

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОНХ РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД
по результатам подготовленной научно-квалификационной работы
(диссертации)

Тема: Синтез замещенных производных октагидротриборатного аниона

ФИО Шуляк Александра Тимуровна

Направление подготовки: 04.06.01 Химические науки

Профиль (направленность): 1.4.1 (02.00.01) Неорганическая химия

Аспирант  /Шуляк А.Т.

Научный руководитель  /Жижин К.Ю.

Зав. НОЦ-зав. аспирантурой  /Терехова А.Н.

Москва

2025 г.

Общая характеристика работы.

Замещенные производные аниона $[B_3H_8]^-$ вида $[B_3H_7Nu]$ являются уникальными представителями семейства кластерных анионов бора. Многие из них, например, обладая повышенной летучестью, могут рассматриваться в качестве прекурсоров для получения высокотемпературных боридных покрытий методом CVD¹. Также они могут выступать лигандами в комплексных соединениях различных металлов, а недавние исследования показали способность некоторых замещенных производных к люминесценции². Кроме того, способность замещенных триборанов к реакциям конденсации и перегруппировкам³⁻⁵ позволяет рассматривать их как реагенты для получения замещенных производных высших кластерных анионов бора. К сожалению, химические свойства $[B_3H_7Nu]$ мало изучены ввиду того, что получение исходного октагидротриборатного аниона долгое время было затруднено. Первые примеры замещенных производных октагидротриборатного аниона были получены путем прямого взаимодействия тетраборана-10 и различных нуклеофилов.

¹Zhizhin KY, Mal'Tseva NN, Bykov AY, Kuznetsov NT. Modern aspects of the chemistry of complex boron and aluminum hydrides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;55(14):2128-2147. doi:10.1134/S0036023610140020

²Chen XM, Chi JX, Li YY, et al. Synthesis, structures, and optical properties of N-heterocycle and amino acid ester-coordinated B_3H_7 . *Chemical Communications*. 2025;61(11):2313-2316. doi:10.1039/D4CC05845C

³Ishii M, Kodama G. Reaction of Dimethyl Sulfide-Triborane(7) with Dimethyl Sulfide. A Formation Reaction of Pentaborane(9). *Inorg Chem*. 1990;29(4):817-820. doi:10.1021/ic00329a049

⁴Kodama MI and G. Reaction of Dimethyl Sulfide-Triborane with Trimethylamine. Facile Formation of Bis(trimethylamine) - Diborane. *Inorg Chem*. 1990;29:2181-2183.

⁵Ishii M, Kodama G. Reaction of dimethyl sulfide-triborane(7) with trimethylamine. Facile formation of bis(trimethylamine)-diborane(4). *Inorg Chem*. 1990;29(11):2181-2183. doi:10.1021/ic00336a030

Однако было установлено, что взаимодействие тетраборана далеко не со всеми нуклеофилами приводит к образованию $[B_3H_7Nu]^6$, а, так называемая реакция «симметричного» расщепления, вероятней всего, проходит через формирование аниона $[B_3H_8]^-$ ⁷. Кроме того, работа с токсичным и взрывоопасным тетрабораном требовала отдельных условий проведения реакции.

С разработкой новых методик синтеза октагидротриборатного аниона^{8,9}, позволяющим получить его с достаточно большими выходами, появилась возможность синтеза новых замещенных триборанов путем прямого взаимодействия аниона $[B_3H_8]^-$ с заместителями. Это возможно благодаря ароматическим свойствам аниона $[B_3H_8]^-$, которые позволяют ему вступать в реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения¹⁰, подобно высшим кластерным анионам $[B_nH_n]^{2-}$. Так, в качестве электрофильных индукторов могут использоваться различные кислоты Льюиса (галогениды металлов и бора, галогены), Бренстеда, а в качестве нуклеофилов большие группы органических соединений, содержащие донорные атомы: эфиры, нитрилы, амины, гетероциклические соединения, фосфины и т.д. Реакция замещения представляет собой сложный многофакторный и многостадийный процесс, на ход которого влияет, как природа нуклеофила, так и природа электрофильного индуктора.

⁶Kodama G, Parry RW. The Preparation and Structure of the Diammoniate of Tetraborane. *J Am Chem Soc.* 1960;82(24):6250-6255. doi:10.1109/VTCFall.2017.8287919

⁷Schaeffer R, Tebbe F, Phillips C. Evidence for the Nonsymmetrical Cleavage of Tetraborane by Ethers. *Inorg Chem.* 1964;3(11):1475-1479. doi:10.1021/ic50021a001

⁸Bykov AY, Razgonyaeva GA, Mal NN, Zhizhin KY, Kuznetsov NT. A New Method of Synthesis of the $[B_3H_8]^-$ Anion. 2012;57(4):471-473. doi:10.1134/S0036023612040055

⁹Nainan KC, Ryschkewitsch GE. A new synthesis of $B_3H_8^-$ ion. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters.* 1970;6(9):765-766. doi:10.1016/0020-1650(70)80095-2

¹⁰Lipscomb WN. Recent studies of Boron hydrides. :117-156.

На сегодняшний день в литературе охарактеризованы некоторые продукты реакций замещения с O,N,S, P – нуклеофилами¹¹, тем не менее эти процессы и их закономерности все еще не изучены подробно, что ограничивает возможность расширения и усложнения ряда нуклеофильных агентов для получения потенциальных функциональных соединений с уникальными свойствами.

Таким образом, **целью данной работы** стала разработка новых методик синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона, подробное изучение реакций замещения и конденсации, физико-химических свойств полученных замещенных производных.

