

На правах рукописи



**Быков Александр Юрьевич**

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И РЕАКЦИОННАЯ  
СПОСОБНОСТЬ НОНАГИДРО-кклозо-НОНАБОРАТНОГО АНИОНА**

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) и на кафедре неорганической химии им. А.Н.Реформатского Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова (МИТХТ)

Научный руководитель: доктор химических наук **Жижин Константин Юрьевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов имени К.А.Большакова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова **Буслаева Татьяна Максимовна**

доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией металлокарборанов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук **Чижевский Игорь Тимофеевич**

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования **Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева**

Защита диссертации состоится 16 октября 2013 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.021.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31 и на сайте [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru)

Автореферат разослан 11 сентября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.021.01, кандидат химических наук



Н.Б.Генералова

## Общая характеристика работы

**Актуальность проблемы.** Высшие *клозо*-боратные анионы  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6 \div 12$ ) представляют собой пространственные ароматические структуры. Эта особенность может объяснять их нехарактерные для других гидридов бора свойства. Этот класс соединений обладает пониженной токсичностью, высокой термической и химической стойкостью, что определяет их способность вступать в различные химические реакции без разрушения полиэдрической структуры. Все эти свойства, а также большое значение сечения захвата нейтронов у ядра бора позволяют эффективно использовать *клозо*-бороводороды в различных областях науки и техники в т.ч. при производстве нейтронозащитных материалов<sup>1</sup> и медицине для  $^{10}B$ -нейтронозахватной терапии злокачественных новообразований<sup>2</sup> и т.п.

Многолетние систематические исследования химии кластерных анионов бора, проводимые в ИОНХ РАН позволили создать систему методов и подходов к модификации анионов  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ), разработать основные направления их использования в создании функциональных веществ и материалов. Анион  $[B_9H_9]^{2-}$ , относящийся к этому же классу полиэдрических соединений бора, в первую очередь в силу отсутствия хорошо воспроизводимых методов его получения, практически оказался вне зоны внимания специалистов в области химии гидридов бора. В то же время он занимает особое положение среди *клозо*-боратных анионов. Наличие трех низкокоординированных атомов бора (апикальные вершины) в анионе  $[B_9H_9]^{2-}$  определяет его способность к перегруппировкам и реакциям полиэдрического расширения и сжатия. Эта особенность аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ , которая обуславливает особую актуальность изучения его реакционной способности, позволит не только получать из него кластерные соединения бора с бóльшим числом атомов, но и обогатить уже хорошо изученную химию высших полиэдрических бороводородов, позволив получить производные с заместителями в

<sup>1</sup> Plesek J., *Chem. Rev.* 1992. **92**. 269

<sup>2</sup> Hawthorne M.F., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993. **32**. 950

нетипичных положениях в кластере, гетероядерные полиэдрические структуры нового типа, стартовые вещества для получения боридов и борсодержащих материалов.

**Цель работы** – разработка новых синтетических подходов к получению *клозо*-нонаборатного аниона и его производных.

**Задачи работы.** Отработка методов получения солей анионов  $[B_9H_9]^{2-}$  и  $[B_9H_{10}]^-$  из низкомолекулярного сырья; разработка эффективных методик получения аниона  $[B_3H_8]^-$ , как предшественника *клозо*-нонаборатного аниона. Изучение спектральных свойств солей анионов  $[B_9H_9]^{2-}$  и  $[B_9H_{10}]^-$ . Исследование реакционной способности указанных анионов при их взаимодействии с нитрилами, амидами, простыми циклическими эфирами, а так же комплексами металлов, в т.ч. разработка методов синтеза металлаборанов с остовом  $[MB_9H_9]$  и высших *клозо*-боратных анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

**Научная новизна работы.** Систематически исследованы группы реакций взаимодействия борогидрида натрия  $Na[BH_4]$  с галогенидами металлов и алкилгалогенидами, приводящие к получению аниона  $[B_3H_8]^-$ . На основе изучения поведения солей аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  в водных растворах при разных значениях водородного показателя предложены методы получения декагидроноборатов  $[B_9H_{10}]^-$ , изучены их физико-химические и химические свойства. Показано, что взаимодействие солей аниона  $[B_9H_{10}]^-$  с органическими нуклеофильными реагентами только в случае нитрилов приводит к образованию монозамещенных продуктов с расположением заместителя при высококоординированном атоме бора. Найдено, что реакции электрофильноиндуцируемого нуклеофильного замещения, характерные для высших полиэдрических бороводородных анионов, не протекают в случае аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ , а приводят, как правило, к селективному окислению с уменьшением числа атомов бора в кластере и образованию анион радикала  $[B_8H_8]^{•-}$ . Развита новые подходы к синтезу соединений с полиэдрическим остовом  $[MB_9H_9]$ . Показано, что вне зависимости от типа металла

преимущественно образуются соединения с апикальным расположением гетероатомов в двухшапчной Архимедовой антипризме. Предложено использование солей аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  в реакциях полиэдрического расширения для получения солей высших представителей *клозо*-боратных анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

**Практическое значение работы.** Разработаны новые методики получения аниона  $[B_3H_8]^-$  - исходного соединения для получения высших *клозо*-боратных анионов, в т.ч. и аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ , отличающиеся высокими, вплоть до количественных, выходами и отсутствием побочных продуктов. Предложены методы получения солей аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  из низкомолекулярного сырья в препаративных (граммовых) количествах. Предложены методы получения декагидроноборатов  $[B_9H_{10}]^-$ . Представленные методы отличаются большими выходами (от 50% до практически количественных), легкостью выполнения, доступностью реагентов, возможностью проведения реакций в мягких условиях и высокой чистотой продуктов. Разработана группа методов синтеза металлаборанов с полиэдрическим остовом  $[MB_9H_9]$ , в т.ч. с использованием механической активации. Предложено использование солей аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  в реакциях полиэдрического расширения для получения солей высших представителей *клозо*-боратных анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  с высокой селективностью по отношению к *клозо*-декаборатному аниону.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- новые методы получения солей аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  из низкомолекулярного сырья в препаративных (граммовых) количествах, включая новые подходы к синтезам исходного сырья, аниона  $[B_3H_8]^-$ , для формирования девятивершинных кластеров;

- новые подходы к получению декагидроноборатов  $[B_9H_{10}]^-$ , их физико-химические и химические свойства;

- взаимодействие солей аниона  $[B_9H_{10}]^-$  с органическими нуклеофильными реагентами, приводящее к образованию монозамещенных продуктов с расположением заместителя при высококоординированном атоме

бора либо к селективному окислению с уменьшением числа атомов бора в кластере и образованию анион радикала  $[B_8H_8]^{\bullet-}$ ;

- реакции полиэдрического расширения аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ , протекающие при его взаимодействии с комплексами металлов VIIIБ группы или низкомолекулярными комплексами бора ( $R_3N \cdot BH_3$ ).

