы и тетразины.³⁸

Следует также упомянуть азотсодержащие гетероциклы с более низким содержанием азота, такие как имидазол и пиридин, которые находят применение в создании ионных жидкостей. Ионные жидкости представляют собой жидкие или легкоплавкие соли, которые плавятся при температурах ниже 100 °С и состоят из крупных асимметричных органических катионов и неорганических или органических анионов. Из-за ряда уникальных свойств, таких как низкое давление пара, существование жидкого состояния в широком температурном диапазоне, высокая термическая стабильность, ионная проводимость и способность растворять широкий спектр химических веществ, ионные жидкости вызвали "зеленую революцию" в химии и химической технологии.^{39–42} Благодаря своей высокой химической и термической стабильности полиэдрические борановые анионы и их производные являются многообещающими кандидатами на разработку так называемых целевых ионных жидкостей, и к настоящему времени синтезирован целый ряд таких соединений.⁴³

В последнее время была продемонстрирована возможность потенциального применения в качестве компонентов взрывчатых веществ, ракетных топлив и пиротехнических составов так называемых высокоэнергетических ионных жидкостей.⁴⁴ В этом контексте особенно привлекательно использование высокоэнергетических солей с высоким содержанием азота в качестве компонентов гипергольных ракетных топлив.⁴⁴ Эти топлива состоят из горючего и окислителя (окислы азота, перекись водорода и др.), хранящихся отдельно, которые самопроизвольно воспламеняются при контакте друг с другом. В традиционных гипергольных системах горючим обычно является гидразин, N-метилгидразин и N,N-диметилгидразин. Как гидразин, так и его производные являются летучими высоко-

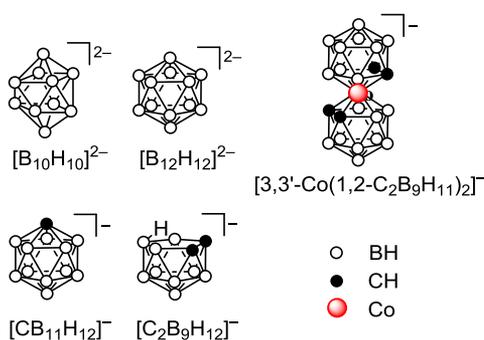


Рисунок 1. Наиболее устойчивые полиэдрические бороводородные анионы.

токсичными и канцерогенными веществами. Для создания новых гипергольных топлив разрабатываются альтернативные нетоксичные горючие, которые имеют низкое давление пара и высокую плотность энергии.

Недавно описан синтез ряда гипергольных ионных жидкостей с различными анионными гидридами бора ($[\text{BH}_4]^-$,^{45–47} $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$,^{48–51} $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]^-$,⁵² $[\text{H}_3\text{B}(\text{CN})\text{BH}_2\text{CN}]^-$,⁵³ и $[\text{H}_3\text{BPH}_2\text{BH}_3]^-$ ⁵⁴). Некоторые из этих соединений могут сами по себе рассматриваться как самовоспламеняющиеся горючие с короткими временами задержки зажигания. Они также могут быть использованы как добавки для уменьшения времени задержки зажигания других гипергольных ионных жидкостей, таких как $(\text{BuImMe})[\text{DCA}]$ (DCA – дицианамид),⁴⁷ или даже для превращения в гипергольное горючее такого негипергольного и дешевого растворителя, как фурфуроловый спирт.⁵⁵ Описаны также синтез и свойства ряда ионных жидких солей с поли(пиразолил)-, поли(имидазолил)-, поли(1,2,4-триазолил)- и поли(тетразолил)боратными анионами ($[\text{H}_{4-n}\text{B}(\text{pz})_n]^-$, $[\text{H}_{4-n}\text{B}(\text{im})_n]^-$, $[\text{H}_{4-n}\text{B}(\text{tz})_n]^-$, $[\text{H}_{4-n}\text{B}(\text{tetz})_n]^-$, $n = 2, 3$).^{56,57} Некоторые другие бороводородные анионы, такие как тринитрометилборат $[\text{H}_3\text{BC}(\text{NO}_2)_3]^-$ ^{58,59} и нитропроизводные поли(азолил)боратов,^{60–63} также могут представлять интерес для получения высокоэнергетических ионных жидкостей.

Здесь представлен обзор азотсодержащих гетероциклических солей наиболее доступных полиэдрических борановых анионов – *клозо*-декабората $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$,⁶⁴ *клозо*-додекабората $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$,⁶⁵ карба-*клозо*-додекабората $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$,⁶⁶ 3,3'-кобальтабис(1,2-дикарболлида) $[\text{3,3}'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$,⁶⁷ и их производных (рис. 1), включая их синтез, структуру и физические свойства.

1. СОЛИ С ПЯТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

Семейство пятичленных азотистых гетероциклов (азолов) включает пиррол, пиразол, имидазол, 1,2,3-триазол, 1,2,4-триазол и тетразол (рис. 2). Энтальпии образования азолов зависят от их структуры и могут регулироваться путем замещения атомов водорода различными энергетически функциональными группами.⁶⁸ В настоящее время многие катионы на основе имидазола, триазола и тетразола используются для получения ионных жидкостей и высокоэнергетических материалов.⁶⁹

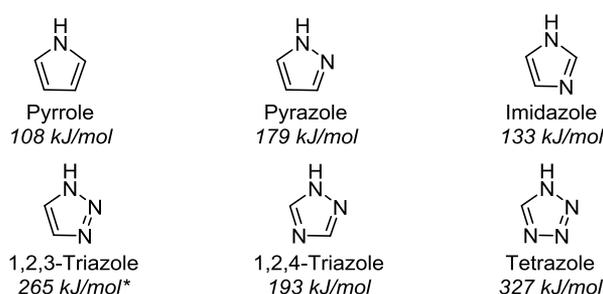


Рисунок 2. Структуры азолов и энтальпии их образования (* расчетное значение).

1.1. Имидазолиевые соли

1,3-Диалкилимидазолиевые катионы, благодаря уникальной возможности их модификации путем контроля длины цепи заместителя или введения различных функциональных групп, широко используются для получения разнообразных традиционных и энергоемких ионных жидкостей. С другой стороны, структурная асимметрия катионов 1,3-диалкилимидазолия позволяет эффективно понижать температуру плавления получаемых солей, многие из которых являются жидкими при комнатной температуре. Это вызвало большой интерес к синтезу солей имидазолия с полиэдрическими борановыми анионами, в результате чего было получено большое количество ионных жидкостей такого типа.³² Следует отметить, что, помимо ионных жидкостей, некоторые из этих солей предложены (см. раздел 1.1.2.) в качестве компонентов перспективных высокоэнергетических материалов.

1.1.1. *клозо*-Декабораты имидазолия

клозо-Декаборат бис(*N*-метилимидазолия) (**1**) получен взаимодействием *N*-метилимидазола с кислотной формой *клозо*-декаборатного аниона (схема 1).⁷⁰ Ряд декахлор-*клозо*-декаборатов *N*-алкил-*N*-метилимидазолия **2–5** получен реакцией ионного обмена соответствующих хлоридов *N*-алкил-*N*-метилимидазолия с декахлор-*клозо*-декаборатом аммония в воде (схема 1).⁷¹ Декахлор-*клозо*-декабораты *N*-гексадецил- и *N*-октадецил-*N*-метилимидазолия плавятся соответственно при 71 и 81 °С, образуя жидкокристаллические фазы, которые не кристаллизуются при охлаждении (табл. 1).

Схема 1

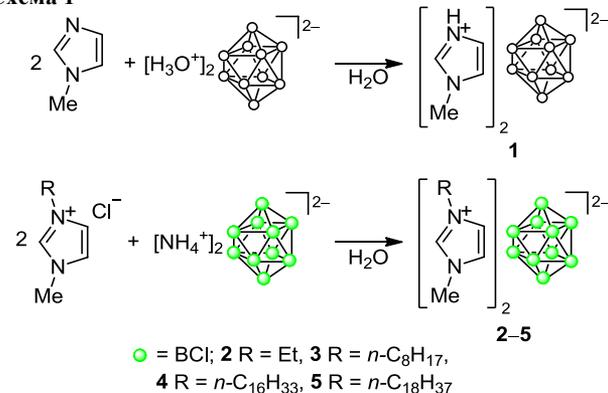


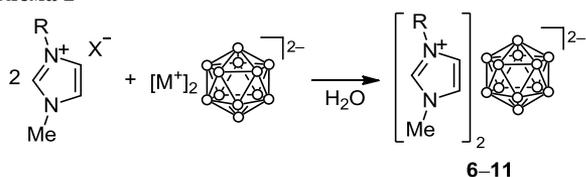
Таблица 1. Физические свойства *клозо*-додекаборатов *N*-алкил-*N*-метилимидазолия 1–5*

Соединение	$T_{пл}$, °C	ΔH_m , кДж/моль	T_g , °C	T_g' , °C	T_f , °C	ΔH_f , кДж/моль	T_d , °C
1 ⁷⁰	201						219
2 ⁷¹	124	13.7			78	-10.0	440
3 ⁷¹	126	5.5			92	-1.2	
4 ⁷¹	71	43.0	125	121	–	–	
5 ⁷¹	81	48.1	139	131	–	–	380

* $T_{пл}$ – температура плавления; ΔH_m – энтальпия плавления; T_g – температура стеклования; T_g' – температура перехода жидкость–мезофаза; T_f – температура замерзания; ΔH_f – энтальпия замерзания; T_d – температура разложения.

1.1.2. *клозо*-Додекабораты имидазолия

Ряд *клозо*-додекаборатов *N*-метил-*N*-алкилимидазолия 6–11 был получен по реакциям обмена между соответствующими галогенидами имидазолия и *клозо*-додекаборатами натрия или калия в воде (схема 2, рис. 3).^{72,73}

Схема 2

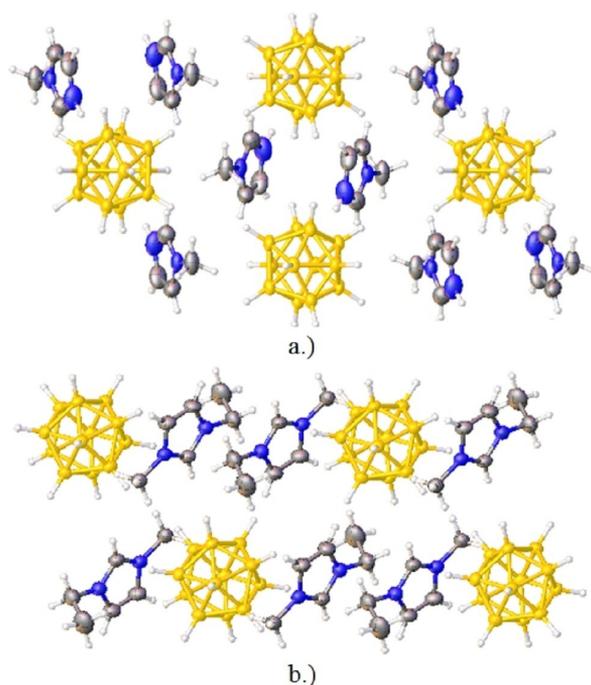
6 R = H, 7 R = Et, 8 R = *n*-Bu, 9 R = *n*-C₆H₁₃,
10 R = *n*-C₈H₁₇, 11 R = *n*-C₁₁H₂₃; M = Na, K; X = Cl, Br, I

Полученные имидазолиевые соли 6–11 имеют высокие температуры плавления и не чувствительны к воздуху и влаге. Они также не проявляют пирофорных свойств и устойчивы до 260–290 °C (табл. 2). В то же время все эти соли, содержащие длинные алкильные цепи в катионах, легко воспламеняются при воздействии электрического разряда. Стандартные теплоты сгорания в атмосфере кислорода, определенные в калориметрической бомбе, варьируются от 19100 до 27900 кДж/моль.⁷³ Эти значения выше, чем у чистого алюминия, но приблизительно на 25% меньше, по сравнению с чистым порошком бора, который обычно добавляется, чтобы увеличить энергию ракетного топлива или других высокоэнергетических композитов. Как правило, неэффективное сгорание порошка элементарного бора затрудняет его использование в твердых

Таблица 2. Физические свойства *клозо*-додекаборатов имидазолия 6–11*

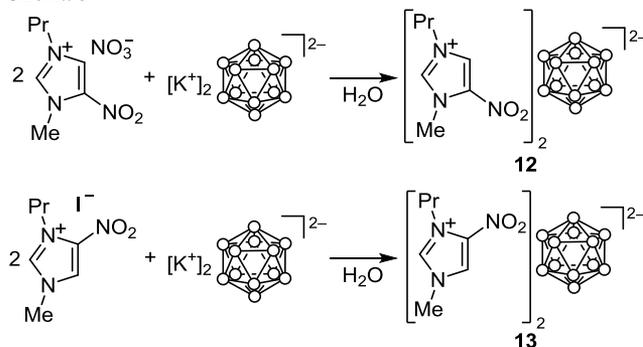
Соединение	d , г/см ³	$T_{пл}$, °C	T_d , °C	Q_c , кДж/моль	ΔH_f° , кДж/моль
6 ⁷²	1.11	260–262	260–262		
7 ⁷²	1.10	290–292	290–292		
8 ⁷³		217	270–275	19134	-745
9 ⁷³		163	270–275	21031	-1566
10 ⁷³		190	270–275	23843	-1465
11 ⁷³		198	270–275	27903	-1487

* d – плотность; $T_{пл}$ – температура плавления; T_d – температура разложения; Q_c – теплота сгорания; ΔH_f° – стандартная энтальпия образования.

**Рисунок 3.** Кристаллические упаковки а) (MeImH)₂[B₁₂H₁₂] (6) и б) (MeImEt)₂[B₁₂H₁₂] (7). Изображения кристаллической упаковки здесь и далее (если особо не говорено) получены с использованием данных Кембриджского банка структурных данных с помощью программы Olex2-2.1.

ракетных топливах и для решения этой проблемы к топливным композициям добавляют некоторое количество высокоэнергетических связующих и углеводородного топлива. Однако присутствие в солях 6–11 углеводородных цепей делает их легковоспламеняющимися даже в отсутствие каких-либо добавок.⁷³

Аналогичный подход был использован для синтеза *клозо*-додекаборатов 1-метил-3-пропил-4-нитроимидазолия (т. пл. 204 °C, d 1.23 г/см³) 12 и 1-метил-3-пропил-5-нитроимидазолия 13 (т. пл. 215 °C, d 1.26 г/см³), которые были предложены в качестве нового класса энергетических горючих (схема 3).⁷⁴

Схема 3

Диимидазолиевая соль 14, содержащая два имидазольных цикла, соединенных *транс*-бут-2-ен-1,4-диильным мостиком (рис. 4), была получена реакцией дибромид *транс*-3,3'-бут-2-ен-1,4-диилбис(1-метил-1*H*-имидазол-3-ия) с *клозо*-додекаборатом калия в

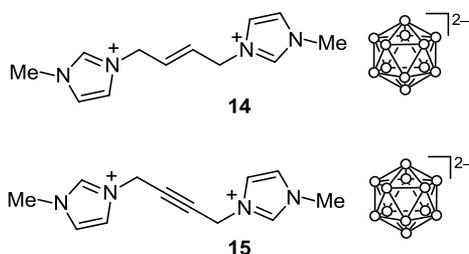
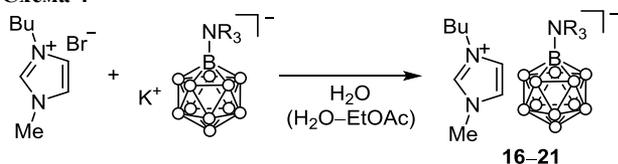


Рисунок 4. Мостиковые бис(имидазолиевые) соли с *клозо*-додекаборатным анионом.