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

- определить условия протекания реакций замещения с рядами O, N, S – нуклеофилов
- определить условия протекания реакций расщепления борного остова и конденсации
- получить замещенные производные октагидротриборатного аниона с различными O, N, S – нуклеофилами, исследовать их физико-химические свойства

¹¹Shulyak AT, Bortnikov EO, Selivanov NA, et al. Nucleophilic Substitution Reactions in the [B₃H₈][–] Anion in the Presence of Lewis Acids. *Molecules*. 2022;27(3). doi:10.3390/molecules27030746

Научная новизна работы

- Впервые предложено использовать в качестве индуктора N-хлорсукцинимид и бром. Предложен новый способ получения нитрильных замещенных производных.
- Предложены новые способы получения аминзамещенных производных
- Получен ряд новых замещенных производных с N нуклеофилами – аминами $[B_3H_7Et_2NH]$, $[B_3H_7NH_2C_9H_{19}]$, $[B_3H_7NH_2C_6H_{11}]$, $[B_3H_7NHC_{16}H_{33}]$, $[B_3H_7C_4H_9NO]$; диаминами $[B_3H_7H_2NCH_2CH_2NH_2]$, $[B_3H_7NH_2C_3H_9NH_2]$, $[B_3H_7NH_2C_3H_7N(CH_3)_2]$, $[B_3H_7NH_2C_3H_7N(C_2H_5)_2]$, $[B_3H_7NH_2C_{10}H_{20}NH_2]$, $[B_3H_7NH_2C_7H_{14}NH_2]$, $[B_3H_7NH_2C_{12}H_{24}NH_2]$, $[B_3H_7NH_2C_8H_{16}NH_2]$, $[B_3H_7NH_2NHPh]$; нитрилами, $[B_3H_7NCBn]$, $[B_3H_7i-C_3H_7]$; C S-нуклеофилами – тиомочевинами $[B_3H_7(NH_2)_2CS]$, $[B_3H_7(PhNH)_2CS]$, $[B_3H_7(NC_2H_5)_2CS]$, тетрагидротиофеном $[B_3H_7C_4H_8S]$, диметилтиоформамидом $[B_3H_7C_3H_7NS]$.
- Получен ряд новых нейтральных производных с ароматическими карбоновыми кислотами $[B_3H_6COOPh_2]$, $[B_3H_6COOC_{10}H_7]$, $[B_3H_6COOC_6F_5]$, $[B_3H_6COOC_6H_4F]$, $[B_3H_6COOC_6H_4NH_2]$.
- Установлено, что при взаимодействии с диаминами замещение происходит по одной аминогруппе, преимущественно первичной. Взаимодействие триборана с диаминами с третичными аминогруппами приводит к разрушению борного остова и образованию только аддукта моноборана.
- Установлено, что замещенные производные с диаминами не только устойчивы в кислой среде, но и протонируются по свободной аминогруппе, образуя устойчивые соли. Структуры $[B_3H_7NH_2PhNHPh]$ и $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]I$ были установлены методом РСА монокристалла.

Практическая значимость.

Разработаны новые и усовершенствованы известные методики получения замещенных производных октагидротриборатного аниона, которые могут рассматриваться в качестве прекурсоров для получения высокотемпературных покрытий, а также для получения высших замещенных бороводородных кластеров.

На защиту выносятся следующие положения:

- способы получения замещенных производных октагидротриборатного аниона с O, N, S – нуклеофилами.
- закономерности реакций замещения и конденсации
- химические свойства замещенных производных октагидротрибората

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

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021, Актуальные проблемы неорганической химии, Красновидово, 2023, XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сириус, 2024, Конференции молодых ученых ИОНХ РАН, Москва 2019-2025.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 2 статьях в журналах из перечня ВАК и 9 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.

Содержание работы

Глава 1. Литературный обзор.

Глава содержит анализ и обобщение литературных данных по темам: «Расщепление тетраборана-10», «Получение замещенных производных октагидротриборатного аниона», «Реакции В-Н конденсации», «Химические свойства замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ ». 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 замещенных производных октагидротриборатного аниона.

Содержание углерода, водорода и азота в образцах определено на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП «Научно-аналитического центра ФГУП «ИРЕА» Национального исследовательского центра Курчатовский институт». ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см^{-1} . ^1H , ^{11}B , ^{13}C ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CD_3CN , CDCl_3 , CD_2Cl_2 записывали на импульсном фурьеспектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию, а также на импульсном фурьеспектрометре QOne Quantum-I 400 на частотах 399.99, 128.00 и 100.00 МГц соответственно.

Глава 3. Обсуждение результатов

Основными задачами работы являлись разработка методов синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона и изучение их реакционной способности. В ходе работы были проведены реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения на основе известных и новых методик. Подробно изучена реакция замещения с различными нуклеофилами и электрофилами.

3.1. Электрофильное инициирование реакции

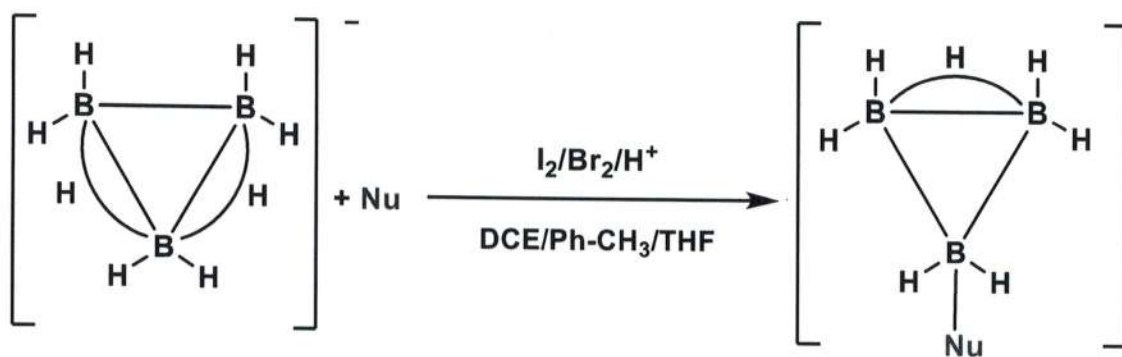
Анион $[B_3H_8]^-$ хоть и является достаточно реакционноспособной молекулой, но практически не вступает в прямую реакцию с нуклеофильной частицей. Поэтому реакция замещения требует предварительного инициирования – отщепления гидридного водорода. В качестве индукторов в данной работе были использованы как известные кислоты Льюиса – иод¹², хлориды Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Al(III)¹¹ в оптимизированных условиях проведения реакций, так и предложены новые – бром, N-хлорсукцинимид, протонированные соли аминов, трифторметансульфоновая кислота. Реакция проходит через образование нестабильных переходных комплексов $[B_3H_7-H-E]$, устойчивость которых влияет на скорость реакции. Можно сказать, что механизм электрофильного инициирования схож с известным в органической химии механизмом электрофильного замещения для аренов.

