_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ___ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОНОФТОРПРОИЗВОДНОГО *КЛОЗО*-БОРАТНОГО АНИОНА [2-B₁₀H₉F]²⁻: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И АНАЛИЗ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

© 2022 г. Н. К. Неумолотов^{*a*}, Н. А. Селиванов^{*a*}, А. Ю. Быков^{*a*}, И. Н. Клюкин^{*a*}, А. С. Новиков^{*b*}, А. П. Жданов^{*a*}, *, К. Ю. Жижин^{*a*}, Н. Т. Кузнецов^{*a*}

^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия ^bCaнкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Университетская набережная, 7—9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru Поступила в редакцию 27.04.2022 г. После доработки 06.05.2022 г. Принята к публикации 11.05.2022 г.

Разработаны новые методы получения монофторзамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Использованы различные синтетические стратегии, где в качестве источников аниона F⁻ выступают Bu₄NF, Me₄NF, KF/18-краун-6 и NH₄HF₂. Особенностью предложенных методов является отсутствие HF в качестве фторирующего агента в реакционной смеси. В ходе работы определены оптимальные условия синтеза $[2-B_{10}H_9F]$ и охарактеризованы продукты реакций. С использованием методов теоретического моделирования рассчитаны основные индексы реакционной способности монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона. Исследовано влияние сольватационных эффектов на нуклеофильность целевых объектов. Структура полученных соединений подтверждена методами ¹H, ¹¹B, ¹⁹F ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектроскопии.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, *клозо*-декабораты, фторпроизводные **DOI:** 10.31857/S0044457X22600682

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения металлов занимают важное место в современной неорганической химии [1—5]. Химический элемент бор относится к классу металлоидов, однако кластерные соединения на его основе проявляют свойства, схожие с кластерами переходных металлов.

Уникальные свойства *клозо*-боратных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6-12), такие как повышенная термическая и гидролитическая стабильность, низкая токсичность, обусловливают широкий интерес к данному классу соединений. Термическая и химическая стабильность является следствием пространственной ароматичности высших кластеров бора. Низкая токсичность позволяет рассматривать данные соединения в качестве медицинских препаратов, например, тераностиков [6–9] или препаратов для ¹⁰В-нейтронозахватной терапии [6, 10, 11].

Пространственная ароматичность кластерных анионов бора позволяет замещать *экзо*-полиэдрические атомы водорода на различные гетероатомы, ионы и даже целые молекулы с сохранением целостности кластера [12–21]. Отрицательный заряд клозо-боратов объясняет легкость образования заряд-компенсирующих систем при присоединении положительно заряженных заместителей или комплексообразовании с электрофильными агентами. Производные кластерных анионов бора получают в результате электрофильного, радикального и нуклеофильного замещения экзо-полиэдрических атомов водорода. Реакции электрофильного и радикального замещения приводят к образованию смеси продуктов с различным количеством заместителей, а первый введенный заместитель чаще всего связан с апикальным атомом бора. Реакции нуклеофильного присоединения при содействии электрофильного индуктора (например, кислот Льюиса или Бренстеда) селективны и приводят к получению производных с экзо-полиэдрическим заместителем, связанным с атомом бора в экваториальном поясе [12].

Особый интерес представляют галогенпроизводные кластерных анионов бора. В настоящее время только атомы галогенов (Cl, Br, I) способны заместить сразу все *экзо*-полиэдрические атомы водорода в кластерах бора с образованием полностью галогенированных производных состава $[B_n X_n]^{2-}$ (n = 7-12) [22].

Фторсодержащие производные борных кластеров занимают особое место по сравнению с другими галогенпроизводными, так как обладают рядом уникальных свойств. Данные соединения могут быть использованы в качестве радиофармпрепаратов для позитронно-эмиссионной томографии, если для их синтеза применять ¹⁸F-содержащий фторирующий агент [11, 23].

