

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Селиванов Никита Алексеевич

**Синтез и реакционная способность
октагидротриборатного(1-) аниона $[B_3H_8]^-$**

1.4.1 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2022

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)

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

Быков Александр Юрьевич

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Вашурин Артур Сергеевич**

Доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Николаевский Станислав Александрович

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»**

Защита диссертации состоится «22» декабря 2022 г. в 13 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 01.4.001.91 по адресу: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, в конференц-зале ИОНХ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>. Автореферат разослан «21» ноября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Бузанов Г. А.

Общая характеристика работы.

Актуальность работы. В современной науке химия бороводородов является одной из наиболее перспективных и интересных. Уже более 50 лет известны тетрагидробораты (ТГБ) щелочных и щелочноземельных металлов, которые широко используются для хранения и получения водорода, а также в качестве эффективных восстанавливающих агентов в органической и неорганической химии. Кроме того, они являются перспективными прекурсорами для получения борсодержащих покрытий и материалов, синтеза катализаторов¹. Применение же высших бороводородов и их производных (особенно с *клозо*-структурой) давно не ограничивается традиционной ¹⁰B-нейтронозахватной терапией злокачественных новообразований². Интенсивное развитие данной области науки позволяет конструировать фотолюминесцентные системы на основе производных *клозо*-боратов. Соединения с органическими катионами широко используются для создания ионных жидкостей и мембран. Существенный прогресс наблюдается в синтезе новых типов экстрагентов на основе *клозо*-боратов. Способность к внедрению гетероатомов в борный остов позволила использовать полиэдрические соединения бора и их производные в каталитических системах. В медицине производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ используются для биологического транспорта, создания веществ, обладающих активностью против вируса иммунодефицита человека³.

Химия низших соединений бора и химия *клозо*-боратов традиционно являются обособленными разделами. Октагидротриборатный анион $[B_3H_8]^-$ за счет своей лабильной структуры занимает в иерархии бороводородных соединений промежуточное положение между низшими комплексными гидридами бора, в частности, тетрагидроборатным анионом $[BH_4]^-$, и полиэдрическими бороводородами $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 \div 12$), сочетая в себе

¹Zhizhin K.Y. et.al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. T. 55, № 14. С. 2128.

²Hawthorne M.F. et.al. // Angew. Chemie Int. Ed. English. 1993. T. 32, № 7. С. 950–984.

³Narayan S.H.. Boca Raton: CRC Press, 2012. 850 p.

наиболее «яркие» химические свойства тех и других. При этом треугольная геометрия аниона позволяет рассматривать его как «строительный материал» для получения полиэдрических бороводородов⁴.

Таким образом, целью данной работы стала разработка новых методов синтеза солей, комплексных соединений и замещенных производных октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$.

Для достижения цели работы необходимо решить ряд задач:

1. оптимизация методик синтеза солей октагидротриборатного аниона;
2. выявление возможности использования аниона $[B_3H_8]^-$ в синтезе координационных соединений;
3. определение условий протекания реакций конденсации и замещения в анионе $[B_3H_8]^-$.

Научная новизна работы.

Зафиксировано образование комплексов переходных металлов, в которых при пониженных температурах ($-40 - 50^\circ C$) анион $[B_3H_8]^-$ находится во внутренней сфере. При добавлении хелатирующих лигандов происходит стабилизация данных комплексов, в то время как взаимодействие галогенидов металлов с анионом $[B_3H_8]^-$ при комнатной температуре приводит к деструкции борного остова.

Методом ЯМР спектроскопии обнаружено, что замещение атомов водорода в анионе $[B_3H_8]^-$ происходит по механизму электрофильно-индуцированного нуклеофильного замещения.

Установлено, что анион $[B_3H_8]^-$ в отсутствие нуклеофила под действием электрофилов образует нейтральный тетраборан(10) B_4H_{10} , способный либо подвергаться дальнейшей конденсации, либо – при введении нуклеофила в реакционную среду – подвергаться «симметричному расщеплению» с образованием замещенных производных триборана.

⁴Klanberg F., et.al. // Inorg. Chem. 1966. Т. 5, № 11. С. 1955–1960.
Klanberg F et.al. // Inorg. Chem. 1967. Т. 6, № 7. С. 1271–1281.
Comprehensive Inorganic Chemistry. Oxford: Pergamon Press Ltd, 1973.
Ellis I.A et.al. // J. Am. Chem. Soc. 1963. Т. 85, № 23. С. 3885.
Makhlouf J.M., et.al. // Inorg. Chem. 1967. Т. 6, № 6. С. 1196–1198.

Показано, что при использовании в качестве электрофила Cr_2MCl_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) образуется производное аниона триборана-7 $[\text{B}_3\text{H}_5 \cdot 2\text{BH}_3]$ стабилизированное двумя металлоцентрами.

Практическая значимость. Разработана и оптимизирована методика получения солей аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$, который может быть использован как строительный фрагмент высших бороводородов, как исходное соединение для получения прекурсоров боридов металлов, при производстве материалов для водородной энергетики.

Разработан метод определения содержания аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в растворах при помощи ионоселективных электродов, обратимых к аниону $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$. Разработаны новые составы мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного *o*-нитрофенилоктиловым эфиром для ионоселективных электродов, обратимых к аниону $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$.

Созданы методы синтеза замещенных производных аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с N-, O-, S-, P-содержащими нуклеофилами на основе реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения и «симметричного» расщепления тетраборана(10).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методика получения солей октагидротриборатного аниона.
2. Способы получения координационных соединений переходных металлов с участием аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$.
3. Реакции замещения, конденсации, деструкции с участием аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$.