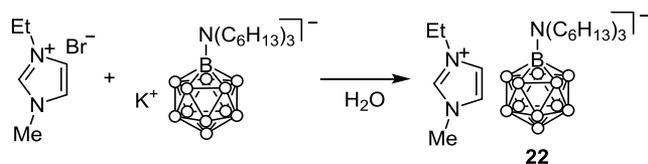
водном растворе. Эта соль разлагается при 305 °С.⁷⁵ Аналогичная соль с бут-2-ин-1,4-диильным мостиком **15** (рис. 4), полученная реакцией обмена между дихлоридом 3,3'-бут-2-ин-1,4-диилбис(1-метил-1*H*-имидазол-3-ия) и *клозо*-додекаборатом натрия в воде, плавится при 228 °С и разлагается при 232 °С, а теплота ее сгорания в атмосфере кислорода составляет 15493 кДж/моль.⁷⁵

Ряд ионных жидкостей на основе *N*-бутил- (соединения **16–21**) и *N*-этил-*N'*-метилимидазолиевых катионов (соединение **22**) и триалкиламмониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона [B₁₂H₁₁NR₃][−] получен по реакциям обмена между бромидами *N*-бутил- и *N*-этил-*N'*-метилимидазолия с соответствующими производными *клозо*-додекабората в воде (соединения **16–20**) или в смеси воды и этилацетата (соединение **21**) (схема 4).⁷⁶

Схема 4



16 R = Et, **17** R = *n*-Pr, **18** R = *n*-Bu, **19** R = Me₂CH(CH₂)₂,
20 R = *n*-C₆H₁₃, **21** R = *n*-C₁₂H₂₅



Температуры плавления имидазолиевых солей **16–22** изменяются в диапазоне от 25 до 145 °С и обычно снижаются с увеличением длины алкильной цепи (табл. 3). Вязкость *N*-этил-*N'*-метилимидазолий тригексиламмоний-*клозо*-додекабората **22** при 75.3 и 94.5 °С составляет 12607 и 2635 сП соответственно, что хорошо

Таблица 3. Температуры плавления и энтальпия плавления триалкиламмоний-*клозо*-додекаборатов *N,N'*-диалкилимидазолия **16–22**

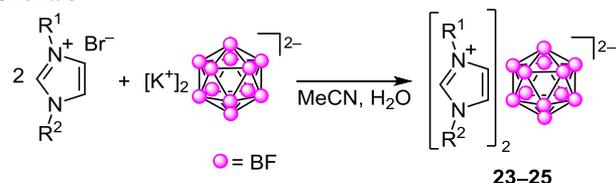
Соединение	T _{пл} , °С	Соединение	T _{пл} , °С	ΔH _м , кДж/моль
16	128–130	20	95–97	
17	143–145	21	25	
18	115–116	22	60	46
19	87–90			

* T_{пл} – температура плавления; ΔH_м – энтальпия плавления.

согласуется с зависимостью Аррениуса с энергией активации для вязкого течения, равной 87 ± 1 кДж/моль.⁷⁶

Додекафтор-*клозо*-додекабораты имидазолия (**23**), *N*-метилимидазолия (**24**) и *N*-метил-*N'*-этилимидазолия (**25**) были получены в реакциях обмена соответствующих имидазолиевых солей с додекафтор-*клозо*-додекаборатом калия в воде или ацетонитриле (схема 5, рис. 5). Рентгеноструктурное исследование этих додекафтор-*клозо*-додекаборатных солей показало, что существует почти линейная зависимость между самым коротким расстоянием между катионами и плотностью соли, которая уменьшается при увеличении степени

Схема 5



23 R¹ = R² = H; **24** R¹ = R² = Me; **25** R¹ = Et, R² = Me

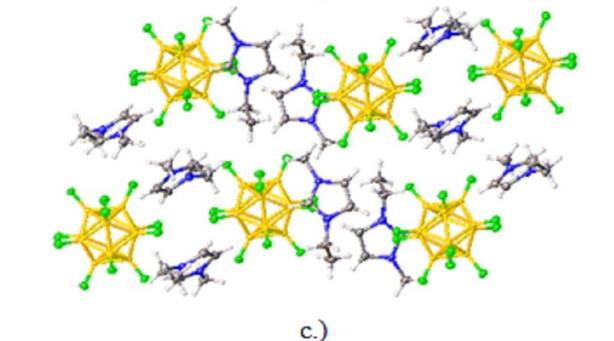
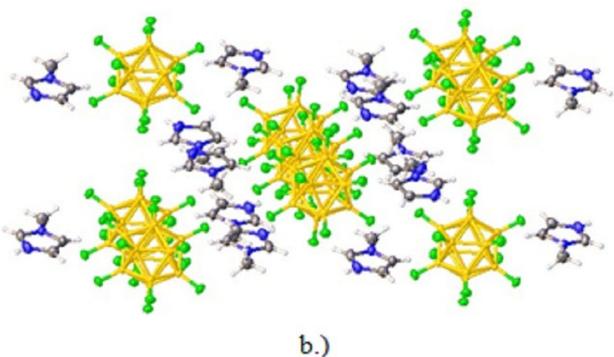
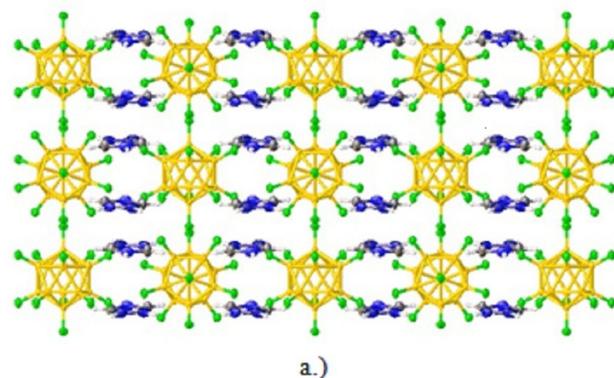
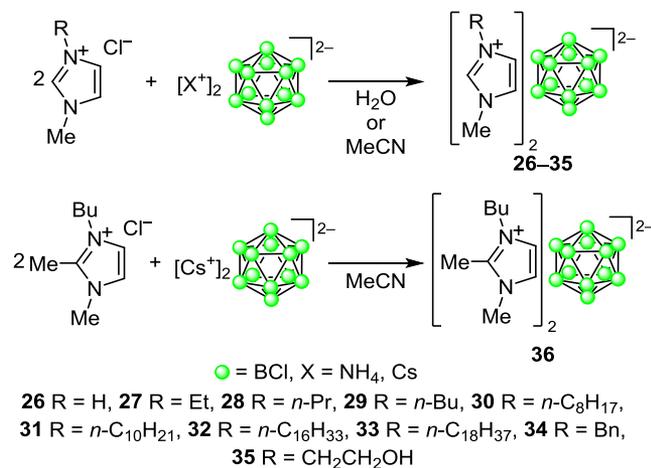


Рисунок 5. Кристаллические упаковки а) (HImH)₂[B₁₂F₁₂] (**23**), б) (MeImH)₂[B₁₂F₁₂] (**24**) и в) (MeImEt)₂[B₁₂F₁₂] (**25**).

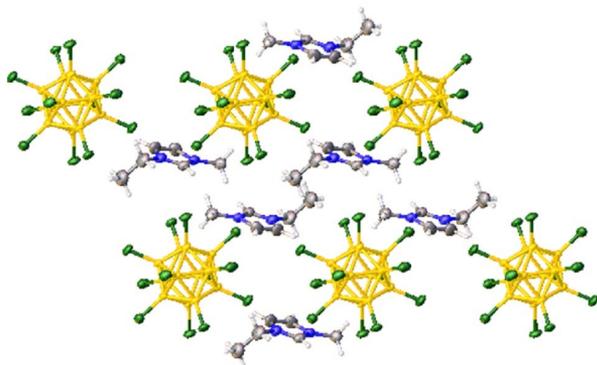
алкилирования имидазола. Как и ожидалось, плотность солей имидазолия с додекафтор-*клозо*-додекаборатным анионом значительно выше (1.83, 1.74 и 1.58 г/см³ для соединений **23**, **24** и **25** соответственно), чем плотность соответствующих незамещенных *клозо*-додекаборатов.⁷⁷

Ряд додекафтор-*клозо*-додекаборатов *N*-алкил-*N'*-метилимидазолия **26–36** в качестве возможных ионных жидкостей был получен в реакциях обмена между соответствующими хлоридами имидазолия и додекафтор-*клозо*-додекаборатом аммония в воде⁷¹ или додекафтор-*клозо*-додекаборатом цезия в ацетонитриле⁷⁸ (схема 6, рис. 6).

Схема 6



Температуры плавления додекафтор-*клозо*-додекаборатов имидазолия изменяются от 105 до 275 °С с тенденцией к снижению с увеличением длины алкильной цепи на катионе (табл. 4). Все эти соли очень гидрофобны и нерастворимы в воде и этаноле. Однако они полностью смешиваются с другими полярными органическими растворителями, такими как ацетонитрил, диметилсульфоксид и ацетон. Растворимость в менее полярных органических растворителях, включая хлороформ, дихлорметан и этилацетат, зависит от длины алкильной цепи: при удлинении алкильной цепи до октила и децила растворимость изменяется от несмешивающейся или частично смешивающейся до полностью смешивающейся.⁷⁸

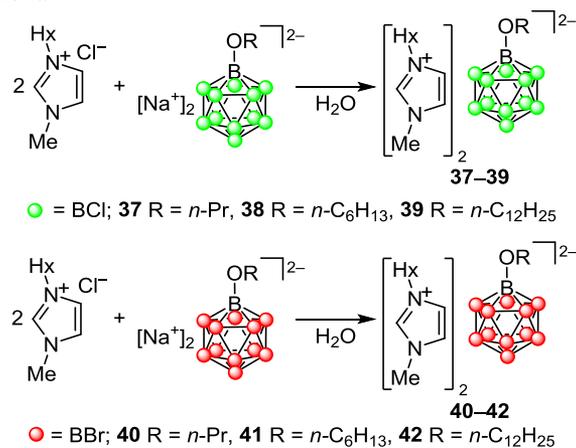
Рисунок 6. Кристаллическая упаковка (MeImEt)₂[B₁₂Cl₁₂] (**27**).Таблица 4. Физические свойства додекафтор-*клозо*-додекаборатов *N*-алкил-*N'*-метилимидазолия **26–36***

Соединение	<i>d</i> , г/см ³	<i>T</i> _{пл} , °С	ΔH_m , кДж/моль	<i>T</i> _г , °С	<i>T</i> _г ['] , °С	<i>T</i> _з , °С	ΔH_f , кДж/моль	<i>T</i> _д , °С
26 ⁷⁸	1.686	153						
27 ⁷¹	1.601	265	20.8	304	277	221	-26.4	480
28 ⁷⁸	1.596	269						
29 ⁷⁸	1.553	131						
30 ⁷¹	1.387	127	11.1			107	-10.2	
31 ⁷¹	1.428	174	17.4			129	-19.6	
32 ⁷¹		105	21.2	150	149	98	-17.7	
33 ⁷¹		110	15.6	157	152	100	-16.9	
34 ⁷⁸	1.761	256						
35 ⁷⁸	1.671	275						412
36 ⁷⁸	1.512	236						

* *d* – плотность; *T*_{пл} – температура плавления; ΔH_m – энтальпия плавления; *T*_г – температура стеклования; *T*_г['] – температура перехода жидкость–мезофаза; *T*_з – температура замерзания; ΔH_f – энтальпия замерзания; *T*_д – температура разложения.

Ряд солей *N*-гексил-*N'*-метилимидазолия с алкокси-замещенными галогенированными *клозо*-додекаборатными анионами **37–42** получен в реакциях обмена между хлоридом *N*-гексил-*N'*-метилимидазолия и натриевыми солями соответствующих *клозо*-додекаборатов в воде (схема 7). Соли **37–42** плавятся от 96 до 161 °С без четкой зависимости от длины алкильной цепи и типа атомов галогена в кластере (табл. 5). Соль **37** с 1-пропоксидодекафтор-*клозо*-додекаборатным анионом демонстрирует самую низкую температуру плавления (96 °С) и может быть классифицирована как ионная жидкость.⁷⁹

Схема 7

Таблица 5. Физические свойства алкоксиундекафтор-*клозо*-додекаборатов **37–42***

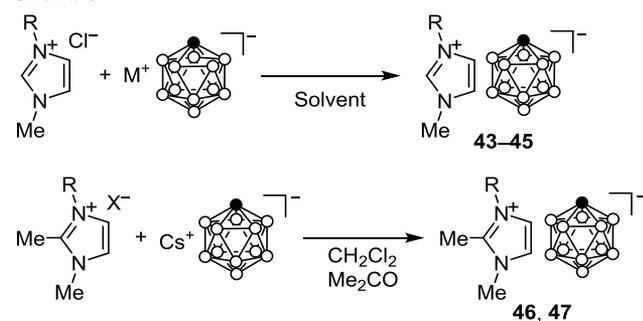
Соединение	<i>T</i> _{пл} , °С	<i>T</i> _з , °С	<i>T</i> _д , °С
37	96	68	350
38	145	107	368
39	144	103	355
40	161		335
41	126		349
42	139		240

* *T*_{пл} – температура плавления, *T*_з – температура замерзания, *T*_д – температура разложения.

1.1.3. Карба-клозо-додекабораты имидазолия

Ряд карба-клозо-додекаборатов имидазолия **43–47** получен в реакциях обмена соответствующих галогенидов имидазолия с карба-клозо-додекаборатом калия в воде,⁷² карба-клозо-додекаборатом серебра в дихлорметане⁸⁰ или карба-клозо-додекаборатом цезия в смеси ацетон–дихлорметан⁸⁰ (схема 8). Установлено, что температуры плавления солей имидазолия уменьшаются с увеличением длины алкильной цепи (табл. 6). Соль **45** с *N*-метил-*N'*-октилимидазолиевым катионом имеет самую низкую температуру плавления (70 °C) и может быть классифицирована как ионная жидкость.⁸⁰

Схема 8



M = K, solvent = H₂O

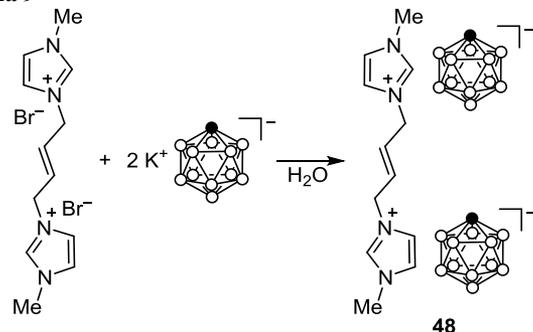
M = Ag, solvent = CH₂Cl₂

M = Cs, solvent = CH₂Cl₂–Me₂CO

43 R = H; **44**, **46** R = Et; **45**, **47** R = *n*-C₈H₁₇

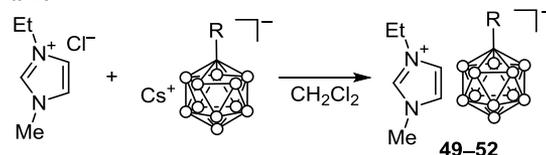
Бис(имидазолиевая) соль **48**, содержащая два 3-метил-имидазольных цикла, соединенных *транс*-бут-2-ен-1,4-диильным мостиком, получена реакцией дибромид *транс*-3,3'-бут-2-ен-1,4-диилбис(1-метил-1*H*-имидазол-3-ия) с карба-клозо-додекаборатом калия в воде (схема 9).⁷⁵

Схема 9



Ряд *N*-этил-*N'*-метилимидазолиевых солей *S*-замещенных карба-клозо-додекаборатов **49–52** получен через реакции обмена соответствующих хлоридов *N*-этил-*N'*-метилимидазолия с карба-клозо-додекаборатом цезия в дихлорметане (схема 10). Было показано, что введение *S*-алкильного заместителя в анион карба-клозо-додекабората приводит к большому снижению температуры плавления *N*-этил-*N'*-метилимидазолиевых солей (табл. 6).⁸⁰ Можно предположить, что увеличение длины алкильного заместителя как в анионе, так и в катионе должно приводить к соединениям, которые будут являться ионными жидкостями уже при комнат-

Схема 10

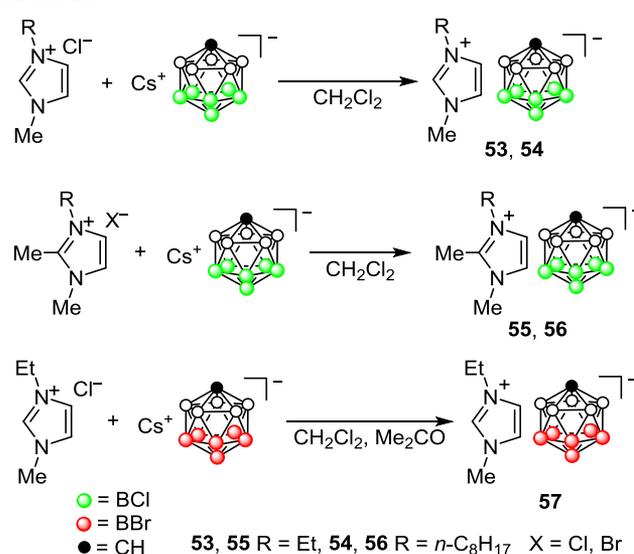


49 R = Me, **50** R = Et, **51** R = *n*-Pr, **52** = *n*-Bu

ной температуре, однако их синтез и исследование ожидают разработки новых эффективных препаративных методов синтеза и очистки.

