

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

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, фотохимии¹. Особый интерес представляет создание веществ для ¹⁰B–нейтронозахватной терапии опухолей на основе кластерных анионов бора². В основе ¹⁰B–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 объеме³.

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

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

² 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.

³ 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.

⁴ 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, CF₃COOH) возможно образование производных *клозо*-декаборатного аниона с различной степенью замещения⁵. В качестве нуклеофильных субстратов могут выступать малоосновные органические соединения: нитрилы, простые эфиры, производные карбоновых кислот⁶.

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

⁵ 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.

⁶ 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 $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$. Карбоксоониевые 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 карбоксоониевых 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⁻¹. ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CD₃CN 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.

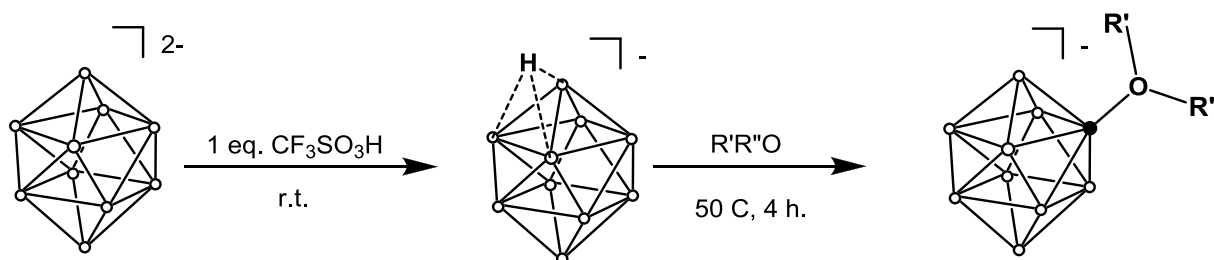
3.1 Новые методы синтеза оксониевых производных клозо-декаборатного аниона.

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

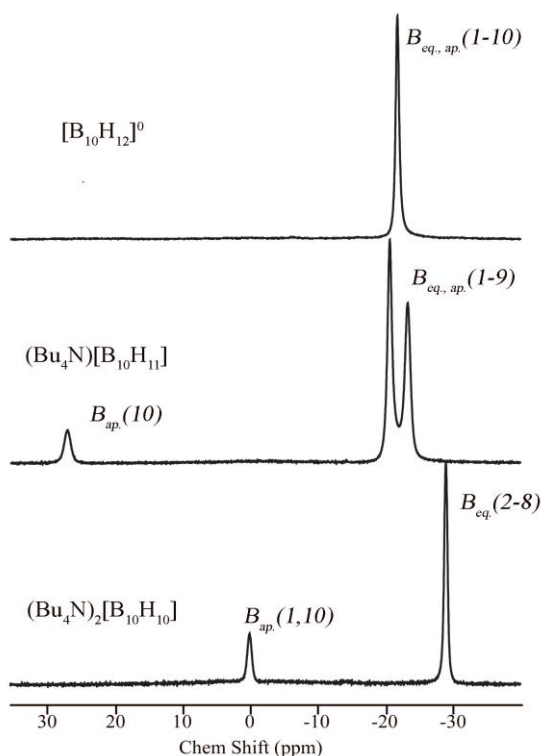
Первоначально была изучена система, содержащая анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и трифторметансульфоновую кислоту в соотношении 1:1 в отсутствие нуклеофила. Дихлорметан был выбран в качестве растворителя, из-за своей низкой нуклеофильности. В отсутствие нагревания образовывался анион $[B_{10}H_{11}]^-$, что 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 $[B_{10}H_9OR'R'']^-$ ($R' = CH_2CH_2, CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_2CH_3$, $R'' = OCH_2CH_2, CH_2CH_2, CH_2CH_2CH_2, CH_2CHCH_3, CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_2CH_3$).



