

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПРОТОНИРОВАНИЯ
ЭТИЛОКСИПРОИЗВОДНОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО
АНИОНА $[B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$

© 2022 г. И. Н. Клюкин^{a, *}, А. В. Колбунова^{a, b}, Н. А. Селиванов^a, А. Ю. Быков^a,
А. С. Кубасов^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”,
Мясницкая ул., 20, Москва, 101000 Россия

*e-mail: klukinil@gmail.com

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

После доработки 06.05.2022 г.

Принята к публикации 11.05.2022 г.

В настоящее время химия протонированных комплексов *клозо*-боратных анионов активно исследуется. Интерес продиктован возможностью использования подобных комплексов для дальнейшей направленной функционализации. В работе изучен процесс количественного протонирования алкоксипроизводного $[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$ под действием трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H . Установлено, что процесс протонирования происходит по борному остову, а не по атому кислорода экзополлиэдрического заместителя. При этом дополнительный протон локализован на одной из граней борного полиэдра, а не мигрирует по одному из экваториальных поясов, как в случае аниона $[B_{10}H_{11}]^-$.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, *клозо*-декабораты, алкоксипроизводные, трифторметансульфоновая кислота, нековалентные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0044457X22600670

ВВЕДЕНИЕ

Химия кластерных анионов бора является одной из активно развивающихся областей современной неорганической химии [1, 2]. Особое место в ней занимают бороводородные соединения, в первую очередь *клозо*-боратные анионы с общей формулой $[B_nH_n]^{2-}$, $n = 6-12$ [3, 4]. Это связано с разнообразием строения борного полиэдра и химической реакционной способности [5, 6], что позволяет находить новые потенциальные области применения *клозо*-боратных анионов и их родственных соединений – карборанов и металлоборанов [7, 8]. Одним из первых направлений практического использования указанных соединений является создание ракетного топлива на их основе, а также лекарственных препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) [9, 10]. Вместе с тем появляются и новые аспекты применения: водородная энергетика [11], создание магнитных материалов [12, 13], разработка новых типов электролитов для электрических аккумуляторов [14].

В настоящее время основное внимание исследователей направлено не на создание новых по-

лиэдрических каркасов, а на изучение их модификации путем замещения атомов водорода на экзополлиэдрические группы. При этом в качестве заместителей могут выступать фрагменты органических молекул: нитрилы, кислоты, простые и сложные эфиры, амиды, мочевины [15–17]. Существует множество методов получения подобных борилированных производных [18]. Одним из наиболее изученных подходов является процесс электрофильно-индуцируемого замещения [19], механизм которого рассмотрен в работах [20, 21]. Ключевыми интермедиатами в данном процессе являются комплексы с кислотами Льюиса. При этом в качестве кислот Льюиса могут выступать H^+ , $AlCl_3$ и другие [22, 23]. Особый интерес представляют комплексы с *клозо*-боратными анионами с уже введенными экзополлиэдрическими заместителями.

В данной работе расширен ряд протонированных комплексов *клозо*-декаборатного аниона на основе взаимодействия алкоксипроизводного $[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$ с трифторметансульфоновой кислотой CF_3SO_3H .

Таблица 1. Основные кристаллографические данные $((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2 \cdot B_{10}H_9OH] \cdot 2C_2H_5OH$

Соединение	$((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2 \cdot B_{10}H_9OH] \cdot 2C_2H_5OH$
Брутто-формула	$C_{66}H_{105}B_{20}NO_4P_2$
<i>M</i>	1254.64
<i>T</i> , К	150
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	37.2987(8)
<i>b</i> , Å	10.5566(3)
<i>c</i> , Å	18.6620(5)
<i>V</i> , Å ³	7348.1(3)
<i>Z</i>	4
<i>P</i> _{расч.} , г/см ³	1.134
<i>μ</i> , мм ^{−1}	0.105
<i>F</i> (000)	2680.0
Размеры кристалла, мм	0.8 × 0.6 × 0.3
Излучение, λ, Å	MoK _α (λ = 0.71073)
Интервал углов 2θ, град	4.01–51.364
Число отражений: измеренных	37880
независимых (<i>N</i>) [<i>R</i> _{int}]	12502 [0.0309]
GooF	1.038
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	<i>R</i> ₁ = 0.0488, <i>wR</i> ₂ = 0.1293
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.0561, <i>wR</i> ₂ = 0.1349