Ряд алкилимидазолиевых солей гексахлор- и гексабромкарба-клозо-додекаборатов был получен в результате реакций обмена соответствующих хлоридов или бромидов имидазолия с Cs[CB₁₁H₆Cl₆] и Cs[CB₁₁H₆Br₆] соответственно в дихлорметане или смеси ацетон–дихлорметан (схема 11). Было найдено, что галогенирование приводит к снижению температуры плавления имидазолиевых солей, но этот эффект значительно меньше, чем в случае алкилирования по атому углерода (табл. 6). Рентгеноструктурное исследование выявило кристаллографическую разупорядоченность катионов в этих солях.⁸⁰

Схема 11



● = BCl

● = BBr

● = CH

53, **55** R = Et, **54**, **56** R = *n*-C₈H₁₇ X = Cl, Br

Таблица 6. Физические свойства карба-клозо-додекаборатов имидазолия **43–57**

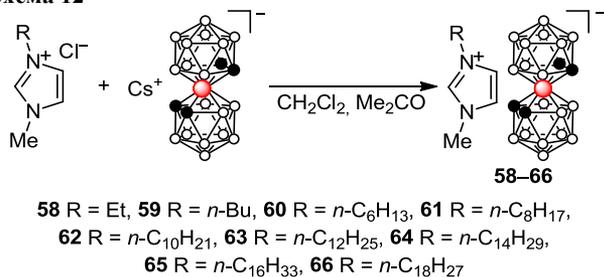
Соединение	<i>d</i> , г/см ³	<i>T</i> _{пл} , °C	<i>T</i> _д , °C	Соединение	<i>d</i> , г/см ³	<i>T</i> _{пл} , °C
43 ⁷²	1.11	368–369	368–369	51 ⁸⁰		45
44 ⁷²	1.067	175–176	175–176	52 ⁸⁰		49
45 ⁸⁰		70		53 ⁸⁰	1.431	114
46 ⁸⁰	1.072	156		54 ⁸⁰	1.341	67
47 ⁸⁰		129		55 ⁸⁰	1.439	137
48 ⁷⁵	1.09	252–255		56 ⁸⁰	1.367	101
49 ⁸⁰	1.036	59		57 ⁸⁰	2.151	139
50 ⁸⁰	1.050	64				

* *d* – плотность; *T*_{пл} – температура плавления; *T*_д – температура разложения.

1.1.4. Кобальтабис(дикарболлиды) имидазолия

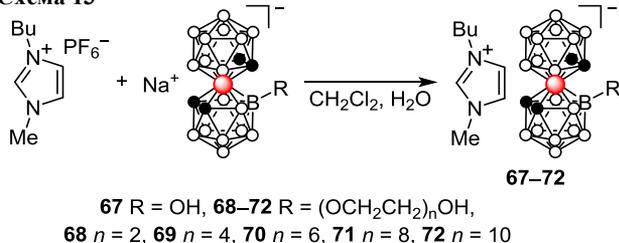
Ряд *N*-алкил-*N'*-метилимидазолиевых солей бис(дикарболлида) кобальта **58–66** был получен взаимодействием соответствующих хлоридов *N*-алкил-*N'*-метилимидазолия с Cs[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] в смеси дихлорметан–ацетон.⁷¹ После фильтрования CsCl и удаления летучих продуктов при пониженном давлении соли **58**, **65** и **66** с соответственно этильным, гексадецильным и октадецильным заместителями были получены в виде оранжевых кристаллических твердых веществ, тогда как соли **59–64** с бутильным, гексилным, октильным, децильным, додецильным и тетрадецильным заместителями – в виде темно-красных вязких прозрачных жидкостей (схема 12, табл. 7). Позднее было сообщено, что *N*-бутил-*N'*-метилимидазолиевая соль **59**, полученная по реакции гексафторфосфата *N*-бутил-*N'*-метилимидазолия с Na[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] в смеси дихлорметана и воды затвердевает при стоянии.⁸¹ Вязкость *N*-додецил-*N'*-метилимидазолиевой соли **63** при 25 °С чрезвычайно высокая (9950 сП), но заметно снижается с повышением температуры, уменьшаясь на два порядка при 95 °С (91.3 сП).⁷¹

Схема 12



Ряд *N*-бутил-*N'*-метилимидазолиевых солей с гликолированными кобальтабис(дикарболлидными) анионами (MeImBu)[8-НО(CH₂CH₂O)_{*n*}-3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₀)(1',2'-C₂B₉H₁₁)] **67–72** синтезирован взаимодействием гексафторфосфата *N*-бутил-*N'*-метилимидазолия с натриевыми солями соответствующих гликолированных кобальтабис(дикарболлидов) в смеси дихлорметана и воды (схема 13).⁸¹ Выбор (MeImBu)[PF₆] в качестве исходного материала позволяет эффективно контролировать чистоту продуктов с использованием спектроскопии ЯМР ¹⁹F.

Схема 13



У всех полученных солей **67–72** температура плавления около 50 °С, а длина боковой цепи оказывает на нее лишь незначительное влияние (~5 °С, табл. 7). Определена растворимость полученных солей в 76 растворителях, обычно используемых в органической

Таблица 7. Физические свойства имидазолиевых солей бис(дикарболлидов) кобальта **58–72***

Соединение	<i>d</i> , г/см ³	<i>T</i> _г , °С	<i>T</i> _{пл} , °С	ΔH_m , кДж/моль	<i>T</i> _д , °С	Соединение	<i>T</i> _г , °С	<i>T</i> _{пл} , °С	ΔH_m , кДж/моль
58 ⁷¹	1.243		113	22.1		66 ⁷¹		66	53.4
59 ⁸¹		-4.2	55.5		340	67 ⁸¹	-4.8	53.4	
60 ⁷¹		-23				68 ⁸¹	-10.3	48.1	
61 ⁷¹		-28				69 ⁸¹		49.3	
62 ⁷¹		-32				70 ⁸¹	-29.6	52.1	
63 ⁷¹		-34				71 ⁸¹	-26.4	48.7	
64 ⁷¹		-34				72 ⁸¹	-31.0	49.5	
65 ⁷¹			58	16.7					

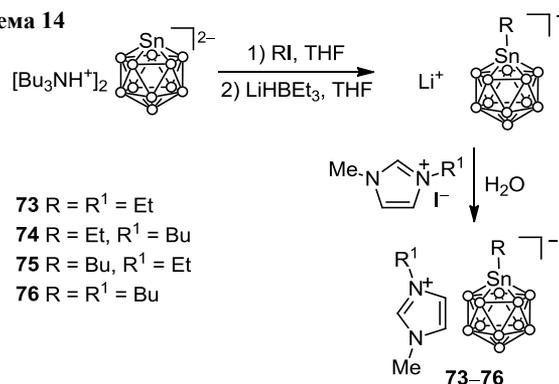
* *d* – плотность; *T*_г – температура стеклования; *T*_{пл} – температура плавления; ΔH_m – энтальпия плавления; *T*_д – температура дегидратации.

химии. Как правило, растворимость увеличивается с ростом дипольного момента и относительной полярности растворителя. Соли проявляют хорошую растворимость в кетонах и сложных эфирах; умеренная растворимость наблюдается в спиртах, ароматических и хлорированных растворителях, низкая – в случае простых эфиров. Все соли практически нерастворимы в высших углеводородах и воде.⁸¹

1.1.5. Станна-клозо-додекабораты имидазолия

Ряд 1-алкилстанна-клозо-додекаборатов *N*-алкил-*N'*-метилимидазолия **73–76** получен обработкой (Bu₃NH)₂[SnB₁₁H₁₁] этил- или бутилиодидами с последующей заменой аммониевого катиона на литиевый использованием LiHBEt₃ и реакцией обмена с иодидом *N*-алкил-*N'*-метилимидазолия в воде (схема 14).⁸² Температуры плавления солей уменьшаются в ряду **73** (106 °С) > **75** (80 °С) > **74** (64 °С) > **76** (55 °С).⁸²

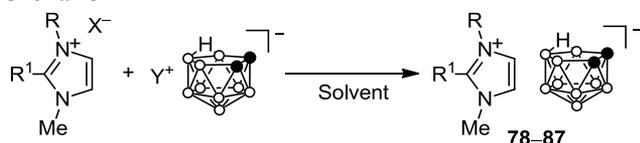
Схема 14



1.1.6. Дикарба-нидо-ундекабораты имидазолия

Ряд 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов *N*-алкил-*N'*-метилимидазолия **77–87** был получен реакцией соответствующих хлоридов или бромидов *N*-алкил-*N'*-метилимидазолия с (Me₃NH)[7,8-C₂B₉H₁₂] в смеси вода–метанол⁷¹ или с Cs[7,8-C₂B₉H₁₂] в смеси дихлорметан–ацетон^{83,84} (схема 15). Все полученные соли **77–87** плавятся при относительно низких температурах в диапазоне от 43 до 98 °С (табл. 8), однако высокая реакционная способность 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона препятствует их использованию в качестве ионных жидкостей.

Схема 15



77 R = Et, 78 R = Bu, 79 R = C₆H₁₃, 80 R = C₈H₁₇,

81 R = C₁₀H₂₃, 82 R = C₁₂H₂₅, 83 R = C₁₄H₂₉, 84 R = C₁₆H₃₃,

85 R = C₁₈H₂₇, 86 R = (CH₂)₂OMe, 87 R = Bu;

77–86 R¹ = H, 87 R¹ = Me; X = Cl, Br;

Y = Me₃NH (solvent MeOH–H₂O), Cs (solvent CH₂Cl₂–Me₂CO)

Таблица 8. Физические свойства 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов имидазолия 77–87*

Соединение	<i>d</i> , г/см ³	<i>T</i> _г , °С	<i>T</i> _{пл} , °С	ΔH_m , кДж/моль	<i>T</i> _з , °С	ΔH_f , кДж/моль	<i>T</i> _д , °С
77	1.10 ⁷⁹		98, ⁷¹ 97 ⁸³	10.1 ⁷¹	79 ⁷¹	-12.3 ⁷¹	
78		-64 ⁸⁴	43, ⁷¹ 39 ⁸⁴	17.4, ⁷¹ 13.9 ⁸⁴	11 ⁸⁴	-13.6 ⁸⁴	280, ⁷¹ 274 ⁸⁴
79 ⁷¹			65	17.3			
80 ⁷¹			47	13.7			
81 ⁷¹			52	13.5			
82 ⁷¹			68	24.1	29	-26.4	
83 ⁷¹			73	28.4	27	-34.9	
84 ⁷¹			76	28.8	41	-37.0	
85 ⁷¹			83	42.4	63	-47.4	
86 ⁸⁴		-57	43	18.4	-11	-17.5	343
87 ⁸³	1.099		47				

* *d* – плотность; *T*_г – температура стеклования; *T*_{пл} – температура плавления; ΔH_m – энтальпия плавления; *T*_з – температура замерзания; ΔH_f – энтальпия замерзания; *T*_д – температура разложения.

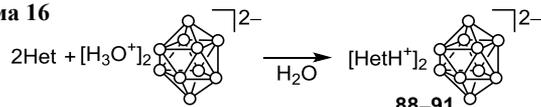
1.2. Триазолиевые соли

Триазолы – пятичленные гетероциклы с тремя атомами азота: возможны два изомера, 1,2,3-триазол и 1,2,4-триазол. В настоящее время производные обоих триазолов широко используется для получения высокоэнергетических материалов.

1.2.1. клозо-Декабораты триазолия

клозо-Декабораты бис(1,2,3-триазолия) (**88**), бис(1,2,3-бензотриазолия) (**89**), бис(3-амино-1,2,4-триазолия) (**90**) и бис(4-амино-1,2,4-триазолия) (**91**) получали реакцией соответствующих триазолов с кислотной формой клозо-декаборатного аниона (схема 16). Температуры разложения этих солей равны 176, 211, 233 и 275 °С соответственно. Температура плавления соли **91** составляет 72.8 °С, поэтому ее можно рассматривать как высокоэнергетическую ионную жидкость с хорошей термической стабильностью.⁷⁰

Схема 16

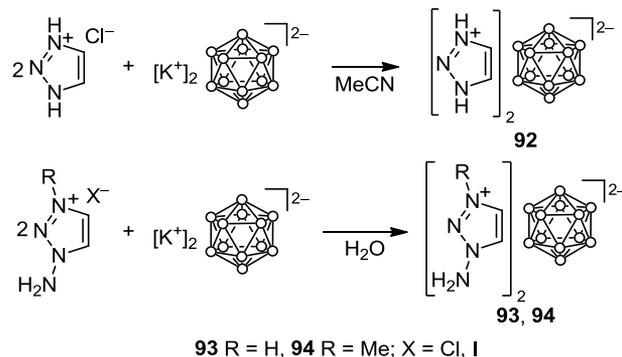


	88	89	90	91
Het				

1.2.2. клозо-Додекабораты триазолия

клозо-Додекаборат бис(1,2,3-триазолия) (**92**) получен по реакции обмена хлорида 1,2,3-триазолия с клозо-додекаборатом калия в ацетонитриле (схема 17).⁸⁵ 1-Амино-1,2,3-триазолиевая (**93**) и 1-амино-3-метил-1,2,3-триазолиевая (**94**) соли были получены взаимодействием соответствующих хлорида и иодида с клозо-додекаборатом калия в воде (схема 17, табл. 9, рис. 7).⁷²

Схема 17



93 R = H, 94 R = Me; X = Cl, I

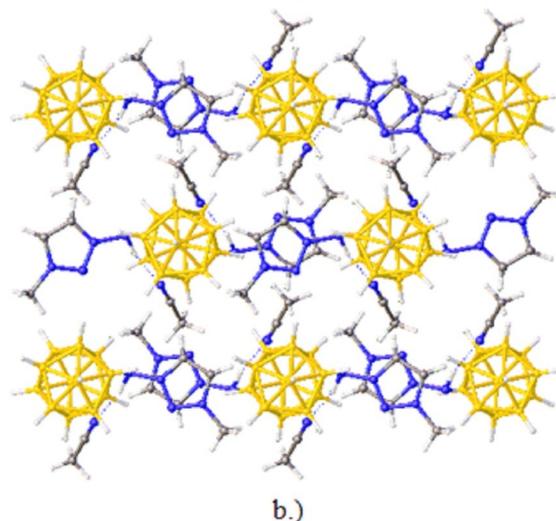
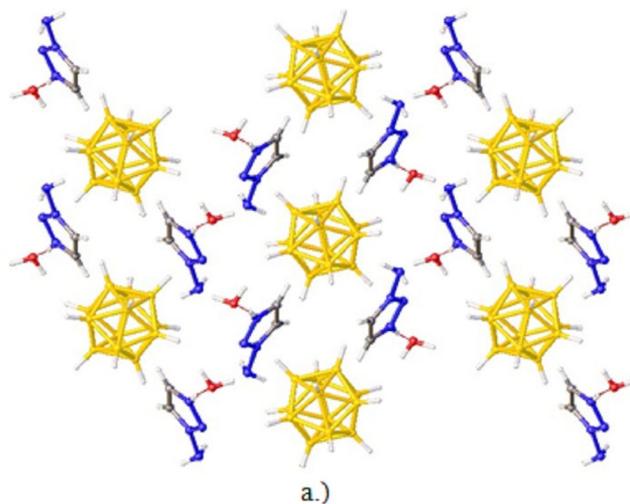


Рисунок 7. Кристаллические упаковки солей а) 93·2H₂O и б) 94·2MeCN.