**Личный вклад исследователя** в работы, выполненные в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), а также во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, обобщении, анализе и интерпретации их результатов.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях: XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Санкт-Петербург, 2009; XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Новосибирск, 2010; Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Суздаль, 2011; XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 2011; IV Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2011».

**Публикации.** Материалы диссертационной работы опубликованы в 3 статьях и 5 тезисах докладов на научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 119 страницах, содержит 62 рисунка и 22 таблицы.

## **Содержание работы**

### **Глава 1. Литературный обзор**

В главе приведен анализ литературных данных по темам «Синтез нонагидро-клозо-нонаборатного аниона», «Физико-химические свойства аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ » и «Химические свойства аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ », в т.ч. «Реакции полиэдрического расширения и сжатия аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ ». В заключении к

литературному обзору приведены обоснования цели и задачи настоящего исследования.

## Глава 2. Экспериментальная часть

В главе описаны методы синтеза, очистки исходных соединений и реагентов, физико-химические методы исследования. Приводятся оригинальные методики синтеза солей нонагидро-*клозо*-нонаборатного аниона и декагидро-*клозо*-нонаборатного аниона  $[B_9H_{10}]^-$ , его производных с нитрилевыми заместителями, а также металлаборанов и анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , полученных гомоядерным полиэдрическим расширением из аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ .

Элементный анализ (C, H, N, S) осуществляли на приборе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba)<sup>3</sup>. ICP определение металлов и бора выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific)<sup>4</sup>. ИК спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-02 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000-400  $cm^{-1}$ . Спектры  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$  ЯМР спектры растворов исследуемых веществ записывали на спектрометре Bruker AVANCE II-300 на частотах 300.13, 96.32 и 75.49 МГц, соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию<sup>5</sup>. Масс-спектры растворов исследуемых веществ с электроспрей-ионизацией (ESI/MS) записывали на спектрометре Bruker microTOF в ацетонитриле. Средняя аналитическая концентрация образцов составляла  $1.00 \pm 0.20$  мг/мл раствора<sup>6</sup>.

## Глава 3. Обсуждение результатов

В ходе нашей работы был проведен ряд многостадийных синтезов для получения исходных веществ. Получение аниона  $[B_3H_8]^-$  из низкомолекулярного борного сырья осуществляли по нескольким методикам, среди которых две – оригинальные. Далее из тетрабутиламмониевой соли аниона  $[B_3H_8]^-$  был получен октагидротриборат цезия, который подвергали

<sup>3</sup> Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН.

<sup>4</sup> Проведено на оборудовании ЦКП «Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА».

<sup>5</sup> ЯМР спектры записаны в ЦКП ИОНХ РАН.

<sup>6</sup> Записаны на химическом факультете СПбГУ.

«сухому пиролизу» для получения нонагидро-клозо-нонабората цезия. Из нейтрального водного раствора которого при добавлении различных крупных катионов ( $\text{Ph}_4\text{P}^+$ ,  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ ,  $\text{Ph}_3\text{MeP}^+$ ,  $\text{Ph}_3\text{EtP}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) был осажден ряд неизвестных ранее солей с анионом  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ , а из щелочного с анионом  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ . Полученные соли были использованы для изучения реакционной способности аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  и его протонированного аналога  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  с рядом электрофильных и нуклеофильных реагентов, а также в реакциях полиэдрического расширения. В результате проведения экспериментальной работы были усовершенствованы известные методики, а также разработаны новые.

### 3.1. Октагидротриборатный анион $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$

Октагидротриборат анион  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  занимает в иерархии бороводородных соединений промежуточное положение между низшими комплексными гидридами бора, в частности тетрагидроборатным анионом  $\text{BH}_4^-$ , и полиэдрическими бороводородами  $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$  ( $n = 6 \div 12$ ). При этом треугольная геометрия аниона позволяет рассматривать его как «строительный блок» для их получения<sup>7</sup>.

Для осуществления нашей цели было необходимо подобрать такие вещества, которые могли бы как и дийод окислять тетрагидроборат натрия с выделением диборана, а также условия, в которых полученный диборан, не покидая реакционную массу, вступал бы в реакцию с избытком тетрагидробората натрия, давая анион  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ . Наиболее перспективными в данном аспекте оказались галогениды металлов<sup>8</sup>.

На основе литературных данных был выделен следующий ряд галогенидов:  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ , которые могут взаимодействовать с анионом  $[\text{BH}_4]^-$  с выделением диборана. Отметим, что иодиды металлов из данного ряда были сразу исключены, т.к. их

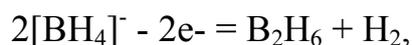
<sup>7</sup> Klanberg F., et al, *Inorg. Chem.* 5, 1955 (1966); Klanberg F. et al, *Inorg. Chem.* 6, 1271 (1967); Comprehensive Inorganic Chemistry. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1973; Ellis I.A. et al, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3885 (1963); Makhlouf J.M. et al, *Inorg. Chem.* 6, 1196 (1967).

<sup>8</sup> Хаин В.С. и др. Борогидриды щелочных металлов и тетраалкиламмония (УГТУ, Ухта, 2001)

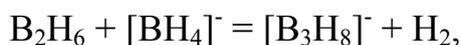
присутствие в реакционном растворе очень сильно затрудняет выделение целевого продукта<sup>9</sup>.

В предложенной нами схеме синтеза образующийся в результате взаимодействия галогенида с тетрагидроборатом натрия диборан не будет покидать реакционную массу, а будет *in situ* вступать в реакцию с избытком  $[\text{BH}_4]^-$ .

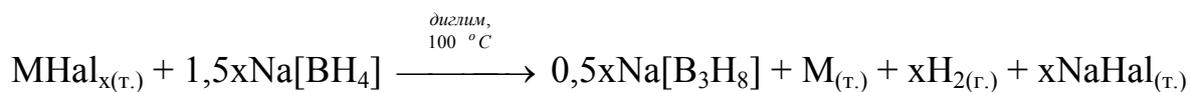
Наиболее вероятная схема процесса заключается в первичном окислении аниона  $[\text{BH}_4]^-$  галогенидом с выделением диборана:



Второй стадией процесса является взаимодействие растворенного в диглиме  $\text{B}_2\text{H}_6$  с избытком  $[\text{BH}_4]^-$  при 100 °С:



давая в результате октагидротриборатный анион. В общем процесс можно описать следующим уравнением реакции:



Такая схема хорошо согласуется с данными полученными в<sup>10</sup>. Авторам удалось получить наночастицы цинка из  $\text{ZnCl}_2$  при взаимодействии с анионом  $[\text{BH}_4]^-$ . Хотя в этом случае происходило более глубокое окисление тетрагидроборатного аниона до аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ , это может быть связано как с большей температурой синтеза, так и с увеличением его времени.

