

На правах рукописи



**Клюкин Илья Николаевич**

**Методы направленной функционализации  
производных *клозо*-декаборатного аниона  
с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород**

02.00.01 — Неорганическая химия

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 2017

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)

Научный руководитель: **Жижин Константин Юрьевич**, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

Официальные оппоненты: **Бокач Надежда Арсеньевна**, доктор химических наук, профессор кафедры физической органической химии, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета.  
**Гришин Иван Дмитриевич**, кандидат химических наук, заведующий Лабораторией органического синтеза и радикальных процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Защита состоится **7 июня 2017 года в 11 часов 00 минут** на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте [www.igic.ras.ru](http://www.igic.ras.ru)

Автореферат разослан 4 апреля 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.021.01, кандидат химических наук



А.Ю.Быков

## Общая характеристика работы

Полиэдрические бороводороды занимают особое положение в химии бора, что связано с возможностью создания молекулярных платформ на основе кластеров бора, которые могут использоваться в медицине, катализе, фотохимии<sup>1</sup>. Особый интерес представляет создание веществ для <sup>10</sup>B–нейтронозахватной терапии опухолей на основе кластерных анионов бора<sup>2</sup>. В основе <sup>10</sup>B–НЗТ лежит ядерная реакция взаимодействия стабильного изотопа бора–10 с тепловыми нейтронами. В идеальном случае происходит разрушение только опухолевых клеток, включая сколь угодно мелкие метастазы, без повреждения нормальных тканей в облучаемом объеме<sup>3</sup>.

Центральное место в химии кластеров бора занимают *клозо*-боратные анионы общего вида  $[B_nH_n]^{2-}$ , где  $n=10, 12$ . Так, анион  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  обладает целым рядом отличительных физико-химических свойств, таких как низкая токсичность, термическая, гидrolитическая и окислительная устойчивость. Разработано множество подходов к функционализации *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-4}$ . В основе данных подходов лежат разнообразные процессы, протекающие по механизму электрофильного, радикального, нуклеофильного замещения. На основе этих процессов были получены оксониевые, нитрильные, карбонильные и галогенпроизводные *клозо*-декаборатного аниона.

В настоящее время наиболее изученными подходами к функционализации *клозо*-декаборатного аниона являются процессы, протекающие по EINS-механизму (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение). В зависимости от индуктора (галогениды

---

<sup>1</sup> Boron Science: New Technologies and Applications / ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2011.

<sup>2</sup> Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. Derivatives of the closo-dodecaborate anion and their application in medicine // Russ. Chem. Bull. 2002. Vol. 51, № 8. P. 1362–1374.

<sup>3</sup> Жижин К.Ю. Соединения *клозо*-бороводородных анионов  $B_{10}H_{10}^{2-}$  и  $B_{12}H_{12}^{2-}$  с *экзо*-полиэдрическими связями В-О, В-С, В-N: дис...канд. хим. наук: 02.00.01 / Жижин Константин Юрьевич.-М., 2002.-182с.

<sup>4</sup> Sivaev I.B., Prikaznov A. V., Naoufal D. Fifty years of the closo-decaborate anion chemistry // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. Vol. 75, № 11. P. 1149–1199.

элементов IIIA и IVB групп, HCl, CF<sub>3</sub>COOH) возможно образование производных *клозо*-декаборатного аниона с различной степенью замещения<sup>5</sup>. В качестве нуклеофильных субстратов могут выступать малоосновные органические соединения: нитрилы, простые эфиры, производные карбоновых кислот<sup>6</sup>.

Особый интерес представляют производные *клозо*-боратных анионов с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород. Данное обстоятельство связано с легкостью получения подобных производных и возможностью дальнейшей модификации. Поэтому **целью данной работы** стала разработка методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород.

Для достижения основной цели работы было необходимо решить ряд **задач**:

-разработка подходов к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10-n}(OR'R'')_n]^{2-n}$ .

-создание методов получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих *экзо*-полиэдрические связи В-О.

-изучение взаимодействия  $[B_{10}H_{11}]$  с карбоновыми кислотами и разработка подходов к получению карбоксилатных и карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона.

-разработка новых методов получения гидроксо- и алкокси производных *клозо*-декаборатного аниона.

-определение состава, строения и физико-химических (спектральных) свойств полученных соединений.

**Научная новизна работы.** Разработаны методы направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с

---

<sup>5</sup> Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of closo-decaborate anion  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  with exopolyhedral substituents // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, № 14. P. 2089–2127.

<sup>6</sup> Жижин К.Ю. Реакции *экзо*-полиэдрического замещения в кластерных анионах бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ : дис....док. хим. наук: 02.00.01 / Жижин Константин Юрьевич.-М., 2002.-270с.

экзо-полиэдрической связью бор-кислород, в том числе предложены и реализованы оригинальные подходы, позволяющие с высокими выходами и селективностью создавать соединения с различным типом заместителей, содержащих экзо-полиэдрические связи бор-кислород (оксониевых карбоксониевых, карбоксилатных и гидроксопроизводных).

Изучено взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с простыми эфирами в присутствии электрофильного индуктора трифторметансульфоновой кислоты  $CF_3SO_3H$ . Так в присутствии одного эквивалента индуктора образуются монозамещенные оксониевые производные  $[2-B_{10}H_9(OR'R'')]^-$ . Тогда как в случае 2 эквивалентов  $CF_3SO_3H$ , образуются  $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR'R'')]^0$ .

Созданы основы для получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно экзо-полиэдрические связи В-О и В-N. На основе взаимодействия оксониевого производного  $[B_{10}H_9(OR'R'')]^-$  с органическими нитрилами  $RCN$  в присутствии трифторметансульфоновой кислоты были получены производные общего вида  $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$ .

Найдено, что взаимодействие аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер. На первой стадии образуются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона вида  $[2-B_{10}H_9OC(OR')R]^-$ , При дальнейшем нагревании образуются производные общего вида  $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$ .

**Практическая значимость.** В ходе выполнения работы разработаны новые подходы к получению борсодержащих молекулярных платформ на основе производных *клозо*-декаборатного анион с экзо-полиэдрической связью В-О. Полученные производные могут выступать как перспективные синтоны для дальнейших химических модификаций с целью создания на их основе разнообразных неорганических и бионеорганических систем.