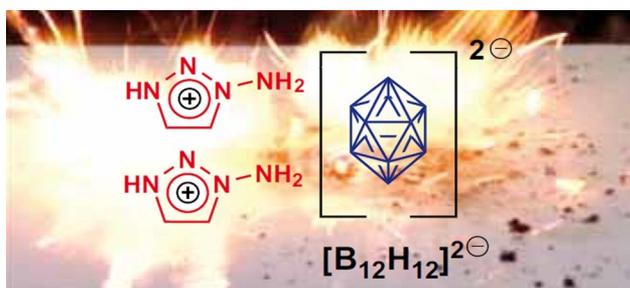
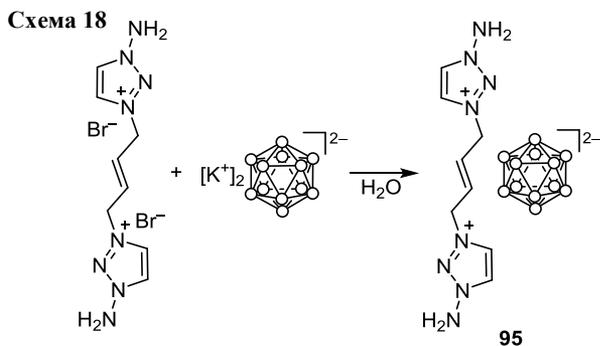


Рисунок 8. Самораспространяющееся горение *клозо*-додекабората бис(1-амино-1,2,3-триазолия) (**93**) на воздухе на горячей плитке.⁸⁶ Воспроизводится с разрешения. Copyright (2009) Institute of Industrial Organic Chemistry (IPO).

Было обнаружено, что *клозо*-додекаборат бис(1-амино-1,2,3-триазолия) (**93**) при нагревании самовоспламеняется и горит на воздухе без дополнительного окислителя (рис. 8).⁸⁶

Бис(триазолиевая) соль **95**, содержащая два 1-амино-1,2,3-триазольных фрагмента, соединенных *транс*-бут-2-ен-1,4-диильным мостиком, была получена реакцией дибромида *транс*-3,3'-бут-2-ен-1,4-диилбис(1-амино-1,2,3-триазол-3-ия) с *клозо*-додекаборатом калия в воде (схема 18, табл. 9).⁷⁵



Бис(1,2,4-триазолий) *клозо*-додекаборат **96** получен по реакции обмена иодида 1,2,4-триазолия с *клозо*-додекаборатом калия в ацетонитриле (схема 19).⁸⁵ Аналогично был получен ряд солей с различными аминопроизводными 1,2,4-триазола в качестве катионов (схема 19). Бис(4-амино-1,2,4-триазолий) *клозо*-додекаборат **97** синтезировали реакцией хлорида 4-амино-1,2,4-триазолия с *клозо*-додекаборатом калия в ацетонитриле, тогда как реакция в воде дала смешанную калий-4-амино-1,2,4-триазолиевую соль **99** (рис. 9).⁸⁵ Было обнаружено, что соль **97** при нагревании самовоспламеняется и горит на воздухе в отсутствие других окислителей.⁸⁶ *клозо*-Додекаборат бис(4-амино-1-метил-1,2,4-триазолия) **98** (рис. 9) получали по реакции обмена иодида 4-амино-1-метил-1,2,4-триазолия с *клозо*-додекаборатом калия в воде.⁷² *клозо*-Додекаборат бис(3-амино-1,2,4-триазолия) **100** был получен взаимодействием хлорида 3-амино-1,2,4-триазолия с *клозо*-додекаборатом калия в ацетонитриле.⁸⁵ *клозо*-Додекаборат бис(3,5-диамино-1,2,4-триазолия) **101** получали по реакции обмена хлорида 3,5-диамино-1,2,4-триазолия и *клозо*-додекабората серебра $\text{Ag}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ в воде (схема 19, табл. 9).⁸⁷

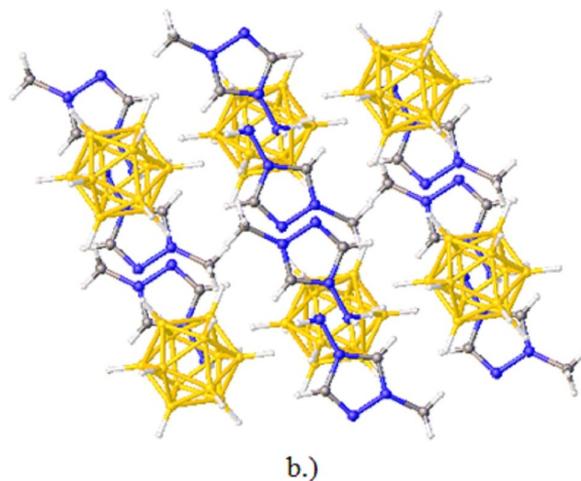
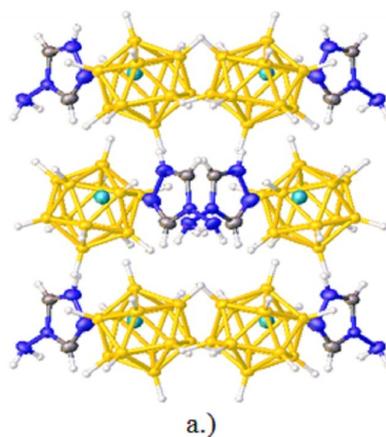
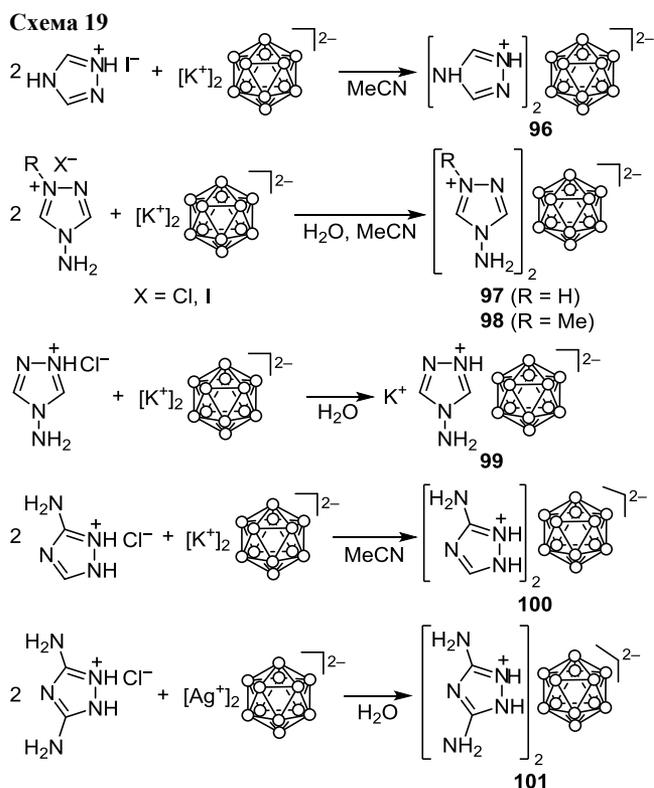


Рисунок 9. Кристаллические упаковки а) *клозо*-додекабората 4-амино-1,2,4-триазолия-калия (**99**) и б) *клозо*-додекабората бис(4-амино-1-метил-1,2,4-триазолия) (**98**).

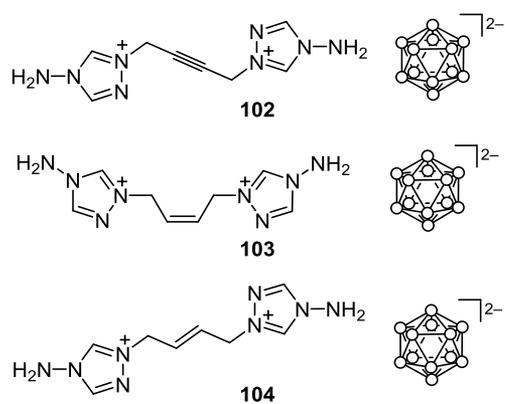
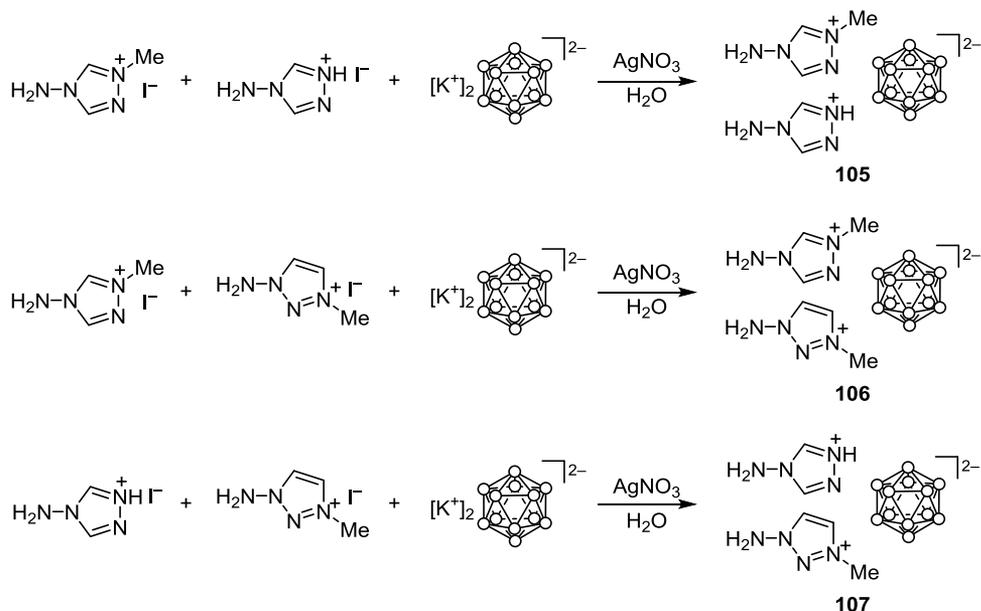


Рисунок 10. Мостиговые бис(1,2,4-триазолиевые) соли с *клозо*-додекаборатным анионом.

Схема 20



Бис(триазолиевую) соль **102**, содержащую два 4-амино-1,2,4-триазольных цикла, связанных бут-2-ин-1,4-диильным мостиком, получали взаимодействием дибромиды 1,1'-бут-2-ин-1,4-диилбис(4-амино-4*H*-1,2,4-триазол-1-ия) с *клозо*-додекаборатом калия в воде. Соответствующие бис(триазолиевые) соли с *цис*- и *транс*-бут-2-ен-1,4-диильными мостиками **103** и **104** были получены в реакциях обмена соответствующих хлорида и бромида с *клозо*-додекаборатом калия в воде (рис. 10, табл. 9).⁷⁵ Структура связующего мостика оказывает существенное влияние на термодинамические свойства соединений. Так, соль **102** с более богатым энергией ацетиленовым мостиком самопроизвольно воспламеняется и горит на воздухе, в отличие от соли **104**, включающей менее энергоемкий алкеновый мостик.⁸⁶

Несколько смешанных солей **105–107**, содержащих два различных триазолиевых катиона, были получены взаимодействием *клозо*-додекабората калия со смесью соответствующих иодидов триазолия в воде в присутствии AgNO_3 (схема 20, табл. 9).⁸⁵

Синтезирован ряд триазолиевых солей с додекафтор-*клозо*-додекаборатным анионом. Додекафтор-*клозо*-

Таблица 9. Физические свойства *клозо*-додекаборатов триазолия **93–106***

Соединение	d , г/см ³	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{\text{д}}$, °C	$Q_{\text{с}}$, кДж/моль	ΔH_f° , кДж/моль
93 ⁷²	1.26	148–152	148–152		
94	1.19 ⁷²	197–199 ⁸⁵	199–218 ⁷²		
95 ⁷⁵	1.21		230–231		
98	1.22 ⁷²	178–179 ⁸⁵	181–182 ⁷²		
101 ⁸⁷			60–70	7705	–4880
102 ⁷⁵	1.23		217–220		
103 ⁷⁵	1.24	239–240	239–240		
104 ⁷⁵	1.21	239–240	239–240		
106 ⁸⁵		136–142			

* d – плотность; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $T_{\text{д}}$ – температура разложения; $Q_{\text{с}}$ – стандартная теплота сгорания; ΔH_f° – стандартная энтальпия образования

додекаборат бис(1-амино-3-метил-1,2,3-триазолия) **108** (ρ 1.649 г/см³, рис. 11) получен по реакции обмена иодида 1-амино-3-метил-1,2,3-триазолия с додекафтор-*клозо*-додекаборатом калия в воде (схема 21).⁷³ Реакция хлорида 1-амино-1,2,3-триазолия с комплексом $[\text{Ag}(\text{MeCN})_2][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$ в воде неожиданно дала соль

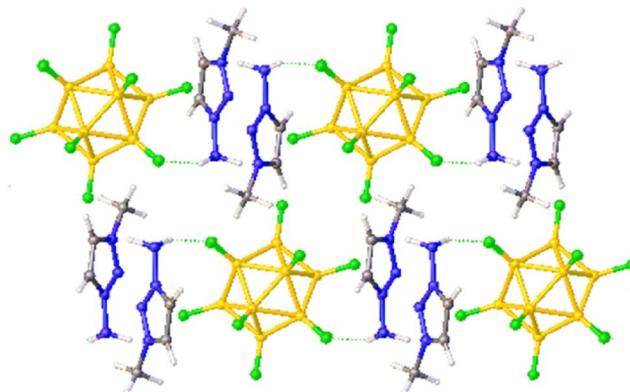
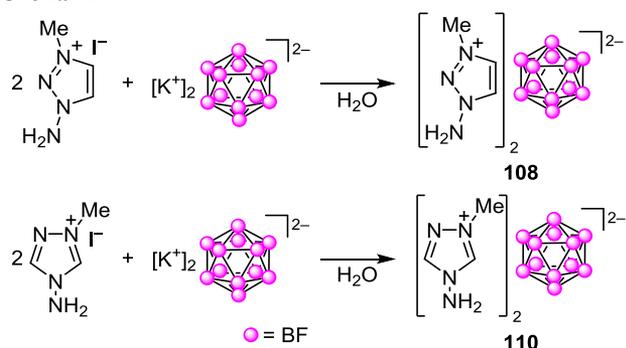


Рисунок 11. Кристаллическая упаковка додекафтор-*клозо*-додекабората бис(1-амино-3-метил-1,2,3-триазолия) (**108**).

Схема 21



$[\text{Ag}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_8][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]_2$ (**109**) (ρ 2.059 г/см³) со сложным тетракаатионом $[\text{Ag}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_8]^{4+}$, содержащим четыре строго компланарных иона Ag^+ , связанных шестью мостиковыми 1-амино-1,2,3-триазольными лигандами, координирующимися через атомы N-2 и N-3 (рис. 12).⁷⁷

Додекафтор-κлозо-додекаборат бис(4-амино-1-метил-1,2,4-триазолия) **110** (ρ 1.732 г/см³) был получен по реакции обмена иодида 4-амино-1-метил-1,2,4-триазолия с додекафтор-κлозо-додекаборатом калия в воде (схема 21).⁷⁷ Аналогичная реакция с хлоридом 4-амино-1,2,4-триазолия неожиданно привела к включению в структуру соли нейтральной молекулы аминотриазола с образованием комплекса додекафтор-κлозо-додекаборат бис(4-амино-1-метил-1,2,4-триазолия) – 4-амино-1,2,4-триазол **111** (ρ 1.768 г/см³, рис. 13).⁷⁷

Бис(триазолиевые) соли **112** и **113**, содержащие соответственно по два 3-амино-1,2,3-триазольных или 4-амино-1,2,4-триазольных цикла, соединенных *транс*-бут-2-ен-1,4-диильным мостиком, получали реакцией соответствующих дибромидов с додекафтор-κлозо-додекаборатом калия в воде. Их аналог, додекафтор-κлозо-додекаборат 1,1'-бут-2-ин-1,4-диилбис(4-амино-4*H*-1,2,4-триазол-1-ия) **114**, был получен по реакции обмена дибромиды 1,1'-бут-2-ин-1,4-диилбис(4-амино-4*H*-1,2,4-триазол-1-ия) с додекафтор-κлозо-додекаборатом калия в воде (рис. 14 и 15). Как и ожидалось, плотность солей с додекафтор-κлозо-додекаборатным

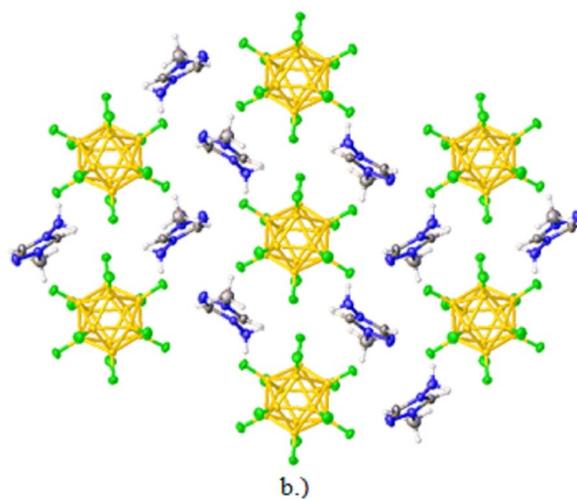
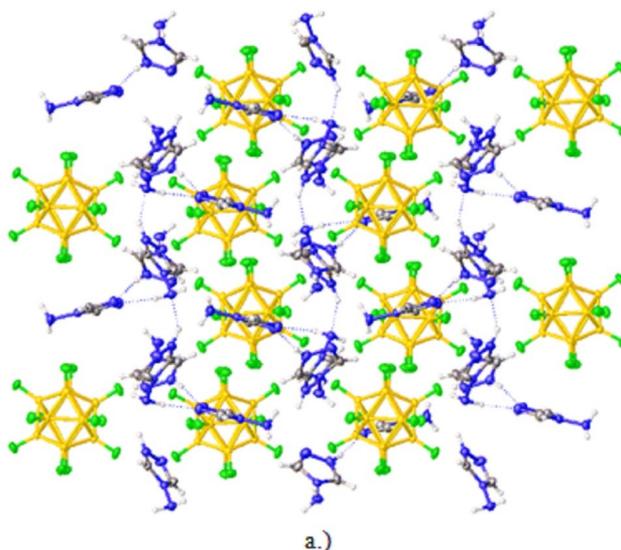


Рисунок 13. Кристаллические упаковки комплексов а) додекафтор-κлозо-додекабората бис(4-амино-1-метил-1,2,4-триазолий)-4-амино-1,2,4-триазолия **111** и б) додекафтор-κлозо-додекабората бис(4-амино-1-метил-1,2,4-триазолия) (**110**).

