

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386

С-БОРИЛИРОВАННЫЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И АМИДЫ  
НА ОСНОВЕ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА:  
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 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, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: klukinil@gmail.com

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 15.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Изучен процесс нуклеофильного присоединения монокарбонильного производного клозо-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{11}CO]^-$  с N- и O-нуклеофилами. Показано, что данный процесс протекает в мягких условиях и с высоким выходом. При этом обнаружено, что возможно присоединение не только первичных и вторичных, но и третичных аминов. Полученные борилированные производные термически неустойчивы, и при нагревании происходит процесс расщепления связей C–O, C–N с образованием исходного аниона  $[B_{12}H_{11}CO]^-$ . В кислой среде в водных растворах происходит гидролиз борилированных производных с образованием карбоксилатного производного общего вида  $[B_{12}H_{11}COOH]^{2-}$ .

**Ключевые слова:** кластерные соединения бора, карбонильные производные, нуклеофильное присоединение

DOI: 10.31857/S0044457X20110094

ВВЕДЕНИЕ

Химия кластерных соединений бора берет свое начало в середине XX в., когда были заложены теоретические и экспериментальные основы этой области знаний [1, 2]. За это время были синтезированы и изучены свойства разнообразных классов борсодержащих соединений: клозо-, нидо- и арахо-боранов, карборанов, металлоборанов [3–6]. Было обнаружено, что подобные соединения обладают разнообразными свойствами: оптически, термическими, магнитными [7–9].

Особое место в химии кластерных соединений бора занимают клозо-бороводородные анионы с общей формулой  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 5–12$ ) [10–12]. Данный класс соединений способен вступать в реакции экзо-полиэдрического замещения атомов водорода на различные функциональные группы, что позволяет создавать сложные молекулярные ансамбли заданного строения. Для проведения процессов замещения часто требуются довольно жесткие условия синтеза: проведение реакций в сильноокислой среде при высоких температурах, добавление избытка окислителя [13, 14]. Все это приводит к тому, что зачастую с обра-

зованием целевых веществ наблюдается большое количество продуктов деструкции кластера [15]. Анионы  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  практически не подвергаются деструкции в описанных выше условиях, что обуславливает такой высокий интерес к химии данных кластерных соединений [16, 17].

Основное внимание исследователей в химии кластерных анионов бора направлено на синтез и изучение физико-химических свойств производных клозо-боратных анионов с экзо-полиэдрическими кратными связями. Нитрильные производные кластерных анионов бора  $[B_nH_{n-1}NCR]^-$  ( $n = 10, 12$ , R = алкил, арил) являются наиболее изученным классом подобных соединений [18, 19]. Другим интересным классом соединений являются карбонильные производные общего вида  $[B_nH_{n-x}(CO)_x]^{2-x}$  ( $n = 10, 12$ ,  $x = 1, 2$ ) [20–22]. Ранее в нескольких работах было изучено взаимодействие монокарбонильных производных  $[B_nH_{n-1}CO]^-$  ( $n = 10, 12$ ) с N- и O-нуклеофилами [23–26]. Ранее в работе [27] нами были изучены подходы к синтезу борилированных амидов на основе процессов взаимодействия производного  $[B_{10}H_9CO]^-$  с аминами. Было показано, что в про-

цессе нуклеофильного присоединения могут участвовать не только первичные и вторичные, но и третичные амины.

Цель настоящей работы – синтез борилированных сложных эфиров и амидов *клозо*-додекаборатного аниона на основе взаимодействия монокарбонильного производного общего вида  $[B_{12}H_{11}CO]^-$  с одноатомными спиртами и аминами. Для целевых производных была изучена гидротермическая и термическая стабильность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Элементный анализ** на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba).

**Определение бора** методом ICP MS выполняли 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  $cm^{-1}$  с разрешением 1  $cm^{-1}$ . 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 выполнены 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

$((C_6H_5)_4P)[B_{12}H_{11}CO]$  получали по известной методике [23]. Ацетонитрил  $CH_3CN$  (Aldrich, 99%) и гидрид натрия  $NaN$  (Aldrich, 98%) использовали без предварительной очистки. Метанол  $CH_3OH$ , *изо*-пропанол  $C_3H_7OH$  и *трет*-бутанол  $(CH_3)_3COH$  абсолютизировали по методике [28].