Личный вклад соискателя в работе, выполненной в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), на всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, в обобщении, анализе и интерпретации результатов.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях: IX International conference of young scientists on chemistry «Mendeleev – 2015», Санкт-Петербург, 2015; I Всероссийская молодёжная школа-конференция «Успехи синтеза и

комплексообразования», Российский университет дружбы народов, Москва, 2016; VI, VII, IX, X и XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН, Москва, 2016, 2017, 2019, 2020, 2021 гг.; XX, XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019; 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry». Nizhny Novgorod, 2017; The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018», Астрахань, 2018, XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием ряда высокоточных, взаимодополняющих физико-химических методов анализа, таких как мультаядерная ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, элементный анализ (CHNS, ICP-MS), PCA, РФА и др., а также непротиворечивая интерпретация полученных данных.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 3 статьях в отечественных и зарубежных журналах из перечня ВАК РФ и рекомендуемых к защите в диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, 1 патенте РФ и 13 тезисах докладов на профильных международных и всероссийских научных конференциях.

Структура и объем работы. Представленная работа изложена на 161 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков, 22 таблицы. Она состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы, включающего 131 библиографическую ссылку, и приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор

Глава содержит анализ и обобщение литературных данных по темам: «Строение и спектральные свойства аниона $[B_3H_8]^-$ », «Методы получения солей – октагидротриборатов», «Строение и спектральные свойства аниона

[B₃H₈]⁻», «Координационные соединения, содержащие лиганд [B₃H₈]⁻, и способы их получения», «Замещенные производные [B₃H₇L]: строение, свойства, способы получения», «Реакции В–Н конденсации». В заключении к литературному обзору проводится обоснование актуальности, 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 солей октагидротриборатного аниона, координационных соединений с его участием и замещенных производных.

Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICP MS выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП «Научно-аналитического центра ФГУП «ИРЕА» Национального исследовательского центра Курчатовский институт»⁵, ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралуом ФТ–08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см⁻¹. ¹H, ¹¹B, ³¹P ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CD₃CN записывали на импульсном Фурье спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 121.53 МГц соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию. Рентгеноструктурный анализ выполняли в Центре коллективного пользования ИФХЭ РАН⁶ на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK α) при температуре 100 К. Параметры элементарной ячейки уточняли по всему массиву данных. Структуру расшифровывали и уточняли с помощью программ комплекса SHELX по F^2 по всем данным в анизотропном

⁵Данные исследования проведены к.х.н. В.М. Ретивовым

⁶Данные исследования проведены д.х.н. М.С. Григорьевым М.С.

приближении для всех неводородных атомов (кроме разупорядоченных, если таковые имеются). Атомы Н боргидридного фрагмента локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений. Рентгенофазовый анализ выполняли в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН⁷ на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Avance с CuK α -излучением и никелевым фильтром. Запись производили в интервале углов 2 Θ 10-80° в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного кремния.

Глава 3. Обсуждение результатов

Одной из главных задач работы являлась разработка новой методики синтеза солей октагидротриборатного аниона и изучение его реакционной способности. Для этого были оптимизированы существующие способы синтеза солей аниона [B₃H₈]⁻, на их основе проведены реакции комплексообразования с галогенидами и комплексами переходных металлов. С помощью реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, “симметричного” и “несимметричного” расщепления исследованы процессы конденсации, деструкции и замещения атома водорода.

3.1 Получение соединений аниона [B₃H₈]⁻

Согласно литературным данным⁸, образование октагидротриборатного аниона наиболее эффективно происходит при 100° С.

В настоящей работе предложена методика синтеза аниона [B₃H₈]⁻, включающая переход от высококипящего диглима⁹ (b.p. 162° С) в пользу диоксана (b.p. 101° С) с использованием Li[BH₄] вместо менее растворимого Na[BH₄]⁹.

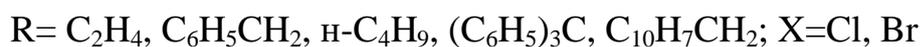
Синтез солей аниона [B₃H₈]⁻ проводили в диоксане при кипячении по схеме:



⁷ Данные исследования проведены к.х.н. Г.А. Бузановым

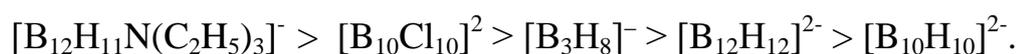
⁸ K.C. Nainan et.al. Inorg. Chem. Letters, 1970, 6, 765-766; Chen X.M., et.al. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 21, 6718–6726

⁹ Быков А.Ю. и др. // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 11. С. 1474–1477.



Анализ реакционного раствора методом ^{11}B ЯМР спектроскопии позволил установить, что реакция протекает в течение 4–6 ч. Очистка целевого соединения также существенно упрощается за счет низкокипящего растворителя. После переосаждения аниона $[B_3H_8]^-$ в виде $Cs[B_3H_8]$ методами ^{11}B ЯМР- и ИК-спектроскопии было показано отсутствие других борсодержащих продуктов.

Дополнительная задача, которая решена в данной работе, связана с разработкой экспресс-метода количественного определения аниона $[B_3H_8]^-$ в водных растворах. Для этого разработаны новые составы мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного *o*-нитрофенилоктиловым эфиром для ионоселективных электродов, обратимых к аниону $[B_3H_8]^-$. В качестве электродоактивного компонента использовали ионофор $\{(C_{10}H_{21})_4N\}[B_3H_8]$. Показано, что наилучшими параметрами обладали мембраны с содержанием ионофора $5 \cdot 10^{-3}$ М. Определены основные электроаналитические параметры разработанных потенциометрических сенсоров (предел обнаружения (рХ 6)), область линейного отклика (не хуже рХ 1 ÷ 5,5), угловой наклон электродной характеристики ($S = 57 \pm 1,5$ мВ)). Определено положение октрагидротриборатного аниона в ряду Гофмейстера:



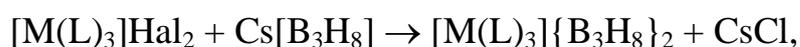
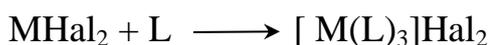
Разработанные электроды позволяют определять соединения аниона $[B_3H_8]^-$ в присутствии широкого ряда неорганических анионов:

Анион	Ac^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-	ReO_4^-	SO_4^{2-}
$K_{сел}$	$<10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$<10^{-5}$

3.1.1 Процессы комплексообразования с участием октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$.

