

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<sup>а, \*</sup>, А. В. Колбунова<sup>а, b</sup>, Н. А. Селиванов<sup>а</sup>, А. Ю. Быков<sup>а</sup>,  
А. П. Жданов<sup>а</sup>, К. Ю. Жижин<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

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

<sup>b</sup>Национальный 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

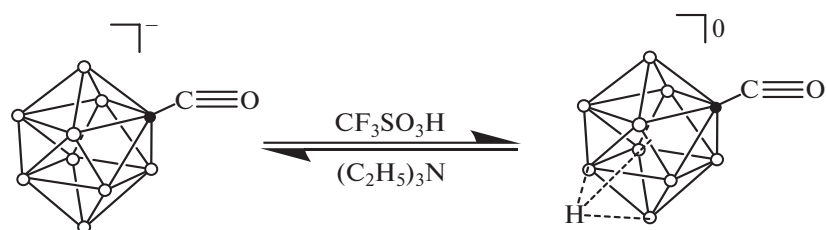


Рис. 1. Обратимое протонирование монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_9CO]^-$ .

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 экзополиэдрическую 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-

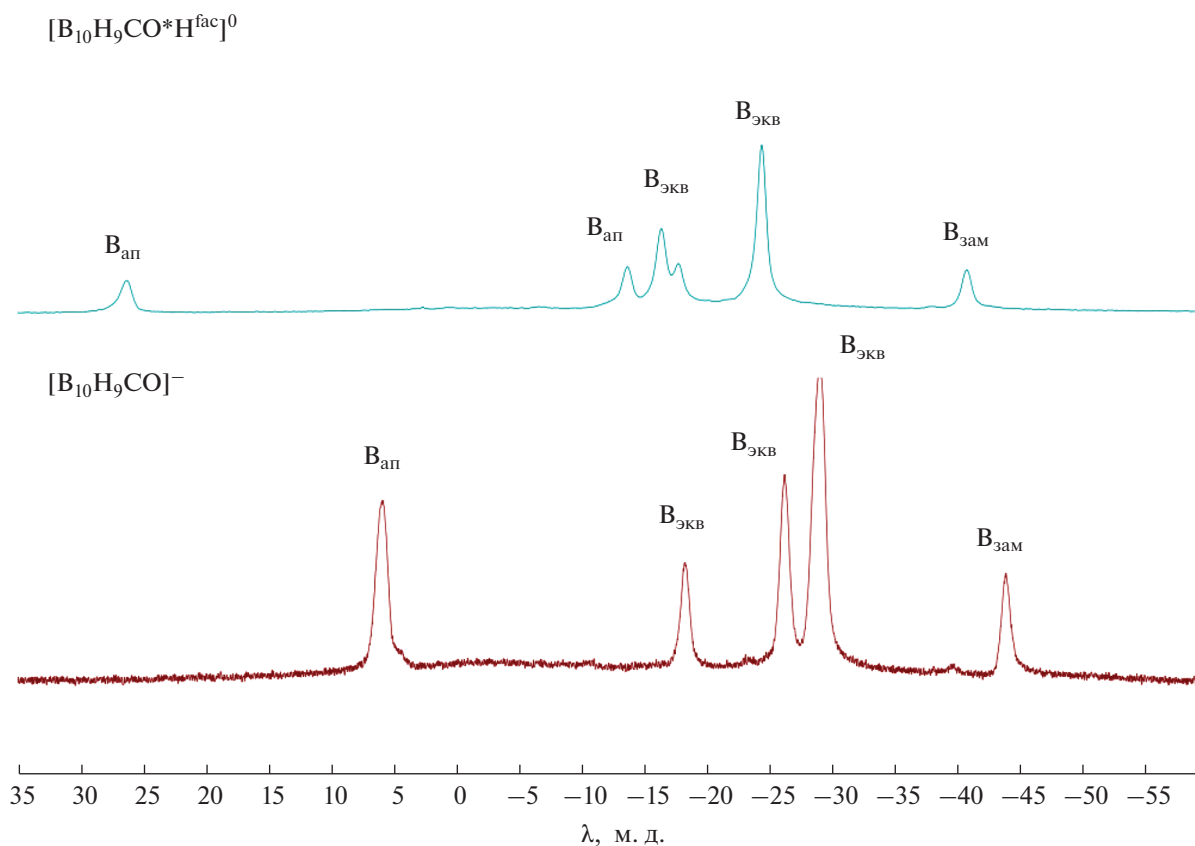


Рис. 2.  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$  ЯМР-спектры монокарбонильного производного *клозо*-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO}]^-$  и его протонированного аналога  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{CO} \cdot \text{H}^{\text{fac}}]^0$ .