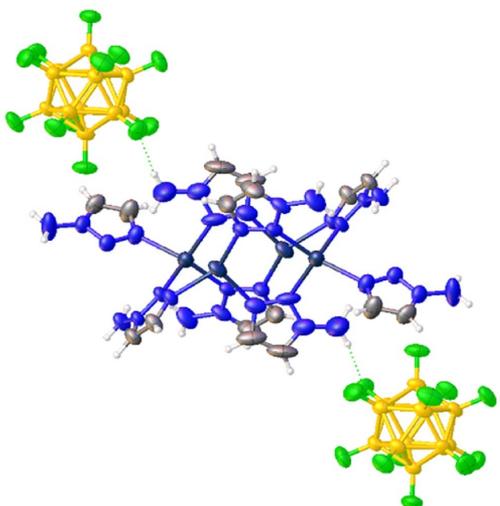


Рисунок 12. Кристаллическая структура $[\text{Ag}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_8][\text{B}_{12}\text{F}_{12}]_2$ (**109**).

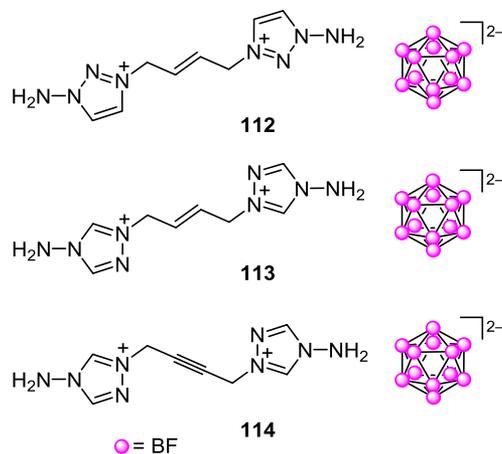


Рисунок 14. Мостиковые бис(1,2,3- и 1,2,4-триазолиевые) соли с додекафтор-κлозо-додекаборатным анионом.

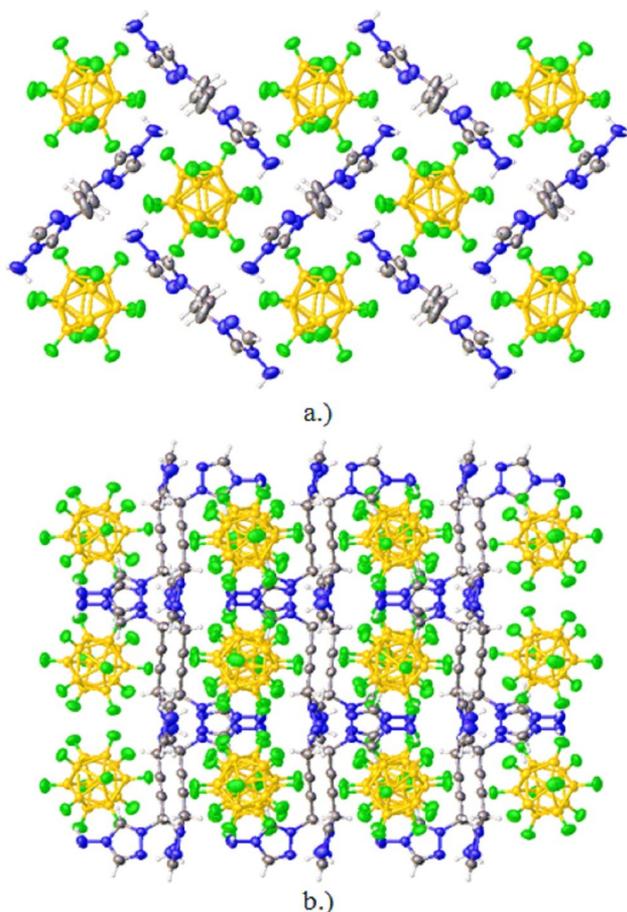


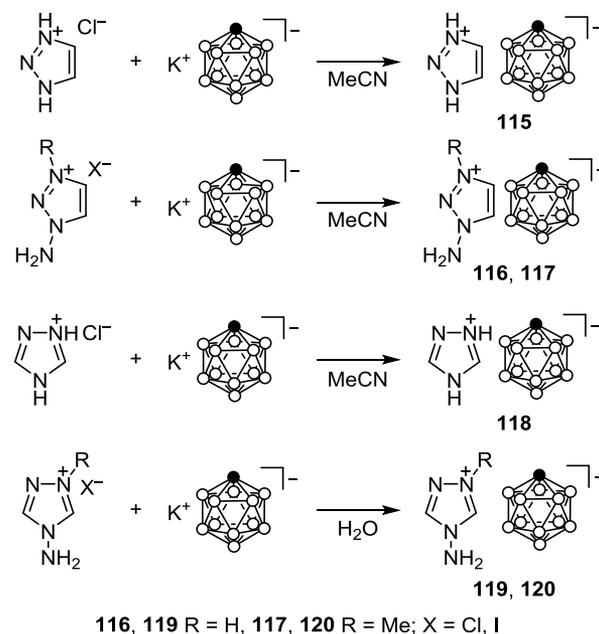
Рисунок 15. Кристаллические упаковки а) *транс*-додекафтор-*клозо*-додекаборат 1,1'-бут-2-ен-1,4-диилбис(4-амино-4*H*-1,2,4-триазол-1-ия) (**113**) и б) додекафтор-*клозо*-додекаборат 1,1'-бут-2-ин-1,4-диилбис(4-амино-4*H*-1,2,4-триазол-1-ия) (**114**).

анионом (1.69, 1.73 и 1.72 г/см³ для соединений **112**, **113** и **114** соответственно) значительно выше, чем плотность аналогичных солей с *клозо*-додекаборатным анионом (1.21, 1.21 и 1.23 г/см³ для соединений **95**, **104** и **102** соответственно).⁷⁵

1.2.3. Карба-*клозо*-додекабораты триазолия

Синтезирован ряд 1,2,3- и 1,2,4-триазолиевых солей с карба-*клозо*-додекаборатным анионом [CB₁₁H₁₂]⁻ (схема 22, табл. 10). Незамещенный *клозо*-додекаборат 1,2,3-триазолия **115** получали по реакции обмена хлорида 1,2,3-триазолия с карба-*клозо*-додекаборатом калия в ацетонитриле.⁸⁵ 1-Амино-1,2,3-триазолиевая (**116**) и 1-амино-3-метил-1,2,3-триазолиевая (**117**) соли были синтезированы реакциями соответствующих хлорида и иодида с карба-*клозо*-додекаборатом калия в воде.⁷² Аналогичным образом незамещенный карба-*клозо*-додекаборат 1,2,4-триазолия **118** был получен по реакции обмена хлорида 1,2,4-триазолия с карба-*клозо*-додекаборатом калия в ацетонитриле.⁸⁵ 4-Амино-1,2,4-триазолиевая (**119**) и 4-амино-1-метил-1,2,4-триазолиевая (**120**) соли были синтезированы взаимодействием соответствующих хлорида и иодида с карба-*клозо*-додекаборатом калия в воде.⁷²

Схема 22



Бис(1,2,3-триазолиевая) соль (**121**), содержащая два 3-амино-1,2,3-триазольных цикла, соединенных *транс*-бут-2-ен-1,4-диильным мостиком, была получена взаимодействием дибромида *транс*-3,3'-бут-2-ен-1,4-диилбис(1-амино-1*H*-1,2,3-триазол-3-ия) с карба-*клозо*-додекаборатом в воде. Бис(1,2,4-триазолиевые) соли **122** и **123**, содержащие два 4-амино-1,2,4-триазольных цикла, соединенных *цис*- и *транс*-бутен-2-ен-1,4-диильными мостиками, были получены по реакциям обмена соответствующих дигалогенидов с карба-*клозо*-додекаборатом калия. Карба-*клозо*-додекаборат 1,1'-бут-2-ин-1,4-диилбис(4-амино-4*H*-1,2,4-триазол-1-ия) **124** был получен взаимодействием дибромида 1,1'-бут-2-ин-1,4-диилбис(4-амино-4*H*-1,2,4-триазол-1-ия) с карба-*клозо*-додекаборатом калия в воде (рис. 16, табл. 10).⁷⁵

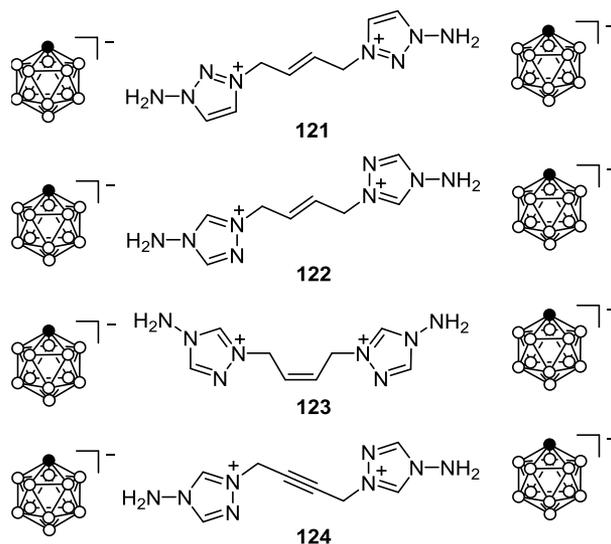


Рисунок 16. Мостиковые бис(1,2,3- и 1,2,4-триазолиевые) соли с карба-*клозо*-додекаборатным анионом.

Таблица 10. Физические свойства карба-клозо-додекаборатов триазолия 116–124*

Соединение	d , г/см ³	$T_{пл}$, °С	T_d , °С	Соединение	d , г/см ³	$T_{пл}$, °С	T_d , °С
116 ⁷²	1.16	182–183	182–183	121 ⁷⁵	1.12	206–209	206–209
117 ⁷²	1.10	259–262		122 ⁷⁵	1.16	217–221	217–221
119 ⁷²	1.19	260–262		123 ⁷⁵	1.12	170–174	
120 ⁷²	1.12	161–162		124 ⁷⁵	1.16		176–178

* d – плотность; $T_{пл}$ – температура плавления; T_d – температура разложения.

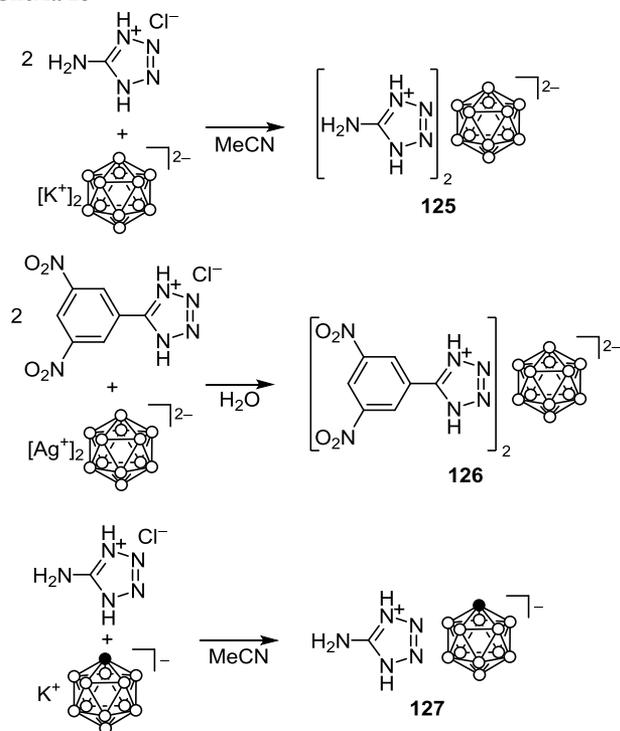
1.3. Тетразолиевые соли

Тетразол является важным конструкционным элементом высокоэнергетических материалов из-за высокого содержания азота, поэтому соли на основе тетразола при разложении/взрыве могут выделять значительное количество энергии и газов.

клозо-Додекаборат бис(5-аминотетразолия) **125** был получен по реакции обмена хлорида 5-аминотетразолия и клозо-додекабората калия в ацетонитриле (схема 23).⁸⁵ При нагревании соль **125** способна самовоспламениться и гореть на воздухе в отсутствие дополнительных окислителей.⁸⁶ клозо-Додекаборат бис-[5-(3,5-динитрофенил)тетразолия] **126** был получен реакцией хлорида 5-(3,5-динитрофенил)тетразолия с $Ag_2[B_{12}H_{12}]$ в воде (схема 23). Соль **126** плавится с разложением при 85–95 °С, а ее стандартная молярная теплота сгорания составляет 17390 кДж/моль.⁸⁷

Карба-клозо-додекаборат 5-аминотетразолия **127** был получен по реакции обмена хлорида 5-аминотетразолия и карба-клозо-додекабората калия в ацетонитриле (схема 23).⁸⁵

Схема 23



2. СОЛИ С ШЕСТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

2.1. Пиридиниевые соли

Ионные жидкости на основе солей *N*-алкилпиридиния являются наиболее изученными наряду с ионными жидкостями на основе *N,N'*-диалкилимидазолиевых солей. Этим объясняется повышенный интерес к синтезу *N*-алкилпиридиниевых солей полиэдрических борановых анионов.

2.1.1. клозо-Докабораты пиридиния

Синтез желтых клозо-докабората бис(пиридиния) $(\text{HPy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**128**) и клозо-докабората монопротонированного 2,2'-бипиридиния $(\text{H-2,2'-Bipy})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**129**) (рис. 17) взаимодействием соответствующих оснований с клозо-докаборатом аммония в кислом водном растворе был описан более 50 лет назад.⁸⁸ Спустя 20 лет был описан также синтез красного дипротонированного клозо-докабората 2,2'-бипиридиния $(\text{H}_2\text{-2,2'-Bipy})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ (**130**) (рис. 17).⁸⁹ Рентгеноструктурный анализ 2,2'-бипиридиниевых солей **129** и **130** показал, что цвет соединений вызван переносом заряда через диводородные связи $\text{NH}\cdots\text{NB}$, и это был первый пример такого типа связи (рис. 18).^{89–91}

Реакция бис(2-пиридил)амин с клозо-докаборатом калия в подкисленном водном этаноле приводит к соответствующей соли $(\text{HPy}_2\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ **131** (рис. 17). Рентгеноструктурный анализ показал, что соль **131** кристаллизуется как дигидрат, и в катионе протон занимает мостиковое положение между двумя атомами азота пиридина (рис. 19).⁹² Желтый клозо-докаборат бис(хинолиния) **132** был получен реакцией хинолина с клозо-докаборатом аммония в кислом водном растворе (рис. 17).⁸⁸

В отличие от других полиэдрических борановых анионов, в литературе описано только несколько алкилпиридиниевых солей с клозо-докаборатным анионом (схема 24). Синтез клозо-докаборатов *N*-метилпиридиния **133** и **134** был описан более 30 лет назад.⁹³

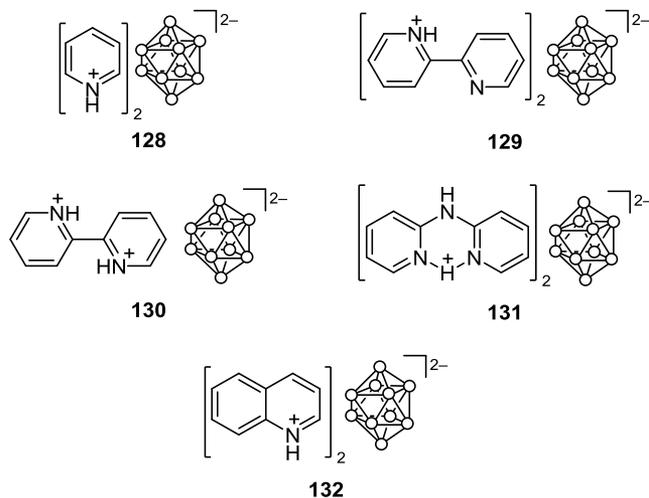


Рисунок 17. Пиридиниевые и хинолиниевые соли клозо-докаборатного аниона.