Взаимодействие галогенидов или комплексов переходных металлов с анионом $[B_3H_8]^-$ в органических растворителях в ряде случаев приводит к образованию гетеролептических координационных соединений, но чаще сопровождается окислительно-восстановительной реакцией (ОВР) с

выделением металла и разрушением борного остова. Для стабилизации комплекса с $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ и степени окисления металла возможно введение нейтрального хелатирующего лиганда, однако вследствие конкуренции молекулы лиганда с анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ за координационную позицию октагидротриборатный анион переходит из внутренней координационной сферы во внешнюю. Например, в реакции комплексообразования в ацетонитриле при комнатной температуре протекает следующая реакция:



где $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Cr}(\text{II})$; $\text{Solv.} = \text{MeCN}, \text{DME}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$;

$\text{L} = \text{phen}, \text{bipy}$.

Структуры соединений $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ (**I**), $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ (**II**), $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ (**III**), установленные методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов, приведены на рис. 1.

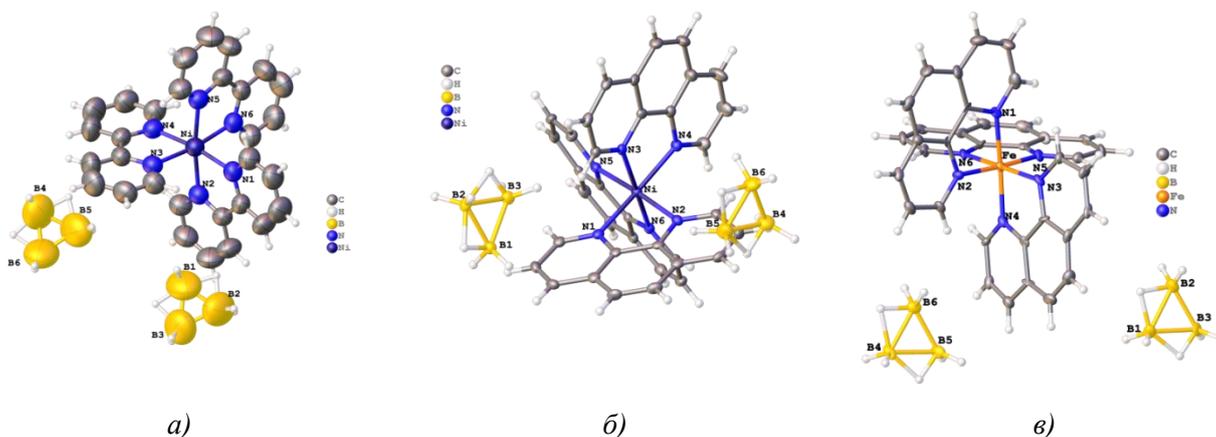


Рисунок 1. Структура $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ (а), $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ (б), $[\text{Fe}(\text{phen})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ (в).

В ИК спектрах комплексов наблюдается существенные изменения в области полосы валентных колебаний связей В–Н. При этом сохраняется ее положение относительно спектра исходного $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$. Таким образом, не происходит характерного для процессов комплексообразования смещения

полосы $\nu(\text{B-H})$ в область больших волновых чисел. Такая картина соответствует свободному аниону $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$.

Характерный для свободного аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ сигнал с параметром расщепления 9 в ^{11}B ЯМР спектрах наблюдается только для комплексов железа (II). В спектрах растворов соединений $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$, $[\text{Ni}(\text{phen})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ наблюдаются уширенные сигналы с пониженным до 7 параметром расщепления (рис. 2). Это может быть связано с нетипичным участием октагидротриборатного аниона в координации с атомом металла в растворе за счет частичной диссоциации комплексного катиона $[\text{NiL}_3]^{2+}$.

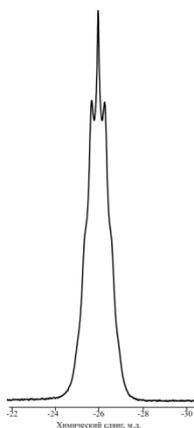


Рисунок 2. ^{11}B ЯМР спектр $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$.

Участие в связывании с металлом концевых атомов водорода возможно и приводит к смещению сигнала на 2 м.д. в слабое поле и изменению его мультиплетности.

3.1.2 Взаимодействие галогенидов металлов с анионом $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ при пониженных температурах

Установлено, что ионы металлов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{4+} способны координировать октагидротриборатный анион только при пониженных температурах. При взаимодействии цезиевой соли аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с галогенидами (Cl^-/Br^-) этих металлов при температуре плавления ацетонитрила (-44°C) образуется белый кристаллический осадок (CsCl/CsBr), и реакционные растворы меняют цвет.

Как видно из рис. 3, в ^{11}B ЯМР спектрах при температуре -44°C наблюдаются уширенные сигналы со значительным химическим сдвигом в слабое поле относительно свободного аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (рис. 3).

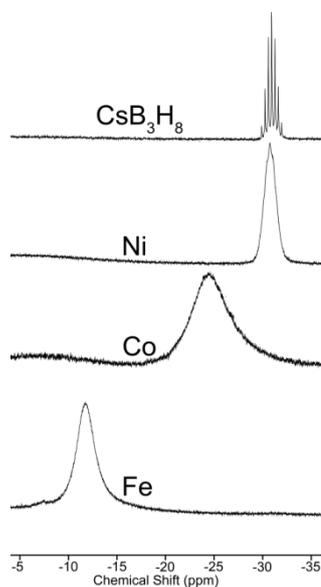


Рисунок 3. ^{11}B ЯМР спектры $\text{Fe}(\text{B}_3\text{H}_8)_n$, $\text{Co}(\text{B}_3\text{H}_8)_n$, $\text{Ni}(\text{B}_3\text{H}_8)_n$, $\text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$.