¹¹Shulyak AT, Bortnikov EO, Selivanov NA, et al. Nucleophilic Substitution Reactions in the $[B_3H_8]^-$ Anion in the Presence of Lewis Acids. *Molecules*. 2022;27(3). doi:10.3390/molecules27030746

¹²Yoon CW, Carroll PJ, Sneddon LG. Ammonia triborane: A new synthesis, structural determinations, and hydrolytic hydrogen-release properties. *J Am Chem Soc*. 2009;131(2):855-864. doi:10.1021/ja808045p

3.2. Нуклеофильное замещение

Известно, что в отсутствие нуклеофила в слабонуклеофильных растворителях (дихлорметан, дихлорэтан, толуол) переходные комплексы триборана с электрофилом подвергаются расщеплению с последующей конденсацией частиц до тетраборана-10 и пентаборана-9¹¹. Однако в присутствии нуклеофила происходит замещение с образованием $[B_3H_7Nu]$:



В данной работе были проведены реакции замещения со следующими нуклеофилами: эфирами – диметоксиэтан, диоксан, тетрагидрофуран; нитрилами – ацетонитрил, пропиленитрил, изопропиленитрил, бутиленитрил, дифенилацетонитрил, бензонитрил; аминами – диэтиламин, триэтиламин, пропиламин, бутиламин, циклогексиламин, диоктиламин, изонониламин, этилендиамин, пропилендиамин, N,N – диметилпропилендиамин, N, N-диэтилпропилендиамин, октилдиамин, децилдиамин, додецилдиамин, гептилдиамин, фенилендиамин, N-фенил-фенилендиамин; карбоновыми кислотами – 2-нафталиновая кислота, 1-нафталиновая кислота, бифенилкарбоновая кислота, 4-фторбензойная кислота, перфторбензойная кислота, аминобензойная кислота; S-нуклеофилы – тетрагидротиофен, диметилтиоформамид, тиомочевина, дифенилтиомочевина, тетраметилтиомочевина.

3.2.1. Реакции с эфирами

Эфиры являются самыми простыми нуклеофилами в реакциях замещения гидридного водорода в октагидротриборате. Соединения $[B_3H_7Nu]$ образуются достаточно легко как при добавлении эквивалентного количества нуклеофила (1:1), так и в его избытке. Реакция представляет собой экзотермический процесс, требует охлаждения и медленного постепенного добавления электрофила, так как установлено, что $[B_3H_7Nu]$ при нагревании подвергается конденсации с образованием пентаборана-9. Замещенные производные с эфирами могут храниться в растворе, но не могут быть выделены из него, так как разрушаются при их концентрировании. В то же время, эфиры являются хорошо уходящей группой, это позволяет использовать такие производные как промежуточный продукт для получения более сложных замещенных производных, в том числе и с теми нуклеофилами, которые в случае прямого взаимодействия аниона $[B_3H_8]^-$ с ними приводят к его расщеплению вместо образования замещенного продукта. Кроме того, удобно проводить реакцию непосредственно в эфирах. В данной работе помимо известного тетрагидрофурана было предложено использование диоксана и диметоксиэтана. В ходе работы было установлено, что устойчивость замещенных продуктов $[B_3H_7Nu]$ растет в ряду $DME < Diox < THF$. В отличие от тетрагидрофурана, диоксан и диметоксиэтан легче вытесняются нуклеофилами, но при этом из-за более слабых нуклеофильных свойств этих эфиров возможны побочные процессы конденсации октагидротрибората с образованием пентаборана-9.

3.2.2. Реакции с нитрилами

Нитрильные замещенные производные представляют собой малоустойчивые соединения, которые практически невозможно выделить из раствора. Они легко образуются в избытке нуклеофила и практически не

реагируют с ним, подвергая кластер расщеплению, но с увеличением количества атомов углерода в цепи, а также при переходе к бензонитрилам устойчивость замещенных производных заметно падает. В ходе работы методом спектроскопии ЯМР было установлено, что на воздухе нитрильные замещенные производные способны гидролизаться до соответствующих амидных и иминольных замещенных производных (рис.1). Так, изначально наблюдается два сигнала, характерных для нитрильного замещенного производного при -7 и -35 м.д., а через 2 дня нахождения раствора на воздухе наблюдается появление еще двух сигналов от амидзамещенного производного при -11 и -28 м.д., интенсивность которых увеличивается с течением времени.

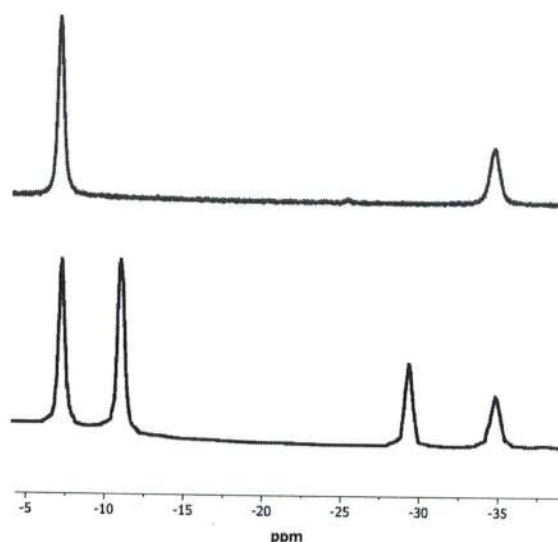
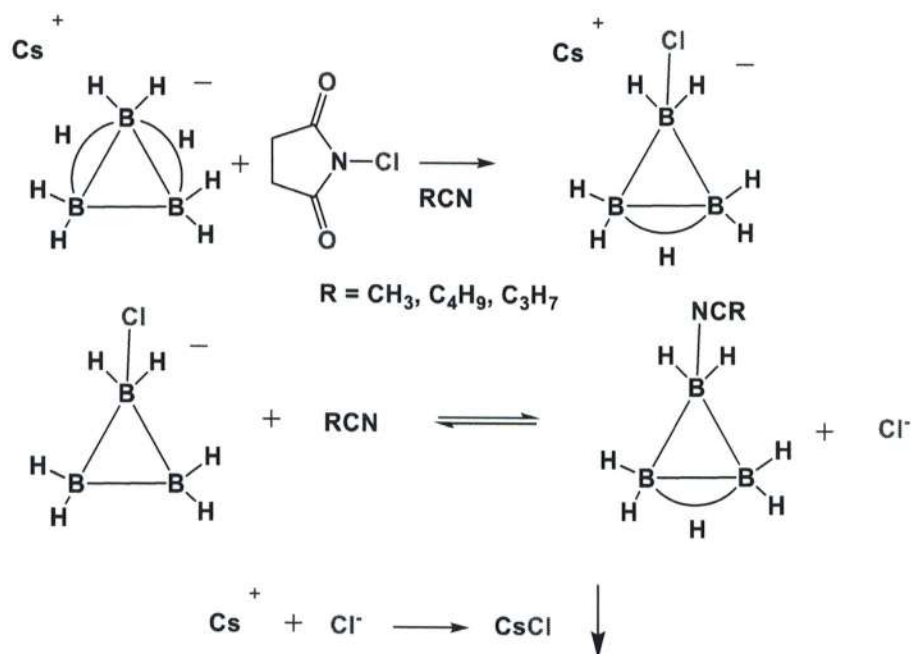


