

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА С-БОРИЛИРОВАННЫХ  
СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ НА ОСНОВЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

© 2020 г. И. Н. Клюкин<sup>а, \*</sup>, Н. А. Селиванов<sup>б</sup>, А. Ю. Быков<sup>б</sup>,  
А. П. Жданов<sup>б</sup>, К. Ю. Жижин<sup>б</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),  
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>б</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: klukinil@gmail.com

Поступила в редакцию 24.04.2020 г.

После доработки 10.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Рассмотрено взаимодействие монокарбонильного производного клозо-декаборатного аниона  $[2-V_{10}H_9CO]^-$  с О-нуклеофилами. Обнаружено, что в реакции присоединения способны вступать как первичные, так вторичные и третичные спирты. Показано, что в полученных клозо-боратных производных общего вида  $[2-V_{10}H_9COOR]^{2-}$  связь С–О является крайне лабильной и при нагревании происходит процесс ее расщепления с образованием исходного  $[2-V_{10}H_9CO]^-$ . В кислой среде в водных растворах происходит гидролиз борилированных сложных эфиров с образованием карбоксилатного производного общего вида  $[2-V_{10}H_9COOH]^{2-}$ . Все полученные производные выделены и охарактеризованы методами ИК-, ЯМР(<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C)-спектроскопии.

**Ключевые слова:** карбонильные производные, нуклеофильное присоединение

DOI: 10.31857/S0044457X20100116

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные соединения бора играют важную роль в современной неорганической химии [1, 2]. Борсодержащие полиэдры обладают широким структурным многообразием и способностью включать в кластерный остов различные химические элементы – металлы и неметаллы [3, 4]. Все это позволяет варьировать ключевое соотношение структура–свойства в широких пределах и получать системы с заданными физико-химическими параметрами [5, 6]. Данное обстоятельство позволяет рассматривать кластерные соединения бора как потенциально перспективные молекулярные платформы в оптике, медицине, экстракции радиоактивных элементов [7–9].

В нашей научной группе на протяжении длительного времени ведутся экспериментальные и теоретические работы по изучению особого класса кластерных соединений бора – клозо-бороводородов с общей формулой  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 5–12$ ) [10–13]. Клозо-бораты обладают высокой термической, окислительной и гидролитической устойчивостью, а также способны вступать в широкий круг химических превращений в мягких условиях [14, 15].

Особый интерес в химии клозо-бороводородов вызывают введение экзополлиэдрических групп и разработка высокоселективных методов образования экзополлиэдрических связей В–Х ( $X = C, N, O, S, Hal$ ) [16–18]. Основное внимание исследователей направлено на создание производных с экзополлиэдрическими кратными связями, такими как нитрильные производные клозо-декаборатного аниона. Данный тип производных может подвергаться дальнейшей функционализации на основе процессов нуклеофильного присоединения.

Производные со связью В–С также способны иметь в своем составе экзополлиэдрическую кратную связь. Производные общего вида  $[B_nH_{n-x}(CO)_x]^{2-x}$  ( $n = 6, 10, 12, x = 1, 2$ ) интенсивно изучаются теоретически и экспериментально [19]. Наиболее изученным соединением подобного рода является монокарбонильное производное общего вида  $[V_{10}H_9CO]^-$  [20]. Благодаря наличию активированной кратной связи С–О данные производные способны вступать в реакции нуклеофильного присоединения с широким кругом органических субстратов [21–23].

В настоящей работе мы продолжаем исследования по изучению процессов нуклеофильного присоединения к кратной связи С–О монокарбо-

нильного производного *клозо*-декаборатного аниона общего вида  $[2-B_{10}H_9CO]^-$ . Основной целью работы было изучение закономерностей взаимодействия карбонил-*клозо*-декаборатного аниона и моноатомных спиртов различного строения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Элементный анализ** на углерод и водород осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Бор определяли методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП Научно-аналитического центра ФГУП “ИРЕА” Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”.

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области  $4000-600\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в вазелиновом масле (Aldrich).

**Спектры ЯМР ( $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$ )** растворов исследуемых веществ в  $CD_3CN$  записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора. Исследования выполняли с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### Синтез и очистка исходных веществ и реагентов

$((C_6H_5)_4P)[2-B_{10}H_9CO]$  получали по известной методике [20]. Ацетонитрил  $CH_3CN$  (Aldrich, 99%) и гидрид натрия  $NaN$  (Aldrich, 98%) использовали без предварительной очистки. Метанол  $CH_3OH$ , этанол  $C_2H_5OH$ , пропанол  $C_3H_7OH$ , бутанол  $C_4H_9OH$ , *изо*-пропанол  $C_3H_7OH$ , *трет*-бутанол  $(CH_3)_3COH$  абсолютизировали по методике [24].