Однако стабилизация и выделение данных комплексом затрудняется тем, что в таких условиях ионы металлов индуцируют реакции замещения в присутствии нуклеофильных растворителей или протекает ОВР с выделением металла.

3.2 Получение замещенных производных октагидротриборатного аниона $[\text{B}_3\text{H}_7\text{L}]$

3.2.1 Процессы замещения в октагидротриборатном анионе $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$.

Взаимодействие аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с нуклеофилами в присутствии кислот Льюиса – один из наиболее универсальных методов получения его замещенных производных $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$. В литературе упоминаются электрофильные инициаторы реакции: галогениды $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{W}(\text{VI})$, $\text{Ge}(\text{IV})$, а также I_2 ¹⁰, VF_3 и протонные кислоты¹¹. Синтез можно проводить как в условиях избытка нуклеофила, так и при его стехиометрическом количестве.

¹⁰Yoon, C.W.; et.al.. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 855–864.

¹¹Drummond, A.; at.al.. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *24*. 191–194.

Изучение реакции замещения методом спектроскопии ЯМР в присутствии различных кислот Льюиса в настоящей работе впервые позволило приблизиться к пониманию процессов, протекающих в ходе реакции. Было зафиксировано образование промежуточного продукта $[B_3H_7-NMX_n]^-$ (рис. 4), стабильность которого определяется сочетанием нуклеофильности $[B_3H_8]^-$ и силы кислоты Льюиса.

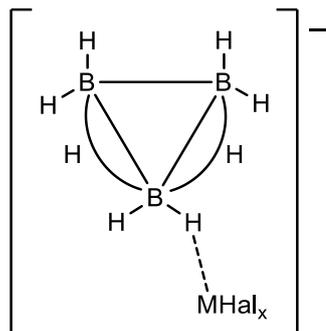


Рисунок 4. Предполагаемое строение промежуточного комплекса $[B_3H_7-NMX_n]^-$.

Оптимальное мольное соотношение реагентов: $TBA[B_3H_8]$ и электрофила – в данной работе было установлено экспериментально и составляло 1:2. В случае меньшего соотношения протекает неполная конверсия исходной соли $[B_3H_8]^-$. Однако, следует отметить, что в работе¹² описан синтез $[B_3H_7DME]$ в диметоксиэтане с использованием I_2 в соотношении 2:1 с исходной солью, но в данной работе определено, что наибольший выход наблюдался при соотношении 1:1.

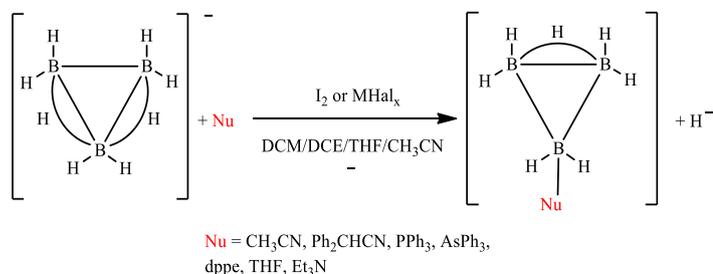


В случае, когда нуклеофилы являются жидкостями, реакцию проводили непосредственно в их среде, а твердых нуклеофилов – в растворителях, имеющих слабо выраженные нуклеофильные свойства, в частности, в галогеналканах (дихлорметан, дихлорэтан). В настоящей работе замещенные продукты синтезированы в дихлорметане в мольном

¹²Yoon, C.W.; et al.. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 855–864.

соотношении $\text{Nu} : [\text{B}_3\text{H}_8]^- = 1:1$. В результате реакции образуется замещенное производное $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$, где $\text{Nu} = \text{Ph}_3\text{P}$, dppe , Ph_3As , Et_3N , CH_3CN , Ph_2CHCN .

При проведении реакции со стехиометрическим количеством нуклеофилов в спектре ^{11}B ЯМР в дихлорметане обнаружены сигналы тетраборана(10) $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ и замещенных аддуктов моноборана $[\text{BH}_3\text{Nu}]$.



Поскольку реакции образования замещенного продукта и расщепления борного остова нестабильного $[\text{B}_3\text{H}_7]$ в этом случае могут протекать параллельно, часть нуклеофила расходуется на стабилизацию образующегося моноборана в виде $[\text{BH}_3\text{Nu}]$. Таким образом, в отсутствии нуклеофила оставшееся количество октагидротрибората(1-) реагирует с кислотой Льюиса с образованием $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$. По-видимому, на кинетику реакции также влияет природа нуклеофила и стерический фактор. Так, в реакции между $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ и ацетонитрилом в дихлорметане в присутствии AlCl_3 через 2 ч после начала реакции наблюдалось образование замещенного продукта и не происходило образование тетраборана(10); в тех же условиях в реакции с дифенилацетонитрилом через 2 ч наблюдалось образование тетраборана(10), других продуктов конденсации и небольшого количества замещенного производного.

Синтез замещенных производных в органических растворителях с нуклеофильными свойствами (в ацетонитриле и тетрагидрофуране соответственно) приводит к исчезновению сигналов $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ в ЯМР спектрах реакционных смесей. Наибольший выход $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ достигается при 66°C . При нагревании увеличивается количество побочных продуктов, а именно $\text{THF}\cdot\text{BH}_3$, $\text{HB}(\text{OR})_2$, $\text{B}(\text{OR})_3$, однако их количество в смеси остается довольно низким.

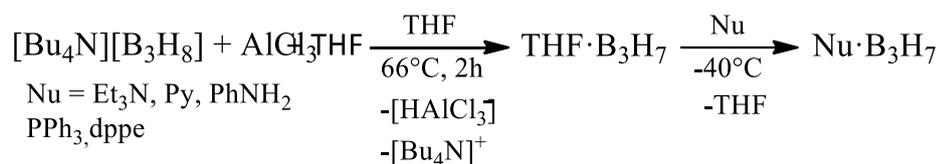
В случае ацетонитрила нагревание не только не влияет на выход замещенного производного $[B_3H_7NCCH_3]$, но и способствует образованию значительного количества побочных продуктов. Следовательно, высокий выход может быть достигнут путем охлаждения реакционной смеси до $-40^\circ C$ и медленного нагревания до комнатной температуры. Следует отметить, что при избытке нуклеофила протекает реакция расщепления и конденсации, а фрагментов $[B_3H_7]$ не наблюдалось ни при комнатной, ни при повышенной температуре. Эти продукты в ряде случаев могут возникать при взаимодействии замещенного производного с избытком нуклеофилов.