Более устойчивый *клозо*-додекаборат—анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ может быть фторирован с помощью безводной фтороводородной кислоты HF с образованием смеси продуктов $[B_{12}H_{12-n}F_n]^{2-}$ (n = 1-12) [22]. Однако такая стратегия неприменима для *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, поскольку воздействие плавиковой кислоты приводит к разрушению кластера с образованием низших боратов

и BF_4^- . Впервые фторпроизводные *клозо*-декаборатного аниона состава $[1-B_{10}H_9F]$, $[2-B_{10}H_9F]$, $[1,10-B_{10}H_8F_2]$ удалось получить с использованием N-F фторирующиго агента F-TEDA (дитетрафторборат 1-фтор-4-хлорметил-1,4-диазониабицикло[2.2.2]октана), в продуктах реакции также наблюдалась смесь изомеров [24].

Большое внимание уделяется теоретическому моделированию фторпроизводных *клозо*-боратных анионов. Использование методов теоретического моделирования, в первую очередь квантовой химии, позволяет получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [25–27]. С помощью теоретических расчетов были получены данные о термодинамической стабильности, природе связей В–F и межмолекулярных взаимодействий фторированных *клозо*-боратных кластеров [28–31].

В отличие от предыдущих работ, в которых для получения фторпроизводных использовали либо плавиковую кислоту HF, либо F-TEDA, в настоящей работе нами был осуществлен синтез монофторпроизводного *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ с помощью только широкодоступных в лабораторной практике реагентов. В качестве исходного соединения использовали тетра-*н*-бутиламмониевую соль *клозо*-декаборатного аниона $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$. Были исследованы различные системы для получения связи B–F в *клозо*-декаборатном анионе и изучено влияние химической природы растворителя и фторирующего агента, а также температурных условий на ход реакции и образование продукта.

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 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 ИКфурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП "Люмекс") в области 4000–600 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток в безводном бромиде калия.

Спектры ЯМР (¹H, ¹¹B, ¹⁹F) растворов исследуемых веществ в CD₃CN записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 282.404 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

Методология проведения квантово-химических расчетов. Квантово-химические расчеты проводили с использованием пакета программ ORCA 4.2.1 [32]. Полная оптимизация геометрии всех модельных структур была выполнена в рамках теории функционала плотности на уровне $\omega B97X-D3/6-311++G(d,p)$ [33, 34]. B pacyetax применяли критерии сходимости решения метода самосогласованного поля, кодируемые ключевым словом TightSCF, в качестве параметров для пространственной сетки интегрирования использовали ключевые слова Grid5, FinalGrid6. Ранее нами [35-37] и другими исследователями базисный набор 6-311++G(d,p) позволяют получать хорошо согласующиеся с экспериментальными данными результаты для анализа QTAIM, распределения плотности заряда и дескрипторов реакционной способности на основе теории Conceptual DFT. Рассматриваемые фторированные производные клозо-декаборатных кластеров не имеют неспаренных электронов, поэтому использовали приближение RKS (restricted Kohn-Sham). Операции симметрии не применяли в ходе процедур оптимизации геометрии ни для одной из модельных структур. Матрицы Гессиана были рассчитаны численно для всех модельных структур с целью доказательства корректности полученных минимумов на поверхности потенциальной энергии. Все полученные равновесные структуры характеризовались отсутствием мнимых частот. Учет сольватационных эффектов проводили с помощью метода SMD [10].

(**Bu**₄**N**)**F.** BaF₂ (2.38 г) растворяли в 10 мл 40%-ного водного раствора (Bu₄N)OH и добавляли по каплям 2.7 мл H₂SO₄. Выпавший белый осадок отфильтровывали. Далее фильтрат отгоняли на роторном испарителе, а затем сушили на лиофильной сушке до образования гигроскопического порошка с желтоватым оттенком. ¹⁹F ЯМР (CH₂Cl₂, δ, ppm): 137 (s). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, δ, ppm): 0.99 (т, CH₃), 1.43 (кв, CH₂), 1.64 (кв, CH₂), 3.25 (т, CH₂).

$(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9F].$

Memod A: $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}] + (Bu_4N)F$.