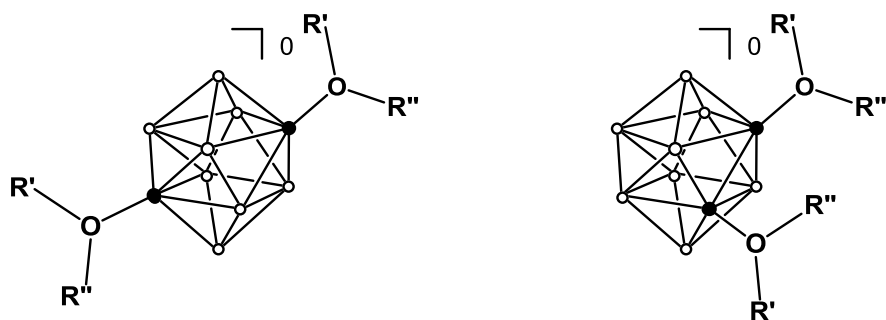
3.1.2 Синтез дизамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона

Увеличение в системе количества трифторметансульфоновой кислоты до соотношения 1:2 приводит к образованию клозо-декаборана $[B_{10}H_{12}]^0$. В $^{11}B\text{-}\{^1H\}$ 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 $[B_{10}H_{11}]^-$ объяснить магнитной эквивалентностью атомов бора в борном кластере при его протонировании. Данный вид спектра соответствует координации двух H^+ по противоположным экваториальным поясам.

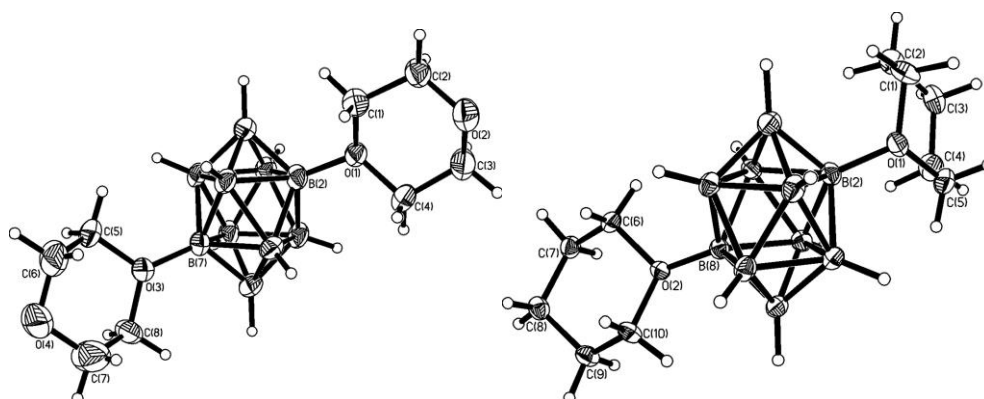


Синтез дизамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ ($R' = CH_2CH_2$, $R'' = OCH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3) проводился в среде соответствующего эфира, при нагревании порядка 70 °С. Стоит отметить, что образование оксониевых производных может происходить 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.



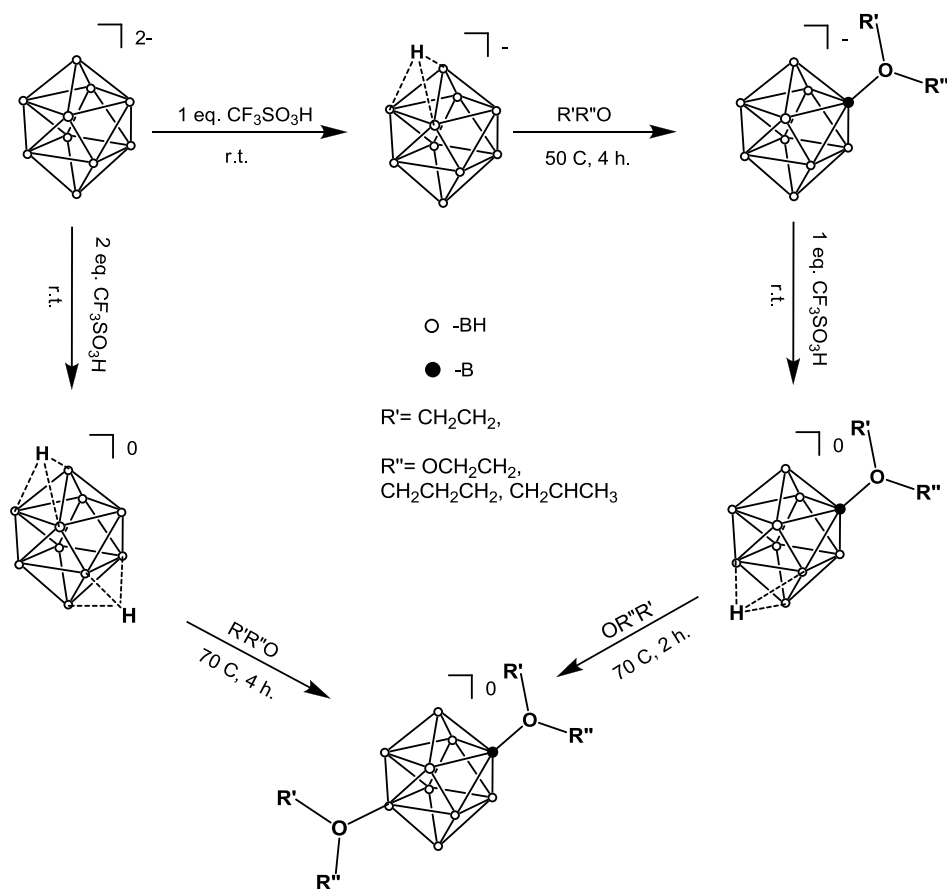
Разделение двух региоизомеров является сложной задачей. Хроматографическое разделение изомеров оказалось неэффективным из-за приблизительно равных времен удерживания 2,6- и 2,7-региоизомеров, поэтому оказалось возможным только уменьшить количество 2,6-изомера в исходной смеси. На наш взгляд, в зависимости 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 $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)($