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР (¹¹B, ¹H, ¹³C) растворов исследуемых веществ в CD₂Cl₂ 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 и эфират трехфтористого бора. Исследования проводили на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующем при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Кристаллы $((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2 \cdot B_{10}H_9OH] \cdot 2C_2H_5OH$ были получены парофазным насыщением раствора (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉OH] с двумя эквивалентами Rh₄PCl в метаноле диэтиловым эфиром при добавлении соляной кислоты. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker

SMART APEX2 (λMoK_α, графитовый монохроматор, ω–φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [24]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [25]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{эkv}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома (1.5 $U_{\text{изо}}$ для СН₃-групп). Атомы водорода ОН-групп, локализованные из разностных синтезов Фурье, уточняли в изотропном приближении.

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [26]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [27].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2166031).

Соединение $((C_4H_9)_4N)[2-B_{10}H_9OC_2H_5]$ получали по известной методике [28].

Протонирование аниона $[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$. К раствору 30 мг (0.04 ммоль) $(C_4H_9)_4N[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$ в 1 мл дейтерированного дихлорметана CD₂Cl₂ в атмосфере сухого аргона добавляли 0.008 мл (0.09 ммоль) CF₃SO₃H. Полученную смесь выдерживали в течение 10 мин при комнатной температуре. Выход целевого продукта, по данным мультаядерной ЯМР-спектроскопии, составил 100%. ЯМР ¹¹B-{¹H} (CD₂Cl₂, м. д.): 19.7 (д, 1В, В_{ап}), 1.1 (с, 1В, В_{зам}), –15.8 (д, 2В, В_{эkv}), –20.1 (д, 2В, В_{эkv}), –22.3 (д, 3В, В_{эkv}), –28.0 (д, 1В, В_{ап}). ЯМР ¹H (CD₂Cl₂, м. д.): 11.75 (с, 1Н, CF₃SO₃H), –0.3–3.50 (м, 10 Н, В₁₀H₉ + H^{fac}), 3.47 (кв, 2Н, CH₂(α)), 3.19 (м, 8Н, Вu₄N), 1.65 (м, 8Н, Вu₄N), 1.42 (м, 8Н, Вu₄N), 1.34 (т, 3Н, CH₃(β)), 1.00 (т, 12Н, Вu₄N); ЯМР ¹³C (CD₂Cl₂, м. д.): 118.1 (CF₃SO₃H), 80.1 (CH₂(α)), 58.1 (Вu₄N), 23.2 (Вu₄N), 19.1 (Вu₄N), 14.5 (CH₂(β)), 12.8 (Вu₄N).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работе [28] предложен подход к получению алкоксипроизводных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2-B_{10}H_9OR]^{2-}$. Данный подход основан на двухстадийной схеме (рис. 1). На первом этапе при взаимодействии аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с простыми циклическими эфирами образуется оксониевое производное кластерного

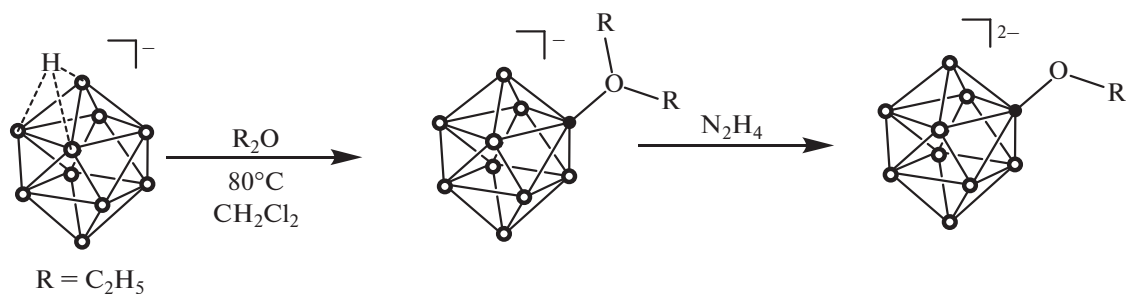


Рис. 1. Получение алкоксипроизводного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$.