Разработаны удобные схемы получения бифункциональных производных *κ*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_8(OR'R'')(N(OCH_2CH_3)CR)]^0$ , а также дизамещенных оксониевых производных  $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ . Полученные соединения позволяют создавать борсодержащие молекулярные ансамбли, содержащие несколько активных групп, например транспортную и флуоресцирующую.

Предложены подходы к получению производных общего вида  $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$ . Карбоксоксониевые производные *κ*-декаборатного аниона обладают повышенной гидролитической устойчивостью и не окисляются кислородом воздуха. Данный класс соединений является перспективным для создания производных *κ*-декаборатного аниона, содержащих фрагменты биологически активных кислот.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- новые методы получения оксониевых производных *κ*-декаборатного аниона;
- создание подходов к получению бифункциональных производных содержащих *экзо*-полиэдрические связи В-О;
- разработка методов получения карбоксоксониевых производных *κ*-декаборатного аниона;
- новые подходы к получению гидрокси и алкоксипроизводных *κ*-декаборатов.

**Личный вклад автора** состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, а также участии в постановке основных задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Разработка общих стратегий к синтезу производных с *экзо*-полиэдрическими связями В-О выполнены совместно с д.х.н., академиком РАН, профессором Кузнецовым Н.Т. (ИОНХ РАН) и д.х.н., чл-корр. РАН, профессором Жижиным К.Ю. (ИОНХ РАН).

Синтез оксониевых производных общего вида  $B_{10}H_{10-n}(OR_1R_2)_n]^{(2-n)-}$ ,  $n=1,2$  выполнен совместно с к.х.н. Матвеевым К.Ю. (МИТХТ) и асп. Кубасовым А.С. (ИОНХ РАН).

Синтез бифункциональных производных клозо-декаборатного аниона, содержащих одновременно экзо-полиэдрические связи В-О и В-N выполнен совместно с к.х.н. Ждановым А.П. (ИОНХ РАН).

Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. Поляковой И.Н. (ИОНХ РАН) и д.х.н. Григорьевым М.С. (ИФХЭ РАН).

Эксперименты ЯМР выполнен к.ф.-м.н. В.И. Приваловым (ИОНХ РАН) и Г.А.Разгоняевой. (ИОНХ РАН)

Элементный анализ и ESI-масс-спектрометрические эксперименты выполнен к.х.н Ретивовым В.М. (ИРЕА).

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» Санкт Петербург, 2013, VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014», Санкт-Петербург, 2014 IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2015, IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev- 2015”, Санкт-Петербург, 2015, Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016», VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва 2016.

**Публикации.** Основные материалы диссертации представлены в 4 статьях и 7 тезисах докладов на вышеуказанных научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем работы составляет 151 страницу и включает 92 рисунка.

## Содержание работы

### Глава 1. Литературный обзор

Глава 1 содержит анализ и обобщение литературных данных по темам «Процессы замещения в *клозо*-декаборатном анионе», «Синтез и реакционная способность оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона» и «Синтез и свойства карбоксилатных и карбоксоониевых производных *клозо*-декаборатного аниона». В заключении к литературному обзору проводится обоснование целей и задач диссертационной работы.

### Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе приводятся основные методы получения и очистки исходных реагентов и соединений, физико-химические методы анализа, использованные для полученных соединений. Описаны методы получения оксониевых, карбоксоониевых, карбоксилатных и гидроксопроизводных.

Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector «EuroEA 3000», содержание бора – на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific). ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ–08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CD<sub>3</sub>CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию.

### 3. Обсуждение результатов

Главной задачей работы являлась разработка методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород. Для этого было необходимо разработать и оптимизировать подходы к получению карбоксилатных, карбоксоониевых, оксониевых и гидроксопроизводных *клозо*-декаборатного аниона. В основе данных процессов лежат реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения.

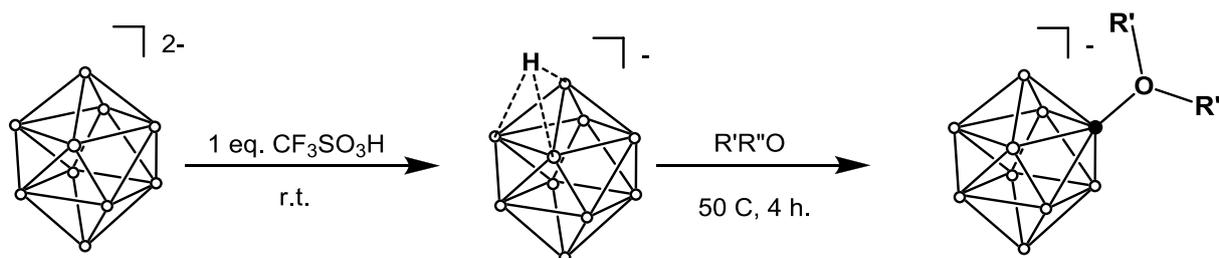
### 3.1 Новые методы синтеза оксониевых производных клозо-декаборатного аниона.

Нами были предложены и оптимизированы новые методы функционализации клозо-декаборатных анионов на основе реакции аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с простыми эфирами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты  $CF_3SO_3H$ .