ОСН₂СН₂СН₂СН₂СН₂)]. Превосначально, при протонировании в отсутствии нагревания образуется *квозо*-борат общей формулы [B₁₀H₁₀OR'R'']⁰.

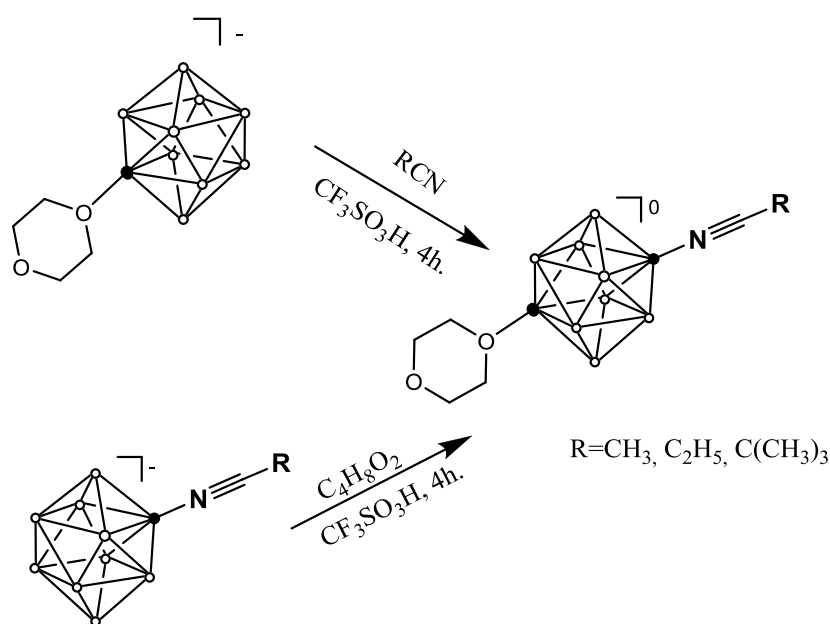
Взаимодействие *квозо*-боратного аниона с циклическими эфирами в присутствии двух эквивалентов трифторметансульфоновой кислоты имеет несколько последовательных стадий. На первой стадии образуется дипротонированный декаборан [B₁₀H₁₂]⁰. В соответствии с механизмом EINS (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение) следующая стадия должна включать отщепление молекулы водорода и образование интермедиата [B₁₀H₁₀]⁰. Данный интермедиат очень реакционноспособен, из-за наличия вакантной орбитали на одном из атомов бора и немедленно реагирует с молекулой циклического эфира, образуя [B₁₀H₁₀OR'R'']⁰ (R' = СН₂СН₂, R'' = ОСН₂СН₂, СН₂СН₂СН₂, СН₂СНСН₃). Затем должно происходить отщепление второй молекулы водорода и образование дизамещенного оксониевого производного *квозо*-декаборатного аниона общего вида [B₁₀H₈(OR'R'')₂]⁰.