#### Синтез борилированных сложных эфиров

$((C_6H_5)_4P)_2[B_{12}H_{11}COOCH_3]$ .  $((C_6H_5)_4P)[B_{12}H_{11}CO]$  (0.20 г, 0.4 мкмоль) растворяли в ацетонитриле ( $CH_3CN$ , 3.0 мл), добавляли метанол ( $CH_3OH$ , 1.0 мл) и гидрид натрия ( $NaN$ , 0.02–0.03 г), нагревали в течение 4 ч при температуре 70°C. После окончания процесса раствор охлаждали до ком-

натной температуры, добавляли  $((C_6H_5)_4P)Cl$  (0.15 г, 0.4 мкмоль) и концентрировали на ротонном испарителе. Целевой продукт перекристаллизовывали из метанола и промывали двумя порциями диэтилового эфира. Получено 0.31 г (90%). ИК-спектр (KBr):  $\nu(BH)$  2480  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CO)$  1735  $cm^{-1}$ ; ЯМР  $^{11}B$ - $\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 2.1 (с, 1В, В(1)), –16.3 (д, 5В, В(2–6)), –17.5 (д, 5В, В(7–11)), –25.6 (д, 1В, В(12)); ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , м.д.): –1.00–1.50 (м, 11Н,  $B_{12}H_{11}$ ), 8.07 (м, 8Н,  $Ph_4P^+$ ), 7.90 (м, 16Н,  $Ph_4P^+$ ), 7.80 (м, 16Н,  $Ph_4P^+$ ), 3.75 (м, 3Н,  $CH_3$ ); ЯМР  $^{13}C$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 177.2 ( $BCOO$ ), 140.6 ( $Ph_4P^+$ ), 139.8 ( $Ph_4P^+$ ), 135.8 ( $Ph_4P^+$ ), 122.7 ( $Ph_4P^+$ ), 50.7 ( $CH_3$ ).

	С	Н	В
Найдено, %:	68.01;	6.37;	14.92.
Вычислено, %:	68.34;	6.19;	14.76.

$((C_6H_5)_4P)_2[B_{12}H_{11}COOCH(CH_3)_2]$  получали по методике, аналогичной для  $((C_6H_5)_4P)_2[B_{12}H_{11}COOCH_3]$ , в качестве нуклеофильного субстрата использовали *изо*-пропанол  $(CH_3)_2CHOH$ , нагревание проводили в течение 6 ч. Получено 0.31 г (85%). ИК-спектр (KBr):  $\nu(BH)$  2480  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CO)$  1737  $cm^{-1}$ ; ЯМР  $^{11}B$ - $\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 1.7 (с, 1В, В(1)), –16.1 (д, 5В, В(2–6)), –17.2 (д, 5В, В(7–11)), –25.3 (д, 1В, В(12)); ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , м.д.): –1.00–1.50 (м, 11Н,  $B_{12}H_{11}$ ), 8.07 (м, 8Н,  $Ph_4P^+$ ), 7.90 (м, 16Н,  $Ph_4P^+$ ), 7.80 (м, 16Н,  $Ph_4P^+$ ), 4.61 (м, Н,  $CH$ ), 1.28 (м, 6Н,  $CH_3$ ); ЯМР  $^{13}C$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 171.9 ( $BCOO$ ), 140.6 ( $Ph_4P^+$ ), 139.8 ( $Ph_4P^+$ ), 135.8 ( $Ph_4P^+$ ), 122.7 ( $Ph_4P^+$ ), 66.8 ( $CH$ ), 20.4 ( $CH_3$ ).

	С	Н	В
Найдено, %:	69.12;	6.05;	14.42.
Вычислено, %:	68.88;	6.44;	14.30.