#### Синтез борилированных сложных эфиров

$((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOCH_3]$ .  $((C_6H_5)_4P)[2-B_{10}H_9CO]$  (0.30 г, 0.0006 моль) растворяли в ацетонитриле ( $CH_3CN$ ) (5.0 мл), добавляли метанол ( $CH_3OH$ ) (1.0 мл) и гидрид натрия ( $NaN$ ) (0.04–0.05 г). Полученный раствор нагревали в течение 4 ч при температуре  $70^\circ C$ . После окончания процесса раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли  $((C_6H_5)_4P)Cl$  (0.23 г, 0.0006 моль)

и концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт перекристаллизовывали из метанола и промывали двумя порциями диэтилового эфира. Выход 0.48 г (91%). ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле):  $\nu(BH)$ :  $2470\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ :  $1730\text{ см}^{-1}$ ; ЯМР  $^{11}B-\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 0.6 (д, 1В,  $V_{ап}$ ),  $-0.8$  (д, 1В,  $V_{ап}$ ),  $-23.1$  (с, 1В,  $V_{зам}$ ),  $-28.1$  (д, 7В,  $V_{экв}$ ); ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 0.50–2.00 (м, 9H,  $V_{10H_9}$ ), 8.07 (м, 8H,  $Ph_4P^+$ ), 7.90 (м, 16H,  $Ph_4P^+$ ), 7.80 (м, 16H,  $Ph_4P^+$ ), 3.81 (м, 3H,  $CH_3(\alpha)$ ); ЯМР  $^{13}C$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 174.7 ( $BCOO$ ), 140.6 ( $Ph_4P^+$ ), 139.8 ( $Ph_4P^+$ ), 135.8 ( $Ph_4P^+$ ), 122.7 ( $Ph_4P^+$ ), 51.2 ( $CH_3(\alpha)$ ).

	С	Н	В
Найдено, %:	70.53;	6.01;	12.71.
Вычислено, %:	70.23;	6.13;	12.64.

$((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOC_2H_5]$  получали по методике, аналогичной для  $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOCH_3]$ , с использованием этанола ( $C_2H_5OH$ ) в качестве нуклеофильного субстрата. Выход 0.44 г (85%). ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле):  $\nu(BH)$ :  $2485\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ :  $1745\text{ см}^{-1}$ ; ЯМР  $^{11}B-\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ , м.д.):  $-0.1$  (д, 1В,  $V_{ап}$ ),  $-0.9$  (д, 1В,  $V_{ап}$ ),  $-23.3$  (с, 1В,  $V_{зам}$ ),  $-27.2$  (д, 7В,  $V_{экв}$ ); ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 0.50–2.00 (м, 9H,  $V_{10H_9}$ ), 8.07 (м, 8H,  $Ph_4P^+$ ), 7.90 (м, 16H,  $Ph_4P^+$ ), 7.80 (м, 16H,  $Ph_4P^+$ ), 4.17 (т, 2H,  $CH_2(\alpha)$ ), 1.26 (д, 3H,  $CH_3(\beta)$ ); ЯМР  $^{13}C$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 169.1 ( $BCOO$ ), 140.6 ( $Ph_4P^+$ ), 139.8 ( $Ph_4P^+$ ), 135.8 ( $Ph_4P^+$ ), 122.7 ( $Ph_4P^+$ ), 60.7 ( $CH_2(\alpha)$ ), 14.3 ( $CH_3(\beta)$ ).

	С	Н	В
Найдено, %:	71.05;	6.55;	12.01.
Вычислено, %:	70.48;	6.26;	12.44.