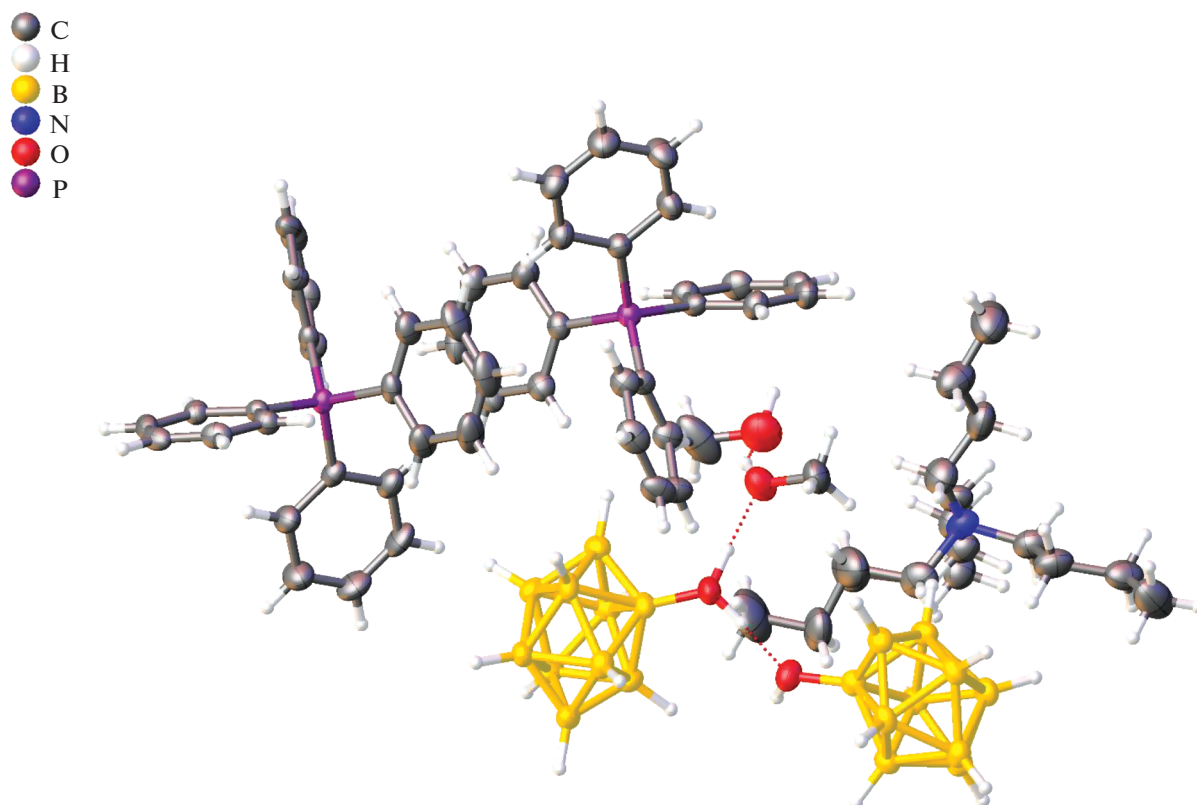


Рис. 2. Кристаллическая структура соли $((C_6H_5)_4P)_2((C_4H_9)_4N)[B_{10}H_9OH_2^+ \cdot B_{10}H_9OH]^{2-} \cdot 2C_2H_5OH$ по данным РСА.

аниона бора. На второй стадии происходит расщепление связи C—O с образованием алкоксипроизводного под действием водного раствора гидразина N_2H_4 .

Однако в таких условиях помимо целевого продукта наблюдается образование гидроксипроизводного $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$. Условия выделения и очистки позволяют успешно отделить данный побочный продукт от целевого алкоксипроизводного. Гидроксипроизводное *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$ представляет ценность, так как его можно использовать для дальнейшей модификации как по кластерному

остову, так и по гидроксигруппе. Для выделения целевого продукта мы использовали несколько подходов: экстракцию с использованием дихлорметана и кристаллизацию $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$ из раствора в виде тетрафенилфосфониевой соли. Оба подхода оказались эффективными. При кристаллизации мы подкисляли раствор путем добавления соляной кислоты HCl. В результате была получена кристаллическая структура, в которой кластерный анион содержится в виде смешанной соли с тетрабутиламмониевым и тетрафенилфосфониевым катионами. Целевой продукт находился как в форме аниона $[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$, так и в протониро-