$((C_6H_5)_4P)_2[B_{12}H_{11}COOC(CH_3)_3]$  получали по методике, аналогичной для  $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOCH_3]$ , в качестве нуклеофильного субстрата использовали *трет*-бутанол  $(CH_3)_3COH$ , нагревание проводили в течение 6 ч. Получено 0.29 г (81%). ИК-спектр (KBr):  $\nu(BH)$  2480  $cm^{-1}$ ,  $\nu(CO)$  1738  $cm^{-1}$ ; ЯМР  $^{11}B$ - $\{^1H\}$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 2.3 (с, 1В, В(1)), –15.9 (д, 5В, В(2–6)), –17.0 (д, 5В, В(7–11)), –25.3 (д, 1В, В(12)); ЯМР  $^1H$  ( $CD_3CN$ , м.д.): –1.00–1.50 (м, 11Н,  $B_{12}H_{11}$ ), 8.07 (м, 8Н,  $Ph_4P^+$ ), 7.90 (м, 16Н,  $Ph_4P^+$ ), 7.80 (м, 16Н,  $Ph_4P^+$ ), 1.52 (т, 9Н,  $CH_3(\alpha)$ ); ЯМР  $^{13}C$  ( $CD_3CN$ , м.д.): 172.1 ( $BCOO$ ), 140.6 ( $Ph_4P^+$ ), 139.8 ( $Ph_4P^+$ ), 135.8

(Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 122.7 (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 77.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

	С	Н	В	Р
Найдено, %:	68.85;	6.71;	14.21;	6.64.
Вычислено, %:	69.13;	6.56;	14.09;	6.72.

(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

	С	Н	В	Н
Найдено, %:	70.25;	6.97;	13.54;	1.14.
Вычислено, %:	70.15;	7.12;	13.29;	1.43.

#### Синтез борилированных амидов

##### ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>].

((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CO] (0.20 г, 0.4 мкмоль) растворяли в ацетонитриле (CH<sub>3</sub>CN) (5 мл), добавляли BuNH<sub>2</sub> (0.3 мл) и нагревали в течение 5 ч при температуре 70°C. После окончания процесса раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)Cl и концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт перекристаллизовывали из ацетона ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) и промывали двумя порциями диэтилового эфира. Получено 0.31 г (84%). ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH) 2480 см<sup>-1</sup>, ν(NH): 3430 см<sup>-1</sup>, ν(CO) 1643 см<sup>-1</sup>; ЯМР <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -0.6 (с, 1В, В(1)), -14.6 (д, 5В, В(2-6)), -15.7 (д, 6В, В(7-12)); ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -1.00-1.50 (м, 11Н, В<sub>12</sub>H<sub>11</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>), 6.71 (шир. сигнал, 1Н, NH), 2.99 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.65 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.45 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.95 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 190.1 (ВCON), 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>), 39.7 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

	С	Н	В	Н
Найдено, %:	69.64;	6.33;	14.41;	1.19.
Вычислено, %:	69.21;	6.68;	14.10;	1.52.

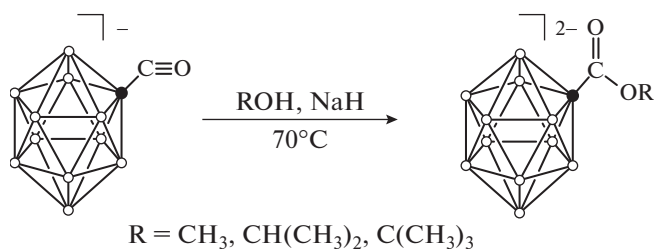
((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CON(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>] получали по методике, аналогичной для ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], в качестве нуклеофильного субстрата использовали дибутил-амин (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>NH. Получено 0.32 г (83%). ИК-спектр (KBr): ν(BH) 2480 см<sup>-1</sup>, ν(CO) 1640 см<sup>-1</sup>; ЯМР <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -1.0 (с, 1В, В(1)), -14.9 (д, 5В, В(2-6)), -15.8 (д, 6В, В(7-12)); ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -1.00-1.50 (м, 11Н, В<sub>12</sub>H<sub>11</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>), 3.09 (т, 4Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.51 (м, 4Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.25 (м, 4Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.01 (т, 6Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 191.5 (ВCON), 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>), 52.9