Таким образом, выбор растворителя определяется агрегатным состоянием нуклеофила и его природой. В настоящей работе проведение реакции в слабых нуклеофильных и ненуклеофильных растворителях позволило установить требуемое соотношение нуклеофила и октагидротриборат-аниона.

3.2.2 Процессы обмена лиганда

Некоторые замещенные производные невозможно получить прямым взаимодействием октагидротриборатного аниона с нуклеофилом, в этом случае можно прибегнуть к реакции метатезиса нуклеофила¹³. В настоящей работе данный тип взаимодействия проводили в тетрагидрофуране через промежуточное образование $[B_3H_7THF]$. Алкиламины, азотсодержащие гетероциклы, анилин и замещенные фосфины являются гораздо более сильными нуклеофилами, чем ТГФ, и легко вытесняют его. При этом не наблюдалось дальнейшего взаимодействия замещенного продукта с нуклеофилом и протекания конденсации. Аддукты замещенных фосфинов могут быть получены таким же образом, но с существенно более низким выходом:

¹³Ishii, M.; *et al.* . *Inorg. Chem.* 1990, 29, 817–820.



Для увеличения выхода необходимого замещенного реакцию проводили при низких температурах ($-40^\circ\text{C} \div -30^\circ\text{C}$), поскольку при повышении температуры реакции, например, до 25°C , процессы деструкции борного кластера становятся более выраженными: среди продуктов наблюдалось значительное количество моноборанового аддукта, а исходный тетрагидрофурановый аддукт подвергался неполной конверсии. Скорость реакции метатезиса при -40°C остается высокой, и при дальнейшем нагревании реакционной смеси до комнатной температуры состав смеси не изменяется, что обусловлено полным связыванием добавленного нуклеофила с борановым фрагментом (в эквимольных соотношениях).

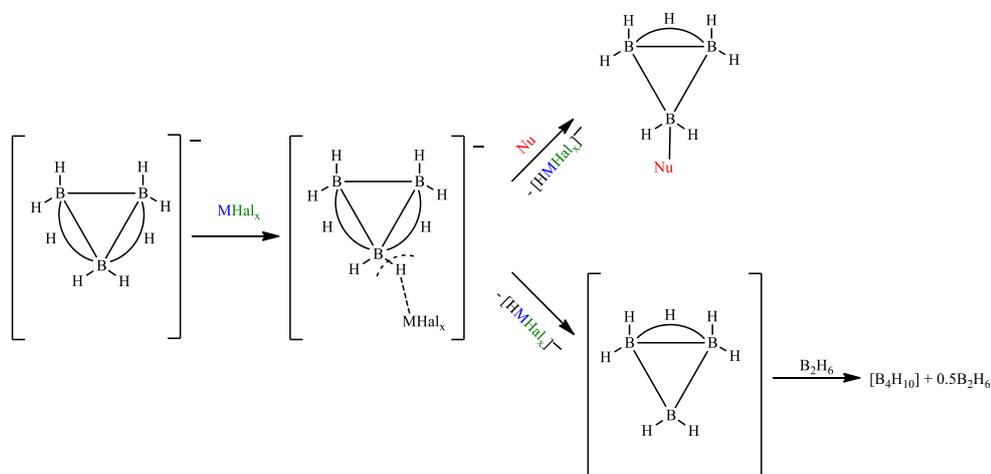
Таким образом, впервые показано, что при нагревании можно значительно увеличить конверсию исходных веществ при взаимодействии солей октагидротриборатного аниона с галогенидами металлов в тетрагидрофуране. Такое взаимодействие может быть удобной первой стадией «one-pot» синтеза ряда замещенных производных октагидротриборат-аниона. Добавление нуклеофила к полученной реакционной смеси при низких температурах позволило получить целевой продукт, что продемонстрировано для ряда N-нуклеофилов.

Взаимодействие аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с нуклеофилами происходит по механизму электрофильно-индуцированного нуклеофильного замещения (EINS), подобно замещению в $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-14}$. В настоящей работе установлено, что присоединение кислоты Льюиса к гидрид-иону на первой стадии реакции приводит к образованию промежуточного соединения $[\text{B}_3\text{H}_7\text{-NX}_n]^-$. Этот комплекс проявлялся в ^{11}B ЯМР спектрах в виде слабо разрешенного сигнала, интенсивность которого снижалась в ходе реакции.

¹⁴ Mu, X.; et al. *Chem* **2019**, *5*, 2461–2469.

Наоборот, интенсивность сигналов от монозамещенного продукта возрастала. Молекула NMX_n^- обладает нуклеофильными свойствами по отношению к $[\text{B}_3\text{H}_7]$ и в присутствии более сильного нуклеофила замещается с образованием $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$. В отсутствие нуклеофила частица NMHal_x^- отщепляется, а оставшийся $[\text{B}_3\text{H}_7]$ подвергается дальнейшему расщеплению, с последующей конденсацией и образованием тетраборана(10).

Наиболее отчетливо ход реакции замещения проявляется при использовании в качестве электрофила хлорида меди(I). В ^{11}B и $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрах отчетливо виден сигнал комплекса $[\text{B}_3\text{H}_7\text{-H-CuCl}]^-$ при -36,2 м.д., тогда как $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ соответствует сигнал при -30,9 м.д. Полученные данные согласуются с литературными, в которых описана структура такого комплекса, рассчитанная методом DFT¹⁵. Этот комплекс достаточно устойчив; однако в избытке ацетонитрила через 30 мин после начала реакции стал появляться малоинтенсивный сигнал при -7,5 м.д., соответствующий незамещенным атомам бора образующегося производного- $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$. Через несколько часов после начала реакции интенсивность сигнала от комплекса снижалась вплоть до исчезновения, тогда как интенсивность сигналов от замещенного продукта значительно возрастала. В данном случае в дихлорметане в присутствии стехиометрического количества ацетонитрила не наблюдалось разложения комплекса и образования замещенных продуктов.