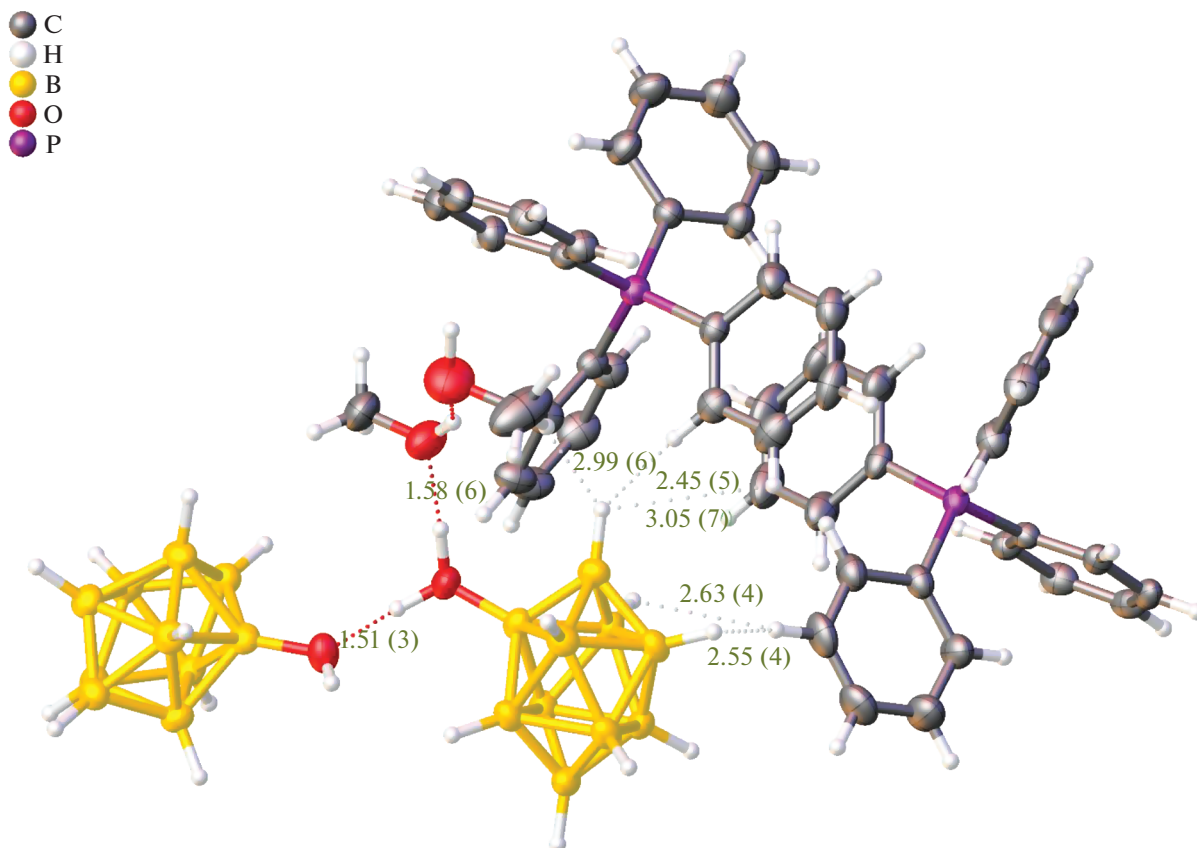


Рис. 3. Основные невалентные контакты в структуре $((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P})_2((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}_2 \cdot \text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}] \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

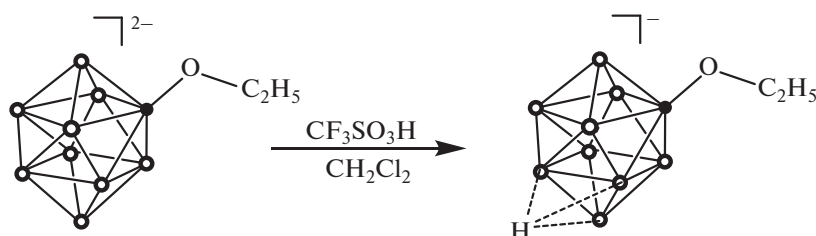


Рис. 4. Протонирование алкоксипроизводного *κ*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$.

ванной форме с образованием $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OH}_2)]^-$. Данная система интересна за счет образования большого количества невалентных контактов, возникающих между катионами и борным кластером, а также между борными кластерами.