((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CON(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] получали по методике, аналогичной для ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CONHC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], в качестве нуклеофильного субстрата использовали триэтиламин (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N. Получено 0.19 г (81%). ИК-спектр (KBr): ν(BH) 2480 см<sup>-1</sup>, ν(CO) 1645 см<sup>-1</sup>; ЯМР <sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H} (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -0.8 (с, 1В, В(1)), -14.5 (д, 5В, В(2-6)), -15.5 (д, 6В, В(7-12)); ЯМР <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -1.00-1.50 (м, 11Н, В<sub>12</sub>H<sub>11</sub>), 8.07 (м, 4Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.90 (м, 8Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 7.80 (м, 8Н, Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>), 3.09 (кв., 6Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.31 (м, 9Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); ЯМР <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 187.1 (ВCON), 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>), 51.5 (CCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

	С	Н	В	Н
Найдено, %:	61.33;	7.24;	21.74;	2.22.
Вычислено, %:	61.09;	7.60;	21.28;	2.29.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально нами было изучено взаимодействие монокарбонильного производного общего вида [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CO]<sup>-</sup> с молекулами спиртов (рис. 1). Процесс нуклеофильного присоединения одноатомных спиртов к производному [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CO]<sup>-</sup> проходил в среде ацетонитрила при температуре 70°C и приводил к образованию борилированных сложных эфиров общего вида [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>COOR]<sup>2-</sup>. В качестве нуклеофильных органических субстратов использовали молекулы метилового CH<sub>3</sub>OH, *изо*-пропилового CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH и *трет*-бутилового C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH спиртов. Во всех случаях в качестве основания добавляли гидрид натрия NaNH, что позволило сократить время процесса и повысить выход целевых производных. Процесс присоединения вторичных и третичных спиртов протекает за более длительное время по сравнению со взаимодействием с первичными спиртами. Контроль за ходом реакции и определение структуры полученных производных осуществляли методами мультядерной ЯМР- и ИК-спектроскопии. Так, спектр ЯМР <sup>11</sup>B соединения ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>COOCH<sub>3</sub>] имеет следующий вид: сигнал от замещенного атома бора при 2.1 м.д., который не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия, два сигнала в силь-

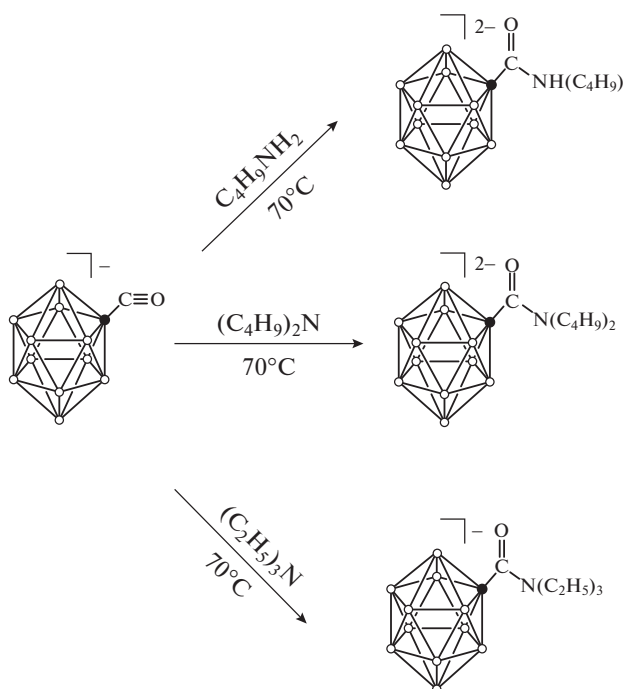


**Рис. 1.** Взаимодействие монокарбонильного производного  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CO}]^-$  со спиртами.