(Bu₄N)₂[B₁₀H₁₀] (100 мг) растворяли в 10 мл безводного ТГФ/СН₃СN/СН₂Сl₂. Добавляли (Ви₄N)F (0.073 г) и добавляли по каплям CF₃COOH (3 мл). Реакционную смесь продували аргоном и перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Для очистки и выделения продукта в реакционную смесь добавляли 15 мл дихлорметана (ДХМ) и экстрагировали водой, пока рН воды не становился нейтральным. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Получали сухой порошок. Выход 45 мг (46%). ¹⁹F ЯМР (CH₂Cl₂, δ, ppm): 194.5 (B–F). ¹¹B ЯМР: 2.8 (bd s, B2), -3.1 (d, B10), -5.2 (d, B1), -23.1 (d, B7, B8), -29.4 (d, B6, В9), -35.0 (d, B4). MS(ESI) m/z: найдено 137.1788 (для [B₁₀H₉F]²⁻ рассчитано 137.1546). Найдено, %: Н 13.12; В 17.5; С 61.72; N 4.39; F 3. Вычислено, %: Н 13.11; В 17.7; С 61.66; N 4.50; F 3.0; ИК-спектр (KBr): v(BH): 2487 см⁻¹, v (BF): 1126 см⁻¹.

Memod \mathcal{B} : $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}] + NH_4HF_2$.

В раствор (Bu_4N)₂[$B_{10}H_{10}$] (0.1 г) в ТГФ/ацетонитриле (5 мл) добавляли NH_4HF_2 (0.01 г), а затем по каплям CF_3COOH (2 мл) и перемешивали в инертной атмосфере при комнатной температуре в течение 2 ч. Далее к смеси добавляли дихлорметан (10 мл) и экстрагировали водой (4 × 15 мл). Упаривали на роторном испарителе. Выход 22 мг (22%).

Метод В: (Bu₄N)₂[B₁₀H₁₀] + KF/18-краун-6.

 $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ (100 мг) переносили в колбу на 50 мл. Отдельно готовили раствор КГ (0.093 г) и 18-краун-6 (0.468 г) в 10 мл ТГФ или диметоксиэтане (ДМЭ) при перемешивании в течение 20 мин. После полного растворения раствор переносили в колбу. Реакционную смесь барботировали аргоном, добавляли по каплям СГ₃СООН (2 мл) и оставляли перемешиваться при комнатной температуре в течение 12 ч. Для очистки и выделения продукта в реакционную смесь добавляли 15 мл дихлорметана и экстрагировали водой до нейтрального значения рН. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе. Выход 24 мг (25%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одной из первоначальных задач данной работы являлось получение фторирующего агента HF *in situ*, чтобы упростить аппаратное оформление и избежать побочных реакций (полизамещения и окисления кластера).



Рис. 1. Схема получения монофторпроизводных *кло*зо-декаборатного аниона. Условия: $a = (Bu_4N)F$, CF₃COOH; $\delta = NH_4HF_2$; B = KF, 18-краун-6, CF₃COOH; $\Gamma = Me_4NF$, CF₃COOH; растворитель – ТГФ, ДМЭ, ДХМ или CH₃CN; *t* от 25°C до температуры кипения растворителя.

Монофторированное производное *клозо*-декаборатного аниона может существовать в виде двух изомеров: $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$, в котором атом фтора связан с апикальным атомом бора, и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$, в котором атом фтора связан с экваториальным атомом бора. В ходе работы нам удалось подобрать такие методы синтеза, которые позволили региоселективно получить изомер $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Схема и условия проведения реакции представлены на рис. 1.

Первый подход к получению монофторзамещенного производного был основан на взаимодействии солей аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с фторидом цезия CsF и трифторуксусной кислотой CF₃COOH в безводных органических растворителях. В качестве растворителей использовали дихлорметан CH₂Cl₂, тетрагидрофуран C₄H₈O, ацетонитрил CH₃CN, и ни в одной системе не удалось обнаружить следов целевого продукта. Добавление воды в реакционную массу с целью повышения растворимости фторида цезия также не привело к образованию целевого продукта, очевидно, из-за снижения нуклеофильности фторид-аниона в системе H₂O–F⁻.

При поиске фторирующего агента, пригодного для реакций в органических средах, был выбран фторид тетрабутиламмония (Bu_4N)F. Взаимодействием (Bu_4N)OH, BaF_2 и H_2SO_4 после отделения осадка и лиофильной сушки маточного раствора практически количественно был получен гигроскопический порошок целевого соединения. Полученный Bu_4NF затем использовали в ряде экспериментов, направленных на установление оптимальных условий реакции фторирования аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Первый ряд экспериментов заключался в исследовании влияния растворителя на продукт реакции между $(Bu_4N)_2 [B_{10}H_{10}]$ и $(Bu_4N)F$ в присутствии CF₃COOH. $(Bu_4N)F$ растворялся во всех системах. Основные результаты приведены в табл. 1.