При использовании всех галогенидов выход октагидротриборатного аниона составлял более 75%, а в случае использования  $\text{CuCl}$  и  $\text{BiCl}_3$  выходы были близки к количественным. Другими продуктами взаимодействия галогенидов металлов с  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  являлись соответствующие металлы в виде зеркала на реакционном сосуде, либо в виде мелкодисперсного осадка, соответствующий галогенид натрия, а также газообразный водород.

Существенные различия в величинах химических сдвигов и положении сигналов в спектрах солей анионов  $[\text{BH}_4]^-$  и  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  позволяют проводить

<sup>9</sup> К.С. Nainan et al, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 765 (1970)

<sup>10</sup> S.R.Ghanta et al, *Dalton Trans.* **42**, 8420 (2013)

контроль полноты протекания процесса окисления аниона  $[\text{BH}_4]^-$  в анион  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ . По мере протекания процесса квинтет в области  $-41,15$  м.д., относящийся к аниону  $[\text{BH}_4]^-$  исчезает (рис. 1). В итоге в спектре  $^{11}\text{B}$  ЯМР, по истечении 3 часов нагревания до  $100^\circ\text{C}$ , остается сигнал от единственного борсодержащего продукта – аниона  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ .

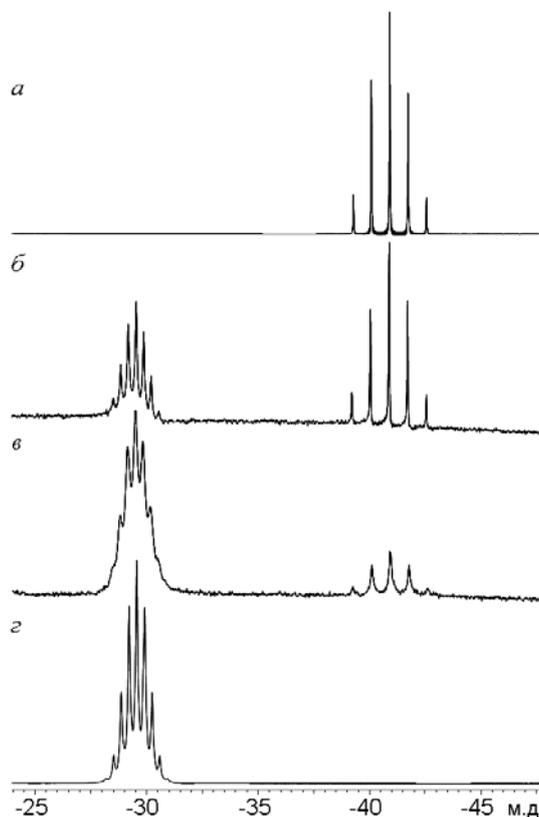
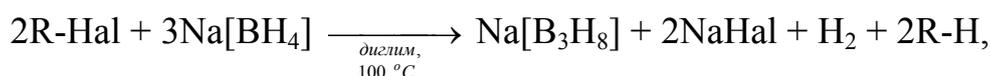


Рис. 1. ЯМР  $^{11}\text{B}$  спектры нагретого до  $100^\circ\text{C}$  реакционного раствора содержащего  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  и  $\text{CuCl}$  в диглиме. Спектры записаны через 0 (а), 0.5 (б), 1.5 (в) и 3 (г) часа.

Также нами был реализован аналогичный подход, но с использованием органических галогенидов в качестве окислителей. Подбор оптимальных соединений осуществлялся ориентируясь на их температуру кипения. Хлороформ и дихлорметан не позволили провести реакцию, так как их температура кипения гораздо ниже температуры проведения синтеза. В случае дихлорэтана можно использовать его избыток (не менее 4 кр.), однако выход при этом все равно остается сравнительно низким. В итоге наиболее подходящими соединениями оказались следующие органические галогениды:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ . Отметим, что нам не удалось обнаружить какие либо существенные различия в ходе процессов для  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ -замещенных соединений.

Предположительно механизм протекания реакции аналогичен механизму взаимодействия галогенидов металлов с тетрагидроборатом натрия. Окислителем в данном случае, вероятно, является карбокатион  $R^+$ , тем более что высшие бороводородные анионы способны стабилизировать карбокатион в солях и растворах<sup>11</sup>.

В соответствии с предложенной нами схемой синтеза образующийся при взаимодействии алкилгалогенида с  $Na[BH_4]$  диборан *in situ* вступает в реакцию с избытком  $BH_4^-$ . В целом, процесс можно описать следующим уравнением:



При использовании изученных алкилгалогенидов выход октагидротриборат-аниона превышал 75%. Другими продуктами взаимодействия алкилгалогенидов с  $NaBH_4$  были соответствующие углеводороды (в т.ч. летучие), а также соответствующий галогенид натрия и водород.

По данным  $^{11}B$  ЯМР спектра раствора  $Na[B_3H_8]$  в диглиме мостиковые атомы водорода в бороводородном анионе делокализованы. Обменные взаимодействия этих атомов с атомами бора приводят к сложному мультиплету в области сильного поля (-29,70 м.д., рис. 1з), превращающемся в симметричный синглет при широкополосном подавлении спин-спинового взаимодействия бор-водород.

Соответствие полученного продукта эталонным образцам и литературным данным подтверждали также данными ИК спектров поглощения. Так, в ИК-спектре суспензии  $Cs[B_3H_8]$  в вазелиновом масле (рис. 2) в области валентных колебаний В-Н находятся четыре полосы с высокой интенсивностью с максимумами при 2470, 2412, 2354, 2323  $cm^{-1}$ , полосы со средней интенсивностью при 2120 и 2080  $cm^{-1}$  можно отнести к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям мостиковых связей В-Н-В. Полосу высокой интенсивности в области 1150 – 1200  $cm^{-1}$  можно отнести к

<sup>11</sup> A. Avelar et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3491–3493

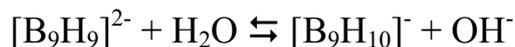
деформационным колебаниям  $\delta(\text{BH}_2) + \delta(\text{BBH})$ , а при  $1003 \text{ см}^{-1}$  к валентным колебаниям борного остова  $\nu(\text{BB})$ .

Оптимальным способом выделения аниона  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$  в виде твердого соединения является осаждение его в виде  $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_3\text{H}_8]$ , которая легко высушивается на воздухе, не требует специальных условий хранения и может быть переведена в цезиевую соль  $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$  взаимодействием с этанольным раствором трифторацетата цезия. Предлагаемое в литературе<sup>12</sup> высаливание натриевой соли 1,4-диоксаном не позволяет достичь столь же высоких выходов.