ном поле при  $-16.3$  и  $-17.5$  м.д. с общей интегральной интенсивностью, равной 10, а также сигнал в сильном поле при  $-25.6$  м.д. Данный вид спектра соответствует монозамещенному производному *клозо*-додекаборатного аниона. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$ ) $_2$  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{COOCH}_3]$  помимо сигналов от катионов присутствует сигнал от атомов *экзо*-полиэдрического заместителя: сигнал при 3.75 м.д. от метильных протонов. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  этого соединения помимо сигналов от тетрафенилфосфониевых катионов наблюдаются сигналы от углеродных атомов *экзо*-полиэдрического заместителя: при 177.2 м.д. от карбоксилатного атома углерода и при 50.7 м.д. от атома углерода метильной группы.

Взаимодействие  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO}]^-$  с аминами протекает так же, как и со спиртами, в мягких условиях в ацетонитриле при температуре  $70^\circ\text{C}$  (рис. 2). При этом стоит отметить, что в данный процесс способны вступать не только первичные и вторичные, но и третичные амины. Контроль за ходом реакции и определение структуры образующихся производных осуществляли методами мультаядерной ЯМР- и ИК-спектроскопии. ЯМР  $^{11}\text{B}$  спектр амидного производного отличается от спектра сложноэфирного производного. Так, спектр соединения  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}$ ) $_2$  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CONHC}_4\text{H}_9]$  имеет следующий вид: сигнал от замещенного атома бора при  $-0.6$  м.д., который не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия, два сигнала в сильном поле при  $-14.6$  и  $-15.7$  м.д. с общей интегральной интенсивностью, равной одиннадцати.

Как и в случае *клозо*-декаборатного аниона, обнаружено, что, в отличие от органических аналогов, в полученных борилированных производных связи C–N и C–O являются очень лабильными и способными расщепляться при нагревании (рис. 3). Так, при нагревании полученных производных до  $100^\circ\text{C}$  наблюдается расщепление связей C–O и C–N с образованием исходного аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CO}]^-$ . Образование исходного производного подтверждается методом  $^{11}\text{B}$  ЯМР-



**Рис. 2.** Взаимодействие монокарбонильного производного  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CO}]^-$  с аминами.

спектроскопии. Так, в  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектре полностью исчезают сигналы целевых соединений и наблюдаются сигналы, характерные для монозамещенного общего вида  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{CO}]^-$ : сигнал при 5.4 м.д. с интегральной интенсивностью, равной 1, группа сигналов в сильном поле при  $-14.2$ ,  $-15.3$ ,  $-17.2$  м.д. и сигнал от атома бора в замещенной позиции при  $-33.6$  м.д.

При нагревании водных растворов продуктов при  $50^\circ\text{C}$  и  $\text{pH} < 3$  в течение 3 ч происходит полный гидролиз борилированных производных с образованием карбоксилатного производного общего вида  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{COO}]^{2-}$ . Процесс гидролиза целевых производных наблюдается с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. В спектрах борсодержащих веществ, полученных после выделения и очистки из реакционной смеси, исчезают сигналы от *экзо*-полиэдрических алкильных заместителей. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре появляется сигнал при 4.35 м.д., соответствующий протону *экзо*-полиэдрической карбоксильной группы COOH. В  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектре наблюдается сильное смещение сигнала карбоксилатного атома углерода в слабое поле, и соответствующий пик проявляется при 192 м.д.

