

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386

СИНТЕЗ НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКА- И ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНОВ $[B_nH_{n-1}NCR]^-$ ($n = 10, 12$) МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. А. В. Нелюбин^а, И. Н. Клюкин^а, А. П. Жданов^{а, *}, М. С. Григорьев^б,
К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.06.2020 г.

После доработки 10.08.2020 г.

Принята к публикации 15.08.2020 г.

Предложены методы получения нитрилиевых производных высших кластерных анионов бора с помощью методологии СВЧ-синтеза. Предложенные подходы использованы для синтеза производных на основе высококипящих и твердых органических нитрилов. Впервые получены производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ на основе динитрилов и выделены в индивидуальном виде производные $[B_{12}H_{11}NCCCH_3]^-$ и $[B_{12}H_{11}NCC_2H_5]^-$. Полученные соединения исследованы методами мультитядерной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии поглощения, элементного анализа.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, нитрилиевые производные, микроволновый синтез

DOI: 10.31857/S0044457X21020136

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых и усовершенствование уже существующих синтетических методов – ключевая задача экспериментальной неорганической химии [1]. В настоящее время разработано множество подходов к функционализации кластерных соединений бора и их аналогов: карборанов, металлоборанов и гетероборанов [2]. Данные методы лежат на стыке самых современных разработок в области неорганической и элементорганической химии. Основной целью экспериментальных исследований является создание универсальных и высокоселективных синтетических протоколов, позволяющих получать кластерные соединения с заданными свойствами. Интерес к химии борсодержащих кластеров продиктован возможностью применения данных соединений в медицине, катализе, создании материалов для нелинейной оптики [3, 4].

Химия кластерных соединений бора включает в себя множество разнообразных синтетических методов благодаря разнообразию строения борных полиэдров, а также возможности включения в молекулярный остов гетероатомов. Так, для карборанов характерны подходы к функционализации, основанные на гетеро- или гомологическом разрыве связи С–Н [5]. Для металлоборанов разработаны методы, связанные с изменением

лигандного окружения центрального атома металла [6, 7]. Для химии кластерных анионов бора общего вида $[B_nH_n]^{2-}$, где $n = 6–12$, наиболее характерны процессы, происходящие с разрывом экзополитрических связей В–Н [8]. Эти процессы могут реализовываться по механизму электрофильного, радикального или электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (EINS) [9]. Последний класс процессов получил наибольшее распространение благодаря возможности введения широкого круга экзополитрических заместителей, высокой регио- и стереоселективности, а также простоте аппаратного оформления.

В настоящее время разработаны подходы к получению клозо-боратных анионов с экзополитрическими связями В–О, В–S, В–N [10, 11]. Особый интерес представляют нитрилиевые производные на основе клозо-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_9NCR]^-$. Данный класс соединений содержит в своем составе активированную кратную связь С–N, способную вступать в реакции нуклеофильного присоединения [12–14]. Процесс получения нитрилиевых производных клозо-боратного аниона основан на взаимодействии клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с органическими нитрилами в присутствии трифторуксусной кислоты CF_3COOH [15–17] в качестве электрофильного индуктора. Альтернативный

подход основан на использовании аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ в качестве стартового борсодержащего синтона [18]. Данный метод позволяет проводить реакцию без дополнительного электрофильного индуктора.

Микроволновое излучение (нагревание) успешно применяется для синтеза неорганических, органических и координационных соединений и получения материалов на их основе [19–24]. В химии борных кластеров применение СВЧ-синтеза на данный момент не так широко распространено и чаще применяется для модификации карборанов [25, 26], металлоборанов [27] и додекаборатных анионов с исчерпывающей степенью замещения [28–30]. Известно несколько примеров использования методологии микроволнового синтеза для направленной модификации карборанов [31] и кластерных анионов бора [32, 33].

Настоящая работа посвящена направленному синтезу нитрилиевых производных клозо-дека- и додекаборатного анионов с использованием СВЧ-нагревания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора и гафния методом ICP MS выполнено 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 ФТ08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–400 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде раствора в хлороформе.

Спектры ЯМР ^1H , ^{11}B , ^{13}C растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) 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.

Рентгеноструктурный анализ $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NC}^*\text{C}_3\text{H}_7]$ выполнен в ЦКП ИФХЭ РАН на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α) [34] с использованием фрагмента кристалла размерами 0.30 × 0.20 × 0.08 мм при температуре 100 К.

Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [35]. Структура расшифрована прямым методом [36] и уточнена полнома-

ричным методом наименьших квадратов [37] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (кроме разупорядоченных, если такие имеются). Атомы Н кластера бора локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений. Атомы Н групп CH , CH_2 и CH_3 размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температурными параметрами, равными $1.2U_{\text{экв}}$ атома С для CH , CH_2 и $1.5U_{\text{экв}}$ атома С для CH_3 . Координаты атомов депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных (CCDC 201227).

Растворители и реагенты марки “х. ч.” и “ос. ч.” использовали без дополнительной очистки.

Синтез нитрилиевых производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Растворяли 0.361 г (1.0 ммоль) $(\text{NBu}_4)[B_{10}H_{11}]$ в 50 мл CH_2Cl_2 . Полученный раствор помещали в реактор и добавляли 1.0 мл в случае пропионитрила и бутиронитрила или 1.1 ммоль в случае сукцино-, глутаро-, адипонитрила, 1-цианоадамантиана. Реактор продували сухим аргоном и герметизировали. Реакционную смесь нагревали в течение 1.5 ч под давлением при 50°C и мощности микроволнового излучения 100 Вт. После завершения процесса синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и упаривали на роторном испарителе. К полученному продукту добавляли 20 мл петролейного эфира и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Целевой продукт отделяли декантацией и сушили в эксикаторе над P_2O_5 .

Синтез нитрилиевых производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Растворяли 0.626 г (1.0 ммоль) $(\text{NBu}_4)_2[B_{12}H_{12}]$ в 50 мл соответствующего нитрила. Полученный раствор помещали в реактор и добавляли 0.19 мл (2.5 ммоль) CF_3COOH . Реактор продували сухим аргоном и герметизировали. Реакционную смесь нагревали в течение 2 ч под давлением при 80°C и мощности микроволнового излучения 100 Вт. После завершения процесса синтеза реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, концентрировали на роторном испарителе до сиропообразного состояния и добавляли 20 мл ледяной уксусной кислоты. Полученный продукт отфильтровывали, промывали на фильтре холодным диэтиловым эфиром и сушили в эксикаторе над P_2O_5 .

$(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ (1). ИК-спектр (CHCl_3 , см^{-1}): 2489 $\nu(\text{B-H})$, 2359 $\nu(\text{C}\equiv\text{N} (\text{B-N}))$, 2260 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 1032 $\delta(\text{B-B-H})$; ^{11}B ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): –0.1 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 149$ Гц), –2.9 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 150$ Гц), –22.6 (с, 1В, В(2)), –26.6 (д, 3В, В(4,7,8), $J^{\text{B-H}} = 108$ Гц), –29.1 (д, 4В, В(3,5,6,9), $J^{\text{B-H}} = 134$ Гц); ^1H ЯМР (CD_3CN ,

δ , м.д.): $-1.01-1.55$ (м, 9H, $B_{10}H_9$), 3.22 (т, 2H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CN$, $J = 7$ Гц), 3.15 (м, 8H, NBu_4), 2.77 (т, 2H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CN$, $J = 6$ Гц), 1.60 (м, 8H, NBu_4), 1.35 (м, 8H, NBu_4), 0.95 (м, 12H, NBu_4); ^{13}C ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 126.2 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CN$), 119.2 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CN$), 59.4 (NBu_4), 35.6 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CN$), 27.4 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CN$), 24.5 (NBu_4), 20.4 (NBu_4), 14.0 (NBu_4).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	54.91;	11.21;	9.61;	23.9.
Для $C_{20}H_{49}B_{10}N_3$ ($M = 439.7$)				
вычислено, %:	54.63;	11.23;	9.55;	24.6.