### 3.2. Нонагидро-кклозо-нонаборат(2-) анион $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ и его протонированная форма – декагидрононаборат(1-) анион $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^{2-}$

При «сухом» пиролизе октагидротрибората цезия образуется анион  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  наряду с анионами  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-13}$ . Известно, что наонагидро-кклозо-нонаборатный анион устойчив в нейтральных и щелочных водных растворах и разлагается в кислотных с образованием боратов и борной кислоты.

В водных растворах солей аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  по всей видимости существует равновесие:



Поэтому при добавлении к водному раствору кклозо-боратов щелочных металлов крупных катионов в осадок количественно выпадают соли протонированного аналога аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  состава  $\text{Cat}[\text{B}_9\text{H}_{10}]$  ( $\text{Cat} = \text{Ph}_4\text{P}^+$ ,  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ ,  $\text{Ph}_3\text{MeP}^+$ ,  $\text{Ph}_3\text{EtP}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ). Данный факт подтверждается элементарным анализом полученных солей.

В  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектре солей  $\text{Cat}[\text{B}_9\text{H}_{10}]$  (рис. 2а) наблюдаются два триплета при -4 м.д. (апикальные атомы бора) и -22,5 м.д. (атомы бора при основаниях треугольной призмы) с соотношением интегральных интенсивностей 1:3. Данный вид спектра соответствует  $D_{3h}$  геометрии девятивершинного полиэдра. Факт расщепления сигналов в триплеты говорит о взаимодействии каждого

<sup>12</sup> H.C. Milleret al, *Inorg. Chem*, **1964**, 3 (10), pp 1456-1463

<sup>13</sup> F. Klanberg, *Inorg. Chem*, 1966, 5(11), pp 1955-1960

атома бора в анионе  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  с двумя атомами водорода. Такой вид спектра, однако, не согласуется с данными<sup>14</sup> и однозначно исключает образование нидо-структуры IV(n) при комнатной температуре<sup>15</sup>. А миграция протона, по всей видимости, не ограничивается переходами через ребра B4-B5, т.е. гранями при одной апикальной вершине, и включает в себя также переходы через ребра B5-B5. Только миграция по всем апикальным граням аниона может объяснить такую высокую симметрию в  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектре аниона  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ .

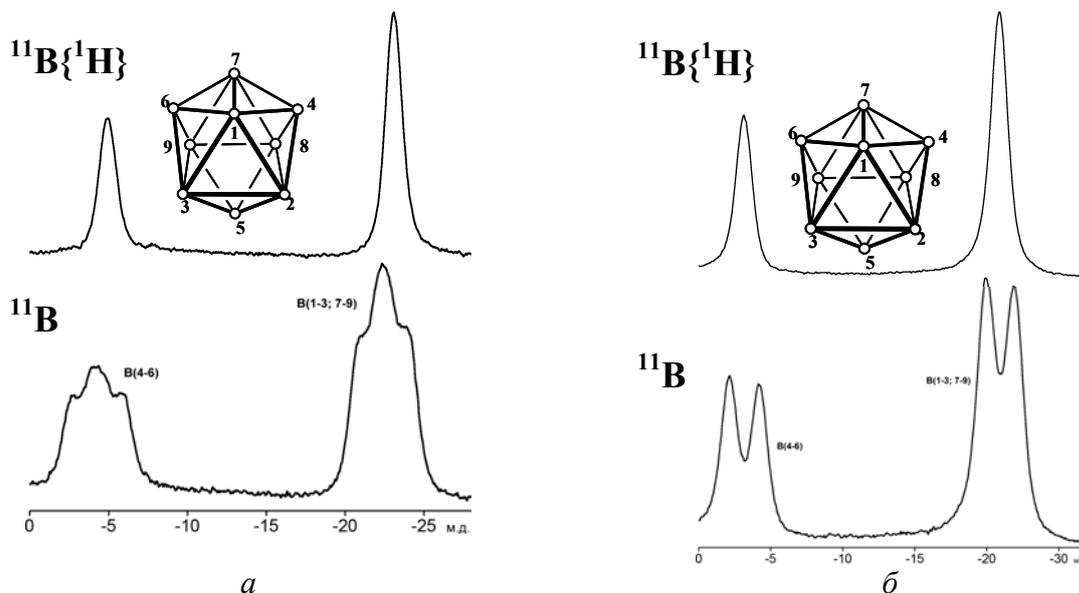
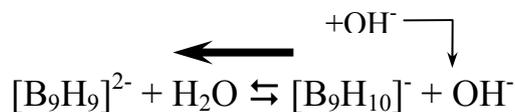


Рис. 2. Типичный вид ЯМР спектров растворов соединений  $\text{Cat}[\text{B}_9\text{H}_{10}]$  (а) и  $\text{Cat}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$  (б) ( $\text{Cat} = \text{Ph}_4\text{P}^+, \text{Ph}_4\text{As}^+, \text{Ph}_3\text{MeP}^+, \text{Ph}_3\text{EtP}^+, \text{Bu}_4\text{N}^+$ ) в дихлорметане.

Добавление к водным растворам декагидро-клозо-нонаборатов щелочных металлов избытка щелочи приводит к смещению равновесия в сторону аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ :



Последующее введение в раствор крупных катионов вызывает выпадение в осадок солей состава  $\text{Cat}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$  ( $\text{Cat} = \text{Ph}_4\text{P}^+, \text{Ph}_4\text{As}^+, \text{Ph}_3\text{MeP}^+, \text{Bu}_4\text{N}^+$ ). Данный факт подтверждается элементарным анализом полученных солей.

В  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектре солей  $\text{Cat}_2[\text{B}_9\text{H}_9]$  (рис. 2б) наблюдаются два дублета при -3 м.д. (апикальные атомы бора) и -21 м.д. (атомы бора при основаниях треугольной призмы) с соотношением интегральных интенсивностей 1:3.

<sup>14</sup> Химия неорганических гидридов под ред. Кузнецова Н.Т. (М.: Наука, 1990).

<sup>15</sup> Мебель А.М. и др., *Журн. неорг. хим.* 34, 1435 (1989)

Данный вид спектра соответствует  $D_{3h}$  геометрии девятивершинного полиэдра. Факт расщепления сигналов в дублеты говорит о взаимодействии каждого атома бора в анионе  $[B_9H_9]^{2-}$  только с одним атомом водорода.

Значения некоторых полос поглощения ИК-спектров солей аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  и его протонированного аналога аниона  $[B_9H_{10}]^-$  приведены в таблицах 1 и 2 соответственно. В общем случае полосы валентных колебаний В-Н связей солей аниона  $[B_9H_{10}]^-$  заметно уширяются по сравнению с полосами солей аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  с теми же катионами.