$((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOC_3H_7]$  получали по методике, аналогичной для  $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOCH_3]$ , с использованием пропанола ( $C_3H_7OH$ ) в качестве нуклеофильного субстрата. Выход 0.48 г (91%). ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле):  $\nu(BH)$ :  $2485\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(CO)$ :  $1751\text{ см}^{-1}$ ; ЯМР  $^{11}B-\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ , м.д.):  $-0.4$  (д, 1В,  $V_{ап}$ ),  $-1.6$  (д, 1В,  $V_{ап}$ ),  $-24.0$  (с, 1В,  $V_{зам}$ ),  $-27.5$  (д, 7В,  $V_{экв}$ ); ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 0.50–2.00 (м, 9H,  $V_{10H_9}$ ), 8.07 (м, 8H,  $Ph_4P^+$ ), 7.90 (м, 16H,  $Ph_4P^+$ ), 7.80 (м, 16H,  $Ph_4P^+$ ), 3.91 (т, 2H,  $CH_2(\alpha)$ ), 1.51 (м, 2H,  $CH_2(\beta)$ ), 0.85 (т, 3H,  $CH_3(\gamma)$ ); ЯМР  $^{13}C$

<sup>1</sup> Группы атомов по мере удаления их от борного остова здесь и далее обозначены буквами греческого алфавита в порядке  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ .

(CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 168.1 (BCOO), 140.6 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 139.8 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 135.8 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 122.7 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 65.9 (CH<sub>2</sub>(α)), 22.5 (CH<sub>2</sub>(β)), 10.1 (CH<sub>2</sub>(γ)).

	С	Н	В
Найдено, %:	70.75;	6.27;	12.74.
Вычислено, %:	70.72;	6.39;	12.24.

**((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]** получали по методике, аналогичной для ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOCH<sub>3</sub>], с использованием бутанола (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) в качестве нуклеофильного субстрата. Выход 0.50 г (93%). ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2485 см<sup>-1</sup>, ν(CO): 1739 см<sup>-1</sup>; ЯМР <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -0.4 (д, 1В, В<sub>ап</sub>), -1.6 (д, 1В, В<sub>ап</sub>), -24.0 (с, 1В, В<sub>зам</sub>), -27.5 (д, 7В, В<sub>экр</sub>); ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 0.50-2.00 (м, 9Н, В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>), 8.07 (м, 8Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.90 (м, 16Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.80 (м, 16Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 4.01 (т, 2Н, CH<sub>2</sub>(α)), 1.64 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>(β)), 1.39 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>(γ)), 0.91 (м, 3Н, CH<sub>3</sub>(δ)); ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 172.3 (BCOO), 140.6 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 139.8 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 135.8 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 122.7 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 64.1 (CH<sub>2</sub>(α)), 30.9 (CH<sub>2</sub>(β)), 19.1 (CH<sub>2</sub>(γ)), 13.6 (CH<sub>2</sub>(δ)).

	С	Н	В
Найдено, %:	71.21;	6.31;	12.27.
Вычислено, %:	70.96;	6.52;	12.05.

**((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]** получали по методике, аналогичной для ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOCH<sub>3</sub>], с использованием *изо*-пропанола (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) в качестве нуклеофильного субстрата, однако нагревание проводили в течение 6 ч. Получено 0.46 г (87%). ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2485 см<sup>-1</sup>, ν(CO): 1733 см<sup>-1</sup>; ЯМР <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -0.2 (д, 1В, В<sub>ап</sub>), -1.1 (д, 1В, В<sub>ап</sub>), -22.8 (с, 1В, В<sub>зам</sub>), -28.1 (д, 7В, В<sub>экр</sub>); ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 0.50-2.00 (м, 8Н, В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>), 8.07 (м, 8Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.90 (м, 16Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.80 (м, 16Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 4.75 (м, Н, СН (α)), 1.41 (м, 6Н, CH<sub>3</sub>(β)); ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 169.5 (BCOO), 140.6 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 139.8 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 135.8 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 122.7 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 67.1 (CH(α)), 20.9 (CH<sub>3</sub>(β)).

	С	Н	В
Найдено, %:	70.41;	6.02;	12.53.
Вычислено, %:	70.73;	6.39;	12.24.

**((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]** получали по методике, аналогичной для ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOCH<sub>3</sub>], с использованием *трет*-бутано-

ла ((СН<sub>3</sub>)<sub>3</sub>СОН) в качестве нуклеофильного субстрата, однако нагревание проводили в течение 6 ч. Получено 0.46 г (86%). ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2485 см<sup>-1</sup>, ν(CO): 1735 см<sup>-1</sup>; ЯМР <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -0.5 (д, 1В, В<sub>ап</sub>), -1.2 (д, 1В, В<sub>ап</sub>), -23.7 (с, 1В, В<sub>зам</sub>), -28.3 (д, 7В, В<sub>экр</sub>); ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 0.50-2.00 (м, 8Н, В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>), 8.07 (м, 8Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.90 (м, 16Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.80 (м, 16Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 1.41 (т, 9Н, CH<sub>3</sub>(α)); ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 172.1 (BCOO), 140.6 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 139.8 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 135.8 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 122.7 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 78.9 (C(α)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.9 (C(CH<sub>3</sub>(β))<sub>3</sub>).