Контроль процесса осуществляли с помощью ¹¹В ЯМР-спектроскопии. По данным ¹¹В ЯМР-

НЕУМОЛОТОВ и др.

	1 0 1		L 10 10.	1
Растворитель	(Bu ₄ N) ₂ [B ₁₀ H ₁₀], мг/ммоль	(Bu ₄ N)F, мг/ммоль	СF ₃ СООН, мл	Продукт
τγφ	100/0.165	73/0.281	3	$(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9F]$
CH ₃ CN	100/0.165	73/0.281	3	$(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]/(Bu_4N)$ $[B_{10}H_9NCCH_3]$
CH ₂ Cl ₂	100/0.165	73/0.281	3	$(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$

Таблица 1. Условия и продукты реакции фторирования ТВАF аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$

спектров, при проведении процесса при комнатной температуре в дихлорметане наблюдалось образование протонированной формы *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$, а в ацетонитриле наряду с исходным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ — образование нитрилиевого производного. При повышении температуры до температуры кипения смеси в дихлорметане наблюдалось образование аниона $[BF_4]^-$, а в ацетонитриле — замещенного продукта $[B_{10}H_9NCCH_3]^-$.

При использовании в качестве растворителя ТГФ, по данным ¹¹В ЯМР-спектроскопии и ESI-масс-спектрометрии (рис. 2), происходило образование аниона $2-B_{10}H_9F$.



Рис. 2. Участок ESI-масс-спектра монофторпроизводного аниона $[B_{10}H_9F]^{2-}$ (а) и соотнесение экспериментально полученного и расчетного спектров (б).

Кроме того, удобным способом контроля введения фторного заместителя в кластер является ¹⁹F ЯМР-спектроскопия. Установлено, что в ¹⁹F ЯМР-спектре аниона $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ сигнал обнаруживается в виде синглета при -194.5 м.д. Данный метод позволяет обнаруживать введение фторного заместителя в *клозо*-бораты даже при незначительных степенях конверсии. Полученные значения несколько отличаются от известных в литературе, в которых сигнал В–F обнаруживается при более низких значениях химического сдвига.

Использование системы KF/18-краун-6 в $T\Gamma\Phi$ или диметоксиэтане приводит к образованию фторзамещенного *клозо*-декабората, однако реакция протекает с выходом порядка 20–25% (по фторзамещенному производному).

Бифлюорид аммония NH_4HF_2 приводит к образованию фторзамещенного соединения уже через 2 ч реакции без добавления CF_3COOH в реакционную среду.

Теоретический расчет индексов реакционной способности анионов $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ Большой интерес вызывает оценка реакционной способности фторированных производных клозодекаборатного аниона $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^2$. Ранее в работе [41] с использованием теории Сопceptual DFT нами были рассчитаны основные дескрипторы реакционной способности для монои перфторсодержащих производных кластерных анионов бора. Данные дескрипторы позволяют оценить реакционную способность интересуемых объектов в очень простой форме, используя лишь данные об энергиях ВЗМО и НСМО. Электронный химический потенциал Ц, химическая жесткость η и мягкость *S*, а также глобальная электрофильность по Парру (ω) [42] и методу, предложенному в работе [43] (є), были рассчитаны с помощью уравнений (1)–(5):

$$\mu = \frac{E_{\rm B3MO} + E_{\rm HCMO}}{2},\tag{1}$$

$$\eta = E_{\rm HCMO} - E_{\rm B3MO}, \qquad (2)$$

$$S = \frac{1}{\eta},\tag{3}$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta},\tag{4}$$

$$\varepsilon = \frac{\mu}{2\eta}.$$
 (5)

В работе [41] оценка основных дескрипторов Conceptual DFT была выполнена в газовой фазе. На практике основные работы по исследованию физико-химических особенностей кластерных анионов бора проводят в конденсированных фазах. В данной работе изучено влияние сольватационных эффектов на основные дескрипторы реакционной способности. В качестве растворителей использовали воду H_2O , ацетонитрил CH_3CN , дихлорметан CH_2Cl_2 , тетрагидрофуран C_4H_8O .