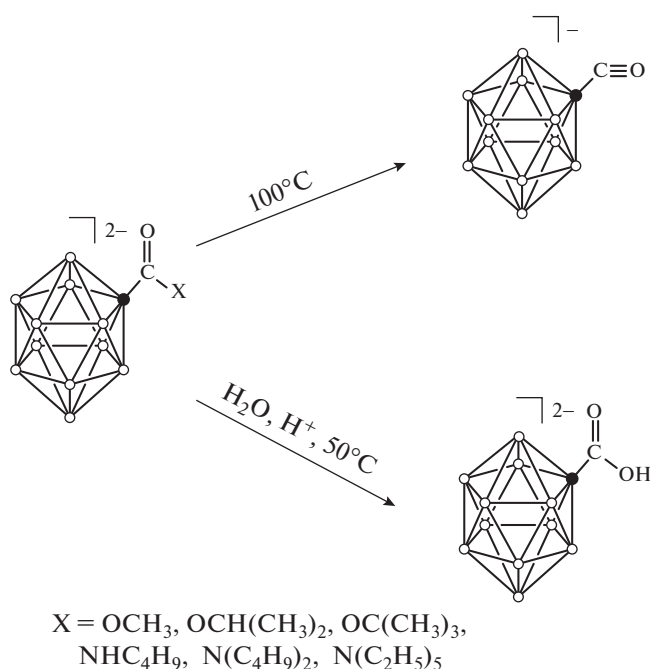


Рис. 3. Расщепление связей С–О и С–N С-борилированных производных при нагревании и в кислой среде.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс нуклеофильного присоединения при взаимодействии монокарбонильного производного *κ*-додекаборатного аниона [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CO]<sup>−</sup> с N- и O-нуклеофилами. Показано, что данный процесс протекает в мягких условиях и с высоким выходом. При этом обнаружено, что возможно присоединение не только первичных и вторичных, но и третичных аминов. Полученные борилированные производные термически неустойчивы, и при нагревании происходит процесс расщепления связей С–О, С–N с образованием исходного аниона [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CO]<sup>−</sup>. В кислой среде в водных растворах происходит гидролиз борилированных производных с образованием карбоксилатного производного общего вида [B<sub>12</sub>H<sub>11</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

- Hoffmann R., Lipscomb W.N. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 8. P. 2179. <https://doi.org/10.1063/1.1732849>
- Eberhardt W.H., Crawford B., Lipscomb W.N. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 6. P. 989. <https://doi.org/10.1063/1.1740320>
- Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
- Nandi C., Kar S., Zafar M. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 6. P. 3537. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00122>
- Hansen B.R.S., Paskevicius M., Li H.W. et al. // Coord. Chem. Rev. 2016. V. 323. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.003>
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
- Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3497. <https://doi.org/10.1039/c9cs00197b>
- Mukherjee S., Thilagar P. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 6. P. 1070. <https://doi.org/10.1039/c5cc08213g>
- Viñas I Teixidor C. // Future Med. Chem. 2013. V. 5. № 6. P. 617. <https://doi.org/10.4155/fmc.13.41>
- 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>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Polyhedron 2016. V. 105. № February. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.11.049>
- Sivaev I.B., Bregadze V.V. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 11. P. 1433. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>
- Hawthorne M.F., Mavunkal I.J., Knobler C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 9. № 2. P. 4427.
- Bayer M.J., Hawthorne M.F. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. № 6. P. 2018. <https://doi.org/10.1021/ic030289w>
- Knoth W.H., Sauer J.C., Balthis J.H. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 3973. № 11. P. 4842.
- Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshchev E.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
- Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035>
- 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>
- 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>
- Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Inorg. Chem. 1992. V. 31. № 13. P. 2889. <https://doi.org/10.1021/ic00039a041>

21. *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>
22. *Qin X.F., Wu H.S., Jiao H.* // *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 2007. V. 822. № 1–3. P. 111.  
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.08.001>
23. *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.]
24. *Wilbur D.S., Thakar M.S., Hamlin D.K. et al.* // *Bioconjug. Chem.* 2009. V. 20. № 10. P. 1983.  
<https://doi.org/10.1021/bc9000799>
25. *Wilbur D.S., Chyan M., Nakamae H. et al.* // *Bioconjug. Chem.* 2012. V. 23. P. 409.
26. *Wilbur D.S., Chyan M.K., Hamlin D.K. et al.* // *Nucl. Med. Biol.* 2010. V. 37. № 2. P. 167.  
<https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2009.10.004>
27. *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>
28. *Leonard J., Lygo B., Procter G.* // *Advanced Practical Organic Chemistry*, Boca Raton, 2013.