(NBu₄)[2-B₁₀H₉NC(CH₂)₃CN] (2). ИК-спектр ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2487 $\nu(B-H)$, 2327 $\nu(C\equiv N$ ($B-N$)), 2249 $\nu(C\equiv N)$, 1029 $\delta(B-B-H)$; ^{11}B ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): -0.8 (д, 1В, $B(10)$, $J^{B-H} = 146$ Гц), -3.5 (д, 1В, $B(1)$, $J^{B-H} = 153$ Гц), -22.9 (с, 1В, $B(2)$), -27.5 (д, 3В, $B(4,7,8)$, $J^{B-H} = 120$ Гц), -29.8 (д, 4В, $B(3,5,6,9)$, $J^{B-H} = 120$ Гц); 1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): $-1.01-1.55$ (м, 9H, $B_{10}H_9$), 3.09 (м, 8H, NBu_4), 2.92 (т, 2H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$, $J = 8$ Гц), 1.98 (квин., 2H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$, $J = 8$ Гц), 1.60 (м, 8H, NBu_4), 1.34 (м, 8H, NBu_4), (т, 2H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$, $J = 7$ Гц), 0.96 (м, 12H, NBu_4); ^{13}C ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 119.8 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$), 119.2 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$), 59.3 (NBu_4), 24.3 (NBu_4), 22.4 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$), 21.3 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$), 20.3 (NBu_4), 18.6 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$), 27.4 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$), 13.8 (NBu_4).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	55.80;	11.82;	9.25;	23.1.
Для $C_{21}H_{51}B_{10}N_3$ ($M = 453.8$)				
вычислено, %:	55.59;	11.33;	9.26;	23.8.

(NBu₄)[2-B₁₀H₉NC(CH₂)₄CN] (3). ИК-спектр ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2481 $\nu(B-H)$, 2323 $\nu(C\equiv N$ ($B-N$)), 2258 $\nu(C\equiv N)$, 1031 $\delta(B-B-H)$; ^{11}B ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): -0.9 (д, 1В, $B(10)$, $J^{B-H} = 149$ Гц), -3.7 (д, 1В, $B(1)$, $J^{B-H} = 151$ Гц), -23.1 (с, 1В, $B(2)$), -27.6 (д, 3В, $B(4,7,8)$, $J^{B-H} = 107$ Гц), -30.0 (д, 4В, $B(3,5,6,9)$, $J^{B-H} = 128$ Гц); 1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): $-1.01-1.55$ (м, 9H, $B_{10}H_9$), 3.09 (м, 8H, NBu_4), 2.86 (т, 2H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$, $J = 6.42$ Гц), 2.43 (м, 4H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$, $J = 6.79$ Гц), 1.71 (м, 2H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$, $J = 7.89$ Гц), 1.60 (м, 8H,

NBu_4), 1.34 (м, 8H, NBu_4), 1.11 (т, 2H, $B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CN$, $J = 6$ Гц), 0.95 (м, 12H, NBu_4); ^{13}C ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 120.1 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$), 116.8 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$), 59.3 (NBu_4), 24.6 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$), 24.4 (NBu_4), 24.1 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$), 20.3 (NBu_4), 18.7 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$), 17.0 ($B-NC-\underline{CH_2}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$), 13.8 (NBu_4).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	56.28;	11.43;	8.95;	23.3.
Для $C_{22}H_{53}B_{10}N_3$ ($M = 439.7$)				
вычислено, %:	56.49;	11.42;	8.98;	23.1.

(NBu₄)[2-B₁₀H₉NCC₁₀H₁₅] (4). ИК-спектр ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2487 $\nu(B-H)$, 2311 , $\nu(C\equiv N)$, 1031 $\delta(B-B-H)$; ^{11}B ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): -0.1 (д, 1В, $B(10)$, $J^{B-H} = 148$ Гц), -3.0 (д, 1В, $B(1)$, $J^{B-H} = 146$ Гц), -22.5 (с, 1В, $B(2)$), -26.4 (д, 3В, $B(4,7,8)$, $J^{B-H} = 115$ Гц), -28.9 (д, 4В, $B(3,5,6,9)$, $J^{B-H} = 132$ Гц); 1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): $-1.01-1.55$ (м, 9H, $B_{10}H_9$), 3.15 (м, 8H, NBu_4), $2.1-1.6$ (м, 15H, $NCC_{10}H_{15}$), 1.60 (м, 8H, NBu_4), 1.35 (м, 8H, NBu_4), 0.95 (м, 12H, NBu_4); ^{13}C ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 119.7 ($B-NC-Ad$), 59.4 (NBu_4), 40.4 (Ad , $C(2,8,9)$), 36.3 (Ad , $C(4,6,10)$), 32.6 (Ad , $C(1)$), 27.4 (Ad , $C(3,5,7)$), 24.5 (NBu_4), 20.4 (NBu_4), 14.0 (NBu_4).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	62.38;	11.82;	5.35;	20.2.
Для $C_{27}H_{60}B_{10}N_2$ ($M = 520.9$)				
вычислено, %:	62.26;	11.61;	5.38;	20.7.