3.2. Бифункциональные дизамещенные производные клозо-декаборатного аниона.

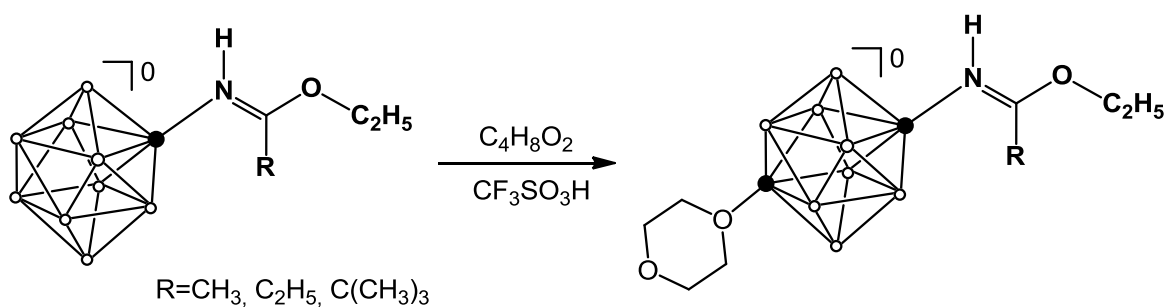
Предложенный подход к получению оксониевых производных клозо-декаборатного аниона, основанный на использовании в качестве индуктора для EINS-процессов трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, является достаточно универсальным и перспективным и позволяет вводить в клозо-декаборатный 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 $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{NCR})]$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{CH}_3$, CH_2CH_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 RCN ($\text{R}=\text{CH}_3$, CH_2CH_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

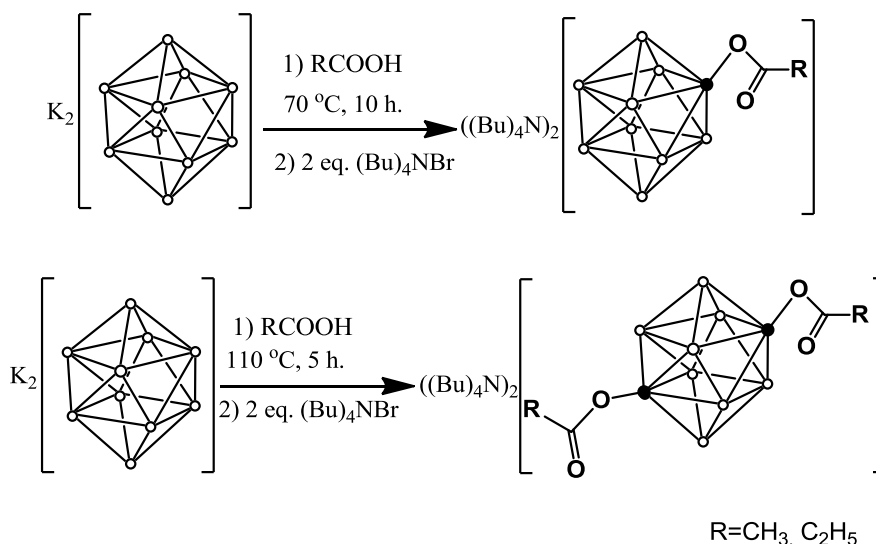
Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их производными относится к реакциям электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. Присоединение органического субстрата к кластерному остову может осуществляться либо через гидроксильный атом кислорода 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 $[B_{10}H_8(OC(O)R)_n]^{2-}$ ($n= 1-4$)⁷⁸. 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.

⁷ 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.