Таблица 1. Некоторые максимумы полос поглощения ИК-спектров солей аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ .

Соль	$\nu(B-H)$	$\delta(B-B-H)$	$\nu(B-B)$
$Cs_2[B_9H_9]$	2521 (оч.с.), 2461 (с.), 2442(с.), 2412(с.)	1051 (ср.), 989 (ср.), 885 (ср.)	665 (ср.)
$(Ph_4P)_2[B_9H_9]$	2488(ср.), 2455(ср.), 2435(с.), 2408(с.), 2369(ср.)	1108(с.), 996(ср.)	691(ср.)
$(Ph_4As)_2[B_9H_9]$	2516(сл.), 2446(с.), 2435(с.), 2415(с.), 2398(с.), 2387(с.), 2348(оч.сл.)	1082(с.), 998(ср.), 978(сл.)	689(ср.)
$(Bu_4N)_2[B_9H_9]$	2520(сл.), 2460(с.), 2443(с.), 2414(с.)	1113(ср.), 996(сл.)	721(ср.), 688(ср.)
$(Ph_3MeP)_2[B_9H_9]$	2448(с.), 2414(с.), 2376(ср.)	1150(ср.), 1107(сл.), 1030(ср.), 968(сл.)	743(ср.), 721(сл.)

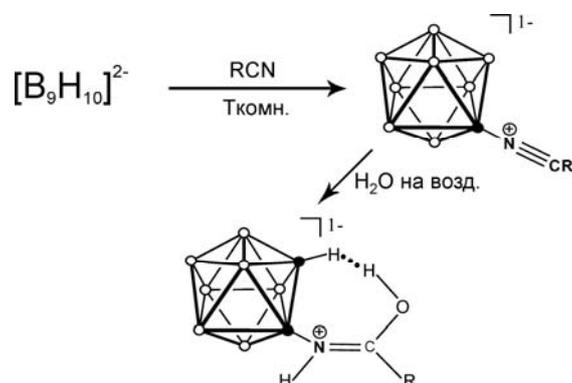
Таблица 2. Некоторые максимумы полос поглощения ИК-спектров солей аниона  $[B_9H_{10}]^-$ .

Соль	$\nu(B-H)$	$\delta(B-B-H)$	$\nu(B-B)$
$Ph_4P[B_9H_{10}]$	2513 (сл.), 2446 (с.), 2438 (с.), 2416 (с.), 2403 (с.), 2380 (с.), 2338 (с.)	1108 (ср.), 997 (сл.)	690 (ср.)
$Ph_4As[B_9H_{10}]$	2517 (сл.), 2443 (с.), 2432 (с.), 2412 (с.), 2401 (с.), 2393 (с.), 2381 (с.), 2358 (с.), 2338 (с.)	1077 (ср.), 995 (ср.)	684 (ср.)
$Bu_4N[B_9H_{10}]$	2513 (сл.), 2447 (с.), 2416 (с.), 2365 (с.), 2357 (с.), 2338 (с.), 2331 (с.), 2326 (с.)	1054 (сл.), 1023(сл.), 879 (ср.)	684 (сл.)
$Ph_3EtP[B_9H_{10}]$	2470 (с.), 2447 (с.), 2440 (с.), 2400 (с.), 2358 (с.), 2338 (с.)	1108 (ср.), 992 (ср.)	665 (ср.)
$Ph_3Me[B_9H_{10}]$	2451(с.), 2351(оч.сл.)	1163(сл.), 1113(ср.), 996(сл.)	714(ср.), 688(ср.)

### 3.3. Анион $[B_9H_9]^{2-}$ в условиях электрофильно индуцируемого нуклеофильного замещения

Взаимодействие аниона  $[B_9H_{10}]^-$ , как и аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  (протонированного аналога декагидро-клозо-декаборатного аниона), с

органическими нитрилами приводит к образованию замещенного продукта  $(\text{Ph}_4\text{P})[1\text{-B}_9\text{H}_8(\text{NCCCH}_3)]$ , который легко гидролизуется на воздухе с образованием соединения  $(\text{Ph}_4\text{P})[1\text{-B}_9\text{H}_8(\text{NHC}(\text{OH})\text{CH}_3)]$ :



В ЯМР  $^{11}\text{B}$  спектре  $(\text{Ph}_4\text{P})[1\text{-B}_9\text{H}_8(\text{NHC}(\text{OH})\text{CH}_3)]$  (рис. 3) наблюдаются 5 дублетов при 27, -1, -8, -21, -25 м.д. и один синглет при -32 м.д. с отношением интегральных интенсивностей 1:1:1:2:3:1. Данный вид спектра отвечает  $D_{3h}$  геометрии девятивершинного полиэдра с одним заместителем при одном из высокоординированных атомов бора. Синглет в области сильного поля при -32 м.д. можно отнести к атому бора, находящемуся в основании треугольной призмы, при котором находится заместитель (B1). Дублет в слабом поле при 27 м.д. можно отнести к апикальному атому бора, находящемуся напротив замещенного атома бора (B5). Наличие двух (а не одного с большей интегральной интенсивностью) дублетов при -1 и -8 м.д. объясняется протон-гидридным взаимодействием заместителя с B(6)-H группой, что несколько смещает сигнал от атома B(6) в область сильного поля относительно сигнала от атома B(4). Дублет при -21 м.д. можно отнести к атомам бора, находящимся в противоположном от заместителя основании призмы, а при -25 к атомам бора, находящимся в том же основании, что и атом бора с заместителем. К сожалению, при попытке проведения подобных же реакций с кислородсодержащими нуклеофилами не удается получить замещенные продукты. Возможно это связано с тем, что при комнатной температуре соли аниона  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  оказываются нерастворимы в эфирах и диалкиламидах, а при нагревании происходит разрушение кластера с образованием полимерных продуктов.