(NBu₄)[B₁₂H₁₁NCCCH₃] (5). ИК-спектр ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2479 $\nu(B-H)$, 2339 , $\nu(C\equiv N)$, 1032 $\delta(B-B-H)$; ^{11}B ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): -12.1 (с, 1В, $B(1)$), -15.2 (д, 10В, $B(2-11)$, $J^{B-H} = 129$ Гц), -17.4 (д, 1В, $B(12)$, $J^{B-H} = 127$ Гц); 1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): $-1.01-1.55$ (м, 11H, $B_{12}H_{11}$), 3.09 (м, 8H, NBu_4), 2.51 (с, 3H, $C-\underline{CH_3}$), 1.60 (м, 8H, NBu_4), 1.35 (м, 8H, NBu_4), 0.96 (т, 12H, NBu_4); ^{13}C ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 125.3 ($\underline{CN}-B$), 59.3 (NBu_4), 24.3 (NBu_4), 20.3 (NBu_4), 19.2 ($\underline{CH_3}-CN-B$), 13.8 (NBu_4).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	51.11;	11.97;	6.55;	30.0.
Для $C_{18}H_{50}B_{12}N_2$ ($M = 424.3$)				
вычислено, %:	50.95;	11.88;	6.60;	30.6.

(NBu₄)[B₁₂H₁₁NCC₂H₅] (6). ИК-спектр ($CHCl_3$, cm^{-1}): 2474 $\nu(B-H)$, 2343 $\nu(C\equiv N)$, 1025 $\delta(B-B-H)$;

^{11}B ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): -13.3 (с, 1В, В(1)), -15.9 (д, 11В, В(2–12)), $J^{\text{B-H}} = 125$ Гц); ^1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): -1.01 – 1.65 (м, 11Н, В₁₂Н₁₁), 3.10 (м, 8Н, NBu₄), 2.90 (м, 2Н, C–CH₂–CH₃, $J = 7$ Гц), 1.60 (м, 8Н, NBu₄), 1.35 (м, 8Н, NBu₄), 1.18 (т, 3Н, C–CH₂–CH₃, $J = 8$ Гц), 0.96 (т, 12Н, NBu₄); ^{13}C ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 120.1 (C–N–В), 59.3 (NBu₄), 28.6 (C–CH₂–CH₃), 24.3 (NBu₄), 20.3 (NBu₄), 13.8 (NBu₄), 11.5 (C–CH₂–CH₃).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	52.18;	12.07;	6.35;	29.2.
Для C ₁₉ H ₅₂ B ₁₂ N ₂ ($M = 521.5$)				
вычислено, %:	52.06;	11.96;	6.39;	29.6.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На данный момент методы, позволяющие создавать производные общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ с простыми алкильными и арильными заместителями, надежно отработаны. Однако введение более сложных органических фрагментов осложнено нежелательными побочными процессами. Для устранения этого ограничения мы предложили проводить взаимодействие между анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ и органическими нитрилами в условиях микроволнового синтеза. Такой подход позволяет получать целевые вещества в мягких условиях и с высоким выходом. Следует отметить, что не известны случаи использования ранее микроволнового излучения для синтеза производных нитрилов, есть только несколько примеров применения СВЧ-излучения для модификации нитрильных комплексов платины [38, 39] и нитрильных производных кластеров бора [33]. Эффективность СВЧ-синтеза связывают со снижением энергии активации реакций различных типов [19].

С помощью разработанного метода получен ряд нитрильных производных клозо-декаборатного аниона на основе твердых и высококипящих органических нитрилов (схема 1). Реакция протекает в мягких условиях и отличается легкостью выделения конечного продукта. Использование СВЧ-нагревания позволяет достичь достаточной скорости протекания процесса при незначительном избытке органического нитрила. Предложенная методика распространена также на получение известных ранее производных на основе пропано- и бутиронитрила.