Значение энергетической щели между ВЗМО и НСМО указывает на стабильность исследуемого молекулярного объекта. Графическое представление ВЗМО для анионов [1-В₁₀Н₉F]²⁻ и [2-В₁₀Н₉F]²⁻ в газовой фазе изображено на рис. 3. Следует отметить, что общий вид данных орбиталей не меняется при учете сольватационных эффектов. Используя некоторое упрощение, можно утверждать, что чем больше энергетическая разница между энергиями ВЗМО и НСМО, тем стабильнее молекула. Как видно из полученных данных, при переходе от газовой фазы к конленсированной происхолит значительный сдвиг значений ВЗМО и НСМО в область отрицательных значений, при этом значение энергетической щели возрастает более чем на 2 эВ. При увеличении полярности растворителя значение энергетической щели увеличивается, это позволяет утверждать, что с увеличением полярности растворителя увеличивается стабильность фторированных производных клозо-декаборатного аниона в растворе.

Электронный химический потенциал и указывает на возможность молекулярной системы обмениваться электронной плотностью с окружением [44, 45]. Чем более положительный этот параметр, тем меньше проявляются у системы свойства электронного акцептора и больше выражены свойства электронного донора. Как видно из табл. 2, в газовой фазе анионы $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и [2-B₁₀H₉F]²⁻ обладают положительными значениями химического потенциала Ц и являются сильными донорами электронной плотности, тогда как в случае учета сольватационных эффектов наблюдается значительное смещение значений химического потенциала μ в отрицательную область, это указывает на то, что в конденсированной фазе анионы $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ не являются такими сильными донорами электронной плотности, как в газовой фазой. При этом чем больше полярность растворителя, тем слабее проявляются свойства донирования электронной плотности. Данный феномен можно объяснить тем, что при увеличении полярности растворителя кластерные анионы бора сильнее взаимодействуют с молекулами растворителей. При этом происходит частичное оттягивание электронного облака с кластерного остова, что уменьшает их способность донировать электронную плотность.

Химическая жесткость η указывает на устойчивость молекулы к обмену электронной плотностью [44]. Чем больше положительное значение химической жесткости η, тем меньше способность молекулы отдавать электронную плотность. Данные, полученные в результате расчета

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 67 № 10 2022



Рис. 3. ВЗМО монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ (а) и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ (б) в газовой фазе.

химической жесткости, также указывают на то, что при переходе из газовой фазы в раствор происходит существенное уменьшение донирующей способности анионов $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$.

Как и в работе [41], индексы электрофильности фторированных производных *клозо*-боратных анионов были рассчитаны с использованием двух подходов: классического индекса электрофильности Парра [42] и метода, разработанного Кийока с коллегами [43]. Как было показано ранее, классической подход Парра плохо подходит для описания электрофильности/нуклеофильности кластерных анионов бора, тогда как метод, предложенный Кийокой с коллегами, хорошо описывает реакционную способность целевых систем. Чем более нуклеофильной является молекулярная система, тем более положительным является значение є. При переходе от газовой фазы к конденсированной происходит значительное снижение нуклеофильности рассматриваемых систем. При этом в случае малополярных растворителей (дихлорметана и тетрагидрофурана) значения индекса є были менее положительными, чем при использовании в качестве растворителей воды и ацетонитрила. Данное обстоятельство указывает

Анион, растворитель	ВЗМО	НСМО	Энергетическая щель	μ	χ	η	S	ω	c		
	эВ										
1, газ. фаза	-0.17	6.50	6.66	3.16	-3.16	6.66	0.15	0.75	0.24		
1 , H ₂ O	-7.83	1.54	9.37	-3.15	3.15	9.37	0.11	0.53	-0.17		
1, CH ₃ CN	-7.72	1.62	9.34	-3.05	3.05	9.34	0.11	0.50	-0.16		
$1, \mathrm{CH}_{2}\mathrm{Cl}_{2}$	-7.05	2.09	9.14	-2.48	2.48	9.14	0.11	0.34	-0.14		
1 , C ₄ H ₈ O	-6.87	2.21	9.08	-2.33	2.33	9.08	0.11	0.30	-0.13		
2 , газ. фаза	-0.17	6.48	6.65	3.15	-3.15	6.65	0.15	0.75	0.24		
2 , H ₂ O	-7.86	1.54	9.39	-3.16	3.16	9.39	0.11	0.53	-0.17		
2 , CH ₃ CN	-7.74	1.62	9.36	-3.06	3.06	9.36	0.11	0.50	-0.16		
2 , CH ₂ Cl ₂	-7.07	2.08	9.15	-2.50	2.50	9.15	0.11	0.34	-0.14		
$2, \mathrm{C}_{4}\mathrm{H}_{8}\mathrm{O}$	-6.89	2.20	9.09	-2.35	2.35	9.09	0.11	0.30	-0.13		

