

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОТОНИРОВАНИЯ
МОНОКАРБОНИЛЬНОГО ПРОИЗВОДНОГО
КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_9CO]^-$

© 2021 г. И. Н. Клюкин^{a, *}, А. В. Колбунова^{a, b}, Н. А. Селиванов^a, А. Ю. Быков^a,
А. П. Жданов^a, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
ул. Мясницкая, 20, Москва, 101000 Россия

*e-mail: klukinil@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2021 г.

После доработки 31.05.2021 г.

Принята к публикации 03.06.2021 г.

В настоящее время химия карбонильных производных *клозо*-боратных анионов активно развивается. Большой интерес представляет получение протонированных комплексов данных типов кластеров для дальнейшей направленной функционализации. Целью настоящего исследования была разработка подхода к получению протонированного комплекса монокарбонильного производного общего вида $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$. В ходе работы целевой комплекс был получен путем протонирования аниона $[B_{10}H_9CO]^-$ избытком трифторметансульфониевой кислоты CF_3SO_3OH . В данной реакции борный кластер протонируется количественно. При добавлении основания процесс протонирования становится обратимым.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, *клозо*-декабораты, карбонильные производные

DOI: 10.31857/S0044457X21120072

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основным подходом к получению замещенных производных *клозо*-боратных анионов являются процессы на основе реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [1–4]. В качестве электрофильных индукторов могут выступать кислоты Бренстеда или Льюиса [5–9]. При этом в случае *клозо*-декаборатного аниона можно наблюдать устойчивые промежуточные интермедиаты общего вида $[B_{10}H_{10} \cdot E]^-$ и $[B_{10}H_{10} \cdot 2E]^0$ [10]. Указанные интермедиаты интенсивно изучались теоретически и экспериментально. Наиболее подробно рассмотрена структура и свойства ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ [11]. Изучена его структура в кристаллической фазе и в растворе, а также проведены квантово-химические расчеты [12]. Установлено, что в данном анионе при температурах ниже $-90^\circ C$ дополнительный протон локализуется на одной из граней полиэдрического остова, а при повышении температуры – на одном из экваториальных поясов *клозо*-декаборатного аниона. При большем нагревании происходит миграция дополнительного атома водорода между экваториальными поясами.

Использование суперкислот, таких как трифторметансульфониевая кислота (CF_3SO_3H), позволяет дважды протонировать *клозо*-декаборатный анион [13]. При этом можно также протонировать зарядопониженные замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона. Это обстоятельство позволяет получать дизамещенные производные указанного кластера, в том числе и с двумя различными экзополлиэдрическими заместителями [14].

В настоящее время активно изучаются производные *клозо*-боратных анионов с экзополлиэдрическими связями В–С [15–18]. Наиболее хорошо изученными являются монокарбонильные производные общего вида $[B_nH_{n-1}CO]^-$, где $n = 10, 12$ [19–21]. Для данных соединений в наибольшей степени исследованы процессы нуклеофильного присоединения, тогда как процессы введения второго экзополлиэдрического заместителя с помощью процессов электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения подробно не изучены. В настоящей работе исследованы процессы протонирования монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$, подобраны оптимальные условия для получения

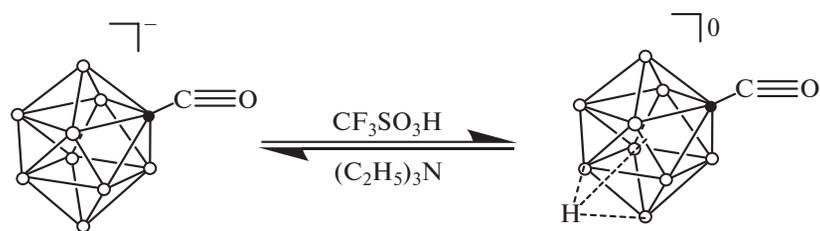


Рис. 1. Обратимое протонирование монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$.

интермедиата $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$, а также проведена оценка его устойчивости и возможности выступать в качестве синтона для получения бифункциональных производных, содержащих экзополэдрическую карбонильную группу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{11}B растворов исследуемых веществ в CD_2Cl_2 и C_4D_8O записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частоте 96.32 МГц с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали эфират трифтористого бора. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Протонирование аниона $[2-B_{10}H_9CO]^-$. К раствору 50 мг (12 ммоль) $((C_4H_9)_4N)[2-B_{10}H_9CO]$ в 1 мл дейтерированного дихлорметана CD_2Cl_2 в атмосфере сухого аргона добавляли 0.035 мл (40 ммоль) CF_3SO_3OH . Полученную смесь выдерживали в течение 10 мин при комнатной температуре. Спектр ЯМР $^{11}B-\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , м.д.): 26.5 (д, 1В, $V_{ап}$), -13.7 (д, 1В, $V_{ап}$), -16.2 (д, 2В, $V_{экв}$), -17.8 (д, 1В, $V_{экв}$), -24.5 (д, 4В, $V_{экв}$), -40.9 (с, 1В, $V_{зам}$).