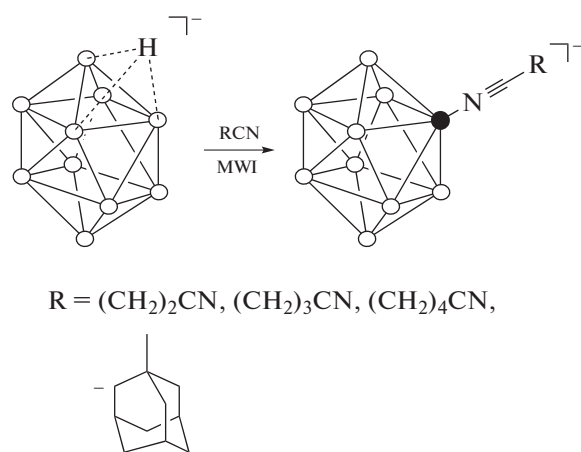


Схема 1. Общая схема нитрильных производных клозо-декаборатного аниона.

Степень протекания процесса оценивали по данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Так, в ^{11}B ЯМР-спектрах $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ наблюдаются сигналы от апикальных борных атомов в области -0.1 ... -0.9 м.д. ($I = 1$, В(10)) и -2.9 ... -3.7 м.д. ($I = 1$, В(1)), сигнал от замещенного атома бора – в области -22.5 ... -23.1 м.д. ($I = 1$, В(2)), сигналы от незамещенных экваториальных атомов бора – в области -26.6 ... -27.6 м.д. ($I = 3$, В(4,7,8)) и -28.9 ... -30.0 м.д. ($I = 4$, В(3,5,6,9)). В отсутствие широкополосного подавления спин-спиновой взаимодействия сигналы от незамещенных атомов бора проявляются в виде дублетов.

Строение заместителя в полученных соединениях определяли с помощью методов мультиядерной ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии поглощения. Так, в ^1H ЯМР-спектрах продуктов на основе динитрилов характерными являются сигналы от метиленовых протонов, связанных с активированной тройной связью азот–углерод. Они проявляются в виде триплетов в области 3.22 – 2.96 м.д. Кроме того, в спектрах продуктов регистрируются сигналы протонов тетрабутиламмонию катиона и метиленовых групп в β -, γ - и δ -положениях к активированной нитрильной группе. В случае соединения **4** в ^1H ЯМР-спектре наблюдаются сигналы протонов адамантового заместителя в виде серии мультиплетов в области 2.1 – 1.6 м.д.

В ^{13}C ЯМР-спектрах соединений **1–3** наиболее информативными являются сигналы атомов углерода связанных нитрильных групп в области 126.2 – 119.8 м.д., сигналы атомов углерода свободных нитрильных групп наблюдаются в области 119.2 – 116.8 м.д. В ^{13}C ЯМР-спектре соединения **4** сигнал атома углерода нитрильной группы присутствует при 119.7 м.д., в спектре также наблюдаются сигналы атомов адамантового фрагмента.

Применение микроволнового излучения впервые позволило получить в индивидуальном виде нитрильные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (схема 2),

хотя ранее сообщалось, что ввиду их высокой реакционной способности могут быть выделены только продукты иминольного и амидного типа [40].

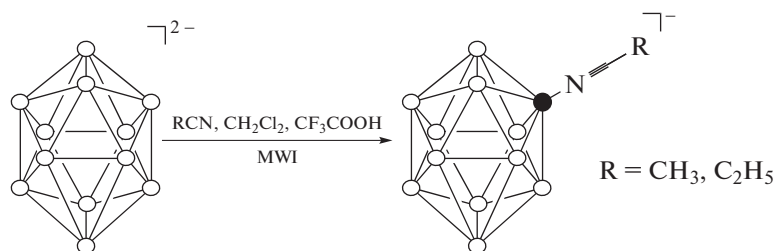


Схема 2. Общая схема нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона.

За ходом процесса замещения следили с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Так, в ^{11}B ЯМР-спектре соединения **5** наблюдаются три сигнала: сигнал от замещенного атома бора при -12.1 м.д. ($I = 1$, В(1)), сигнал от незамещенных экваториальных атомов бора при -15.2 м.д. ($I = 10$, В(2–11)) и сигнал от атома бора, находящегося в *para*-положении к заместителю, при -17.4 м.д. ($I = 1$, В(12)).

Строение заместителя определяли с помощью методов мультаядерной ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии поглощения. В 1H ЯМР-спектре соединения **5** наряду с сигналами протонов тетрабутиламмониевого катиона наблюдается синглет от протона метильной группы при 2.51 м.д. Ацетонитрильная группа в ^{13}C ЯМР-спектре проявляется в виде двух сигналов при 125.3 и 19.2 м.д.