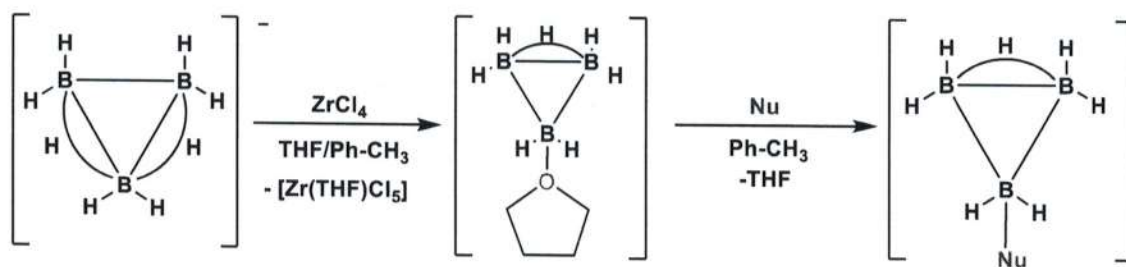
Рис. 1. ^{11}B спектры $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NCCCH}_3]$ чистого (верху) и спустя 2 дня на воздухе

Также нами был предложен новый способ получения нитрильных замещенных производных путем взаимодействия цезиевой соли октагидротрибората с N-хлорсукцинимидом. Установлено, что реакция проходит через образование хлорзамещенного производного и представляет собой равновесный процесс, где равновесие смещается в сторону образования замещенного продукта в результате выпадения осадка хлорида цезия.



3.2.3. Реакции с аминами

Аминозамещенные производные октагидротрибората являются более стабильными соединениями, чем эфирные и нитрильные. Процесс их получения осложняется тем, что амины могут реагировать с кислотами Льюиса, например, образовывать комплексные соединения с хлоридами металлов или протонироваться, взаимодействуя с выделяющимися в ходе реакции галогенводородами. Эти реакции часто проходят быстрее реакций замещения, поэтому эффективней получать аминзамещенные производные путем обмена нуклеофилов через эфирные производные триборана. Так, нами было установлено, что к наибольшим выходам приводит реакция с хлоридом циркония в смеси тетрагидрофуран-толуол при пониженной температуре -10°C с последующим «холодным» упариванием тетрагидрофурана при пониженном давлении и добавлением к толуольному раствору $[\text{B}_3\text{H}_7\text{THF}]$ нуклеофила. При упаривании тетрагидрофурана, из раствора также выпадает кристаллический $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Zr}(\text{THF})\text{Cl}_5]$.



Nu = *i*-Pr-NH₂, Bu-NH₂, C₉H₁₉NH₂, (C₈H₁₇)₂NH, H₂NC₂H₄NH₂,
(CH₃)₂NC₃H₆NH₂, (CH₃)₂NC₂H₄N(CH₃)₂, *o*-Ph(NH₂)₂

Нами был также разработан и другой эффективный метод получения аминозамещенных производных, основанный на взаимодействии аниона [B₃H₈]⁻ с протонированными аминами. Подобная методика была предложена ранее и заключалась во взаимодействии гидробромидов аминов в тетрагидрофуране при 66°C, однако она оказалась невоспроизводимой и малоэффективной. В данной работе синтез проводили при 80°C в толуоле или в дихлорметане (в автоклаве). В результате основным продуктом реакции является [B₃H₇Nu], а в качестве примесей образуются Bu₄N[B₃H₇Cl] и [BH₂Nu₂]Cl. Причем, Bu₄N[B₃H₇Cl] медленно может замещаться некоторыми аминами (пропиламин, циклогексиламин) с образованием [B₃H₇Nu]. Структуры [BH₂(C₆H₅NH₂)₂]Cl и [BH₂(C₄H₉NO)₂]Cl были установлены методом РСА монокристалла (рис.2).



Nu = Et₂NH, Et₃N, C₆H₁₁NH₂,
C₉H₁₉NH₂, C₄H₉NO, C₁₆H₃₄NH

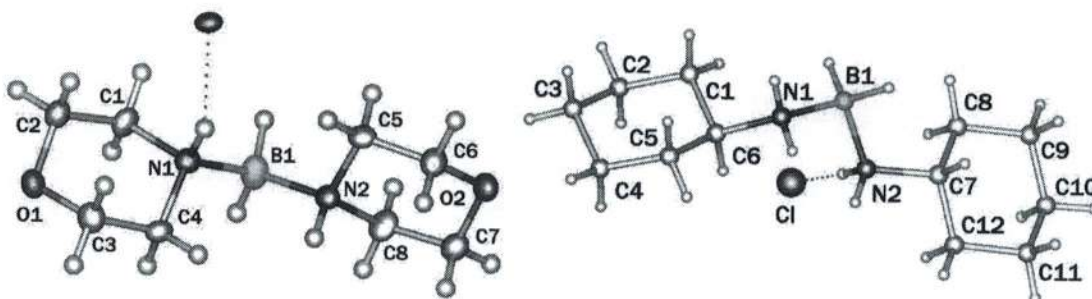
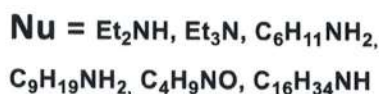
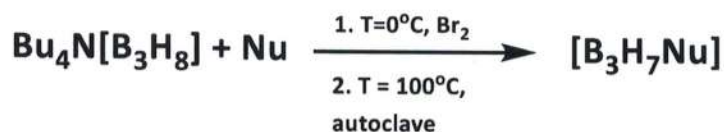