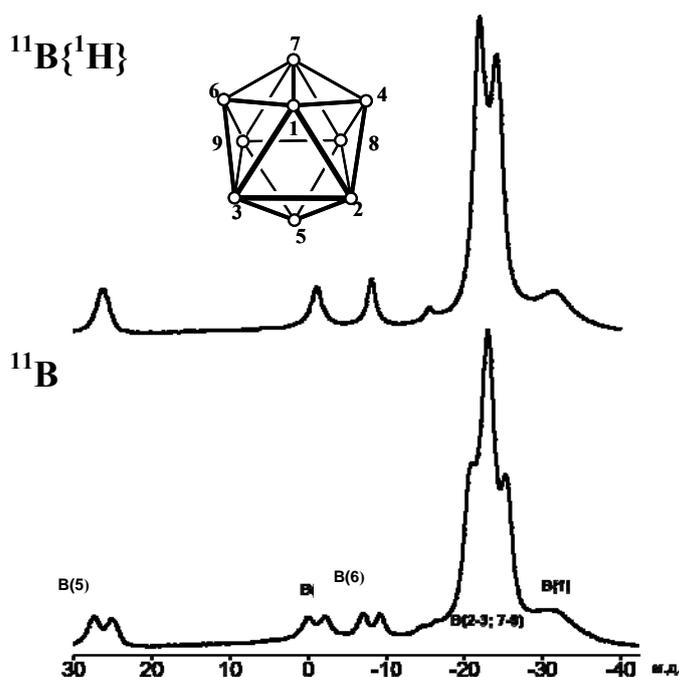


Рис. 3. ЯМР спектры раствора соединения  $(\text{Ph}_4\text{P})[1\text{-B}_9\text{H}_8(\text{NHC}(\text{OH})\text{CH}_3)]$  в ацетонитриле.

Попытки инициировать продукты замещения в других условиях, в которых анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  охотно подвергается подобным превращениям, приводит к совершенно иным результатам. Так, взаимодействие карбокатионов с анионом  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  в различных растворителях проходило с образованием анион-радикала  $[\text{B}_8\text{H}_8]^{\bullet-}$ .

Таким образом, этот аспект химии аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  сильно отличает его от высших полиэдрических анионов бора. Это по всей видимости связано с крайней неустойчивостью его дегидрированной формы  $[\text{B}_9\text{H}_8]^-$ , которая должна бы была образовываться при взаимодействии с электрофилами (E) и последующем отщеплении гидрид-иона в виде  $[\text{HE}]^-$ .

### 3.4. Реакции полиэдрического расширения с участием аниона $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$

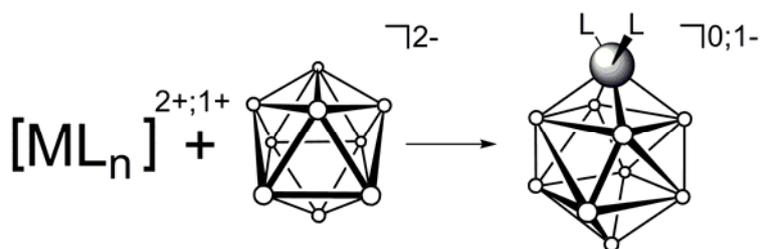
Гомоядерное полиэдрическое расширение аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  протекает при взаимодействии *клозо*-нонаборатного аниона как с избытком триэтиламинборана, так и с его недостатком. В качестве продуктов при этом образуются смеси анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  в различных соотношениях.

В случае, взаимодействия *клозо*-нонаборатного аниона с избытком триэтиламинборана анион  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  полностью подвергся конверсии в анионы

$[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  (50 %<sub>мольн.</sub>) и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  (50 %<sub>мольн.</sub>). В случае использования недостатка триэтиламинборана (в толуоле) селективность процесса склоняется в сторону образования аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  (80 %<sub>мольн.</sub>).

Таким образом метод с использованием избытка триэтиламинборана позволяет полностью превратить анион  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  в смесь анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Однако, поскольку анион  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  может взаимодействовать с триэтиламинбораном с достройкой до  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ , то по этому методу невозможно достичь значимой селективности по аниону  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ . Проведение реакции в «инертном» растворителе со стехиометрическим количеством триэтиламинборана приводит к значительному увеличению селективности. Аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  образуется в 4 раза больше чем аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Отметим, что разделение этой смеси не вызывает трудностей, т.к. легко достигается дробной перекристаллизацией из-за значительной разницы в растворимостях тетрафенилфосфониевых солей анионов  $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$  ( $n = 9, 10, 12$ )<sup>16</sup>.

Нами были изучены реакции **гетероядерного полиэдрического расширения** протекающие между солями *клозо*-нонаборатного аниона и некоторыми комплексами металлов в среде органических растворителей, а также твердофазно с механической активацией процесса. В качестве исходных соединений металлов применялись различные комплексы Ni(II) и Pd(II), которые условно можно разделить на два класса: нейтральные и анионные. Также использовались галогениды  $\text{MCl}_2$ , которые при растворении в ацетонитриле давали нейтральные комплексы  $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ . Взаимодействие этих комплексов с тетрафенилфосфониевой солью *клозо*-нонаборатного аниона в ацетонитриле протекает по следующей схеме:



<sup>16</sup> Агафонов А.В. Дис. канд. хим. наук. (М.: ИОНХ РАН, 1982)

В случае использования комплекса никеля(I)  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]_2$  внедрение металла в кластер сопровождается диспропорционированием  $\text{Ni}^{\text{I}} \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{Ni}^{\text{II}}$ :



Аналогичный комплекс, в котором в качестве противоиона выступает  $\text{Cs}^+$ , описан в <sup>17</sup>

Полученные металлоработаны представляют собой десятивершинные полиэдры, в которых атом металла занимает исключительно апикальную позицию. Во всех синтезированных соединениях к атому металла координированы органические лиганды. Их можно разделить на три типа: монодентатные (ацетонитрил  $\text{CH}_3\text{CN}$ , трифенилфосфин  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ), лиганды с хелатирующим эффектом (ацетилацетонат  $\{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3\}^-$ ) и лиганды с  $\pi$ -связыванием (циклооктадиен  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  и циклопентадиенил(1-)  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ). Отметим, что в зависимости от заряда координированного к атому металла лиганда, образуются нейтральные  $[\text{MLB}_9\text{H}_9]$  ( $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{C}_8\text{H}_{12}$ ) или анионные  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3[\text{MLB}_9\text{H}_9]$  ( $\text{L} = \{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})\text{CH}_3\}^-, \text{C}_5\text{H}_5^-$ ) металлоработаны. Также отметим, что при использовании  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{X}_2]$  и  $\text{K}_2[\text{PdX}_4]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) в качестве исходных соединений металла образуются одинаковые металлоработаны  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_9\text{H}_9]$

По всей видимости в реакцию с комплексами металлов вступает форма аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  с симметрией  $\text{C}_{4v}$ , которая является интермедиатом РКР перегруппировки, предсказанной Липскомом (рис. 4)<sup>18</sup>.

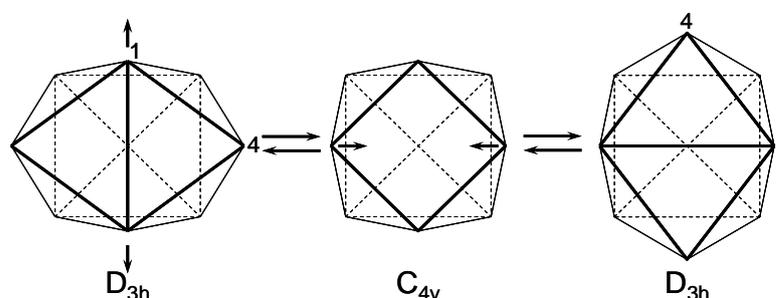


Рис. 4. Схема РКР (ромб-квадрат-ромб) перегруппировки в девятивершинном полиэдре.