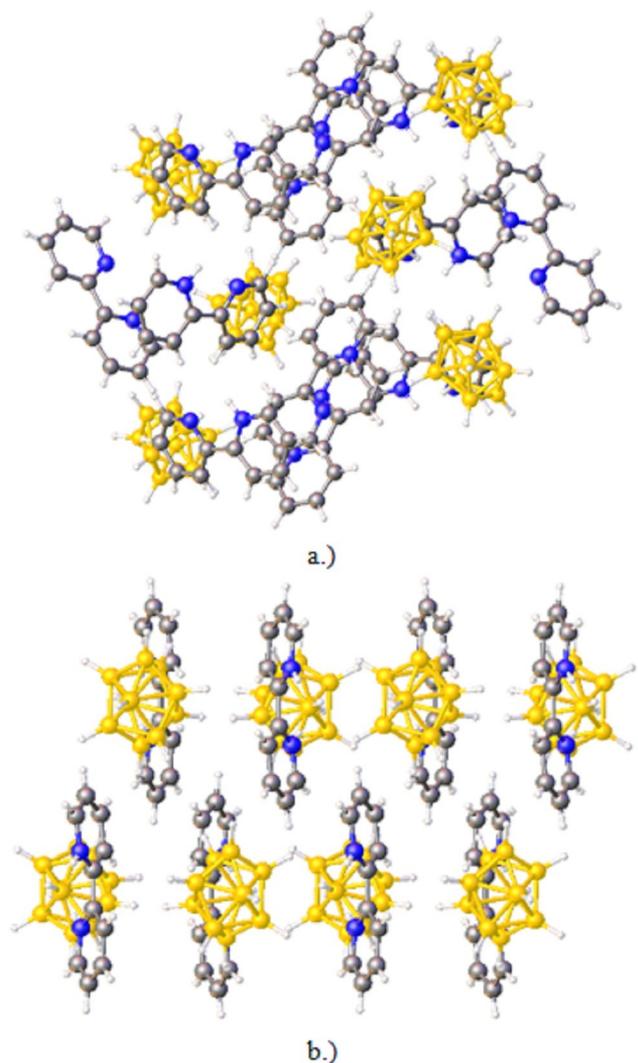


Рисунок 18. Кристаллические упаковки *клозо*-декаборатов бипиридиния а) 129 и б) 130.

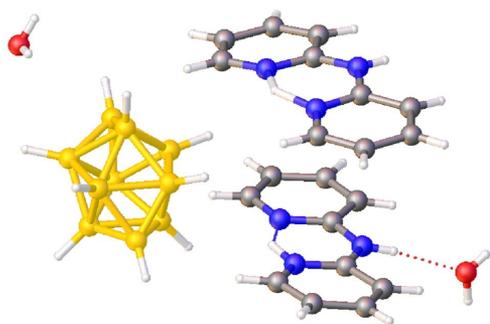
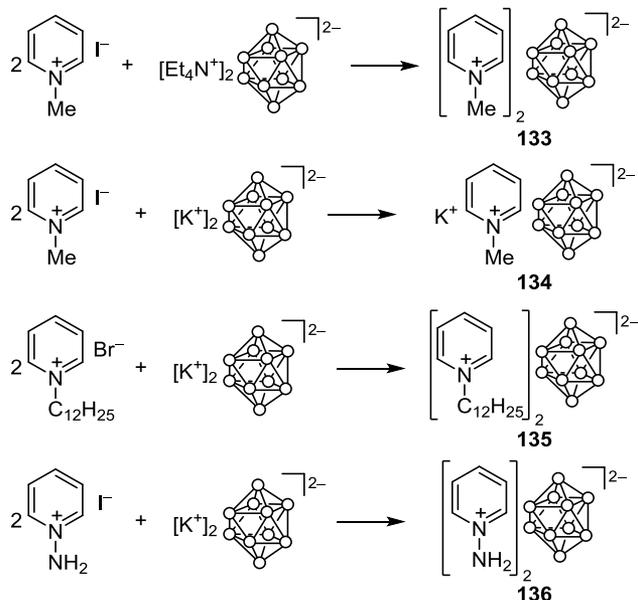


Рисунок 19. Кристаллическая структура $(\text{HPu}_2\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (131).

Позднее было описано получение *клозо*-декабората бис(*N*-додецилпиридиния) (135) по реакции обмена бромида *N*-додецилпиридиния и *клозо*-декабората калия в воде.⁹⁴ Соль 135 плавится при 125 °С и разлагается при 195 °С. Ее рентгеноструктурный анализ выявил упорядочение алкильных цепей и наличие слабых диводородных связей В–Н···Н–С (2.41 Å) между экваториальным атомом водорода *клозо*-

Схема 24



декаборатного аниона и α -водородом пиридиниевого катиона (рис. 20).⁹⁴ *клозо*-Декаборат бис(*N*-аминопиридиния) (136) был получен по реакции обмена иодида *N*-аминопиридиния и *клозо*-декабората калия.⁹³

Темно-красный *клозо*-декаборат бис(псевдоизоцианина) (137) был получен взаимодействием иодида псевдоизоцианина с *клозо*-декаборатом калия в ацетонитриле (рис. 21). Рентгеноструктурный анализ соединения 137 показал, что кристаллическая упаковка стабилизируется диводородными связями В–Н···Н–С между катионами и анионами (рис. 22).⁹⁵

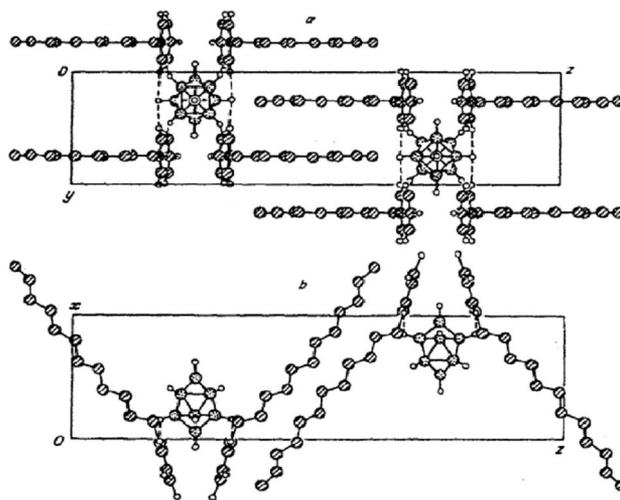


Рисунок 20. Кристаллическая упаковка *клозо*-декабората бис(*N*-додецилпиридиния) (135).⁹⁴ Воспроизводится с разрешения. Copyright (1994) Springer Science.

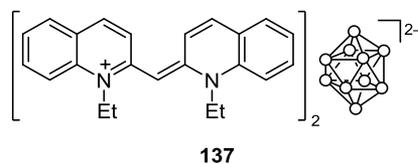


Рисунок 21. *клозо*-Декаборат бис(псевдоизоцианина) (137).

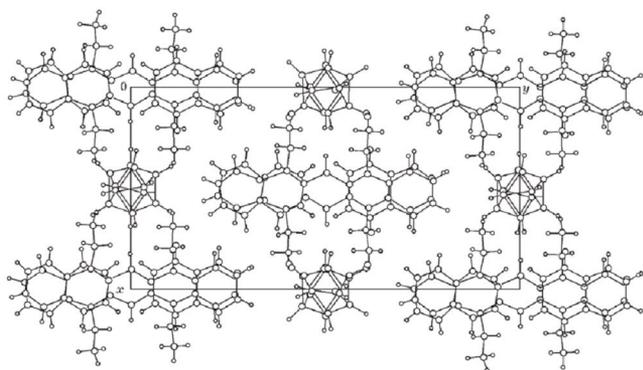


Рисунок 22. Кристаллическая упаковка *клозо*-додекабората бис(псевдоцианина) (137).⁹⁵ Воспроизводится с разрешения. Copyright (2000) Chemistry and Sustainable Development.

2.1.2. *клозо*-Додекабораты пиридиния

клозо-Додекаборат бис(2,6-диметилпиридиния) (138) был получен по реакции обмена между хлоридом лутидиния и *клозо*-додекаборатом натрия в воде (рис. 23).⁹⁶ *клозо*-Додекаборат монопротонированного 2,2'-бипиридиния (Н-2,2'-Випу)₂[В₁₂Н₁₂] 139 синтезировали реакцией 2,2'-бипиридина с *клозо*-додекаборатом натрия в ацетонитриле в присутствии трифторуксусной кислоты (рис. 23).⁹⁷ Рентгеноструктурный анализ показал, что перенос заряда между катионом и *клозо*-додекаборатным анионом в обеих солях протекает через диводородные связи N–H...H–B (рис. 24).^{91,97} Реакция бис(2-пиридил)амин с *клозо*-додекаборатом цезия в подкисленном водном этаноле приводит к (НРу₂НН)₂[В₁₂Н₁₂] (140) (рис. 23).⁹²

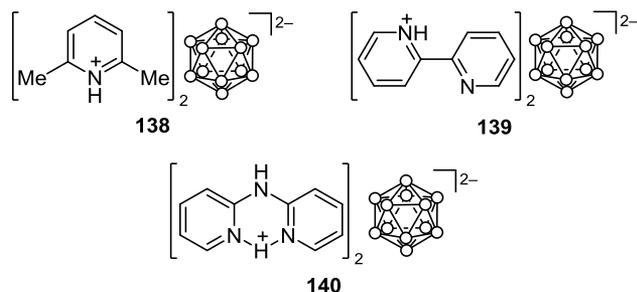


Рисунок 23. *клозо*-Додекабораты пиридиния 138–140.

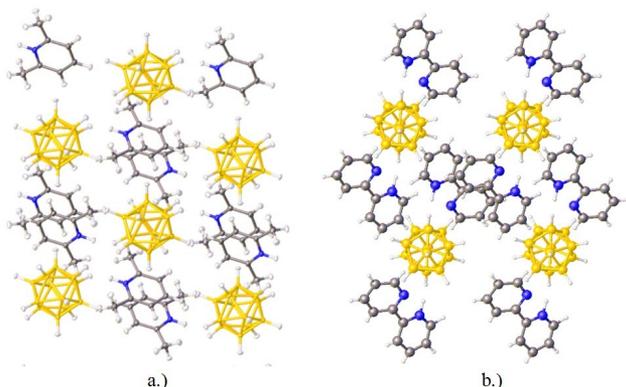


Рисунок 24. Кристаллические упаковки *клозо*-додекаборатов пиридиния а) 138 и б) 139.

В отличие от других полиэдральных борановых анионов, *N*-алкилпиридиниевые соли незамещенного *клозо*-додекаборатного аниона в литературе не описаны, однако имеется несколько примеров *N*-алкилпиридиниевых солей его производных. Так, ряд триалкил-аммоний-*клозо*-додекаборатов *N*-гексилпиридиния 141–147, содержащих анион общей формулы [В₁₂Н₁₁NR₃][−], был получен по реакциям обмена бромида *N*-гексилпиридиния с соответствующими калиевыми солями К[В₁₂Н₁₁NR₃] в воде (R = C_nH_{2n+1}, n = 2–6) или в смеси метанол–этилацетат (R = C₁₂H₂₅) (схема 25). Соли с бутильными и более длинными алкильными цепями 144–147 можно классифицировать как ионные жидкости (табл. 11). Электропроводность ионной жидкости 146 следует зависимости Аррениуса и варьируется от 0.1 мкСм/см при 30 °С до ~ 20 мкСм/см при 100 °С.⁷⁶ Додекабор-*клозо*-додекаборат бис(*N*-бутилпиридиния) (148) был получен по реакции обмена бромида *N*-бутилпиридиния с Cs₂[В₁₂Cl₁₂] в ацетонитриле (схема 25).⁷⁸

Схема 25

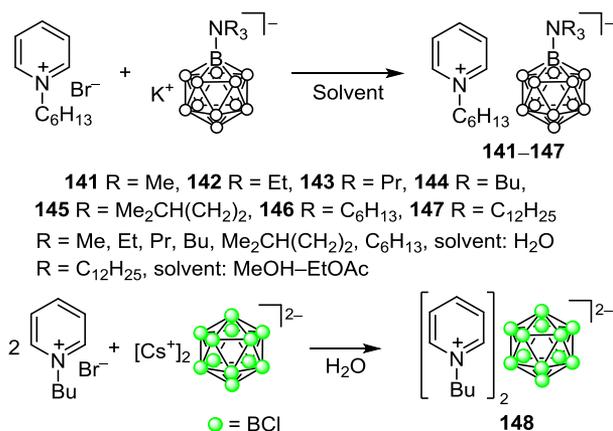


Таблица 11. Физические свойства *клозо*-додекаборатов *N*-алкилпиридиния 141–148*

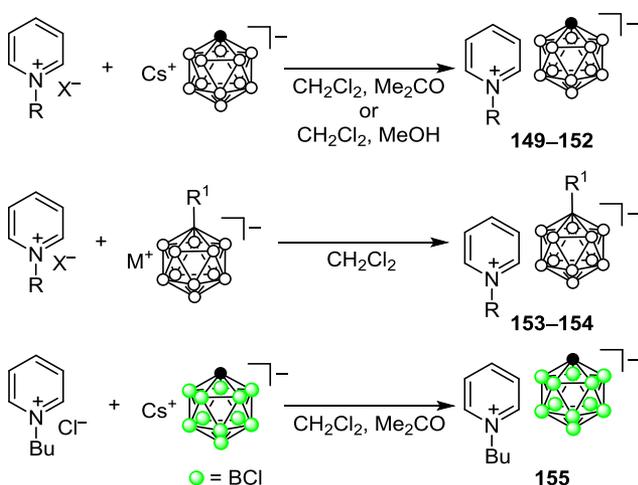
Соединение	$T_{пл}$, °С	Соединение	d , г/см ³	$T_{пл}$, °С	T_d , °С	ΔH_m , кДж/моль
141 ⁷⁶	128–129	145 ⁷⁶		< 25		
142 ⁷⁶	130–132	146 ⁷⁶		59		1.1
143 ⁷⁶	126–128	147 ⁷⁶		25		
144 ⁷⁶	40–50	148 ⁷⁸	1.6827	222	398	

* d – плотность; $T_{пл}$ – температура плавления; T_d – температура разложения; ΔH_m – энтальпия плавления.