Как видно из анализа структуры, длины диводородных контактов между атомами водорода кластерного остова и тетрафенилфосфониевого катиона $\text{VH}\text{--}\text{HC}$ лежат в интервале 2.4–3.1 Å (рис. 2). При этом невалентное взаимодействие осуществляется именно за счет диводородных контактов, а не за счет взаимодействия водорода кластера с π -системой бензольного кольца. Невалентные контакты могут осуществляться как за

счет апикальных атомов водорода, так и за счет экваториальных. При локализации атомов водорода в апикальном положении образуется большее количество невалентных контактов. По-видимому, это связано с особенностью кристаллической упаковки полученного гидроксипроизводного, а также с тем, что апикальные атомы водорода имеют больший частичный отрицательный заряд и могут электростатически сильнее взаимодействовать с положительно заряженными атомами водорода фенильного заместителя. Помимо $\text{VH}\text{--}\text{HC}$ -контактов в полученной системе наблюдаются взаимодействия между атомами водорода и кислорода

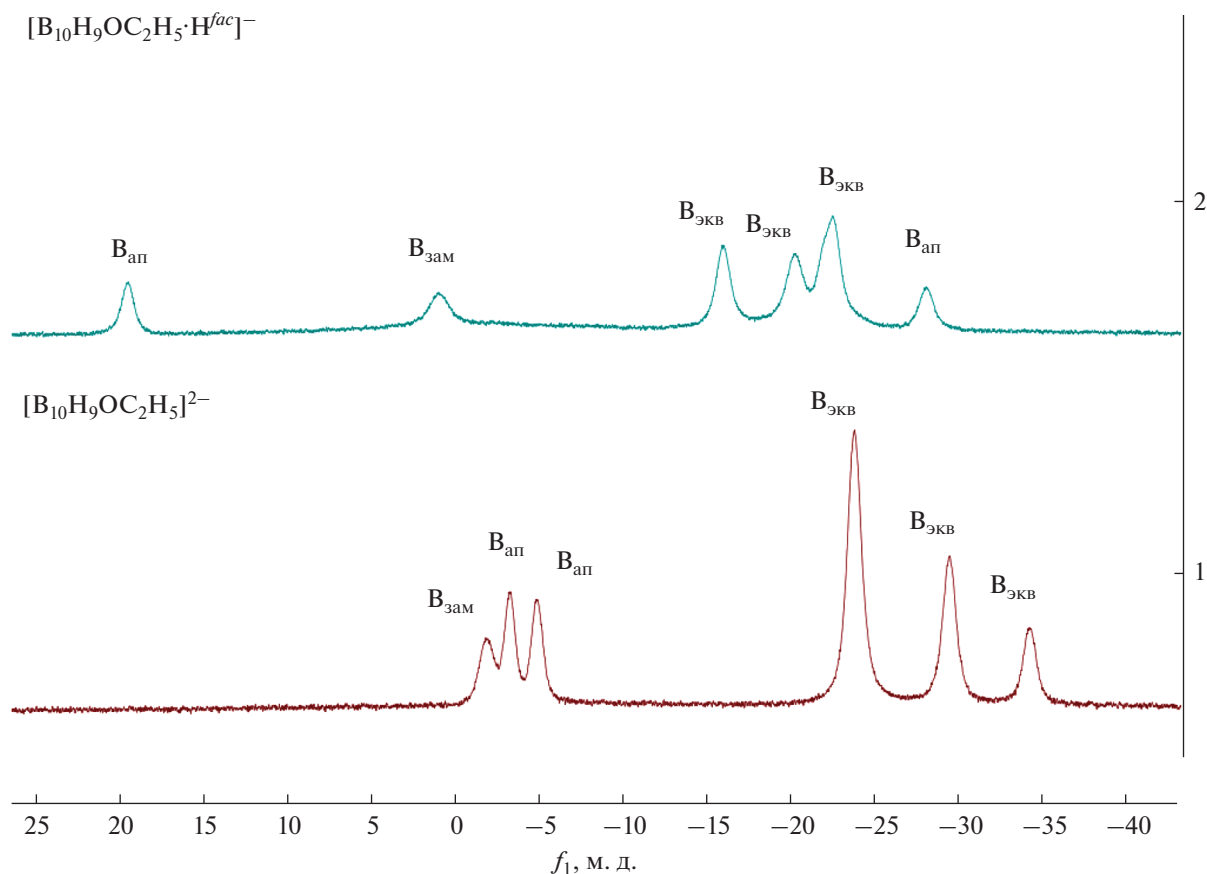


Рис. 5. Спектры $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР алкоксипроизводного *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$ и его протонированного аналога $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{H}^{\text{fac}}]^-$.

гидроксильной группы. Длина этих контактов составляет 1.50–1.55 Å.