<sup>17</sup> Leyden R.N. et al. *JACS*. **100**, 3758 (1978)

<sup>18</sup> Lipscomb W.N. *Science*, **153**, 373 (1966)

Данная форма содержит электроноизбыточную квадратную грань способную координировать атом металла (рис. 5).

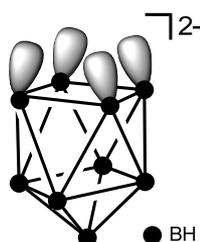


Рис. 5. Строение  $C_{4v}$  формы аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  с электроноизбыточной квадратной гранью

Факт образования металлораборанов однозначно подтверждается  $^{11}B$  ЯМР спектрами (табл. 3). При протекании реакции существенно изменяется вид спектра  $^{11}B$  ЯМР. Так, два сигнала в сильном поле при -3.0 и -22.0 м.д., которые относятся к апикальным и лежащим в основаниях призмы соответственно атомам аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ , исчезают, и появляются группы новых полос очень сильно смещенных в слабое поле. Такой эффект связан с влиянием металла, внедрившегося в кластер из атомов бора, а также с изменением исходной полиэдрической геометрии (трехшапочная тригональная призма) на архимедову антипризму. Атом металла при этом занимает апикальное положение. Сигналы от апикального атома бора и сигналы от атомов экваториального пояса, удаленного от атома металла, находятся в области слабого поля, сигнал от пояса расположенного рядом с металлом находится в районе 0 м.д. Интегральная интенсивность 1:4:4 соответственно, все сигналы являются дублетами, что говорит о присутствии атома водорода при каждом атоме бора.

Табл. 3. Данные  $^{11}B$  ЯМР спектров металлораборанов

Соединение	Р-ль	В2-В5	В6-В9	В10
$[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$	$CH_3CN$	6.6	43.5	90.5
$(Ph_4P)[Ni(acac)B_9H_9]$	$CH_3CN$	4.3	41.5	86.5
$(Ph_4P)[Ni(C_5H_5)B_9H_9]$	$CH_3CN$	-1.1	29.2	74.0
$[Ni(PPh_3)_2B_9H_9]$	$CH_2Cl_2$	-2.1	28.2	72.9
$[Pd(CH_3CN)_2B_9H_9]$	$CH_3CN$	10.4	54.0	105.0
$(Ph_4P)[Pd(acac)B_9H_9]$	$CH_3CN$	6.0	50.6	100.9
$[Pd(COD)B_9H_9]$	$CH_3CN$	5.0	47.4	98.6
$[Pd(PPh_3)_2B_9H_9]$	$CH_2Cl_2$	-2.3	28.2	73.1

Тип металла сказывается на положении сигналов в ЯМР спектрах соединений: при одинаковом окружении металла сигналы палладаборанов заметно смещены в область более слабого поля относительно соответствующих сигналов никеллаборанов. Кроме того при изменении дополнительных лигандов  $PPh_3 - Cr^- (COD) - aсac^- - CH_3CN$  для никеллаборанов и палладаборанов также наблюдается смещение их сигналов в область более слабого поля.

В ИК спектрах металлаборанов можно отметить общую тенденцию к уменьшению диффузного характера полосы валентных колебаний связей ВН (по сравнению с анионом  $B_9H_9^{2-}$ ) и ее смещение в область больших волновых чисел на  $80-100\text{ см}^{-1}$ . Так, полосы валентных колебаний связей В-Н соединений  $(Ph_4P)[1-(\eta^5-C_5H_5Ni)B_9H_9]$ ,  $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$  и  $(Ph_4P)[Ni(aсac)B_9H_9]$  сужены и имеют более симметричную форму чем в солях аниона  $[B_9H_9]^{2-}$ . Спектр во многом напоминает спектры солей аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-19}$ . В спектрах соединений  $[Ni(CH_3CN)_2B_9H_9]$  и  $[Pd(CH_3CN)_2B_9H_9]$  с координированными нитрилами в этой области также присутствуют полосы при  $2361, 2336, 2304\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям  $\nu(C\equiv N_{\text{коорд.}})$ .

Предложенные нами синтетические методики заключаются не только в обычном подходе проведения синтеза в среде органического растворителя, но и в твердой фазе с применением МХА. Следует отметить, что в химии кластерных гидридов бора данный подход зачастую позволяет существенно увеличить выходы синтезируемых продуктов за счет нивелирования роли растворителя<sup>20</sup>. Однако, осуществить реакцию нам удалось лишь для  $(Ph_4P)[Ni(C_5H_5)B_9H_9]$ , в то время как в других случаях образования металлаборана не наблюдается. Возможно, это связано с влиянием растворителя на состояние равновесия РКР перегруппировки.

Несколько иные закономерности были отмечены при **взаимодействии аниона  $[B_9H_9]^{2-}$  с комплексами Co и Rh**. Изомеры  $[1-Co(aсac)B_9H_9]$  и  $[2-Co(aсac)B_9H_9]$  образуются при кипячении раствора  $[B_9H_9]^{2-}$  и  $[Co(aсac)_3]$  в

<sup>19</sup> L. A. Leites, *Chem. Rev.*, 1992, 92, p. 279

<sup>20</sup> Zhizhin K.Yu. et al., *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 55(14), pp 2128-2147

течении часа. Вывод об образовании таких продуктов сделан на основе  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектров.  $[1\text{-Co(асас)B}_9\text{H}_9]$  и  $[2\text{-Co(асас)B}_9\text{H}_9]$  представляют собой двушапочные квадратные антипризмы с гетероатомами в апикальном положении (1-изомер) и экваториальном (2-изомер) по данным  $^{11}\text{B}$  ЯМР спектроскопии (табл. 4).

Аналогичная картина образования двух изомеров наблюдается  $[1\text{-Rh(PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$ ,  $[2\text{-Rh(PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$  и при взаимодействии комплекса Уилкинсона с анионом  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  в ацетонитриле.

Таблица 4. Данные  $^{11}\text{B}$  ЯМР  $[1\text{-M(PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$  и  $[2\text{-M(PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$  ( $\text{M} = \text{Rh}^{2+}, \text{Co}^{3+}$ ).