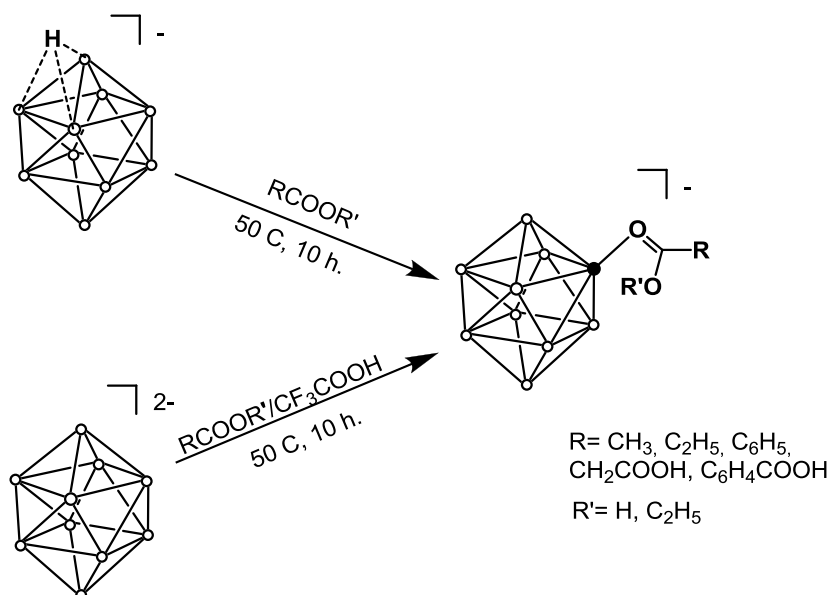
⁸ Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A., Goeva L. V, Kuznetsov N.T. The Mechanism of Acid-Catalyzed Nucleophilic Substitution in Decahydro-closo-Decaborate (2-) Anions // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 27, № 9. P. 659–661



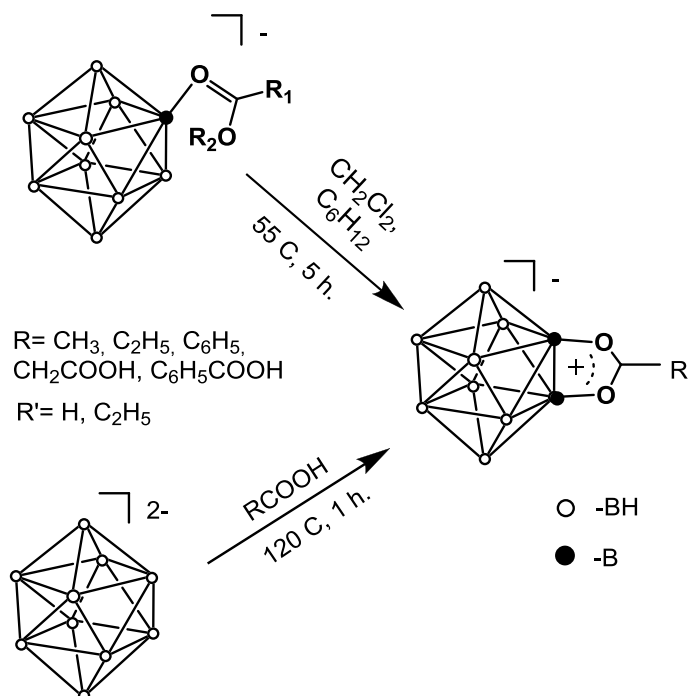
3.3.2 Карбоксииевые производные клозо-декаборатного аниона

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.

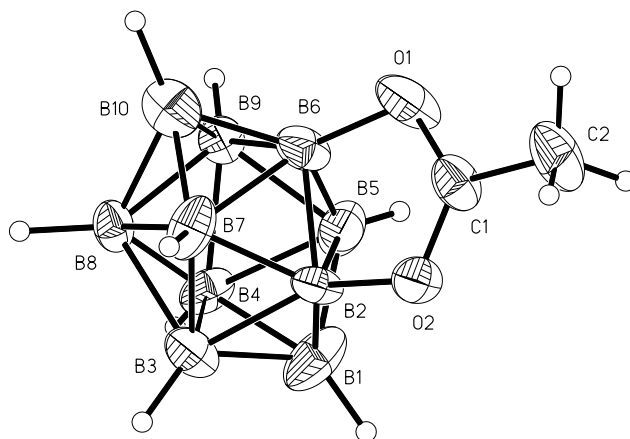
Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами при умеренных температурах (около 50 °C) приводит к образованию монозамещенных карбоксииевых производных клозо-декаборатного аниона общего вида $[2-B_{10}H_9OC(OR')R]^-$, где $R=CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2COOH, C_6H_5COOH$, $R'=H, C_2H_5$. 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 H^+ при повышении температуры. Так при нагревании подобных производных в температурном интервале 55-60 °С 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.