	С	Н	В
Найдено, %:	70.85;	6.28;	12.33.
Вычислено, %:	70.96;	6.52;	12.05.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие монокарбонильного производного [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>CO]<sup>-</sup> с молекулами спиртов протекает в мягких условиях в ацетонитриле при температуре 70°C и приводит к образованию борилированных сложных эфиров общего вида [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOR]<sup>2-</sup>. Наличие основания, гидрида натрия (NaNH) позволяет существенно сократить время процесса и повысить суммарный выход целевого продукта. В отличие от взаимодействия с первичными спиртами, процесс присоединения вторичных и третичных спиртов происходит более длительное время. Контроль за ходом реакции и определение структуры полученных производных осуществляли методами мультядерной ЯМР, ИК-спектроскопии. Так, спектр ЯМР <sup>11</sup>B соединения (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOCH<sub>3</sub>] имеет следующий вид: два сигнала от двух неэквивалентных апи-кальных атомов бора при 0.6 и -0.8 м.д., сигнал от замещенного атома бора при -23.1 м.д., который не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия, а также сигнал в сильном поле от экваториальных атомов бора при -28.1 м.д. Данный вид спектра соответствует монозамещенному производному *клозо*-декаборатного аниона с экваториальной позицией заместителя. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOCH<sub>3</sub>] помимо сигналов от тетрафенилфосфониевых катионов наблюдается сигнал от атомов экзополлиэдрического заместителя - сигнал при 3.81 м.д. от протонов метильной группы. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C этого соединения помимо сигналов катиона наблюдаются сигналы от углеродного атома экзополлиэдрического заместителя, а именно: сигнал при 175.0 м.д. от карбоксилатного атома углерода и сигнал при 50.7 м.д. от атома углерода метильной группы.

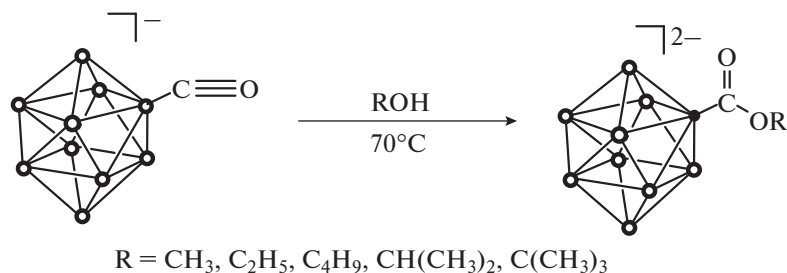


Рис 1. Взаимодействие монокарбонильного производного  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO}]^-$  со спиртами.

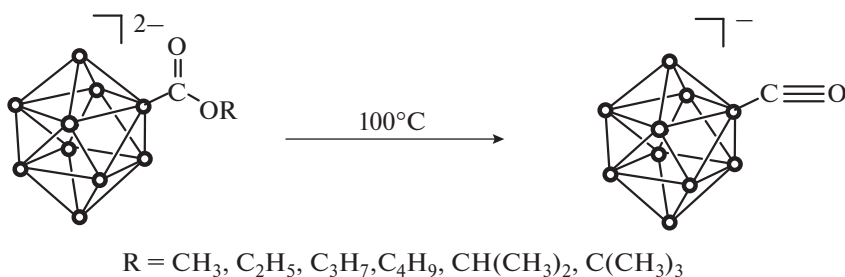


Рис 2. Расщепление связи С–О в С-борилированных сложных эфирах при нагревании.

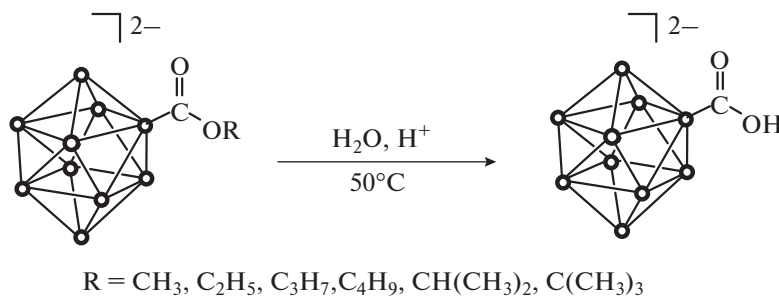


Рис 3. Гидролиз С-борилированных сложных эфиров в кислых условиях.