Протонирование аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. К суспензии 50 мг (13 ммоль) $(Cs)_2[B_{10}H_{10}]$ в 1 мл дейтерированного тетрагидрофурана C_4D_8O в атмосфере сухого аргона добавляли 0.035 мл (40 ммоль) CF_3SO_3OH . Образовавшийся осадок трифлата цезия $CsCF_3SO_3$ отфильтровывали. Полученную смесь выдерживали в течение 10 мин при комнатной температуре. Спектр ЯМР $^{11}B-\{^1H\}$ (C_4D_8O , м.д.): -23.7 (д, 10В, $V_{экв}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения протонированного комплекса $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$ было использовано несколько подходов. Методика получения ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$, основанная

на протонировании аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ смесью уксусной и трифторуксусной кислот, не приводит к образованию целевого комплекса. В данном случае для образования соответствующего комплекса с дополнительным атомом водорода использовали трифторметансульфониевую кислоту CF_3SO_3OH (рис. 1).

Контроль за ходом процесса осуществляли с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии (рис. 2). Процесс протонирования монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона происходит в среде дихлорметана при комнатной температуре. Так, в спектре исходного аниона присутствуют сигналы при 5.9 м.д. от двух атомов бора, находящихся в апикальных позициях борного кластера с интегральной интенсивностью $I = 2$, группа сигналов от атомов экваториального пояса при -18.3 с $I = 1$, -26.3 с $I = 2$ и -29.1 м.д. с $I = 4$ и сигнал от атома бора, связанного с замещенной карбонильной группой, при -44 м.д. с $I = 1$, тогда как в спектре протонированного комплекса $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$ наблюдается иная картина. Сигнал от атома бора, связанного с карбонильной группой, смещается на 3 м.д. в слабое поле и проявляется при 41 м.д. Аналогично аниону $[B_{10}H_{11}]^-$ сигнал от одной из апикальных позиций смещается в слабое поле и проявляется при 27.1 м.д. Атомы экваториального пояса расщепляются на большее количество неэквивалентных между собой атомов и проявляются в виде группы сигналов при -11.9, -13.7, -16.4, -17.8, -24.5 м.д.

Полученный комплекс $[B_{10}H_9CO \cdot H^{fac}]^0$ устойчив в дихлорметане CH_2Cl_2 , однако после нескольких дней выдержки при комнатной температуре наблюдаются процессы деструкции с раскрытием *клозо*-остова. Такое поведение сильно отличается от процесса протонирования *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ трифторметансульфониевой кислотой (CF_3SO_3OH) в среде дихлорметана (рис. 3). В данном случае происходит деструкция борного кластера с образованием замещенных *нидо*-боранов. Наиболее предпочтительным растворителем для получения $[B_{10}H_{12}]^0$ являются циклические простые эфиры, в частно-