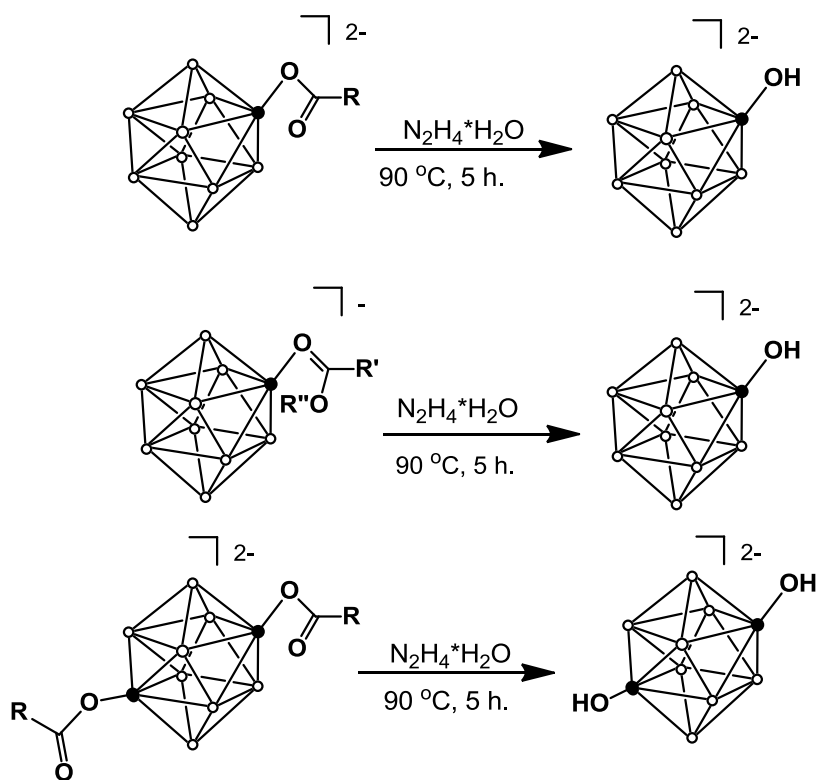
Стоит отметить, что процесс завершается образованием карбоксоновых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CR})]^-$ $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ за 1 час.

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

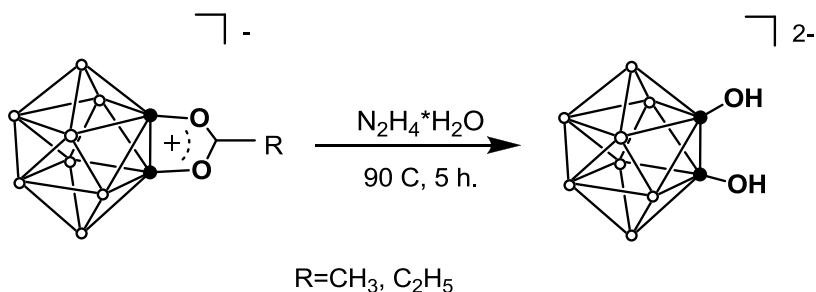
3.4.1. Гидроксипроизводные *клозо*-декаборатного аниона.

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 $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$.

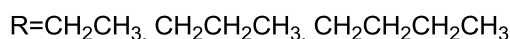
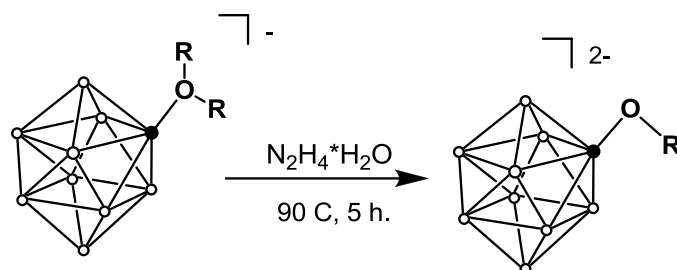


3.4.2 Алкоксипроизводные клозо-декаборатного аниона.

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 RNaI . Однако данные процессы характеризовались не очень высокими выходами (около 50%). Нами

⁹ 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= C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉.



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 CF₃SO₃H. Степень замещения в клозо-декаборатном анионе зависит от количества CF₃SO₃H 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 CF₃SO₃H, 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-B₁₀H₉NCR]- (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 [B₁₀H_{10-n}OH_n]²⁻ и [B₁₂H_{12-n}OH_n]²⁻ (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