Для соединения $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NC^nC_3H_7]$ структура определена методом рентгеноструктурного анализа (табл. 1, рис. 1). Структура состоит из тетрабутиламмониевых катионов и анионов $[2-B_{10}H_9NCC_3H_7]^-$. Заместитель в анионной части располагается в экваториальном поясе. Экзополлиэдрическая связь бор–азот ординарная, ее длина составляет $1.514(9)$ Å. Параметры связей в нитрильном заместителе соответствуют таковым в ранее описанных производных на основе ацетонитрила [15, 18]. Связь N(1)–C(1) незначительно укорочена относительно свободной тройной связи и составляет $1.129(8)$ Å [41]. Величины углов В(2)N(1)C(1) и N(1)C(1)C(2) составляют 177.8° и 173.6° соответственно. Кроме того, в структуре наблюдается образование коротких межмолекулярных контактов — диводородных связей между атомами α -CH₂ заместителя и атомами водорода соседнего кластера (2.14 и 2.47 Å). Наличие этих контактов обуславливает ориентацию анионов в структуре в бесконечные цепи.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры

Соединение	$(NBu_4)[2-B_{10}H_9NC^nC_3H_7]$
Эмпирическая формула	$C_{20}H_{52}B_{10}N_2$
<i>M</i>	428.7
<i>T</i> , К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1$
<i>a</i> , Å	16.5735(12)
<i>b</i> , Å	20.1342(15)
<i>c</i> , Å	18.1569(12)
α , град	90
β , град	109.993(5)
γ , град	90
<i>V</i> , Å ³	3576.87
<i>Z</i>	8
ρ_x , мг/м ³	1.000
μ , мм ⁻¹	0.052
Размер кристалла, мм	$0.300 \times 0.200 \times 0.080$
Интервал θ , град	4.10–27.50
Общее число рефлексов независимых (<i>N</i>)	45207
$[R_{int}]$, в том числе с $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	24864 10994
T_{max} , T_{min}	—
Данные/ограничения/параметры	24864/1/1153
GOOF (F^2)	0.952
<i>R1</i> , <i>wR2</i> для N_0	0.2062, 0.1855
<i>R1</i> , <i>wR2</i> для <i>N</i>	0.0871, 0.1374
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, $e/\text{Å}^3$	0.238/–0.277