#### 3.1.1 Синтез монозамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона

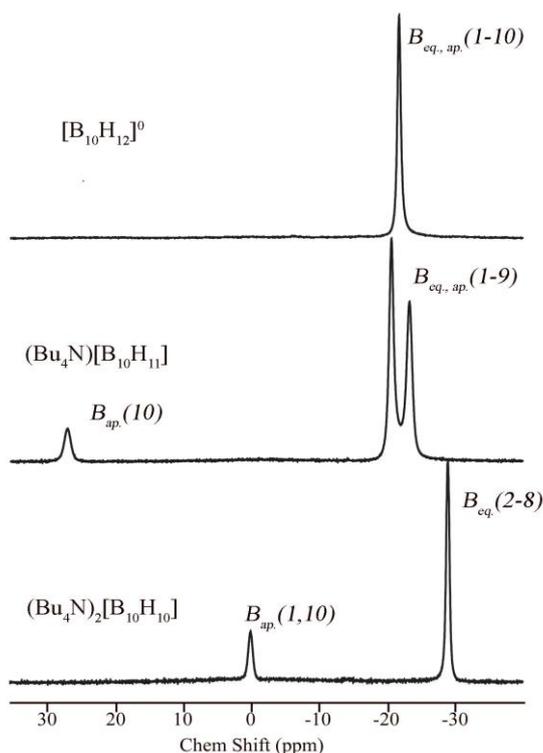
Первоначально была изучена система, содержащая анион  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и трифторметансульфоновую кислоту в соотношении 1:1 в отсутствие нуклеофила. Дихлорметан был выбран в качестве растворителя, из-за своей низкой нуклеофильности. В отсутствие нагревания образовывался анион  $[B_{10}H_{11}]^{-}$ , что подтверждалось методом  $^{11}B$  ЯМР спектроскопии. Так в спектре исходного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  наблюдалось два сигнала: сигнал от двух апикальных атомов бора при 0.3 м.д., и сигнал от восьми экваториальных атомов при -27.8 м.д.. Для аниона  $[B_{10}H_{11}]^{-}$  общий вид спектра изменялся, сигнал от одного из атомов бора, находящегося в апикальной позиции при 26.7 м.д., и два сигнала при -20.6 м.д. и -23.4 м.д., относящиеся к атомам бора в экваториальной позиции.

Введение в систему диоксана или другого простого ациклического или циклического эфира приводит к образованию монозамещенных продуктов общего вида  $[B_{10}H_9OR'R'']^{-}$  ( $R' = CH_2CH_2, CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_2CH_3, R'' = OCH_2CH_2, CH_2CH_2, CH_2CH_2CH_2, CH_2CHCH_3, CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_2CH_3$ ).



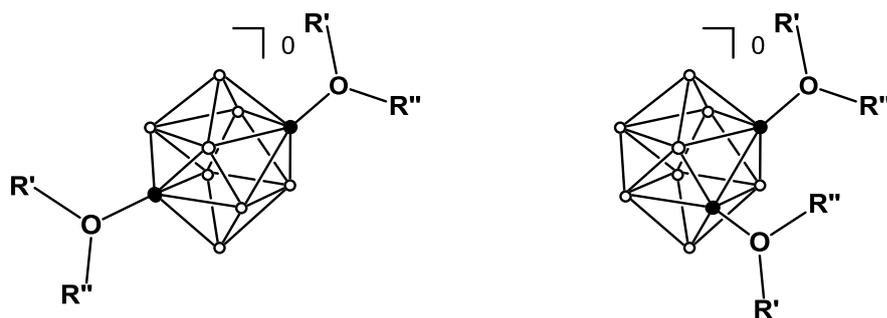
### 3.1.2 Синтез дизамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона

Увеличение в системе количества трифторметансульфоновой кислоты до соотношения 1:2 приводит к образованию клозо-декаборана  $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^0$ . В  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$  ЯМР спектре данного соединения присутствовал только один сигнал в сильном поле при -21.9 м.д. Подобное объединение сигналов от экваториальных и апикальных позиций можно также как и в случае с анионом  $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$  объяснить магнитной эквивалентностью атомов бора в борном кластере при его протонировании. Данный вид спектра соответствует координации двух  $\text{H}^+$  по противоположным экваториальным поясам.

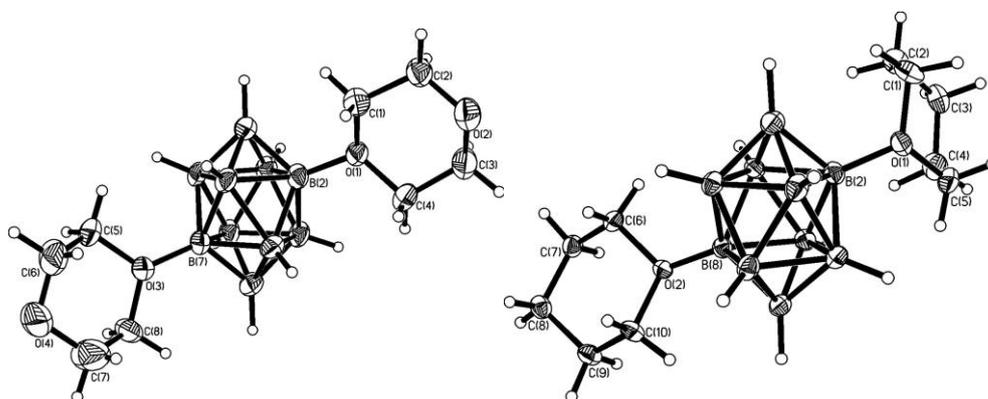


Синтез дизамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')_2]^0$  ( $\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}'' = \text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ ) проводился в среде соответствующего эфира, при нагревании порядка 70 °С. Стоит отметить, что образование оксониевых производных может происходить при комнатной температуре, но за гораздо большее (несколько дней) время. В случае дизамещенных оксониевых производных

возможно образование двух регио-изомеров с различным положением заместителей в экваториальных поясах.