2.1.3. Карба-*клозо*-додекабораты пиридиния

Ряд карба-*клозо*-додекаборатов *N*-алкилпиридиния 149–152 был получен взаимодействием соответствующих хлоридов или бромидов *N*-алкилпиридиния с карба-*клозо*-додекаборатом цезия в смеси дихлорметан–ацетон или дихлорметан–метанол (схема 26).^{83a,98} 1-Бутил-1-карба-*клозо*-додекаборат *N*-бутилпиридиния (153) и 1-метил-1-карба-*клозо*-додекаборат *N*-гексилпиридиния (154) получали реакциями соответствующих хлоридов и бромидов с замещенными карба-*клозо*-

Схема 26



149 R = Bu, **150** R = C₅H₁₁, **151** R = C₆H₁₃, **152** R = C₈H₁₇,
153 R = R¹ = Bu; **154** R = C₆H₁₃, R¹ = Me; M = Li, Cs

Таблица 12. Физические свойства карба-клозо-додекаборатов *N*-алкилпиридиния **149–155***

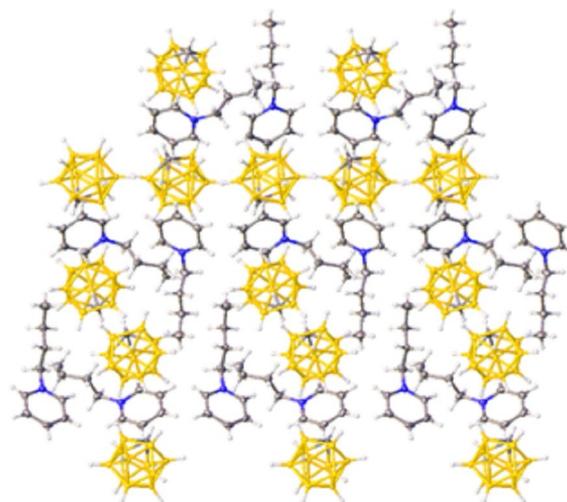
Соединение	<i>d</i> , г/см ³	<i>T</i> _{пл} , °С	Соединение	<i>d</i> , г/см ³	<i>T</i> _{пл} , °С
149 ^{83a}	1.073	134	153 ^{83a}		70
150 ⁹⁷		19	154 ^{83a}		85
151 ^{83a}		114	155 ⁹⁹	1.575	
152 ^{83a}		112			

* *d* – плотность; *T*_{пл} – температура плавления.

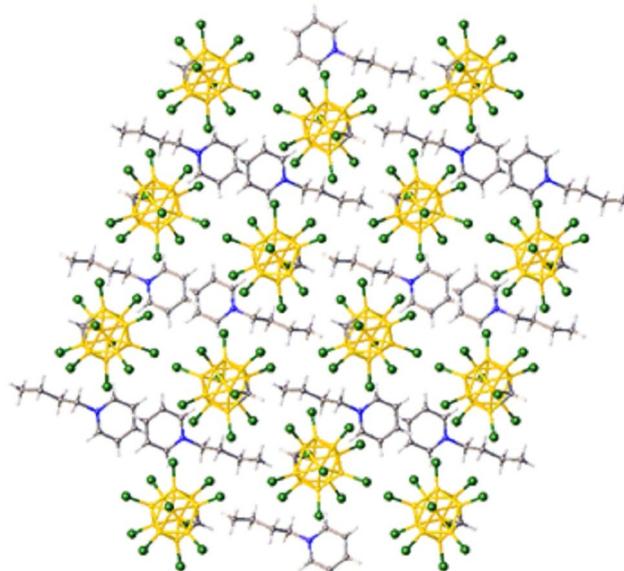
додекаборатами лития и цезия соответственно в дихлорметане (схема 26). Показано, что введение *S*-алкильного заместителя в карба-клозо-додекаборатный анион приводит к значительному уменьшению температуры плавления *N*-алкилпиридиниевых солей в сравнении с *S*-незамещенными аналогами (табл. 12).^{83a} Ундекахлор-1-карба-клозо-додекаборат *N*-бутилпиридиния (**155**) был получен по реакции обмена между хлоридом *N*-бутилпиридиния и ундекахлор-1-карба-клозо-додекаборатом цезия в дихлорметане (схема 26).⁹⁹ Рентгеноструктурный анализ *N*-бутилпиридиниевых солей незамещенного **149** и перхлорированного **155** карба-клозо-додекаборатных анионов выявил их различную упаковку (рис. 25). В соли **155** перхлорированные анионы благодаря межмолекулярным водородным связям С–Н···Cl–В образуют димероподобные субструктуры.⁹⁸

2.1.4. Кобальтабис(дикарболлиды) пиридиния

Ряд кобальтабис(дикарболлидов) 1-бутил-4-метилпиридиния **156–162** с *B*-замещенными анионами был получен по реакциям обмена гексафторфосфата 1-бутил-4-метилпиридиния с соответствующими 8-*R*-3,3'-кобальтабис(1,2-дикарболлидами) в смеси дихлорметана и воды (схема 27). Температуры плавления полученных солей близки к 100 °С, и, как правило, у этих соединений три температуры стеклования. Первый переход появляется при температурах



a.)

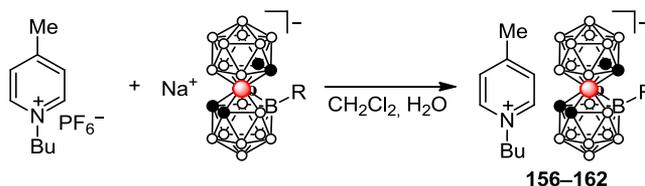


b.)

Рисунок 25. Кристаллические упаковки а) карба-клозо-додекабората *N*-бутилпиридиния (**149**) и б) ундекахлорокарба-клозо-додекабората *N*-бутилпиридиния (**155**).

от –34 до –38 °С и наблюдается только для солей с самыми длинными боковыми цепями (соединения **160–162**), вторая область стеклования между –4 и –10 °С, а третья – между 51 и 54 °С. При этом не наблюдается явной тенденции в температурах стеклования в зависимости от длины боковой цепи.⁸¹

Схема 27

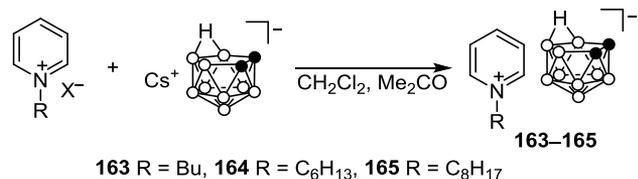


156 R = H, **157** R = OH, **158–162** R = (OCH₂CH₂)_nOH,
158 *n* = 2, **159** *n* = 4, **160** *n* = 6, **161** *n* = 8, **162** *n* = 10

2.1.5. Дикарба-нидо-ундекабораты пиридиния

Ряд 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов *N*-алкилпиридиния **163–165** был получен по реакциям обмена соответствующих хлоридов или бромидов *N*-алкилпиридиния с 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатом цезия в смеси дихлорметан–ацетон (схема 28).^{79а,80} Полученные соли представляют собой ионные жидкости с температурой плавления 49–80 °С в зависимости от длины алкильной цепи (табл. 13). Как правило, температуры плавления у дикарба-нидо-ундекаборатов *N*-алкилпиридиния ниже, чем у соответствующих карба-клозо-додекаборатов.^{79а}

Схема 28

Таблица 13. Физические свойства 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов *N*-алкилпиридиния **163–165***

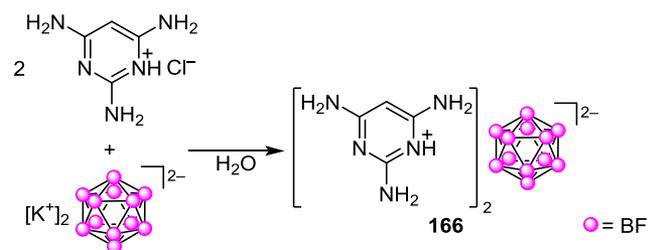
Соединение	<i>d</i> , г/см ³	<i>T</i> _{пл} , °С	ΔH_m , кДж/моль	<i>T</i> _з , °С	ΔH_{fr} , кДж/моль	<i>T</i> _р , °С
163	1.095 ^{83а}	49 ^{83а} 55 ⁸⁴	-25.3 ⁸⁴	-13 ⁸⁴	16.7 ⁸⁴	293 ⁸⁴
164 ^{83а}	1.041	72				
165 ^{83а}	1.04	80				

* *d* – плотность; *T*_{пл} – температура плавления; ΔH_m – энтальпия плавления; *T*_з – температура замерзания; ΔH_{fr} – энтальпия замерзания; *T*_р – температура разложения.

2.2. Соли с гетероциклами с высоким содержанием азота

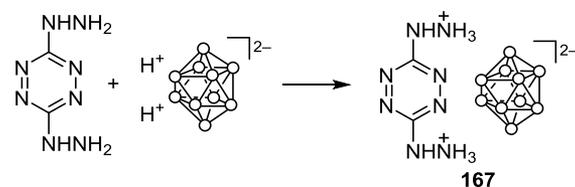
Описаны синтезы нескольких солей, состоящих из полиэдрических борановых анионов и шестичленных гетероциклов, содержащих больше одного атома азота в качестве катионов. Так, додекафтор-клозо-додекаборат бис(2,4,6-триаминопиримидиния) (**166**) получали по реакции обмена хлорида 2,4,6-триаминопиримидиния и K₂[B₁₂F₁₂] в воде (схема 29).⁷⁷

Схема 29



клозо-Декаборат 2,2'-(1,2,4,5-тетразин-3,6-дил)дигидразиния (**167**) был получен реакцией 3,6-дигидразинил-1,2,4,5-тетразина с кислотной формой клозо-декаборатного аниона (схема 30). Теплота сгорания соли **167** составляет 37500 кДж/кг.¹⁰⁰

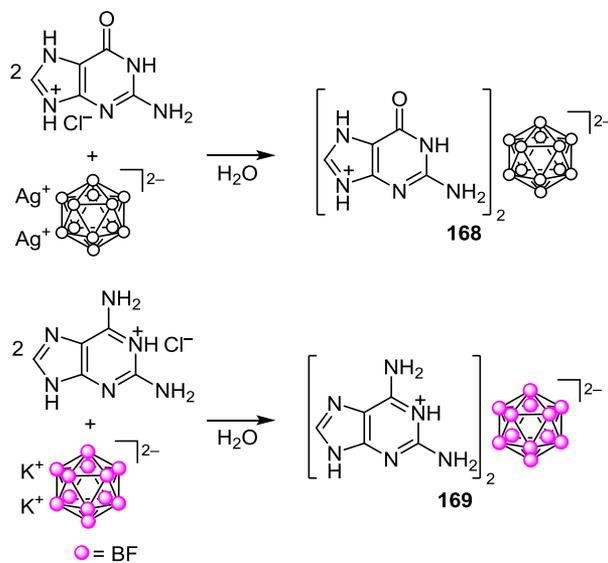
Схема 30



3. СОЛИ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ПЯТИ- И ШЕСТИЧЛЕННЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛАМИ

В литературе сообщалось о двух солях с производными пурина в качестве катионов и клозо-додекаборатными анионами. клозо-Додекаборат бис(2-амино-6-оксо-6,7-дигидро-1*H*-пурин-9-ия) (**168**) был получен по реакции обмена хлорида 2-амино-6-оксо-6,7-дигидро-1*H*-пурин-9-ия и Ag₂[B₁₂H₁₂] (схема 31). Соль **168** разлагается при 80–90 °С и имеет теплоту сгорания 16740 кДж/моль.⁸⁷ Додекафтор-клозо-додекаборат бис(2,6-диамино-9*H*-пурин-1-ия) (**169**) был получен взаимодействием хлорида 2,6-диамино-9*H*-пурин-1-ия и K₂[B₁₂F₁₂] в воде (схема 31).⁷⁷

Схема 31



4. СОЛИ С ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ БОРАНАМИ С ОТКРЫТОЙ СТРУКТУРОЙ

Растворение нидо-карборана B₁₀H₁₄ в гипергольных ионных жидкостях (дицианамиде 1-бутил-3-метилимидазолия, дицианамиде 1-аллил-3-метилимидазолия и дицианамиде 1-метил-4-амино-1,2,4-триазолия) приводит к генерации *in situ* арахо-нонаборатного аниона [B₉H₁₄]⁻ с одновременным превращением дицианамидного аниона в меламин (схема 32) и уменьшению времени задержки воспламенения для этих ионных жидкостей. Например, задержка воспламенения для чистого дицианамиде 1-аллил-3-метилимидазолия (AllylImMe)[DCA] (35 мс) снижается до 33, 30 и 4 мс при добавлении 0.1, 1 и 10 моль. % декаборана соответственно (рис. 26).¹⁰¹

Схема 32

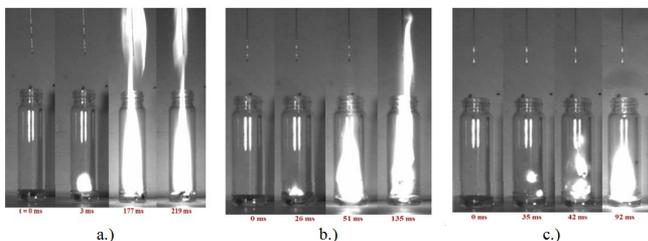
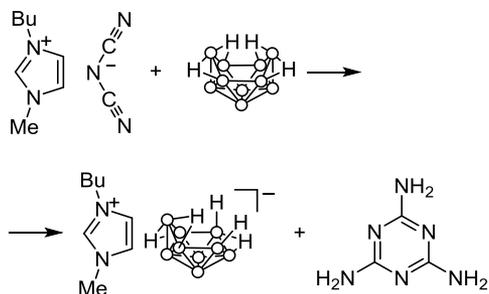


Рисунок 26. Воспламенение 10 мкл (AllylImMe)[DCA] при контакте с белой дымящей азотной кислотой в присутствии а) 10 моль. %, б) 1 моль. % и в) 0.1 моль. % $V_{10}H_{14}$.^{101a} Copyright (2014) American Chemical Society. Воспроизводится с разрешения.

Это позволяет предположить, что соли борановых анионов могут усиливать гипергольные свойства ионных жидкостей. Чтобы проверить эту гипотезу реакцией хлорида *N*-этил-*N*'-метилимидазолия с $Na[B_{10}H_{14}]$, генерированным *in situ* из декаборана в щелочном водном растворе, был получен тетрадекагидро-арахнонаборат *N*-этил-*N*'-метилимидазолия (EtImMe)[$B_{10}H_{14}$] (**170**) (схема 33).¹⁰¹ Рентгеноструктурный анализ соли **170** показал наличие различных типов диводородных связей $C-H \cdots B-H$ между катионом и анионом (рис. 27).¹⁰²

Схема 33

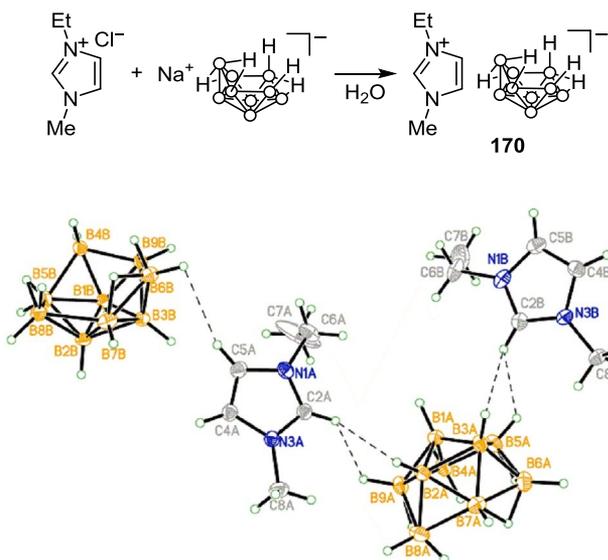


Рисунок 26. Кристаллическая структура (EtImMe)[$B_{10}H_{14}$] (**170**).¹⁰² Copyright (2016) John Wiley & Sons. Воспроизводится с разрешения.