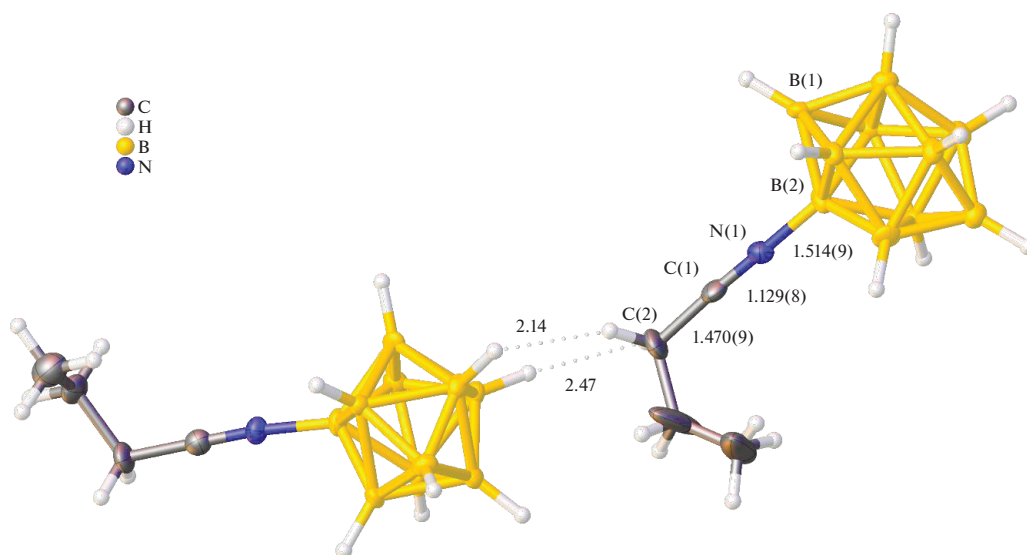


Рис. 1. Строение аниона $[2-B_{10}H_9NCC_3H_7]^-$ (по данным PCA) и образование диводородных связей в структуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод синтеза нитрильных производных кластерных анионов бора, основанный на использовании микроволнового излучения. Впервые получены производные клозо-декаборатного аниона на основе динитрилов, а также выделены в индивидуальном виде производные $[B_{12}H_{11}NCCCH_3]^-$ и $[B_{12}H_{11}NCC_2H_5]^-$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (19-03-00218_a) и Совета по грантам Президента РФ МК-2403.2019.3 и НШ-2845.2018.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu R. // Introduction — frontiers in modern inorganic synthetic chemistry. Elsevier B.V., 2011. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53599-3.10001-0>
- Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
- Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3497. <https://doi.org/10.1039/c9cs00197b>
- 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>
- Quan Y., Xie Z. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. № 13. P. 3660. <https://doi.org/10.1039/c9cs00169g>
- Kiremire E.M.R. // Int. J. Chem. 2016. V. 8. № 3. P. 62. <https://doi.org/10.5539/ijc.v8n3p62>
- 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., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
- 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>
- 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>
- 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>
- Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikhredov A.S. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8693. <https://doi.org/10.1039/c8nj01018h>
- Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 838. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038>
- Bolotin D.S., Burianova V.K., Novikov A.S. et al. // Organometallics. 2016. V. 35. № 20. P. 3612. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00678>
- Dou D., Mavunkal I.J., Bauer J.A.K. et al. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 26. P. 6432. <https://doi.org/10.1021/ic00104a069>

16. Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. *et al.* // 2019. V. 64. № 7. P. 841.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070180>
17. 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>
18. Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Мамвеев Е.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2003. V. 48. № 5. P. 760.
19. André L. // *Microwaves in Organic Synthesis*, Second Edi, Weinheim, 2006.
<https://doi.org/10.1002/9783527619559>
20. Zhu Y.J., Chen F. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 12. P. 6462.
<https://doi.org/10.1021/cr400366s>
21. Takkellapati S. // Curr. Org. Chem. 2013. V. 17. № 20. P. 2305.
<https://doi.org/10.2174/13852728113179990042>
22. Abe T., Miyazawa A., Kawanishi Y. *et al.* // Mini-Rev. Org. Chem. 2011. V. 8. № 3. P. 315.
<https://doi.org/10.2174/157019311796197346>
23. Schwenke A.M., Hoepfner S., Schubert U.S. // Adv. Mater. 2015. V. 27. № 28. P. 4113.
<https://doi.org/10.1002/adma.201500472>
24. Yaprntsev A.D., Bykov A.Y., Baranchikov A.E. *et al.* // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 6. P. 3421.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02948>
25. Nakamura H., Tasaki L., Kanoh D. *et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 13. P. 4941.
<https://doi.org/10.1039/c3dt52828f>
26. Gona K.B., Thota J.L.V.N.P., Baz Z. *et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 21. P. 9915.
<https://doi.org/10.1039/c5dt01049g>
27. Armstrong A.F., Valliant J.F. // Inorg. Chem. 2007. V. 46. № 6. P. 2148.
<https://doi.org/10.1021/ic0617543>
28. Wixtrom A.I., Shao Y., Jung D. *et al.* // Inorg. Chem. Front. 2016. V. 3. № 5. P. 711.
<https://doi.org/10.1039/c5qi00263j>
29. Kamin A.A., Juhasz M.A. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 1. P. 189.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03037>
30. Valášek M., Štursa J., Pohl R. *et al.* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. № 22. P. 10247.
<https://doi.org/10.1021/ic101234p>
31. Hsu M.H., Hsieh C.Y., Kapoor M. *et al.* // Bioorg. Chem. 2020. V. 98. № December. 2019. P. 103729.
<https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2020.103729>
32. Dopke J.A., Lincoln Z.S., Blazejewski J. *et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 473. P. 263.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.12.027>
33. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Kluykin I.N. *et al.* // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505.
<https://doi.org/10.6060/mhcl71254z>
34. SAINT. Version 7.23A (Bruker, Madison, WI, 2003)
35. SADABS-2004/1 (Bruker, Madison, WI, 2003).
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
37. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
38. Charmier M.A.J., Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. // Dalton Trans. 2003. № 12. P. 2540.
<https://doi.org/10.1039/b301892j>
39. Luzyanin K.V., Kukushkin V.Y., Kuznetsov M.L. *et al.* // Inorg. Chem. 2002. V. 41. № 11. P. 2981.
<https://doi.org/10.1021/ic025554c>
40. 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>
41. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. *et al.* // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1987. P. S1.
<https://doi.org/10.1039/p2987000000s1>