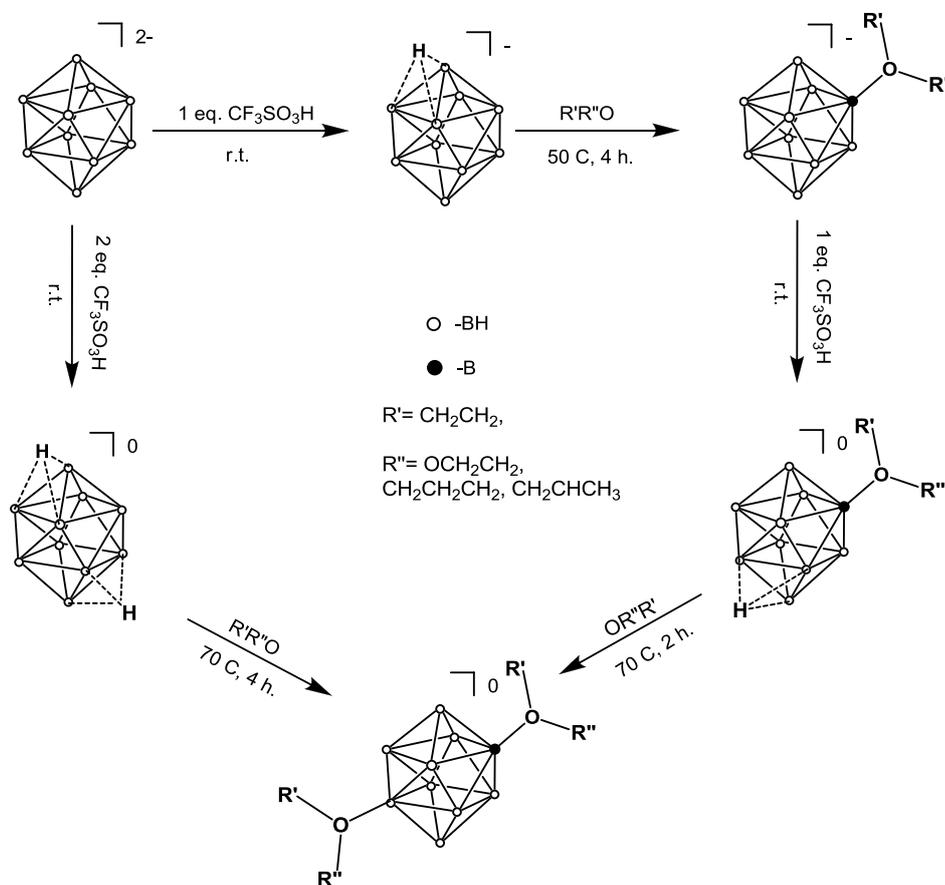
Разделение двух региоизомеров является сложной задачей. Хроматографическое разделение изомеров оказалось неэффективным из-за приблизительно равных времен удерживания 2,6- и 2,7-региоизомеров, поэтому оказалось возможным только уменьшить количество 2,6-изомера в исходной смеси. На наш взгляд, в зависимости от дальнейшей цели использования оксониевых производных (например, в синтезе борсодержащих полимеров) разделение региоизомеров не всегда обязательно. Однако кристаллизацией из этанольного раствора можно получить кристаллы 2,7-изомеров соединений  $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]^0$  и  $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_2]^0$ .



Был также предложен альтернативный подход к синтезу дизамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. В данном случае монозамещенные оксониевые производные были использованы в качестве стартовых веществ. Этот метод особенно удобен для синтеза гетерозамещенных боранов, например  $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)($

ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>)]. Превосначально, при протонировании в отсутствии нагревания образуется *квозо*-борат общей формулы [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>OR'R'']<sup>0</sup>.

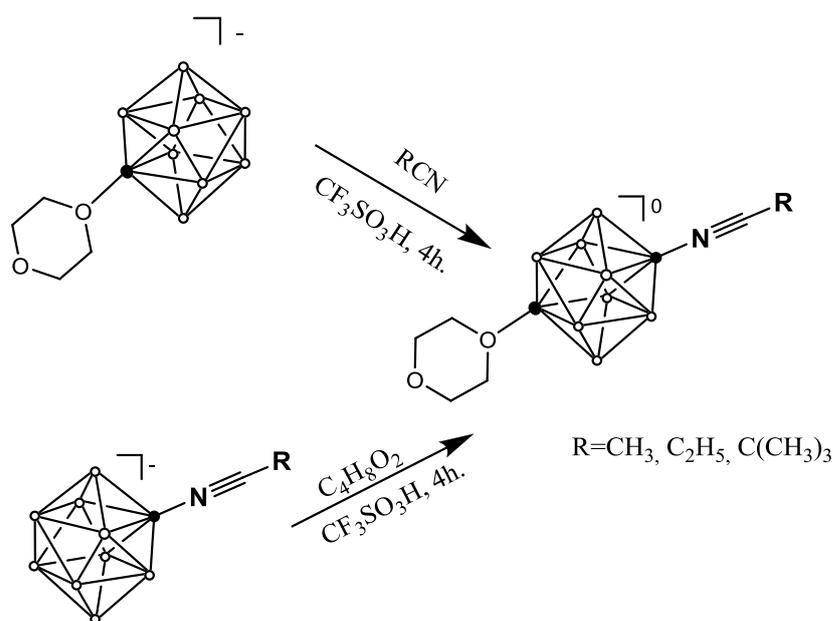
Взаимодействие *квозо*-боратного аниона с циклическими эфирами в присутствии двух эквивалентов трифторметансульфоновой кислоты имеет несколько последовательных стадий. На первой стадии образуется дипротонированный декаборан [B<sub>10</sub>H<sub>12</sub>]<sup>0</sup>. В соответствии с механизмом EINS (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение) следующая стадия должна включать отщепление молекулы водорода и образование интермедиата [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>0</sup>. Данный интермедиат очень реакционноспособен, из-за наличия вакантной орбитали на одном из атомов бора и немедленно реагирует с молекулой циклического эфира, образуя [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>OR'R'']<sup>0</sup> (R'=СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>, R''=ОСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>, СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>, СН<sub>2</sub>СНСН<sub>3</sub>). Затем должно происходить отщепление второй молекулы водорода и образование дизамещенного оксониевого производного *квозо*-декаборатного аниона общего вида [B<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(OR'R'')<sub>2</sub>]<sup>0</sup>.