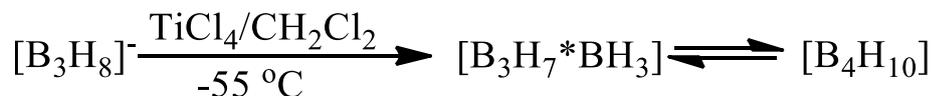


¹⁵Tebbe, F.N. et al.. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3974–3975.

Переходные комплексы также обнаружены в реакциях с хлоридами цинка(II), кобальта(II) и марганца(II), однако для них метатезис нуклеофилов и образование монозамещенного продукта практически не происходили даже в растворе ацетонитрила или тетрагидрофурана.

3.2.3 Процессы конденсации и деструкции в октагидротриборатном анионе

С целью синтеза комплексов некоторых переходных металлов с $[B_3H_8]^-$ была предложена схема с использованием растворителей, не обладающих сильными нуклеофильными свойствами. Показано, что в данном случае процесс не останавливается на координации октагидротриборатного аниона к иону металлу, вместо этого происходит деструкция борного остова на ди- и монобораны, которые, взаимодействуя с B_3H_7 , образуют продукт конденсации:



Как и в случае присутствия нуклеофила в системе, на первой стадии происходит координация $[B_3H_8]^-$ к иону металла через гидридный мостик (рис. 5). При медленном нагревании реакционной смеси происходит деструкция данного комплекса с дальнейшей конденсацией в тетраборан(10). В данных условиях можно рассматривать $[BH_3]$ как частицу, обладающую слабой нуклеофильностью и встраивается в борный остов.

Выдерживание данной реакционной смеси при комнатной температуре в течение недели приводит к превращению тетраборана(10) в пентаборан(9) (рис. 6). Однако, при добавлении к раствору $[B_4H_{10}]$ нуклеофила, происходит его «симметричное» расщепление,

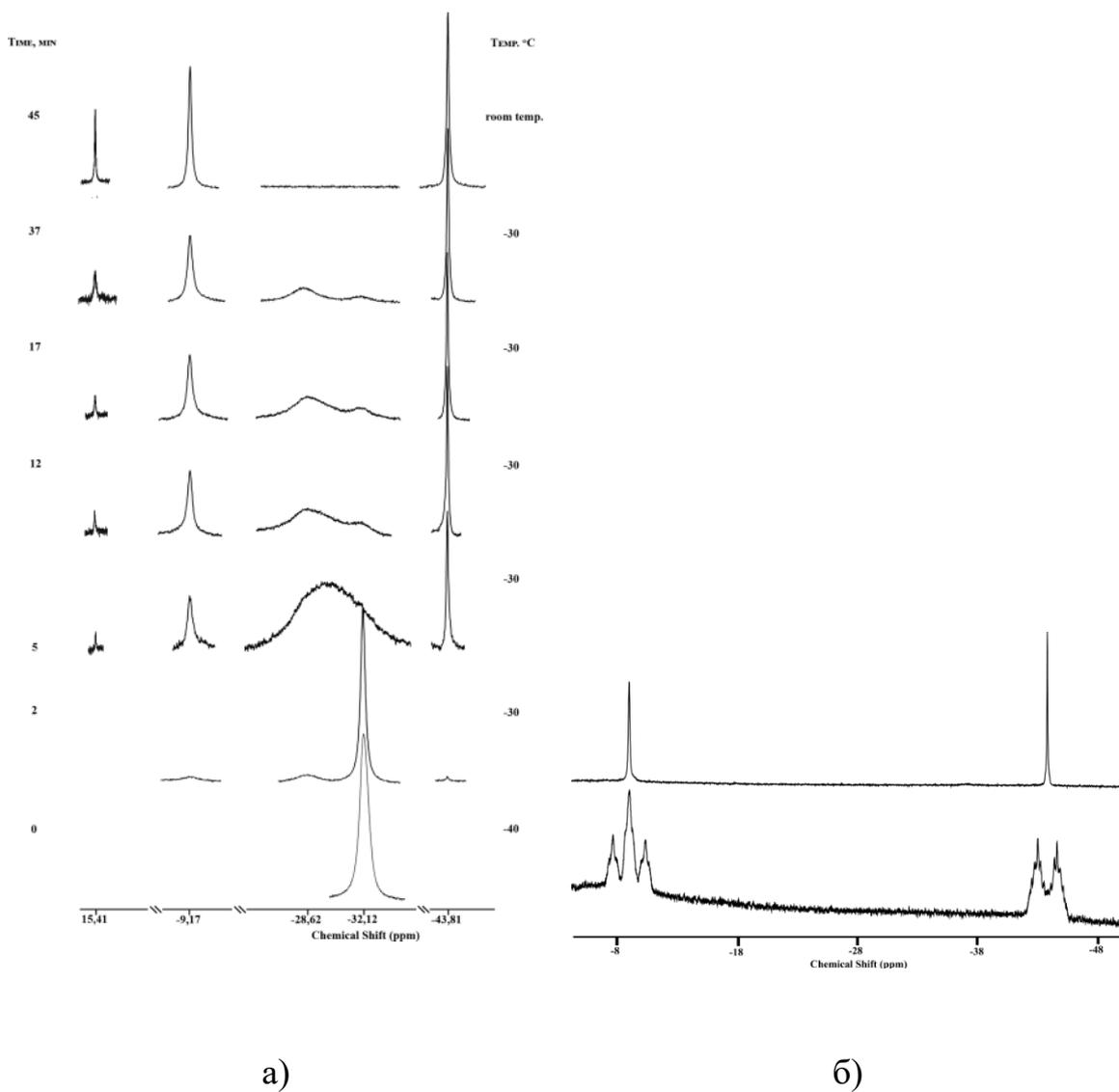


Рисунок 5. ЯМР спектры растворов $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ реакционной смеси $\text{TiCl}_4 + \text{Cs}[\text{B}_3\text{H}_8]$ в CH_2Cl_2 при пониженных температурах (а) и $^{11}\text{B}; ^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ в CH_2Cl_2 при комнатной температуре (б). Спектр записан относительно стандарта $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в C_6H_6 .