Рис.2. Структуры $[\text{BH}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO})_2]\text{Cl}$ и $[\text{BH}_2(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NH}_2)_2]\text{Cl}$, установленные методом РСА монокристалла

Также установлено, что можно получать аминзамещенные трибораны путем взаимодействия с бромом в дихлорэтано или тетрагидрофуране. При пониженной температуре происходит протонирование амина бромоводородом, выделяющимся в ходе реакции брома с растворителем. Последующее нагревание смеси до 80°C приводит к появлению замещенного продукта. В ходе реакции наблюдается и образование бромзамещенного продукта, который подвергается нуклеофильному обмену с образованием аминопроизводных триборана. Стоит отметить, что в случае с бромом целесообразно использовать дихлорэтан, так как дихлорметан легко реагирует с ним.



Скорость реакции и устойчивость полученных соединений падает при переходе от первичных аминов к третичным, и растет при переходе от алифатических к ароматическим аминам. Установлено, что при нагревании растворов замещенных производных с избытком амина больше 100°C происходит образование вышеупомянутых $[\text{BH}_2\text{Nu}_2]^+$.

Замещенные производные с диаминами получали по описанной в данной работе реакции с хлоридом циркония, а также известной реакцией с иодом в тетрагидрофуране. Взаимодействие с их гидрохлоридами не приводит к образованию продуктов замещения. Стоит отметить, что при реакции с иодом алифатические диамины хорошо протонируются выделяющимся иодоводородом, что требует добавления избытка иода и затрудняет

последующее выделение целевого продукта. Нагревание реакционной смеси приводит к разрушению борного остова и последующей его конденсации.

Установлено, что диамины присоединяются к $[B_3H_7]$ только одной аминогруппой, преимущественно первичной. Это подтверждается результатами ^{11}B спектроскопии ЯМР. Так, при реакции октагидротрибората с N, N – диметиламинопропиламином наблюдается образование двух групп сигналов: при -10.48 м.д. и -29.89 м.д., соответствующих замещенному производному первичной аминогруппой и при -18.89 и -20.75 м.д., меньшей интенсивности, соответствующим замещенному третичной аминогруппой (рис. 3). В процессе выделения, замещенное производное по третичной аминогруппе разрушается. В реакциях с N, N – диэтиламинопропиламином и N-фенил-орто-фенилендиамином наблюдается образование только одного замещенного продукта – первичной аминогруппой.

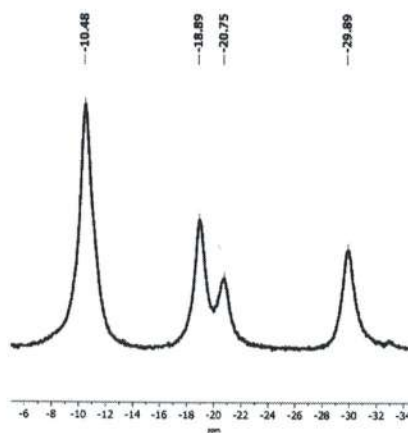


Рис.3. ^{11}B спектр ЯМР смеси $Bu_4N[B_3H_8]$ и иода в тетрагидрофуране

Строение $[B_3H_7NH_2PhNHPh]$ подтверждено методом РСА монокристалла (рис.4).

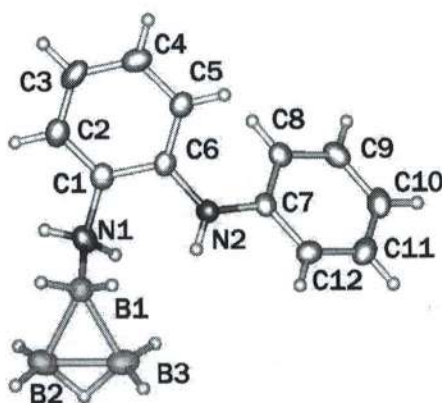


Рис. 4 Структура $[B_3H_7NH_2PhNHPh]$, установленная методом РСА монокристалла

Реакции с аминами с третичными аминогруппами приводят к образованию замещенного моноборана.

Замещенные производные с диаминами способны протонироваться по свободной аминогруппе, а также они неплохо кристаллизуются из растворов, и нам удалось установить структура одного из таких соединений $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]I$ была установлена методом РСА монокристалла (рис.5).

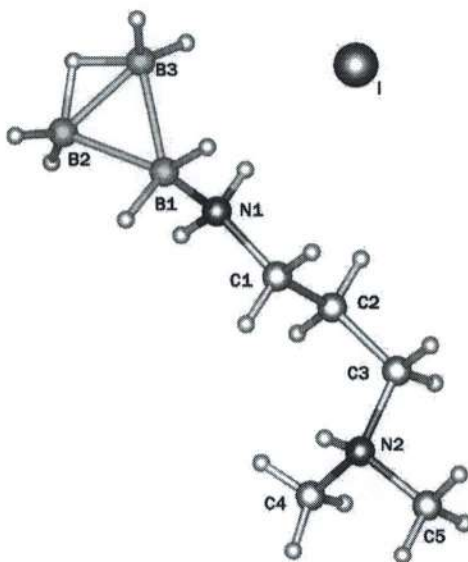
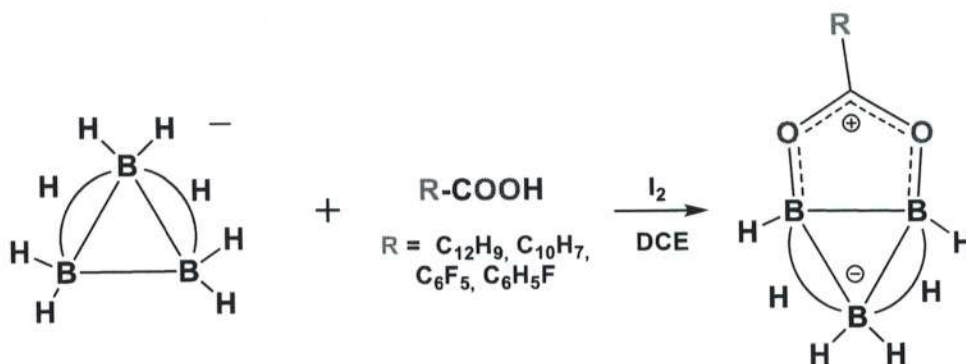