### 3.2. Бифункциональные дизамещенные производные клозо-декаборатного аниона.

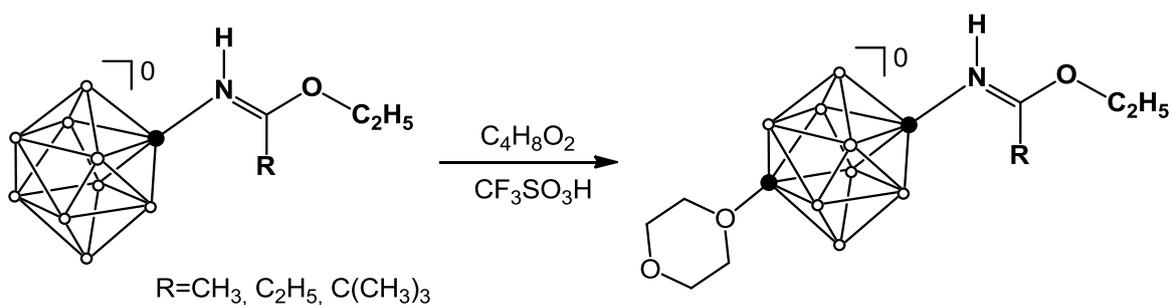
Предложенный подход к получению оксониевых производных клозо-декаборатного аниона, основанный на использовании в качестве индуктора для EINS-процессов трифторметансульфоновой кислоты  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , является достаточно универсальным и перспективным и позволяет вводить в клозо-декаборатный остов разнообразные экзо-заместители. Особый интерес представляет синтез дизамещенных производных общего вида  $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{NCR})]^0$ . Данные производные содержат в своем составе одновременно нитрильные и оксониевые фрагменты.

Мы предложили несколько подходов к получению производных общего вида  $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{NCR})]$  ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}=\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Первый основан на взаимодействии монозамещенных оксониевых производных с органическими нитрилами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты. В качественной модельной реакции было изучено взаимодействие  $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})]^-$  с  $\text{RCN}$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Иной подход заключается во взаимодействии нитрильных производных  $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NCR})]^-$  с простыми эфирами.



Выделение целевых дизамещенных производных затруднено за счет протекания побочных процессов гидролиза нитрильной группы экзо-полиэдрического заместителя. Образование побочных продуктов затрудняет интерпретацию спектрохимических данных, что делает невозможным определение региоселективности протекающих процессов, и не позволяет установить строение экзо-полиэдрических заместителей. Поэтому были разработаны подходы к получению бифункциональных производных клозо-декаборатного аниона, обладающих гидролитической стабильностью. Для этого был предложен метод получения  $[B_{10}H_8(OR_1R_2)(N(OR_4)CR_3)]$ , основанный на реакции нуклеофильного присоединения спиртов к производным общего вида  $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$ . В качестве модельной реакции было выбрано взаимодействие  $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$  с этанолом. При этом исходные производные  $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$  использовались без предварительного выделения и очистки.

Иной подход к получению бифункциональных производных клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_8(OR_1R_2)(N(OC_2H_5)CR)]^0$  заключается во взаимодействии имидатов  $[2-B_{10}H_9NHC(OC_2H_5)R]^-$  с циклическими эфирами в присутствии  $CF_3SO_3H$ .



Оба процесса сопровождались образованием смеси двух региоизомеров 2,6- и  $[2,7-B_{10}H_8(OC_4H_8)(NC(OC_2H_5)R)]^0$ . На основе данных  $^{11}B$  ЯМР спектроскопии удалось определить, что соотношение региоизомеров равняется 1:5. Методом колоночной хроматографии разделить полностью два региоизомера не удалось, однако удалось уменьшить долю минорного 2,6-региоизомера до 5 процентов.

### 3.3 Карбоксилатные и карбоксоновые производные

#### *клозо-декаборатного аниона*

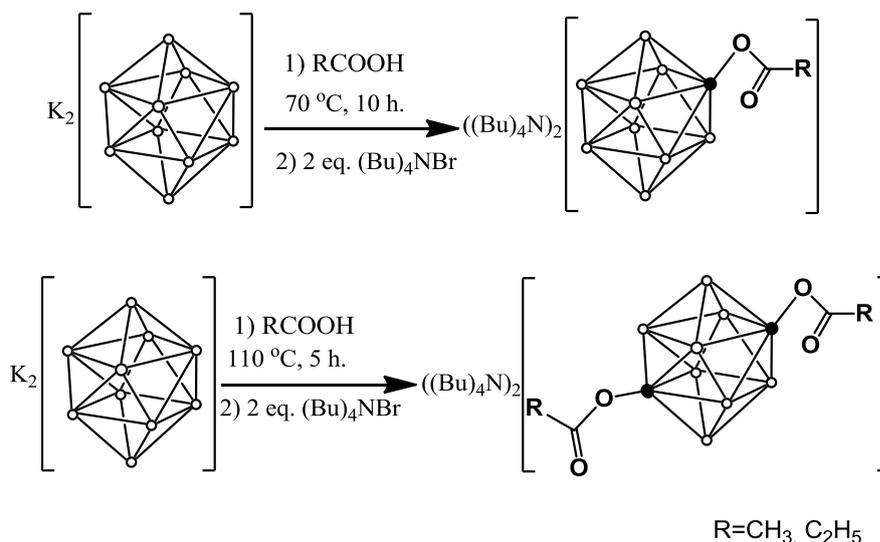
Взаимодействие анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{10}H_{11}]^-$  с карбоновыми кислотами и их производными относится к реакциям электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. Присоединение органического субстрата к кластерному остову может осуществляться либо через гидроксильный атом кислорода с образованием карбоксилатных производных *клозо-декаборатного аниона*, либо через карбонильный с образованием карбоксоновых производных.

#### *3.3.1 Карбоксилатные производные клозо-декаборатного аниона*

Взаимодействие аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с карбоновыми кислотами приводит к образованию карбоксилатных производных общего вида  $[B_{10}H_{10-n}(OC(O)R)_n]^{2-}$  ( $n= 1-4$ ). Присоединение органического субстрата при этом происходит по гидроксильному атому кислорода. Ранее в нескольких работах было описаны подходы к получению карбоксилатных производных  $[B_{10}H_8(OC(O)R)_n]^{2-}$  ( $n= 1-4$ )<sup>78</sup>. В данной работе был осуществлен синтез моно- и дикарбоксилатных производных *клозо-декаборатного аниона*  $[B_{10}H_8(OC(O)R)_n]^{2-}$  ( $n= 1,2$ )  $R=CH_3, C_2H_5$ . Производные с более высокими степенями замещения неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха. Использование безводной соли  $K_2[B_{10}H_{10}]$  в качестве стартового синтона позволило разработать эффективный метод получения карбоксилатных производных *клозо-декаборатного аниона*. Синтез калиевых солей  $[B_{10}H_8(OC(O)R)_n]^{2-}$  ( $n= 1,2$ ) с последующей заменой катиона на тетрабутиламмониевый  $Bu_4N^+$  позволило существенно упростить выделение целевых продуктов.