В ходе исследования обнаружено, что, в отличие от органических сложных эфиров, в полученных борилированных производных связь С–О является лабильной и способной расщепляться при нагревании с образованием исходного аниона  $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO}]^-$ . Данное обстоятельство аналогично тому, что наблюдается в случае борилированных амидов. Так, при нагревании растворов полученных производных до  $\sim 100^\circ\text{C}$  в целевых производных происходит расщепление связи С–О с образованием исходного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO}]^-$ . Образование исходного монокарбонильного производного легко подтверждается методами мультядерной ЯМР-спектроскопии. Так, в  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектре полностью исчезают сигналы, отвечающие целевым соединениям, и наблюдаются сигналы, характерные для монозамещенного карбонильного производного. Сигнал при

4.6 м.д. соответствует двум апикальным позициям, группа сигналов при  $-19.9, -27.7, -30.2$  м.д. отвечает экваториальным атомам бора, и сигнал от атома бора в замещенной позиции находится при  $-45.8$  м.д.

При умеренном нагревании ( $\sim 50^\circ\text{C}$ ) водных растворов продуктов в кислой среде при  $\text{pH} < 3$  в течение 3 ч происходит полный гидролиз борилированных эфирных производных с образованием карбоксилатного производного общего вида  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{COOH}]^{2-}$ . Процесс гидролиза сложноэфирных производных легко подтверждается данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , так как в спектрах борсодержащих веществ, полученных после выделения и очистки из водных растворов, исчезают сигналы от экзополитетраэдрических алкильных заместителей. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре появ-

ляется сигнал при 4.15 м.д., соответствующий протону экзопольэдрической группы COOH. В спектре ЯМР <sup>13</sup>C наблюдается сильное смещение карбоксилатного атома углерода в слабое поле.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрено взаимодействие монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>CO]<sup>-</sup> с O-нуклеофилами. Показано, что данный процесс протекает в мягких условиях и с высоким выходом. В полученных борилированных производных связь С—О является крайне лабильной, и при нагревании происходит процесс ее расщепления с образованием исходного аниона [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>CO]<sup>-</sup>. В кислой среде в водных растворах происходит гидролиз борилированных сложных эфиров с образованием карбоксилатного производного общего вида [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>COOH]<sup>2-</sup>.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-73-00049).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
2. Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
3. Nandi C., Kar S., Zafar M. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 6. P. 3537. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00122>
4. Kononova E.G., Klemenkova Z.S. // J. Mol. Struct. 2013. V. 1036. P. 311. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.053>
5. Quan Y., Xie Z. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3660. <https://doi.org/10.1039/c9cs00169g>
6. Yan H., Tu D., Poater J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. <https://doi.org/10.1002/anie.201915290>
7. Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3497. <https://doi.org/10.1039/c9cs00197b>
8. Keener M., Hunt C., Carroll T.G. et al. // Nature. 2020. V. 577. № 7792. P. 652. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1926-4>
9. Allis D.G., Spencer J.T. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 14. P. 3373. <https://doi.org/10.1021/ic0007761>
10. Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1825. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140031>
11. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1750. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
12. Bykov A.Y., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 13. P. 1629. <https://doi.org/10.1134/S0036023616130027>
13. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
14. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. V. 11. № 8. P. 977. <https://doi.org/10.1039/b715363e>
15. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
16. Laila Z., Yazbeck O., Ghaida F.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 910. P. 121132. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121132>
17. Kaszyński P., Ringstrand B. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 22. P. 6576. <https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
18. Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al. // J. Clust. Sci. 2019. V. 2. <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01628-2>
19. Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 1. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.029>
20. Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 13. P. 2889. <https://doi.org/10.1021/ic00039a041>
21. Lisovskii M.V., Plyavnik N.V., Serebrennikova G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 1. P. 20. [Лисовский М.В., Плавник Н.В., Серебренникова Г.А. и др. // Журн. неорганической химии 2005. Т. 50. № 1. С. 24.]
22. Abi-ghaida F., Laila Z., Ibrahim G. // Dalton Trans. 2014. P. 13087. <https://doi.org/10.1039/c4dt00772g>
23. Klyukin I.N., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1405. [Клюкин И.Н., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии 2019. Т. 64. № 11. С. 1179.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619110081>
24. Leonard J., Lygo B., Procter G. Advanced Practical Organic Chemistry, Boca Raton, 2013. 356 p.