сти, тетрагидрофуран. При этом, по данным  $^{11}\text{B}$  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  $\text{CsCF}_3\text{SO}_3$  нерастворим в тетрагидрофуране  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , в отличие от трифлата тетрабутиламония  $\text{Bu}_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ .

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.

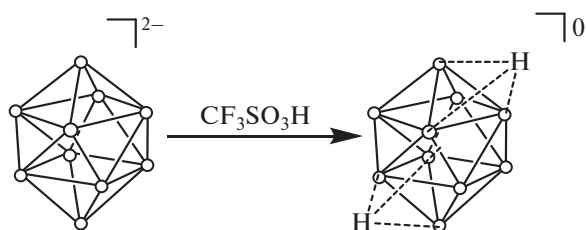


Рис. 3. Протонирование *клозо*-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ .

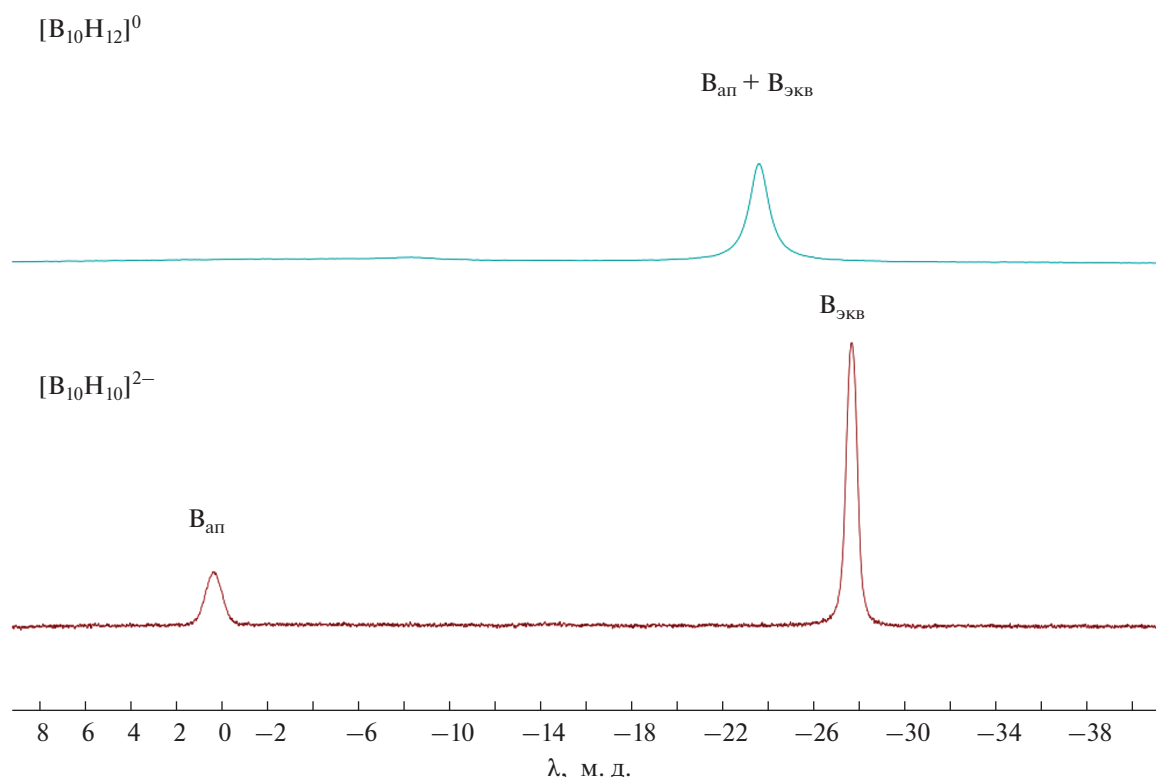


Рис. 4.  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$  ЯМР-спектр *клозо*-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и его дипротонированного аналога  $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^0$ .

#### 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>