<sup>7</sup> Zhizhin K.Y., Vovk O.O., Malinina E.A., Mustyatsa V.N., Goeva L. V, Polyakova I.N., Kuznetsov N.T. Interaction between a Decahydro-closo-Decaborate ( 2 -) Anion and Aliphatic Carboxylic Acids // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 27, № 9. P. 653–658.

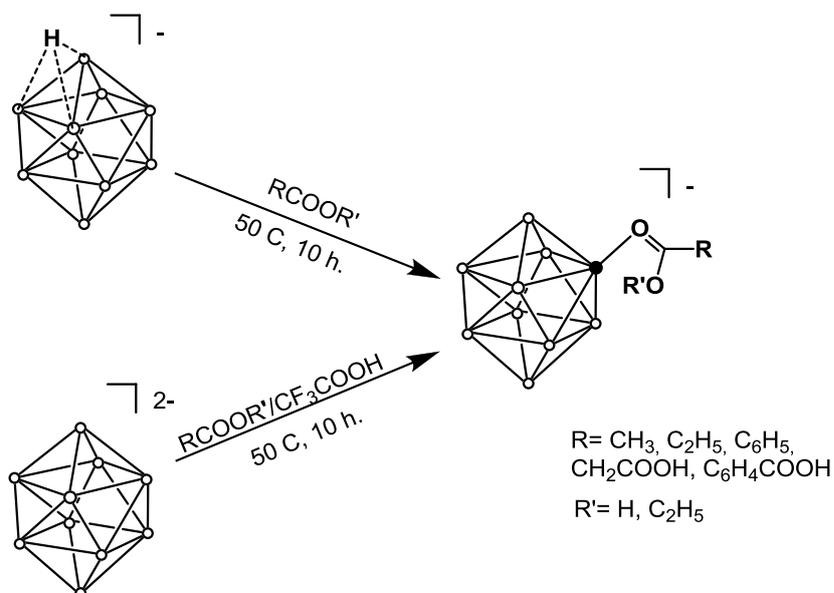
<sup>8</sup> Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A., Goeva L. V, Kuznetsov N.T. The Mechanism of Acid-Catalyzed Nucleophilic Substitution in Decahydro-closo-Decaborate ( 2-) Anions // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 27, № 9. P. 659–661



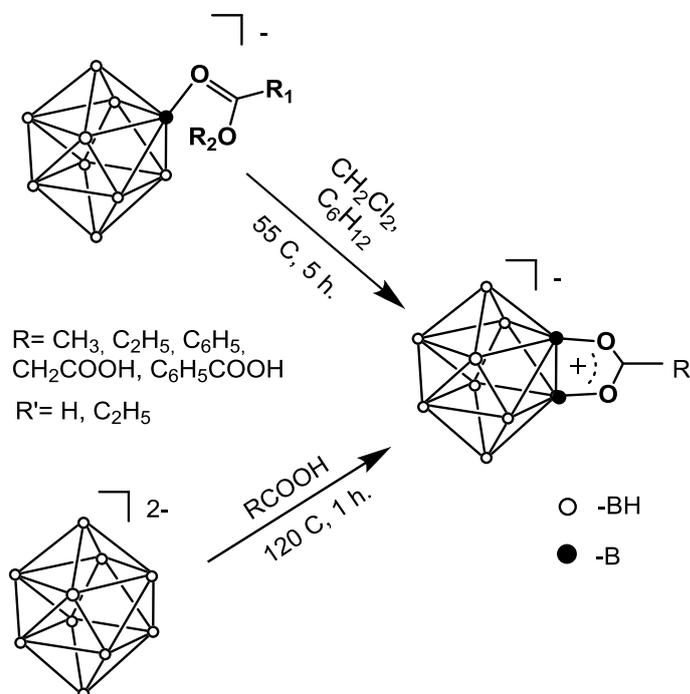
### 3.3.2 Карбоксииевые производные клозо-декаборатного аниона

В отличие от взаимодействия аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с карбоновыми кислотами, приводящее к карбоксилатным производным общего вида  $[B_{10}H_{10-n}(OAc)_n]^{2-}$   $n=1-4$ , его протонированный аналог  $[B_{10}H_{11}]^-$  реагирует с кислотами и их производными с образованием зарядокомпенсированных систем, содержащих в своем составе только один экзо-полиэдрический заместитель, а нуклеофильная атака осуществляется карбонильным атомом кислорода реагента.

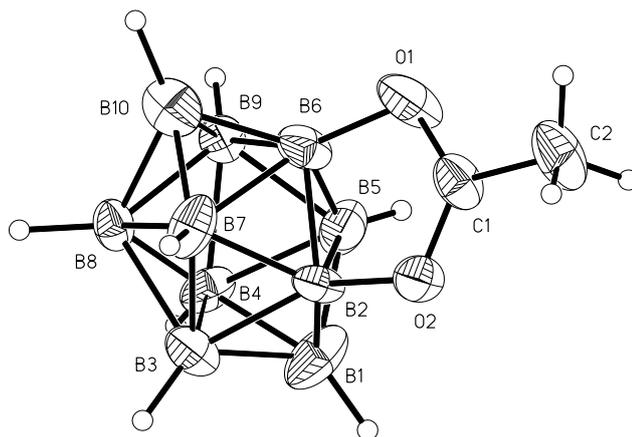
Взаимодействие аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами при умеренных температурах (около 50 °C) приводит к образованию монозамещенных карбоксииевых производных клозо-декаборатного аниона общего вида  $[2-B_{10}H_9OC(OR')R]^-$ , где  $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2COOH, C_6H_5COOH$ ,  $R'=H, C_2H_5$ . Также нами был предложен метод получения монозамещенных карбоксииевых производных, основанный на взаимодействии клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами в присутствии трифторуксусной кислоты. Данный метод позволяет получить целевые продукты всего за одну стадию, что позволяет существенно повысить итоговый выход.