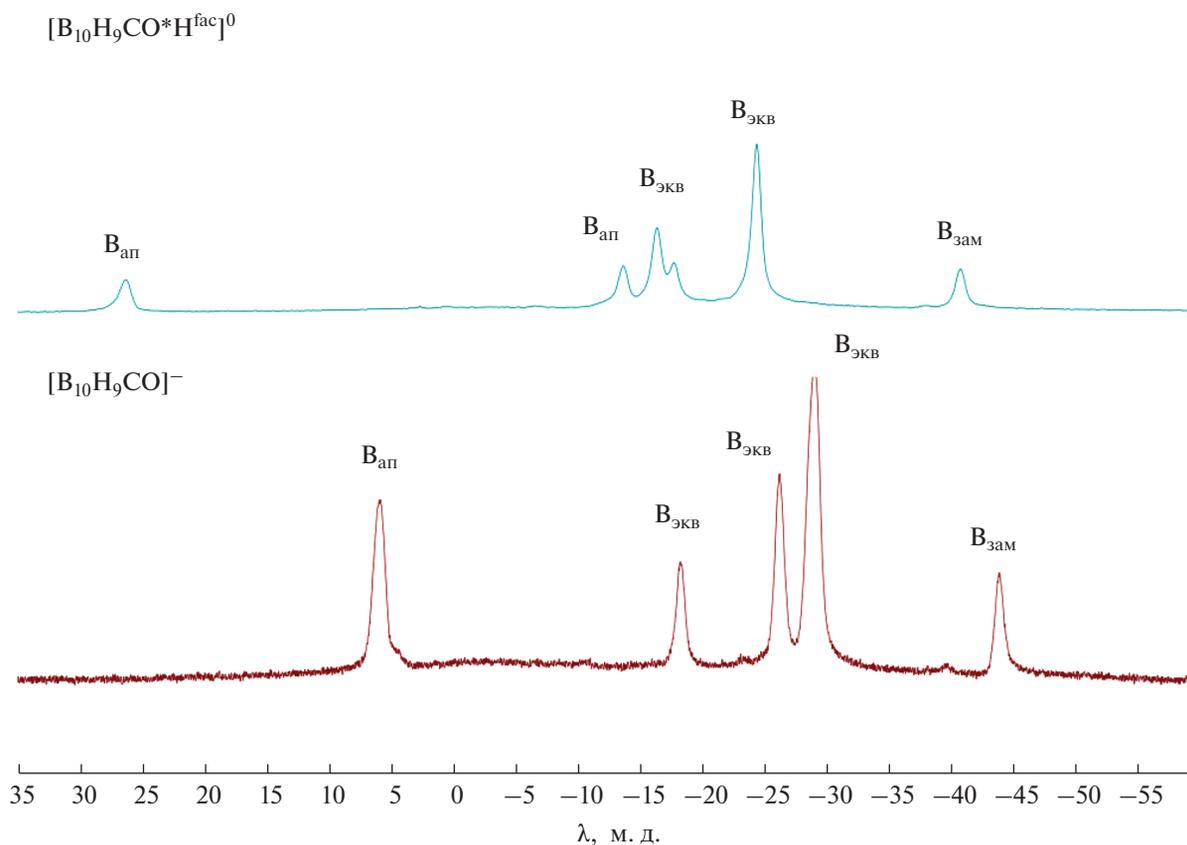


Рис. 2. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO}]^-$ и его протонированного аналога $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO} \cdot \text{H}^{\text{fac}}]^0$.

сти, тетрагидрофуран. При этом, по данным ^{11}B ЯМР-спектров, образуется дипротонированный анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}^{\text{fac}}]^0$ (рис. 4). В настоящей работе мы модифицировали подход к получению $[\text{B}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}^{\text{fac}}]^0$. Использование цезиевой соли *клозо*-декаборатного аниона $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ позволяет легко избавиться от катионов цезия, так как трифлат цезия CsCF_3SO_3 нерастворим в тетрагидрофуране $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, в отличие от трифлата тетрабутиламмония $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$.

Следует отметить, что процесс протонирования $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO}]^-$ носит обратимый характер. Так, добавление триэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ в реакционную смесь приводит к образованию исходного монокарбонильного производного. Это служит дополнительным доказательством того, что в данном случае происходит именно процессы протонирования *клозо*-декаборатного аниона, а не процессы раскрытия кластерного остова с образованием *нидо*-структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен подход к получению протонированного комплекса $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO} \cdot \text{H}^{\text{fac}}]^0$ монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона. Данный подход основан на протонировании $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO}]^-$ избытком трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{OH}$. При этом борный кластер протонируется количественно. Процесс протонирования носит обратимый характер, добавление основания в реакционную смесь приводит к образованию исходного монокарбонильного производного.

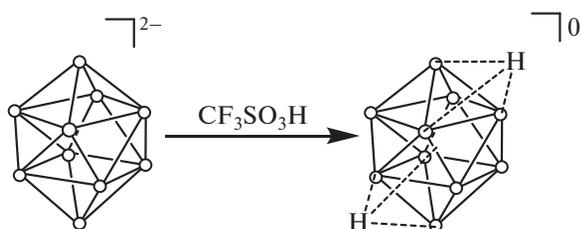


Рис. 3. Протонирование *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$.