Таблица 2. Энергии ВЗМО и НСМО, энергетическая щель между ВЗМО и НСМО, электронный химический потенциал μ , электроотрицательность χ , химическая жесткость η , мягкость S, индекс электрофильности по Парру ω , индекс электрофильности ε монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ (1) и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ (2) согласно [43]

высокополярных растворителей. Как и в случае с изменением химического потенциала µ, подобный феномен можно объяснить тем, что кластерные анионы бора сильнее взаимодействуют с молекулами растворителей при увеличении полярности растворителя. Это, в свою очередь, снижает способность кластерных анионов бора донировать свою электронную плотность и, как следствие, уменьшает нуклеофильность данных химических систем.

Таким образом, были рассчитаны основные индексы реакционной способности монофторированных производных клозо-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Показано, что при переходе от газовой фазы к растворам в органических растворителях нуклеофильность исследуемых систем снижается. При этом в случае малополярных растворителей нуклеофильные свойства анионов $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ проявляются сильнее, чем в случае высокополярных растворителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы новые методы синтеза фторсодержащего производного клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Было показано, что системы на основе (Bu_4N)F, (Me_4N)F, KF/18-краун-6 и NH₄HF₂ в инертной атмосфере в среде апротонных растворителей приводят к образованию фторсодержашего производного. Установлено. что при температурах >80°С и длительном времени проведения реакции подобные системы способны приводить к деструкции кластера с образованием аниона [BF₄]⁻. Также показано, что из указанного выше списка растворителей – $T\Gamma \Phi$, ДХМ и ацетонитрил – наиболее предпочтительным для реакции является безводный ТГФ, поскольку в остальных растворителях наблюдается образование побочных продуктов.

На основе теоретического моделирования рассчитаны основные индексы реакционной способности монофторированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$. Показано, что при переходе от газовой фазы к растворам в органических растворителях нуклеофильность исследуемых систем снижается. При этом при уменьшении полярности растворителя нуклеофильные свойства анионов $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ усиливаются.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (21-13-00450).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Ivanova I.S., Tsebrikova G.S., Rogacheva Yu.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 12. P. 1846. https://doi.org/10.1134/S0036023621120068
- Voinova V.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 839. https://doi.org/10.1134/S0036023620060261
- 3. *James S.L.* // Chem. Soc. Rev. 2003. V. 32. № 5. P. 276. https://doi.org/10.1039/b200393g
- 4. *Marinova P., Marinov M., Kazakova M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 13. P. 1925. https://doi.org/10.1134/S0036023621130052
- Usol'tsev A.N., Korobeinikov N.A., Sokolov M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 10. P. 1477. https://doi.org/10.1134/S003602362110020X
- 6. Sauerwein W.A.G., Sancey L., Hey-Hawkins E. et al. // Life. 2021. V. 11. № 4. P. 330. https://doi.org/10.3390/life11040330
- Kalot G., Godard A., Busser B. et al. // Cells. 2020. V. 9. № 9. P. 1953. https://doi.org/10.3390/cells9091953
- 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
- 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
- Evangelista L., Jori G., Martini D. et al. // Appl. Radiat. Isotopes. 2013. V. 74. P. 91. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.01.001
- Nichols T.L., Kabalka G.W., Miller L.F. et al. // Medical Physics. 2002. V. 29. № 10. P. 2351. https://doi.org/10.1118/1.1507780
- 12. Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. https://doi.org/10.1134/S0036023610140019
- 13. 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
- Kaszyński P, Ringstrand B. // Angewandte Chemie Int. Ed. 2015. V. 54. № 22. P. 6576. https://doi.org/10.1002/anie.201411858