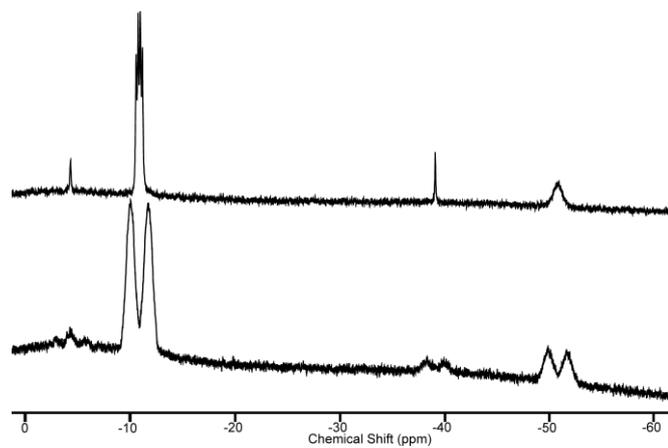


Рисунок 6. ^{11}B ЯМР спектр смеси $[\text{B}_4\text{H}_{10}]$ и $[\text{B}_5\text{H}_9]$ в CH_2Cl_2 . Спектр записан относительно стандарта $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в C_6H_6 .

и образуется замещенное производное октагидротриборатного аниона и аддукт моноборана. В ^{11}B ЯМР спектре наблюдается типичную картину для замещенного производного и сигнал при -25.64 м.д., который относится к аддукту моноборана (рис. 7).

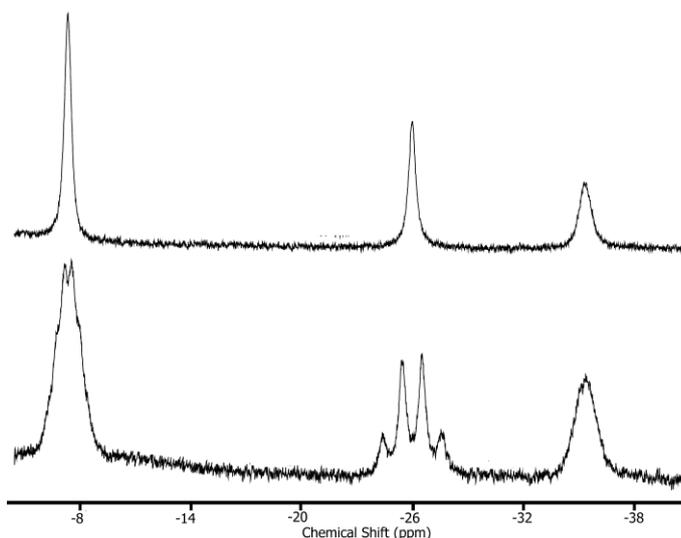


Рисунок 7. ^{11}B ЯМР спектр смеси $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCMe}]$ и $[\text{BH}_3\text{NCMe}]$.

При взаимодействии $[\text{Cr}_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) с солями аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ (кипячение в DME, 12 ч) образуется комплекс сложного состава $[\text{Cr}_4\text{M}_2\text{B}_5\text{H}_{11}]$, борный остов которого можно представить как дизамещенный аддукт октагидротриборатного аниона, стабилизированный комплексами металлов.

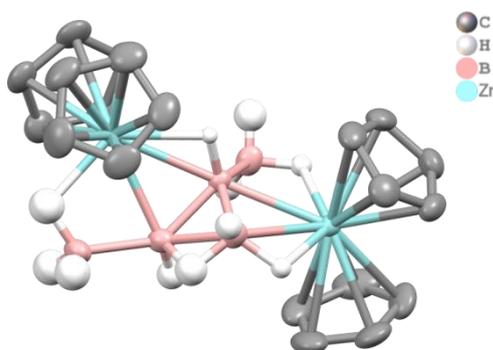


Рисунок 8. Структура $[\text{Cr}_4\text{Zr}_2\text{B}_5\text{H}_{11}]$, полученная методом РСА.

Заключение

Общим итогом работы стала разработка ряда новых методов синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона $[B_3H_8]^-$ различными способами: прямым взаимодействием октагидротриборатного аниона с электрофилом в присутствии нуклеофила, реакцией конденсации в ненуклеофильной среде под действием электрофилов с последующим симметричным расщеплением получающегося тетраборана(10), а также реакцией обмена лигандов в замещенном производном октагидротриборатного аниона.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что низкая способность аниона $[B_3H_8]^-$ к образованию гомолептических внутрисферных комплексов с переходными металлами связана со способностью солей этих металлов выступать в качестве электрофилов и отщеплять гидрид-ион от октагидротриборатного аниона, образуя триборан-7 $[B_3H_7]^-$, который в присутствии нуклеофилов способен давать аддукты $[B_3H_7 \cdot Nu]^-$, а при их отсутствии подвергаться реакциям конденсации с образованием $[B_4H_{10}]^{2-}$.

2. Взаимодействие октагидротриборатного аниона с нуклеофилами в присутствии кислот Льюиса является оптимальным способом получения его монозамещенных производных. Выбор условий синтеза определяется стабильностью образующегося в ходе реакции переходного комплекса состава

$[B_3H_7-NMX_n]^-$ и разницей между донорной силой молекулы $NMHal_x^-$ и нуклеофила, на которую влияют как природа кислоты Льюиса, так и природа и количество самого нуклеофила.