Карбоксоновые производные с положительно заряженными заместителями  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OR}_2)\text{R}_1]^-$  содержат в своем составе группу, несущую частичный положительный заряд и способную к генерации карбокатионов или  $\text{H}^+$  при повышении температуры. Так при нагревании подобных производных в температурном интервале 55-60 °C наблюдается образование 2,6-замещенных *клозо*-декаборатов  $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CR})]^-$ .



Методом РСА монокристаллов была установлена структура 2,6-дизамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона.



Также нами был предложен одностадийный метод получения карбоксоновых производных *клозо*-декаборантового аниона  $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CR})]^-$   $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ , основанный на взаимодействии аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$  с карбоновыми кислотами и сложными эфирами при температуре кипения.

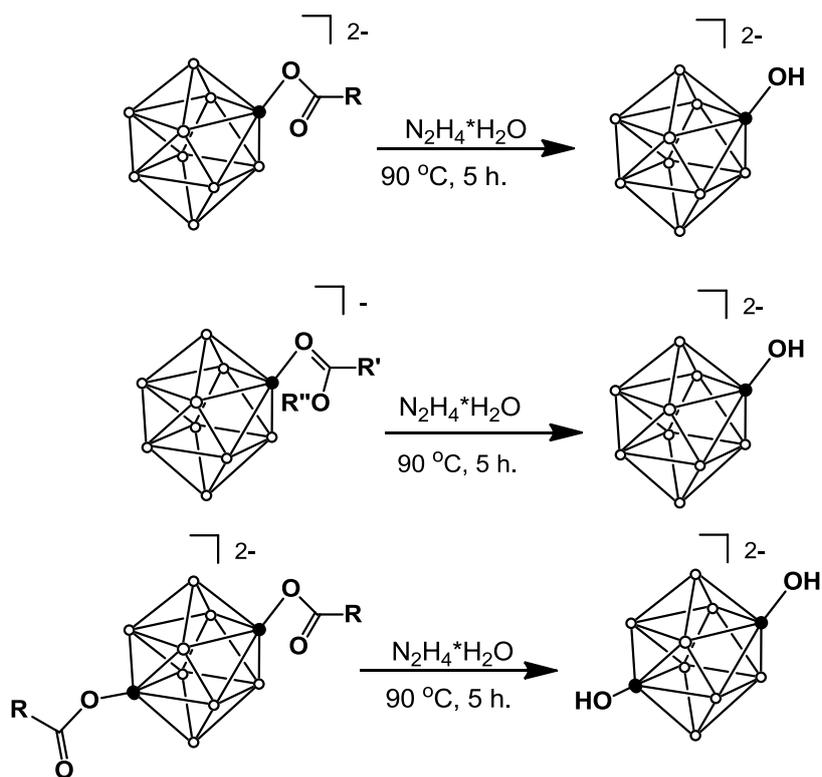
Стоит отметить, что процесс завершается образованием карбоксоновых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида  $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CR})]^-$   $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  за 1 час.

### 3.4. Гидрокси и алкоксипроизводные *клозо*-декаборатного аниона.

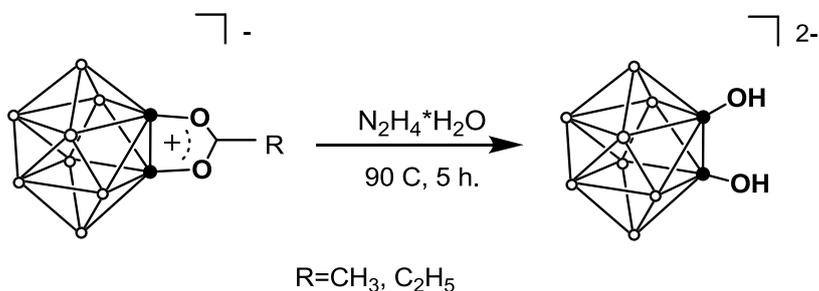
#### 3.4.1. Гидроксипроизводные *клозо*-декаборатного аниона.

Ацильные и карбоксоновые производные *клозо*-декаборатного аниона могут выступать в качестве удобных прекурсоров для получения соответствующих гидроксипроизводных  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OH})_n]^{2-}$   $n=1,2$ .

Описанный ранее метод получения гидроксипроизводных аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  основан на щелочном гидролизе водных растворов соответствующих ацильных производных [85]. Однако подобные процессы приводят к деструкции кластера и к существенному снижению выхода целевого продукта. Применение водного раствора гидразина позволило в мягких условиях получить соответствующие гидроксипроизводные с практически количественными выходами.



Гидролиз солей аниона  $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$   $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  приводит к образованию гидроксопроизводного с необычной региоизомерией: 2,6-гидрокси-клозо-декабората  $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$ .

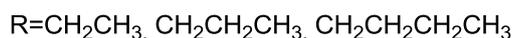
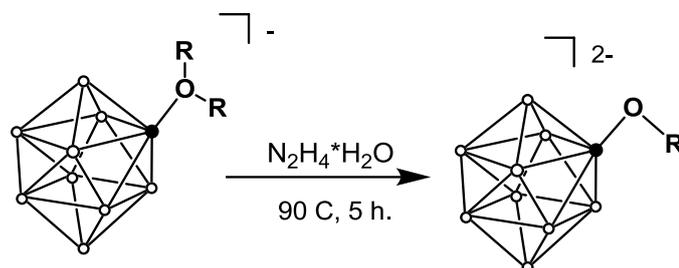


### 3.4.2 Алкоксипроизводные клозо-декаборатного аниона.

Ранее в нескольких работах было предложен ряд подходов к получению алкоксипроизводных клозо-декаборатного аниона общего вида  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OR}]^{2-9}$ . В основе этих подходов лежали процессы алкилирования гидрокси-клозо-декаборатов алкилгалогенидами  $\text{RNaI}$ . Однако данные процессы характеризовались не очень высокими выходами (около 50%). Нами

<sup>9</sup> Prikaznov A. V., Bragin V.I., Davydova M.N., Sivaev I.B., Bregadze V.I. Synthesis of Alkoxy Derivatives of Decahydro-closo-decaborate Anion // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2007. Vol. 72, № 12. P. 1689–1696.