- 15. *Zhu T.-C., Xing Y.-Y., Sun Y. et al.* // Org. Chem. Frontiers. 2020. V. 7. № 22. P. 3648. https://doi.org/10.1039/D0QO01019G
- Matveev E.Yu., Limarev I.P., Nichugovskii A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 977. https://doi.org/10.1134/S0036023619080084
- 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
- 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
- 19. *Ezhov A.V., Vyal'ba F.Yu., Kluykin I.N. et al.* // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505. https://doi.org/10.6060/mhc171254z
- Burdenkova A. v., Zhdanov A.P., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1616. https://doi.org/10.1134/S0036023621110036
- 21. *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
- 22. Knoth W.H., Miller H.C., Sauer J.C. et al. // Inorg.c Chem. 1964. V. 3. № 2. P. 159. https://doi.org/10.1021/ic50012a002
- Rangger C., Haubner R. // Pharmaceuticals. 2020.
 V. 13. № 2. P. 22. https://doi.org/10.3390/ph13020022
- 24. *Ivanov S. v., Ivanova S.M., Miller S.M. et al.* // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 24. P. 6914. https://doi.org/10.1021/ic961043c
- 25. Chakraborty D., Chattaraj P.K. // Chem. Sci. 2021. V. 12. № 18. P. 6264. https://doi.org/10.1039/D0SC07017C
- 26. Zhang D., Yang X., Zheng X. et al. // Molecular Physics 2018. V. 116. № 7–8. P. 927. https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1382738
- 27. *Morgante P., Peverati R.* // Int. J. Quantum Chem. 2020. V. 120. № 18. https://doi.org/10.1002/qua.26332
- Sharma M., Sethio D., D'Anna V. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. № 37. P. 12721. https://doi.org/10.1016/j.jihydene.2015.07.125
- Klyukin I.N., Vlasova Y.S., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 211. P. 115559. https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115559

- 30. *Malischewski M., Bukovsky E.V., Strauss S.H. et al.* // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 23. P. 11563. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02256
- Malischewski M., Bukovsky E.V., Strauss S.H. et al. // J. Fluorine Chem. 2018. V. 212. P. 107. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.04.010
- 32. *Neese F.* // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. P. 73. https://doi.org/10.1002/wcms.81
- Grimme S., Antony J., Ehrlich S. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. P. 154104. https://doi.org/10.1063/1.3382344
- Hehre W.J., Ditchfield K., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 20101972. V. 56. № 5. P. 2257. https://doi.org/10.1063/1.1677527
- 35. *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
- 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
- Klyukin I.N., Vlasova Y.S., Novikov A.S. et al. // Symmetry (Basel). 2021. V. 13. № 3. P. 464. https://doi.org/10.3390/sym13030464
- Oller J., Pérez P., Ayers P.W. et al. // Int. J. Quantum Chem. 2018. V. 118. № 20. P. E25706. https://doi.org/10.1002/qua.25706
- 39. *Lin Y.-S., Li G.-D., Mao S.-P. et al.* // J. Chem. Theory Computation. 2013. V. 9. № 1. P. 263. https://doi.org/10.1021/ct300715s
- 40. Nikolova V., Cheshmedzhieva Di., Ilieva S. et al. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 4. P. 1908. https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02908
- Klyukin I.N., Vlasova Y.S., Novikov A.S. et al. // Polyhedron. 2022. V. 211. https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115559
- 42. *Parr R.G., Szentpály L. v., Liu S.* // J Am Chem Soc. 1999. V. 121. № 9. P. 1922. https://doi.org/10.1021/ja983494x
- 43. *Kiyooka S., Kaneno D., Fujiyama R.* // Tetrahedron Lett. 2013. V. 54. № 4. P. 339. https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.11.039
- 44. *Domingo L.R., Ríos-Gutiérrez M., Pérez P.* // Molecules. 2016. V. 21. № 6. P. 748. https://doi.org/10.3390/molecules21060748
- 45. *Chakraborty D., Chattaraj P.K.* // Chem. Sci. 2021. V. 12. № 18. P. 6264. https://doi.org/10.1039/D0SC07017C