Соединение	Положение сигналов, м.д.	Соотношение инт. интенсивностей
$[1\text{-Co(асас)B}_9\text{H}_9]$	107.8, 19.8, 8.2	1:4:4
$[2\text{-Co(асас)B}_9\text{H}_9]$	50.5, 11.0, 7.7, -11.6, -27.6	1:1:3:2:2
$[1\text{-Rh(PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$	95.2, 20.3, -9.27	1:4:4
$[2\text{-Rh(PPh}_3)_2\text{B}_9\text{H}_9]$	53.7, 10.5, 6.3, -12.7, -27.94	1:1:3:2:2

Возможной причиной образования двух изомеров в данном случае может быть участие в координации ионом металла  $\text{C}_{2v}$  формы<sup>21</sup> (рис. 6), которая была постулирована как одна из возможных конфигураций возникающих в процессе РКР перегруппировки.

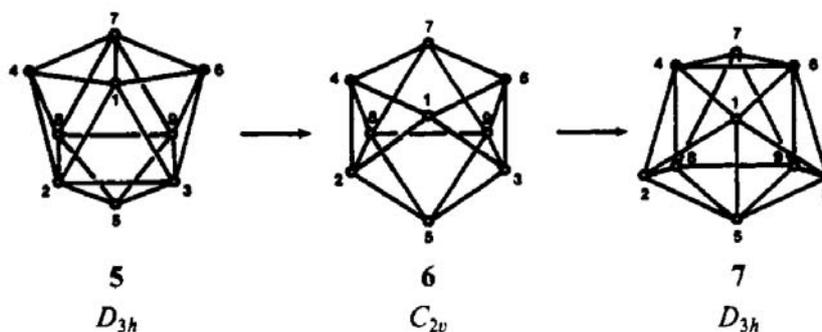


Рис. 6. Схема двойной РКР перегруппировки в анионе  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ .

Таким образом, анион  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  оказался способен вступать в существенно более широкий круг реакций полиэдрического расширения, чем было описано ранее в литературе. Нами показано, что в таких реакциях образуются полиэдрические металлабораны с атомом металла в исключительно апикальном положении, который координирует дополнительные органические лиганды.

<sup>21</sup> Guggenberger L.J. et al, J. Am. Chem. Soc. 98, 7221 (1976); Gimarc B.M. et al, Inorg. Chem. 25, 2708 (1986)

## Выводы

1. В результате проведенных экспериментальных исследований показано, что характер реакционной способности аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  отличается от других высших полиэдрических анионов бора и характеризуется существенно большей склонностью к процессам связанным с изменением размера борного остова.
2. Усовершенствованы препаративные методы получения солей аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  пиролизом  $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ . Для реализации этой схемы разработаны новые подходы к синтезу солей аниона  $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ , базирующиеся на взаимодействии тетрагидроборатов с солями металлов ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ) и алкил/арилгалогенидами ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ). Методы отличаются высокими, вплоть до количественных, выходами целевых продуктов и отсутствием нежелательных побочных продуктов.
3. Найдено, что при осаждении малорастворимых солей из сильноосновных водных растворов содержащих анион  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  образуются соли аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ , а из нейтральных – соли аниона  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ . На этой основе разработаны методы получения декагидроноборатов  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$ , изучены их физико-химические и химические свойства.
4. Разработана группа методов синтеза металлаборанов с полиэдрическим остовом  $[\text{MB}_9\text{H}_9]$ , базирующихся на реакциях полиэдрического расширения при взаимодействии солей аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  и  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  с комплексами металлов VIIIБ группы. Показано, что вне зависимости от типа металла преимущественно образуются соединения с апикальным расположением гетероатомов в двухшапочной Архимедовой антипризме. Предложено использование солей аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  в реакциях полиэдрического расширения для получения солей высших представителей *клозо*-боратных анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ , основой для которого являются реакции с низкомолекулярными комплексами борана ( $\text{R}_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ ).
5. Показано, что взаимодействие солей аниона  $[\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  с органическими нуклеофильными реагентами только в случае нитрилов приводит к

образованию монозамещенных продуктов с расположением заместителя при высококоординированном атоме бора. Найдено, что реакции электрофильноиндуцируемого нуклеофильного замещения, характерные для высших полиэдрических бороводородных анионов, не протекают в случае аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$ , а приводят, как правило, к селективному окислению с уменьшением числа атомов бора в кластере и образованию анион радикала  $[\text{B}_8\text{H}_8]^{\bullet-}$ .

### Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. K. Yu. Zhizhin, N. N. Mal'tseva, A. Yu. Bykov, and N. T. Kuznetsov, Modern Aspects of the Chemistry of Complex Boron and Aluminum Hydrides // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, Vol. 55, No. 14, С. 2128-2147,
2. Быков А.Ю., Разгоняева Г.А., Мальцева Н.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый метод синтеза аниона  $\text{B}_3\text{H}_8^-$  // *Журнал неорганической химии*. **2012**. Т. 57, № 4, С 531-534.
3. А.Ю. Быков, Н.А. Селиванов, Н.А. Вотинова, Н.Б. Генералова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов, Методы синтеза металлаборанов с полиэдрическим остовом  $[\text{MB}_9\text{H}_9]$ , где  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$  // *Вестник МИТХТ* **2012**, Т. 7, №6, С. 64-68.
4. Быков А.Ю., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез и реакционная способность некоторых производных нонагидро-клозо-нонаборатного аниона  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  // Тез. докл. XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, **2009**), с. 35-36.
5. А.Ю. Быков, С.С. Акимов, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. Реакции полиэдрического расширения в клозо-нонаборатном анионе  $[\text{B}_9\text{H}_9]^{2-}$  при взаимодействии с комплексами платины (II) и палладия (II) // тез. докл. XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов в двух частях. Часть 1/ Новосибирск: ИНХ СО РАН, **2010**, с. 85.

6. Быков А.Ю., Козлова А.Д., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новые способы получения аниона  $[B_3H_8]^-$  // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Суздаль, 6-11 июня, **2011**, с. 70
7. Быков А.Ю., Разгоняева Г.А., Масанов А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Реакции полиэдрического расширения в *клозо*-нонаборатном анионе  $[B_9H_9]^{2-}$  при взаимодействии с комплексами металлов VIIIБ группы, XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 25–30 сентября 2011 г. Тез. докл. В четырех томах. Том 1. с. 142.
8. Быков А.Ю., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Анион  $[B_3H_8]^-$  - «строительный материал» для кластеров бора и металлборанов. Тез. докл. IV Молодежной научно-технической конференции «Научоемкие химические технологии – 2011», Москва, 9-10 ноября 2011 г., с. 30.

#### Публикации, находящиеся в печати

1. А.Ю. Быков, Н.Н. Мальцева, Н.Б. Генералова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. О взаимодействии тетрагидробората натрия с алкил- и арилгалогенидами: новый подход к синтезу анионов  $B_3H_8^-$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . // *Журнал неорганической химии*. **2013**. Т. 58, № 11, С. 1474-1477.