Соль **170** была испытана на гипергольность в контакте с белой дымящей азотной кислотой, ингибированной красной дымящей азотной кислотой и 70% азотной кислотой. При контакте со всеми окислителями соль проявляла по существу мгновенное ($ID < 3$ мс) воспламенение с зеленым пламенем. Кроме того, было обнаружено, что растворы соли **170** в таких негипергольных растворителях, как тетрагидрофуран и этилацетат, мгновенно воспламеняются при контакте с белой дымящей азотной кислотой.¹⁰¹

Химия азотсодержащих гетероциклических солей полиэдрических бороводородных анионов достигла большого прогресса с 2000 г., когда были синтезированы первые карба-клозо-додекабораты *N,N*'-диалкилимидазолия. Первоначально ее развитие было обусловлено в основном разработкой и синтезом ионных жидкостей с химически и термически стабильными бороводородными анионами и их галогенпроизводными. Однако в последние годы акцент в этой области все больше перемещается на синтез новых компонентов высокоэнергетических материалов на основе полиэдрических гидридов бора. Показательным в этом отношении можно считать появление одновременно с настоящим обзором обзора, посвященного использованию клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и его производных в качестве компонентов высокоэнергетических топлив и взрывчатых веществ.¹⁰³

Список литературы

1. Stock, A. *Hydrides of Boron and Silicon*; Cornell University Press: Ithaca, 1933.
2. Schubert, D. *Borax Pioneer* **2001**, 20, 8.
3. Clark, J. D. *Ignition! An Informal History of Liquid Rocket Propellants*; Rutgers University Press: New Brunswick, 1972, p. 120.
4. (a) Goodger, E. *The New Scientist* **1957**, (12), 27. (b) Siegel, B.; Mack, J. L. *J. Chem. Ed.* **1957**, 34, 314. (c) Martin, D. R. *J. Chem. Ed.* **1959**, 36, 208.
5. Hughes, R. L.; Smith, I. C.; Lawless, E. W. In *Production of the Boranes and Related Research*; Holzmann, R. T., Ed.; Academic Press: New York, 1967, p. 112.
6. Mader, C. L.; Smith, L. C. *Research Report of Los Alamos Scientific Laboratory LA-2343*, 1959 (<http://lib-www.lanl.gov/cgi-bin/getfile?00419929.pdf>).
7. (a) *Life* **1957**, 43(21), 44. (b) *The New Scientist* **1957**, 3(54), 12.
8. Hawthorne, M. F. *Chem. Eng. News* **2009**, 87(12), 16.
9. Muetterties E. L.; Knoth, W. H. *Polyhedral Boranes*; Marcel Dekker: New York, 1968.
10. *Boron Hydride Chemistry*; Muetterties, E. L., Ed.; Academic Press: New York, 1975.
11. Grimes, R. N. *Carboranes*; Academic Press: London, 2016, 3rd ed.
12. Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I. *Polyhedral Boron Hydrides in Use: Current Status and Perspectives*; Nova Science Publishers: Hauppauge, 2009.
13. *Boron Science: New Technologies and Applications*; Hosmane, N. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2013.
14. Valliant, J. F.; Guenther, K. J.; King, A. S.; Morel, P.; Schaffer, P.; Sogbein, O. O.; Stephenson, K. A. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 232, 173.
15. Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1433.

16. Scholz, M.; Hey-Hawkins, E. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7035.
17. Rezacova, P.; Cigler, P.; Matejcek, P.; Lepšik, M.; Pokorna, J.; Grüner, B.; Konvalinka, J. In *Boron Science: New Technologies and Applications*; Hosmane, N. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2013, p. 41.
18. Kaszynski, P. In *Boron Science: New Technologies and Applications*; Hosmane, N. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2013, p. 319.
19. Vöge, A.; Gabel, D. In *Boron Science: New Technologies and Applications*; Hosmane, N. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2013, p. 295.
20. Reed, C.A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 133.
21. Knapp, C. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II*; Elsevier: Amsterdam, 2013, vol. 1, p. 651.
22. Avdeeva, V. V.; Malinina, E. A.; Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Kuznetsov, N. T. *Crystals* **2016**, 6, 60.
23. Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I. In: *Handbook of Boron Chemistry in Organometallics, Catalysis, Materials and Medicine, Vol. 1: Boron in Organometallic Chemistry*; Hosmane, N. S.; Eagling, R., Eds.; World Scientific Publishing: London, 2018, Chapter 4 (in Press).
24. Thies, C. E. *Proceedings of 32nd AIAA, ASME, SAE, and ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibition*, Lake Buena Vista, FL, 1996. DOI 10.2514/6.1996-3149.
25. Kubota, N. *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*; Wiley-WCH: Weinheim, 2002, p. 164.
26. Бакулин, В. Н.; Дубовкин, Н. Ф.; Котова, В. Н., Сорокин, В. А.; Францкевич, В. П.; Яновский, Л. С. *Энергоёмкие горючие для авиационных и ракетных двигателей*; Физматлит: Москва, 2009, с. 188.
27. Асин, М. В. В кн. *Ракетные топлива*; Паушкин, Я. М., Чулков, А. З., Ред.; Мир: Москва, 1975, с. 7.
28. (a) Алфимов, С. М.; Гусейнов, Ш. Л.; Ковшер, Н. Н.; Прудников, А. Г.; Северинова, В. И.; Скибин, В. А.; Стороженко, П. А.; Ломтев, С. А.; Федоров, С. Г. Патент РФ 2005116918. (b) Прудников, А. Г.; Подвальный, А. М.; Северинова, В. В. *Двигатель* **2015**, (4), 36.
29. Жарков, А. С.; Шандаков, В. А.; Пилюгин, Л. А.; Казаков, А. А.; Шатный, М. В. Гребенкин, В. И.; Патент РФ 2601760.
30. Schroeder, M. A. *J. Propulsion Power* **1998**, 14, 981.
31. Schroeder, M. A.; Fifer, R. A.; Kaste, P. J.; Liebman, S. A. *J. Propulsion Power* **2001**, 17, 441.
32. Pang, W.-Q.; Zhao, F.-Q.; Xue, Y.-N.; Xu, H.-X.; Fan, X.-Z.; Xie, W.-X.; Zhang, W.; Lv, J.; Deluca, L. T. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* **2015**, 12, 537.
33. Pang, W.; Fan, X.; Xue, Y.; Xu, H.; Zhang, W.; Zhang, X.; Li, Y.; Li, Y.; Shi, X. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2013**, 38, 278.
34. Xue, Y.; Li, J.; Hao, Z.; Wan, H.; Zhao, H.; Li, C.; Du, Y.; Lu, J.; Yu, Q.; Lü, J. *Chem. J. Chin. Univ.* **2015**, 36, 375 [In Chinese].
35. Chen, F.-T.; Tan, H.-M.; Luo, Y.-J.; Duo, Y.-Q.; Chou, W.-L.; Liu, Z.-Q.; Luo, S.-G. *Chin. J. Explos. Propellants* **2000**, 23 (3), 19 [In Chinese].
36. Pang, W.-Q.; Xue, Y.-N.; Fan, X.-Z.; Xu, H.-X.; Shi, X.-B.; Li, Y.; Li, Y.-H.; Wang, X.-F. *Chin. J. Energ. Mater.* **2012**, 20, 280 [In Chinese].
37. Nechai, G. V.; Sokolovskii, F. S.; Chuiko, S. V. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2009**, 3, 458. [Хим. физика **2009**, 28(6), 46.]
38. Göbel, M.; Klapötke, T. M. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 347.
39. *Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry*; Rogers, R. D.; Seddon, K. R., Eds.; ACS Symposium Series, 2002, vol. 818.
40. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*; Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S., Eds.; Kluwer Academic: Dordrecht, 2002.
41. (a) Suresh; Sandhu, J. S. *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, 4, 289. (b) Suresh; Sandhu, J. S. *Green Chem. Lett. Rev.* **2011**, 4, 311.
42. Zhang, S.; Sun, J.; Zhang, X.; Xin, J.; Miao, Q.; Wang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7838.
43. Vöge, A.; Gabel, D. In *Boron Science: New Technologies and Applications*; Hosmane, N. S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, 2013, p. 807.
44. (a) Zhang, Y.; Gao, H.; Joo, Y.-H.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9554. (b) Zhang, Q.; Shreeve, J. M. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10527.
45. Wang, J.; Song, G.; Peng, Y.; Zhu, Y. *Tetrahedron Lett.* **2008**, 49, 6518.
46. Büchner, M.; Erle, A. M. T.; Scherer, H.; Krossing, I. *Chem.–Eur. J.* **2012**, 18, 2254.
47. Li, S.; Gao, H.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 2969.
48. Bhosale, V. K.; Kulkarni, P. S. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, 41, 1013.
49. Zhang, W.; Qi, X.; Huang, S.; Li, J.; Zhang, Q. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 20664.
50. Bhosale, V. K.; Kulkarni, P. S. *New J. Chem.* **2017**, 41, 1250.
51. Li, X.; Lu, H.; Wang, Q.; Huang, J.; Nie, F.; Li, H.; Chen, F.-X. *Chin. J. Chem.* **2016**, 34, 709 [In Chinese].
52. Zhang, Y.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 935.
53. Liu, T.; Qi, X.; Huang, S.; Jiang, L.; Li, J.; Tang, C.; Zhang, Q. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 2031.
54. Zhang, W.; Qi, X.; Huang, S.; Li, J.; Tang, C.; Li, J.; Zhang, Z. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 8978.
55. Bhosale, V. K.; Kulkarni, S. G.; Kulkarni, P. S. *ChemistrySelect* **2016**, 1, 1921.
56. Zeng, Z.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Organometallics* **2007**, 26, 1782.
57. Zhang, Y.; Lu, D.; Zhang, J.-J.; Wu, C. *RSC Adv.* **2016**, 6, 66078.
58. Belanger-Chabot, G.; Rahm, M.; Haiges, R.; Christe, K. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 11002.
59. Shitov, O. P.; Tartakovskii, V. A.; Ioffe, S. L. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2015**, 50, 1647. [Химия гетероцикл. соединений **2014**, 1795.]
60. Pellei, M.; Benetollo, F.; Lobbia, G. G.; Alidori, S.; Santini, C. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 846.
61. (a) Pellei, M.; Alidori, S.; Papini, G.; Lobbia, G. G.; Gorden, J. D.; Dias, H. V. R.; Santini, C. *Dalton Trans.* **2007**, 4845. (b) Pellei, M.; Papini, G.; Lobbia, G. G.; Ricci, S.; Yousufuddin, M.; Dias, H. V. R.; Santini, C. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8937.
62. Christe, K. O.; Haiges, R.; Wagner, R. I.; Jones, C. J. *Final Report for the Office of Naval Research 00014-08-1-0590*, 2009 (<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA513104>).
63. Klapötke, T. M.; Rusan, M.; Sproll, V. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 2433.
64. Sivaev, I. B.; Prikaznov, A. V.; Naoufal, D. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2010**, 75, 1149.
65. Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I.; Sjöberg, S. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 679.
66. Douvris, C.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2013**, 113, PR179.
67. (a) Sivaev, I. B.; Bregadze, V. I. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1999**, 64, 783. (b) Dash, B. P.; Satapathy, R.; Swain, B. R.; Mahanta, C. S.; Jena, B. B.; Hosmane, N. S. *J. Organomet. Chem.* **2017**. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2017.04.006

68. (a) Zauer, E. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2015**, 85, 2268. [Журн. общ. химии **2015**, 85, 1637.] (b) Ostrovskii, V. A.; Pevzner, M. S.; Kofman, T. P.; Shcherbinin, M. B.; Tselinskii, I. V. *Targets Heterocycl. Syst.* **1999**, 3, 467.
69. Zhang, Y.; Gao, H.; Joo, Y.-H.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 9554.
70. Xue, Y.-N.; Wang, W.-Q.; Li, J.-Y.; Lu, J.-Y.; Lu, J. *Chin. J. Energ. Mater.* **2016**, 24, 274.
71. Neiuwenhuyzen, M.; Seddon, K. R.; Teixidor, F.; Puga, A. V.; Viñas, C. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 889.
72. Shackelford, S. A.; Belletire, J. L.; Boatz, J. A.; Schneider, S.; Wheaton, A. K.; Wight, B. A.; Hudgens, L. M.; Ammon, H. L.; Strauss, S. H. *Org. Lett.* **2009**, 11, 2623.
73. Rao, M. H.; Muralidharan, K. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8854.
74. Sanchez, P.; Anderson, P. *Technical Report ARMET-TR-12013*, **2013** (www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?AD=ADA580878).
75. Shackelford, S. A.; Belletire, J. L.; Boatz, J. A.; Schneider, S.; Wheaton, A. K.; Wight, B. A.; Ammon, H. L.; Peryshkov, D. V.; Strauss, S. H. *Org. Lett.* **2010**, 12, 2714.
76. Justus, E.; Rischka, K.; Wishart, J. F.; Werner, K.; Gabel, D. *Chem.–Eur. J.* **2008**, 14, 1918.
77. Belletire, J. L.; Schneider, S.; Shackelford, S. A.; Peryshkov, D. V.; Strauss, S. H. *J. Fluorine Chem.* **2011**, 132, 925.
78. Zhou, N.; Zhao, G.; Dong, K.; Sun, J.; Shao, H. *RSC Adv.* **2012**, 2, 9830.
79. Jenne, C.; Kirsch, C. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 13119.
80. Larsen, A. S.; Holbrey, J. D.; Tham, F. S.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7264.
81. Rak, J.; Jakubek, M.; Kaplanek, R.; Kral, V. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4099.
82. Ronig, B.; Pantenburg, I.; Wesemann, L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 319.
83. (a) Dymon, J.; Wibby, R.; Kleingardner, J.; Tanski, J. M.; Guzei, I. A.; Holbrey, J. D.; Larsen, A. S. *Dalton Trans.* **2008**, 2999; (b) Klemes, M. J.; Soderstrom, L.; Hunting, J. L.; Larsen, A. S. *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.* **2015**, E71, o183.
84. Liu, S.; Chen, Z.; Zhang, Q.; Zhang, S.; Li, Z.; Shi, F.; Ma, X.; Deng, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1910.
85. Belletire, J. L.; Schneider, S.; Wight, B. A.; Strauss, S. L.; Shackelford, S. A. *Synth. Commun.* **2012**, 42, 155.
86. Shackelford, S. A.; Belletire, J. L. *Centr. Eur. J. Energ. Mater.* **2009**, 6, 219.
87. Rao, M. H.; Muralidharan, K. *Polyhedron* **2016**, 115, 105.
88. Muetterties, E. L.; Balthis, J. H.; Chia Y. T.; Knoth, W. H.; Miller, H. C. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 444.
89. Fuller, D. J.; Kepert, D. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Aust. J. Chem.* **1987**, 40, 2097.
90. Chantler, C. T.; Maslen, E. N. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1989**, B45, 290.
91. Mebs, S.; Kalinowski, R.; Grabowsky, S.; Förster, D.; Kickbusch, R.; Justus, E.; Morgenroth, W.; Paulmann, C.; Luger, P.; Gabel, D.; Lentz, D. *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 1385.
92. Orlova, A. M.; Mustyatsa, V. N.; Goeva, L. V.; Katser, S. B.; Solntsev, K. A.; Kuznetsov, N. T. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1996**, 41, 1856. [Журн. неорганической химии **1996**, 41, 1956.]
93. Zhao D.; Shan Z.; Song J.; Zhang G. *Chem. J. Chin. Univ.* **1983**, 4, 93 [in Chinese].
94. Virovets, A. V.; Vakulenko, N. N.; Volkov, V. V.; Podberezskaya, N. V. *J. Struct. Chem.* **1994**, 35, 339. [Журн. структур. химии **1994**, 35(3), 72.]
95. Gerasimova, T. N.; Orlova, N. A.; Shelkovnikov, V. V.; Ivanova, Z. M.; Markov, R.V.; Plekhanov, A.; Polyanskaya, T. M.; Volkov, V. V. *Chem. Sustainable Dev.* **2000**, 8, 109. [Химия в интересах устойчивого развития **2000**, 8, 109.]
96. Mebs, S.; Kalinowski, R.; Grabowsky, S.; Förster, D.; Kichbusch, R.; Justus, E.; Morgenroth, W.; Paulmann, C.; Luger, P.; Gabel, D.; Lentz, D. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 90.
97. Orlova, A. M.; Mustyatsa, V. N.; Goeva, L. V.; Katser, S. B.; Lagun, V. L.; Solntsev, K. A.; Kuznetsov, N. T. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1996**, 41, 1525. [Журн. неорганической химии **1996**, 41, 1599.]
98. Zhu, Y.; Ching, C.; Carpenter, K.; Xu, R.; Selvaratnam, S.; Hosmane, N. S.; Maguire, J. A. *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 346.
99. Suarez, S. A.; Foi, A.; Eady, S.; Larsen, A.; Doctorovich, F. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2011**, C67, o417.
100. Wang, W.; Xue, Y.; Mei, S.; Li, Y.; Wan, H.; Zhang, Q.; Yu, Q. *Chin. J. Energ. Mater.* **2014**, 22, 428 [in Chinese].
101. (a) McCrary, P. D.; Barber, P. S.; Kelley, S. P.; Rogers, R. D. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4770. (b) McCrary, P. D.; Rogers, R. D. US Patent 20140373984.
102. Kelly, S. P.; McCrary, P. D.; Flores, L.; Garner, E. B. III; Dixon, D. A.; Rogers, R. D. *ChemPlusChem* **2016**, 81, 922.
103. Shan, Z.-X.; Sheng, L.-L.; Yang, R.-J. *Chin. J. Explos. Propellants* **2017**, 40(3), 1 [in Chinese].