Для алкоксипроизводного $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$ был изучен процесс протонирования кластерного остова. Данный процесс проводили в среде дихлорметана CH_2Cl_2 при комнатной температуре. Дихлорметан является ненуклеофильным растворителем и не способен вступать в реакции замещения с кластером, в отличие от других распространенных в лабораторной практике растворителей, таких как ацетонитрил CH_3CN или тетрагидрофуран $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. В качестве кислоты Бренстеда выступала трифторметансульфониевая кислота $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Использование даже избытка трифторуксусной кислоты CF_3COOH не приводит к протонированию кластерного остова. Как и в случае аниона $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$, для исчерпывающего протонирования необходим избыток кислоты. Однако в данном случае достаточно всего двух эквивалентов трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Стоит отметить, что использование большого избытка кислоты не

приводит к дополнительному протонированию борного кластера.

Протонирование кластера может осуществляться по различным позициям. В первую очередь, по атому кислорода экзополіэдрического заместителя. Также протон может быть локализован на одной из граней борного полиэдра. Определить строение образующегося комплекса и локализацию H^{fac} наиболее легко и наглядно можно с помощью метода ^{11}B ЯМР-спектроскопии. Процесс образования целевого комплекса $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{H}^{\text{fac}}]^-$ проще детектировать по появлению характерного сигнала при 18.5 м. д. В предыдущей работе на основании расчетов спектров ^{11}B ЯМР $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{H}^{\text{fac}}]^-$ было доказано, что данный сигнал относится к апикальной позиции, противоположной к той, на которой локализован дополнительный атом водорода H^{fac} . Сигнал от замещенной позиции смещается в слабое поле относительно исходного аниона $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]^{2-}$ и проявляется при 0.7 м. д. В сильном поле присутствуют сигналы от экваториальных и апикального атомов бора.

Такая структура спектра позволяет высказать предположение что, как и в случае аниона $[2-B_{10}H_9O_2SSCH_3]^-$, протон не мигрирует по кластерному остову, а локализован на одной из граней, содержащей апикальный атом бора. При этом протонирование происходит не по атому кислорода экзополлиэдрического заместителя, а по борному полиэдру. На данный момент однозначно пока не удалось установить, на какой из граней локализован дополнительный протон. Вероятнее всего, протон локализован на грани, противоположной к замещенной позиции. В дальнейшем планируется однозначно установить структуру комплекса $[2-B_{10}H_9OC_2H_5 \cdot H^{fac}]^-$ с применением двумерной $^{11}B-^{11}B$ ЯМР-спектроскопии и детальных квантово-химических расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучен процесс протонирования алкоксипроизводного $[2-B_{10}H_9OC_2H_5]^{2-}$ под действием трифторметансульфониевой кислоты CF_3SO_3H . В исследуемой реакции борный кластер протонируется количественно. Установлено, что процесс протонирования происходит по борному остову, а не по атому кислорода экзополлиэдрического заместителя. При этом дополнительный протон локализован на одной из граней борного остова, а не делокализован по одному из экваториальных поясов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu Y., Prommana P., Hosmane N.S. et al. // ACS Omega. 2022. V. 7. № 7. P. 5864. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05888>
2. Fink K., Uchman M. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 431. P. 213684. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684>
3. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
4. Zhao X., Yang Z., Chen H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
5. Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1289. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090151>
6. Axtell J.C., Saleh L.M.A., Qian E.A. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 5. P. 2333. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02912>
7. Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
8. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
9. Ali F., S Hosmane N., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
10. Hu K., Yang Z., Zhang L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. P. 213139. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213139>
11. Hagemann H. // Molecules. 2021. V. 26. № 24. <https://doi.org/10.3390/molecules26247425>
12. Oña O.B., Alcoba D.R., Massaccesi G.E. et al. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. № 4. P. 2550. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03156>
13. Didelot E., Łodziana Z., Murgia F. et al. // Crystals. 2019. V. 9. № 7. P. 372. <https://doi.org/10.3390/cryst9070372>
14. Brighi M., Murgia F., Łodziana Z. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 404. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.085>
15. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
16. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 3051. <https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
17. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // JBIC J. Biol. Inorg. Chem. 2022. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
18. Cao K., Zhang C.-Y., Xu T.-T. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 2. P. 391. <https://doi.org/10.3390/molecules25020391>
19. 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)
20. Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1639. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
21. Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 12. <https://doi.org/10.3390/molecules26123754>
22. Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Selivanov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1798. <https://doi.org/10.1134/S003602362112007X>
23. 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>
24. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
25. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
27. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
28. Klyukin I.N., Voinova V.V., Selivanov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1546. <https://doi.org/10.1134/s0036023618120112>