Рис.5. Строение $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]I$, установленное методом РСА монокристалла

3.2.4. Реакции с карбоновыми кислотами

Карбоновые кислоты реагируют с анионом $[B_3H_8]^-$, образуя сопряженную систему двумя атомами кислорода с двумя атомами бора, подобно высшим кластерным бороводородам. При этом силы протона самих карбоновых кислот недостаточно для инициирования реакции даже при нагревании, поэтому в данном случае также требуется индуктор. Было установлено, что йод является наиболее подходящим. Стоит отметить, что замещенные производные подобного типа нельзя получить через тетрагидрофурановые аддукты, так как при их взаимодействии наблюдается типичная реакция расщепления с последующей конденсацией до пентаборана-9.



В ^{11}B спектрах ЯМР наблюдается инверсия сигналов в отличие от замещенных по одному атому бора (рис. 6), что связано с сильным дезэкранированием атомов бора при заместителе.

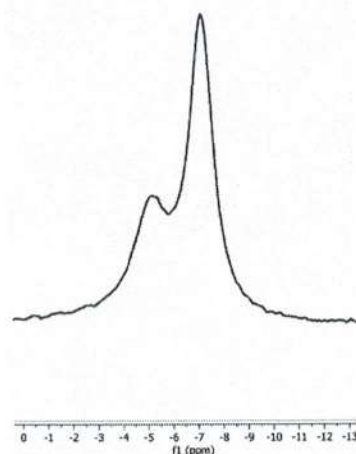
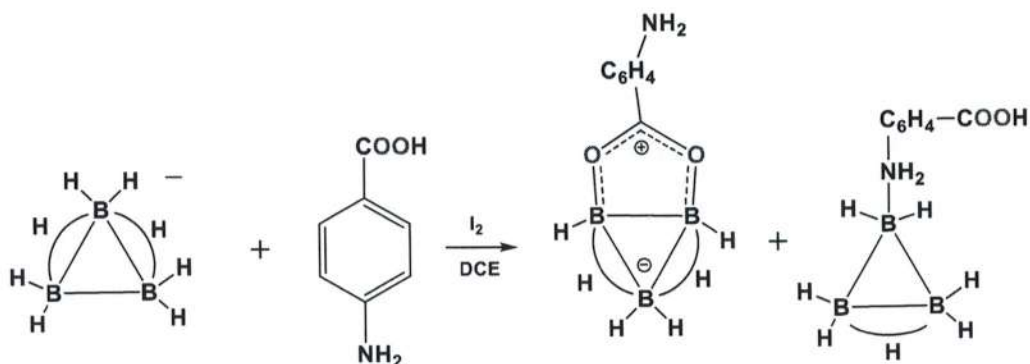


Рис.6. ^{11}B спектр ЯМР $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOC}\text{C}_{12}\text{H}_9]$ в дихлорэтане

Установлено, что устойчивость соединений значительно уменьшается при переходе к карбоновым кислотам, содержащих фторированные бензольные кольца. Так, их практически невозможно выделить из раствора. В отличие от них, нафталиновые карбоновые кислоты и бифенилкарбоновая кислота образуют с фрагментом $[\text{B}_3\text{H}_6]$ достаточно стабильные соединения, хотя значительно менее устойчивые, чем аминзамещенные производные. Так, аминзамещенные производные могут в течение месяца существовать в растворе галогеналканов без разложения, в то время как $[\text{B}_3\text{H}_6\text{Nu}]$ медленно реагируют с растворителем с разложением борного остова. Также $[\text{B}_3\text{H}_6]$ восстанавливает кислотные остатки до соответствующих спиртов, что подтверждается результатами ^1H спектроскопии ЯМР.

3.2.5. Реакции с аминокислотами

Взаимодействие октагидротриборатного аниона с аминобензойной кислотой в дихлорэтане в присутствии иода приводит к образованию плохо разделяемой смеси продуктов $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhCOOH}]$ и $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOCPhNH}_2]$. Так, в спектрах ^{11}B ЯМР наблюдается две группы сигналов: при -4.0 м.д и -5.43 м.д., соответствующих $[\text{B}_3\text{H}_6\text{OOCPhNH}_2]$ и при -8.66 м.д. и -24.67 м.д., соответствующих $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{PhCOOH}]$ (рис.7).



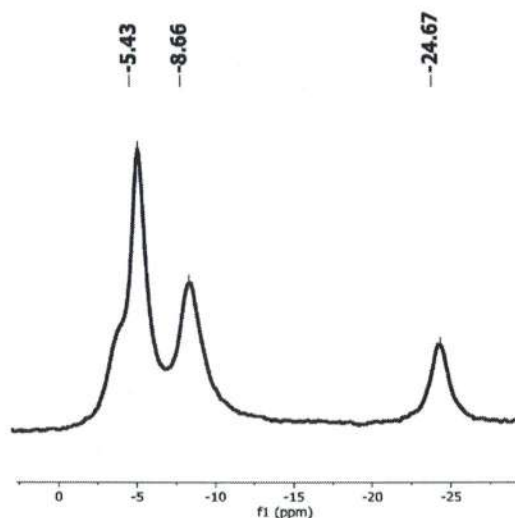
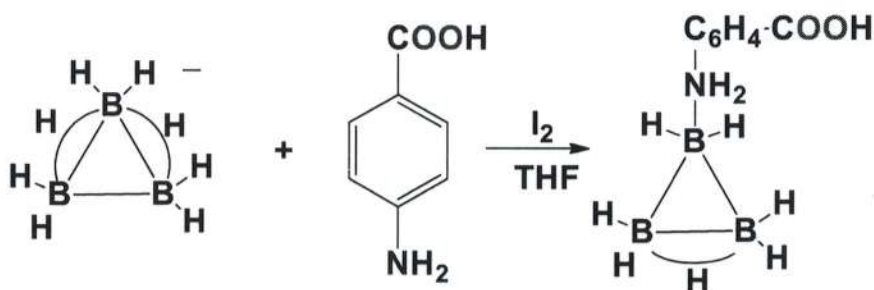