предложен альтернативный подход, основанный на расщеплении связи O-C в производных клозо-декаборатного аниона с оксониевыми заместителями общего вида  $[2-B_{10}H_9(OR_2)]^{2-}$  R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.



## ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы направленной функционализации клозо-декаборатного аниона на основе реакций экзо-полиэдрического замещения  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{10}H_{11}]^-$  с простыми циклическими и ациклическими эфирами, а также карбоновыми кислотами. Предложенные подходы позволяют с высокими выходами и селективностью создавать функционализированные производные с различным типом заместителей, содержащие экзо-полиэдрические связи бор-кислород (оксониевые, карбоксониевые, карбоксилатные и гидроксипроизводные).
2. Предложен и применен новый подход к получению оксониевых производных клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10-n}(OR'R'')]^{(2-n)-}$ , где n=1,2, заключающийся в использовании в качестве электрофильного агента трифторметансульфоновой кислоты CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H. Степень замещения в клозо-декаборатном анионе зависит от количества CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H и условий синтеза. Так, в присутствии одного эквивалента индуктора образуются монозамещенные оксониевые производные  $[2-B_{10}H_9(OR'R'')]^-$ . Тогда как в случае 2 эквивалентов CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H, образуются  $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR'R'')]_2^0$ .
3. Разработаны подходы к получению бифункциональных производных клозо-декаборатного аниона, содержащих одновременно экзо-

- полиэдрические связи В-О и В-N, на основе реакций взаимодействия оксониевых производных  $[B_{10}H_9(OR'R'')]^-$  с органическими нитрилами RCN в присутствии  $CF_3SO_3H$ . Для полученных бифункциональных производных  $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$  была изучена реакционная способность по отношению к спиртам, с целью получения гидролитически стабильных продуктов  $[B_{10}H_8(OR'R'')(N(OCH_2CH_3)CR)]^0$ .
4. Найдено, что взаимодействие аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер. На первой стадии образуются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона вида  $[2-B_{10}H_9OC(OR')R]^-$ , а нуклеофильная атака осуществляется карбонильным атомом кислорода реагента. При дальнейшем нагревании образуются производные общего вида  $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$ . При этом нуклеофильная атака по атому бора, соседнего экваториального пояса осуществляется атомом кислорода уже введенного заместителя.
  5. Разработан новый метод синтеза гидрокси-*клозо*-декаборатов  $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$ ,  $n=1,2$ , основанный на взаимодействии карбоксилатных и карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с водно-спиртовым раствором гидразина  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Для дизамещенных продуктов получены два региоизомера  $[2,7-B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$  и  $[2,6-B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$  (получен впервые).

#### Основные результаты диссертации представлены в работах:

- 1) И.Н.Клюкин, А.П.Жданов, Г.А.Разгоняева, К.Ю.Жижин, Н.Т.Кузнецов Новые методы получения гидрокси-*клозо*-декаборатов  $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$  ( $n=1,2$ ).// Журнал неорганической химии, 2013, Т. 58, С. 1559–1563.
- 2) I.N. Klyukin, A.P. Zhdanov, E.Yu. Matveev, G.A. Razgonyaeva, M.S. Grigoriev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov Synthesis and reactivity of *closo*-decaborate anion derivatives with multiple carbon-oxygen bonds.// Inorganic Chemistry Communications 2014 V.50, P. 28-30.
- 3) Klyukin I.N., A.S.Kubasov, I.P. Limarev, A.P.Zhdanov, E.Yu.Matveev, I.N.

Polyakova, K.Yu.Zhizhin, N.T.Kuznetsov The new approach to formation of exo Boron-Oxygen bonds from the decahydro-closo-decaborate(2-) anion.// Polyhedron, 2015, V.101, P. 215-222.

4) Zhdanov A.P., I.N.Klyukin, A.Yu. Bykov, M.S.Grigoriev, K.Yu.Zhizhin, N.T.Kuznetsov Nucleophilic Addition of Alcohols to Anionic [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NCR]- (R = Et, t-Bu): An Approach to Producing New Borylated Imidates. // Polyhedron 2017 V. 23, P. 176-183.

5) Клюкин И.Н., Жданов А.П., Жижин К.Ю. Разработка новых методов синтеза анионов [B<sub>10</sub>H<sub>10-n</sub>OH<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> и [B<sub>12</sub>H<sub>12-n</sub>OH<sub>n</sub>]<sup>2-</sup> (n=1,2). // VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» Санкт-Петербург, 2013, С. 38-39.

6) Клюкин И.Н., Жданов А.П., Жижин К.Ю. Синтез и реакционная способность функционализированных клозо-боратов со связью бор-кислород и бор-сера // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014», Санкт-Петербург, 2014, т. 2, С. 171-172.

7) Клюкин И.Н., Жданов А.П. Синтез и реакционная способность производных клозо-декаборатного аниона с кратными связями углерод-кислород // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2014, С. 72-73.

8) Клюкин И.Н. Жданов А.П., Жижин К.Ю. "Синтез и изучение реакционной способности производных клозо-декаборатного с эфирными и сложноэфирными заместителями" V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2015, С. 101-102.

9) Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Zhizhin K. Yu. "Synthesis and reactivity of new closo-decaborate anion derivatives with boron-oxygen bonds" IX International conference of young scientists on chemistry „Mendeleev- 2015” Санкт-Петербург, 2015, P. 58.

10) Клюкин И.Н., Жданов А.П., Жижин К.Ю. «Создание новых методов

синтеза дизамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона. // Кластер конференций по органической химии «ОргХим-2016» Санкт-Петербург, 2016, С. 120-121.

11) Клюкин И.Н., Жданов А.П., Жижин К.Ю. / «Создание новых методов синтеза оксониевых Производных клозо-декаборатного аниона» / V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2016, С. 118-119.

Клюкин Илья Николаевич  
Методы направленной функционализации  
производных клозо-декаборатного аниона  
с экзо-полиэдрической связью бор-кислород  
Формат 60×90/16 Тираж 100 экз. Усл.п.л. 1.5  
Подписано в печать 28.03.2017 Заказ № 529  
Типография ООО «Генезис» 8 (495) 246-12-21  
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86