3. Разработаны методы получения замещенных производных октагидротриборатного аниона, основанные на трех различных реакционных схемах:

- Взаимодействие октагидротриборатного аниона с кислотами Льюиса (TiCl_4 , TiCl_3 , TiCl_2 , ZrCl_4 , HfCl_4 , CuCl , ZnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , PdCl_2 , AlCl_3 , I_2 , CH_3COOH , CF_3COOH) в присутствии нуклеофилов (MeCN , $t\text{-BuCN}$, PhCHCN , PhCN , Et_3N , Et_2O , DME , THF , Diox , THT , PPh_3 , dppe , AsPh_3 , Py , PhNH_2) и в ненуклеофильных растворителях;
- Реакции конденсации аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ в присутствии TiCl_4 в инертной атмосфере и последующее «симметричное расщепление» образующегося тетраборана под действием нуклеофилов (THF , MeCN , PPh_3 , Et_3N);
- Обмен лигандов в $[\text{THF}\cdot\text{B}_3\text{H}_7]$ при добавлении нуклеофилов (Et_3N , Py , PhNH_2) в условиях пониженной температуры (-40°C – -30°C). Данный метод реализован в условиях «one pot» синтеза, когда $[\text{THF}\cdot\text{B}_3\text{H}_7]$ образуется из октагидротрибората тетрабутиламмония и AlCl_3 в THF при нагревании.

4. Усовершенствована препаративная методика получения солей аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ путем замены растворителя на диоксан, обладающий температурой кипения 101°C , выгодной для протекания взаимодействия $[\text{BH}_4]^-$ и $[\text{B}_2\text{H}_6]$, и использование тетрагидробората лития в качестве исходного соединения. Разработаны методы синтеза внешнесферных комплексов $[\text{ML}_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ (где $\text{M} = \text{Fe(II)}$, Co(II) , Ni(II) , Mn(II) , Cr(II) , $\text{L} = \text{phen}$, bipy).

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. Shulyak, A.T.; Bortnikov, E.O.; Selivanov, N.A.; Grigoriev, M.S.; Kubasov, A.S.; Zhdanov, A.P.; Bykov, A.Y.; Zhizhin, K.Y.; Kuznetsov, N.T. Nucleophilic Substitution Reactions in the $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ Anion in the Presence of Lewis Acids. *Molecules* 2022, 27, 746.
2. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Координационные соединения никеля(II) и железа(II) с октагидротриборатным(1-) анионом $[\text{ML}_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ ($\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Ni^{2+} ; $\text{L} = \text{bipy}$, phen). Доклады академии наук 2016, том 467, № 1, с. 43-47.

3. Быков А.Ю., Селиванов Н.А., Жданов А.П., Ретивов В.М., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературные смазочные материалы с антикоррозионными свойствами на основе соединений *клозо*-боратных анионов $[BNH_{n-1}NH_3]^-$ ($n = 10, 12$). Химическая технология 2018 год, том 19, номер 14, с. 667-672
4. Копытин А.В., Жижин К.Ю., Быков А.Ю., Селиванов Н.А., и др. Мембрана ионоселективного электрода для определения октагидротриборатного аниона//Патент на ИЗ № 2621888 по заявке № 2016111491. Приоритет от 29 марта 2016 г. Дата регистрации: 07.06.2017. Оpubл. 07.06.2017 Бюл.№16.
5. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новые подходы к созданию прекурсоров боридов металлов VIII группы. Успехи синтеза и комплексообразования, тезисы докладов I Всероссийской молодёжной школы-конференции. Российский университет дружбы народов. Москва. 2016, с. 233.
6. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез и строение координационных соединений с участием октагидротриборатного аниона. VI Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии, тезисы докладов, ИОНХ РАН. 2016, с. 200
7. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Производные *клозо*-боратных анионов в качестве добавок к базовым маслам, работающим в условиях низких температур. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, тезисы докладов в пяти томах. Екатеринбург 2016, том 2b, с. 87.
8. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Полякова И.Н., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новые прекурсоры для боридов на основе октагидротриборатного и *клозо*-боратных анионов. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, тезисы докладов в пяти томах. Екатеринбург 2016, том 2a, с. 113.
9. Селиванов Н.А., Бортников Е.О., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. New methods for the functionalization of the octahydrotriborate anion $[B_3H_8]^-$. 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers "Physicochemical Methods in Coordination Chemistry". Novgorod, Russia, 2017, p126.
10. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый способ получения нейтрального комплекса $[(Cr_2Zr)_2B_5H_{11}]$. VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической. Москва, 2017, 180-181.
11. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Координационные соединения переходных металлов с участием октагидротриборатного аниона (1-). VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2018, 242.
12. Селиванов Н.А., Бортников Е.О., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Октагидротриборатный анион в реакциях нуклеофильного замещения с N- и

О-нуклеофилами. VIII Конференция по общей и неорганической химии. Москва. 2018, 111.

13. Селиванов Н.А., Бортников Е.О., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Octahydrotriborate anion in reactions of nucleophilic substitution. The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018», Астрахань, 2018.

14. Selivanov N.A., Bortnikov E.O., Shulyak A.T., Grigor'ev M.S., Bykov A. Yu., Zhizhin K. Yu., Preparation of trimethylamine- and triphenylphosphine-triborane in the reactions of octahydrotriborate anion with Lewis acid, XXI Mendeleev congress of general and applied chemistry, V. 2b, 389, Saint Petersburg 2019

15. Селиванов Н. А., Шуляк А. Т., Григорьев М. С, Быков А. Ю., Жижин К. Ю. Реакционная способность октагидротриборатного аниона (1-) $[B_3H_8]^-$, X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2020

16. Селиванов Н.А., Шуляк. А.Т., Григорьев М.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Взаимодействие октагидротриборатного аниона (1-) $[B_3H_8]^-$ с галогенидами переходных металлов, XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 59, Москва 2021.

17. Селиванов Н.А., Шуляк А.Т., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез и реакционная способность октагидротриборатного аниона (1-) $[B_3H_8]^-$. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 314, Туапсе 2021.