Рис.7. ^{11}B спектр ЯМР смеси аминокислоты с $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ и иодом в дихлорэтано

При проведении реакции октагидротрибората с аминокислотой в тетрагидрофуране в спектрах ^{11}B ЯМР наблюдалось появление сигналов только аминзамещенного продукта. Это связано с тем, что реакция протекает через формирование тетрагидрофуранового производного, которое взаимодействует с аминогруппой, образуя $[\text{B}_3\text{H}_7\text{Nu}]$.



Также методом ^{11}B спектроскопии ЯМР нами было установлено, что замещенное аминогруппой производное способно перегруппировываться в замещенное карбоксильной группой при растворении его в галогеналканах. Так, при растворении в дихлорметане сразу же наблюдается два типичных для

монозамещенного производных сигнала, интенсивность которых с течением времени уменьшается, а интенсивность сигналов от замещенного карбоксильной группой растёт (рис.8) . Стоит отметить, что данный процесс все же сопровождается и частичным разрушением борного остова.

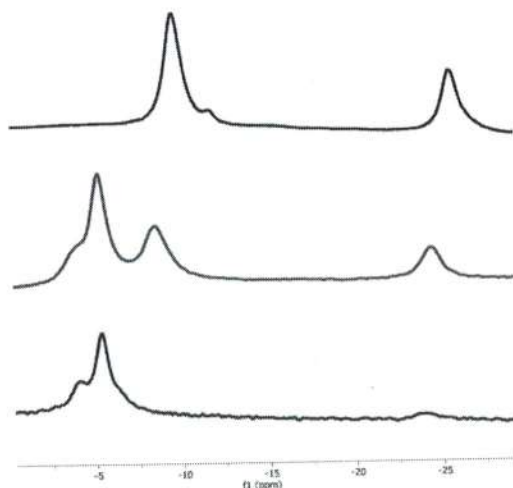
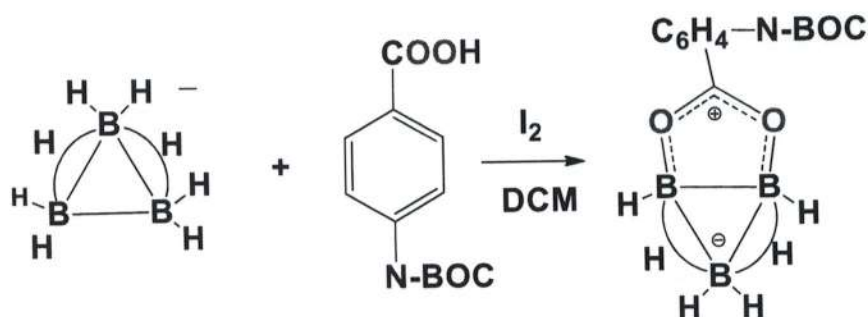


Рис.8. (а) свежеприготовленный раствор $[B_3H_7NH_2PhCOOH]$ (тетрагидрофуран), (б) раствор в дихлорметане (через 5 минут), (в) раствор в дихлорметане (через 30 минут)

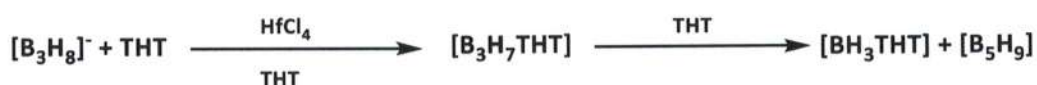
Для направленного получения замещенного карбоксильной группой производного триборана были проведены реакции с ВОС(третбутоксикарбонильная группа)-аминобензойной кислотой и ВОС-фенилаланином. ВОС – защита не только предотвращает замещение по аминогруппе, но и увеличивает растворимость кислоты в органических растворителях, что способствует увеличению скорости реакции.



Полученные замещенные производные разлагаются в трифторуксусной кислоте достаточно медленно, что позволяет снять защиту практически без разрушения борного остова.

3.2.6. Реакции с S-нуклеофилами

Самым простым представителем S-нуклеофилов для аниона $[B_3H_8]^-$ является тетрагидротиофен. Подобно тетрагидрофурану он легко реагирует в стехиометрическом количестве с образованием $[B_3H_7THT]$, однако в избытке происходит реакция разложения с образованием $[BH_3THT]$ и последующей конденсацией до пентаборана-9 (рис.9). Так, при взаимодействии октагидротрибората с хлоридом алюминия в тетрагидротиофене в ^{11}B спектрах ЯМР наблюдается сначала появление двух сигналов при -11.32 м.д. и -29.89 м.д. с соотношением интегральной интенсивности 2:1, соответствующих $[B_3H_7THT]$, затем спустя 1 час наблюдается появление квартета при -23.56 м.д., соответствующему $[BH_3THT]$. Через 2 часа наблюдается уменьшение интенсивности сигналов замещенного триборана, увеличение интенсивности сигнала замещенного моноборана и появление дублетов при -13.23 м.д. и -53.45 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 4:1, соответствующих пентаборану-9.



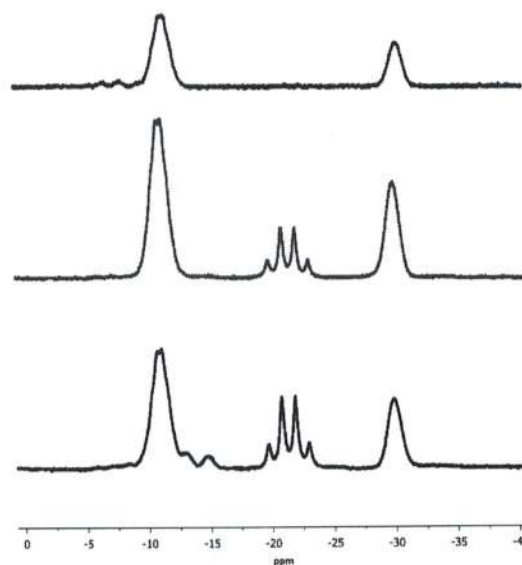


Рис. 9. ^{11}B спектры ЯМР смеси $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ и AlCl_3 в тетрагидротиофене

Диметилтиоформамид (DMTFA) так же является сильным нуклеофилом, однако производное с ним не подвергается взаимодействию с избытком нуклеофила и может находиться в растворе в течение месяца без разложения.