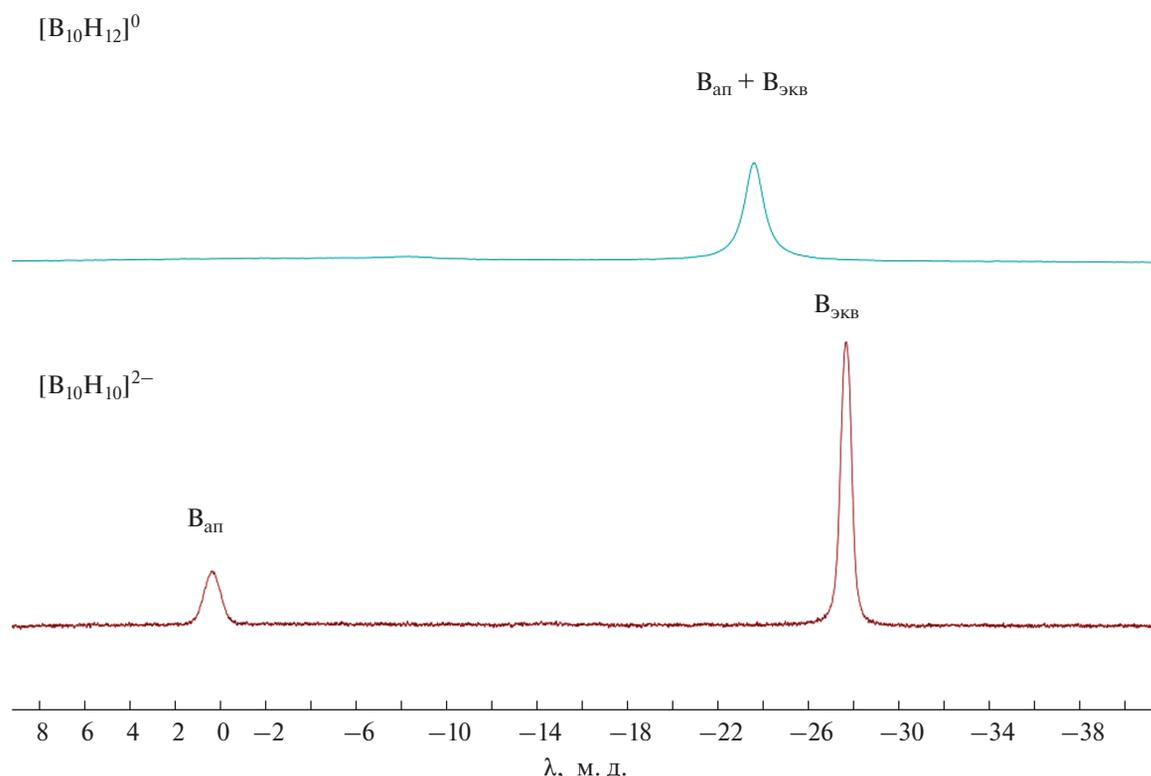


Рис. 4. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и его дипротонированного аналога $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^0$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 20-73-00326).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mu X., Axtell J.C., Bernier N.A. et al. // Chem. 2019. V. 5. № 9. P. 2461. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.07.018>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 514. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040026>
- Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 1. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
- Jelinek T., Štíbr B., Mareš F. et al. // Polyhedron. 1987. V. 6. № 9. P. 1737. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)86544-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)86544-4)
- 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>
- Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. V. 194. № 10. P. 983. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
- Naoufal D., Bonnetot B., Mongeot H. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. № 4. P. 244. <https://doi.org/10.1002/aoc.424>
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
- Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al. // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. № 6. P. 1144. <https://doi.org/10.1039/c2tc00547f>
- Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al. // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
- Shore S.G., Hamilton E.J.M., Bridges A.N. et al. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 4. P. 1175. <https://doi.org/10.1021/ic020540s>
- Kochnev V.K., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 7. P. 706. <https://doi.org/10.1134/S0036023614070079>
- Hawthorne M.F., Mavunkal I.J., Knobler C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 9. № 2. P. 4427.

14. *Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Klyukin I.N. et al.* // *Macromolecules*. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505.
<https://doi.org/10.6060/mhc171254z>
15. *Abi-ghaida F., Laila Z., Ibrahim G.* // *Dalton Trans.* 2014. P. 13087.
<https://doi.org/10.1039/c4dt00772g>
16. *Diab M., Mateo A., Al Cheikh J. et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 15. P. 4685.
<https://doi.org/10.1039/C9DT04676C>
17. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // *Mendelev Commun.* 2020. V. 30. № 1. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.029>
18. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // *Polyhedron*. 2020. V. 187. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114682>
19. *Wilbur D.S., Chyan M.K., Hamlin D.K. et al.* // *Bioconjug. Chem.* 2007. V. 18. № 4. P. 1226.
<https://doi.org/10.1021/bc060345s>
20. *Wilbur D.S., Chyan M., Nakamae H. et al.* // *Bioconjug. Chem.* 2012. V. 23. P. 409.
21. *Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. № 13. P. 2889.
<https://doi.org/10.1021/ic00039a041>