Также нами были проведены реакции с тиомочевинной, дифенилтиомочевинной и тетраметилтиомочевинной в дихлорметане и тетрагидрофуране в присутствии хлорида алюминия. Установлено, что реакция с тетрагидрофуранзамещенным производным приводит к расщеплению борного остова, что подтверждается ^{11}B спектроскопией ЯМР. При этом реакция в дихлорметане проходит лишь в трехкратном избытке нуклеофила. Тем не менее, полученные замещенные производные достаточно стабильны и легко выделяются из растворов. Скорость образования и стабильность замещенных продуктов падает в ряду $(\text{CH}_3)_2\text{NSN}(\text{CH}_3)_2 < \text{H}_2\text{NSNH}_2 < \text{PhNHSNHPH}$.

4. Выводы

1. Разработаны новые методы получения замещенных производных октагидротриборатного аниона:

- Показана возможность получения нитрильных замещенных производных путем взаимодействия цезиевой соли октагидротрибората и N-хлорсукцинимиды в нитрилах. Установлено, что замещение происходит через образование хлорзамещенного производного. Реакция является равновесным процессом, где равновесие сдвигается в сторону образования продукта замещения в результате выпадения осадка хлорида цезия. Показана возможность получения амидных производных триборана в результате гидролиза нитрильных замещенных производных на воздухе.
- Найдены новые способы получения аминзамещенных производных путем взаимодействия октагидротрибората с бромом при охлаждении с последующим нагреванием до 100°C и путем взаимодействия октагидротрибората с хлоридами аммония в толуоле при нагревании до 100°C.
- Усовершенствована известная методика получения аминзамещенных производных через тетрагидрофуранзамещенное производное, заключающаяся во взаимодействии октагидротрибората с хлоридом циркония в смеси тетрагидрофуран-толуол при охлаждении с последующим упариванием тетрагидрофурана и добавлением амина.
- 2. Разработаны методы получения замещенных производных с диаминами. Показано, что при взаимодействии октагидротрибората с амбидентными диаминами замещение протекает преимущественно с образованием связи бор-азот с первичной аминогруппой. Для одного из полученных продуктов ($[B_3H_7NH_2PhNHPh]$) методом РСА монокристалла установлена структура. Показана возможность протонирования атома азота в таких продуктах без разрушения борного остова и связи бор-азот.

Для одного из полученных продуктов (иодида $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]^+$) методом РСА монокристалла установлено строение. В катионе $[B_3H_7NH_2C_3H_6NH(CH_3)_2]^+$ сохраняются обычные для этого класса соединений длины связей бор-бор, а длина связи бор-азот удлинена 1.596(6) Å (обычно 1.57-1,58 Å).

3. Предложены методы избирательного получения замещенных производных с аминокарбоновыми кислотами. На примере взаимодействия солей октагидротриборатного аниона с аминокислотой показано, что реакция в зависимости от растворителя может приводить к образованию либо триборана $[B_3H_7NH_2PhCOOH]$, либо циклического карбоксилат-триборана $[B_3H_6OOCPhNH_2]$.

4. Синтезировано 27 соединений новыми методиками, из них 23 новых соединений, для 4 установлено строение методом РСА.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. Shulyak Alexandra T., Bortnikov Evgeniy O., Selivanov Nikita A., Grigoriev Mikhail S., Kubasov Alexey S., Zhdanov Andrey P., Bykov Alexander Yu., Zhizhin Konstantin Yu., Kuznetsov Nikolay T. Nucleophilic substitution reactions in the $[B_3H_8]^-$ anion in the presence of Lewis acids, *Molecules* **2022**, 27(3), 746; DOI: 10.3390/molecules27030746
2. Лукошкова А. А.; Шуляк А. Т.; Посыпайко Е. Е.; Селиванов Н. А.; Голубев А. В.; Кубасов А. С.; Быков А. Ю.; Жданов А. П.; Жижин К. Ю.; Кузнецов Н. Т.; Новые подходы к синтезу замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$, Тонкие химические технологии, 2024;19(1):61-71. DOI: 10.32362/2410-6593-2024-19-1-61-71
3. Шуляк А.Т, Бортников Е.О, Селиванов Н.А, Быков А. Ю. Жижин К.Ю, Взаимодействие аниона $[B_3H_8]^-$ с нитрилами в присутствии галогенидов

и комплексов металлов, Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии

4. Шуляк А.Т., Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Кузнецов Н.Т., Реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения в октагидротриборатном анионе, тезисы докладов XXVIII Международной Чугаевской конференция по координационной химии, с.222.
5. Шуляк А.Т., Посыпайко Е.Е., Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение в октагидротриборатном анионе, тезисы докладов XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 2022, с.112
6. Шуляк А.Т., Посыпайко Е.Е., Лукошкова А.А., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Кузнецов Н.Т., Синтез и свойства замещенных производных октагидротриборатного аниона, тезисы докладов XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, 2023, с.236
7. Шуляк А.Т., Лукошкова А.А., Посыпайко Е.Е., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Новые методы синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона, тезисы докладов XXII Всероссийской конференции "Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +", 2023, с.65.
8. Шуляк А.Т., Лукошкова А.А., Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Синтез и свойства новых замещенных производных октагидротриборатного аниона, тезисы докладов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2024, с. 619 (т. 1)
9. Шуляк А.Т., Лукошкова А.А., Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Синтез и свойства замещенных производных октагидротриборатного аниона с карбоновыми кислотами, тезисы

докладов XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, с. 231

10. Шуляк А.Т., Лукошкова А.А., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Особенности реакций замещения в октагидротриборатном анионе, тезисы докладов XV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, с. 223