

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах подготовленной научно-квалификационной
работы (диссертации)


Тема: *Методы фторирования клозо-дека- и додекаборатного анионов и их производных*

Направление подготовки: *04.06.01 Химические науки*

Профиль (направленность): *02.00.01 Неорганическая химия*

Форма обучения: очная

Аспирант  _____ /Неумолотов Николай Кириллович

Научный руководитель  _____ /Жижин Константин Юрьевич,
чл.-корр. РАН, д.х.н.

Зав.НОЦ-зав.аспирантурой  _____ /Терехова Анна Николаевна

Москва
2023 г.

Актуальность проблемы.

Высшие кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) уже многие десятилетия привлекают внимание учёных благодаря своим уникальным свойствам. Отличительной особенностью этих соединений является наличие пространственной ароматичности, чем и объясняются высокие термическая и химическая стабильность. Наличие экзополлиэдрических атомов водорода открывает возможности к функционализации и получению производных со связями B-N, B-O, B-C и других []. Уникальное строение и физико-химические свойства соединений на основе *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов позволили выделить этот класс соединений в отдельную группу веществ на пересечении таких областей химической науки как неорганическая, органическая и элементоорганическая химия. Эти соединения применяются в качестве исходных веществ для синтеза новых лигандов, катализаторов, высокоэнергетических соединений, ионных жидкостей. Несмотря на многообразие областей применения этих удивительных соединений, наибольший интерес они представляют в качестве источников бора для ^{10}B -нейтрон захватной терапии [].

Бор-нейтронная захватная терапия (БНЗТ) — это метод лечения рака, который основывается на направленном уничтожении опухолевых клеток при взаимодействии атомов бора ^{10}B с тепловыми нейтронами. В настоящее время в качестве источников бора используются бор-фенилаланин и борокаптан натрия $Na_2[B_{12}H_{11}SH]$ (рис. 1).

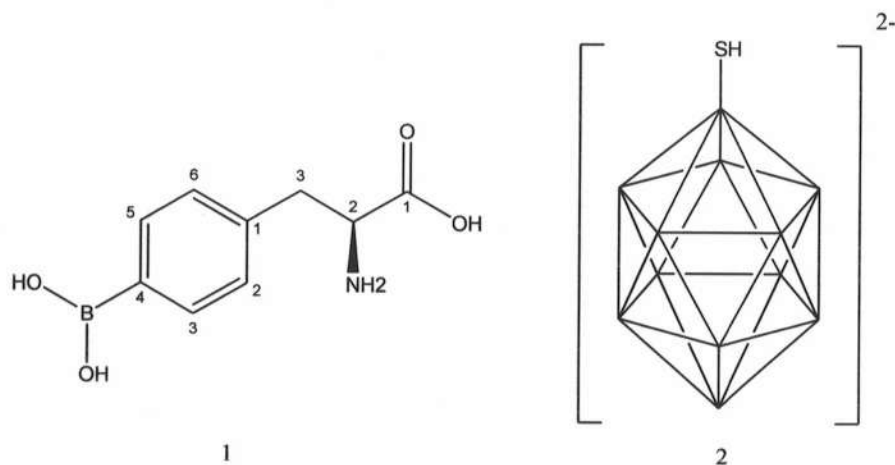


Рисунок 1. Борированный фенилаланин (1) и борокаптан анион (2).

Оба вещества проявляют необходимую биологическую активность, однако имеют свои недостатки. Главным образом, открытой остается проблема селективного накопления БНЗТ-агента в тканях. На настоящий момент не существует метода контроля за распределением борсодержащего БНЗТ препарата в организме пациента. Для решения этой проблемы возможно применение позитрон-эмиссионной томографии, заключающейся в регистрации томографом гамма-квантов, образующихся в результате распада радионуклида (чаще всего ^{18}F) в составе исследуемого препарата. Фторсодержащий препарат, пригодный для БНЗТ, будет являться одновременно как терапевтическим средством (в качестве борсодержащего агента БНЗТ) так диагностическим препаратом для ПЭТ.

В связи с этим предлагается разработать методы получения фторсодержащих производных *клозо*-дека- и додекаборатного анионов для использования в качестве тераностиков в сочетанной БНЗТ-ПЭТ терапии.

На примере *клозо*-декаборатного аниона был проведен ряд исследований реакций фторирования по различным механизмам: радикальному, нуклеофильному, электрофильному. А также изучен процесс ипсо-замещения фенилиодониевой группы на атом фтора с использованием различных источников аниона F^- . Проведен сравнительный анализ изученных методов, с установлением наиболее релевантного.

Был опровергнут ряд утверждений касательно стабильности *клозо*-декаборатного аниона в условиях обработки газообразным фтором, описанных в литературе.

Цель работы. Разработка методов синтеза фторзамещенных производных *клозо*-дека- и додекаборатного аниона.

В задачи работы входили:

-Установление закономерностей фторирования кластерных анионов бора в условиях электрофильного, нуклеофильного (EINS) и радикального механизмов.

-Изучение процессов ипсо-замещения фенилиодонивой уходящей группы на атом фтора в моно- и дизамещённых клозодекаборатах;

- Исследование влияния природы растворителя, температурного режима и стехиометрии реагентов на образование целевых продуктов. Оптимизация реакции;

-Характеризация полученных соединений методами физико-химического анализа.

Научная новизна работы.

Разработаны методы селективного получения моно- и полифторзамещённых производных *клозо*-дека- и додекаборатных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Впервые получен и охарактеризован ряд фторсодержащих амидиновых производных состава $[B_{10}H_8NHC(NH_2)RF]^-$ ($R = Me, Et, Pr, ^iBu, ^nBu, Ph$). Установлены оптимальные условия реакции фторирования аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ газообразным фтором, не приводящие к окислительной деструкции кластера, с получением поли-фторзамещённого *клозо*-декабората.

Практическая значимость. Разработаны методы получения перспективных препаратов для сочетанной БНЗТ-ПЭТ терапии. Данные методы позволят изучать распространение, накопление и метаболические пути радиофармпрепаратов для БНЗТ, что откроет пути к синтезу новых, более эффективных, селективных агентов для бор-нейтронзахватной терапии.

На защиту выносятся следующие положения:

-Новые методы получения фторсодержащих производных *клозо*-дека- и додекаборатного анионов;

-Метод ипсо-замещения как способ селективного фторирования кластерных анионов бора на примере амидиновых производных состава аниона $B_{10}H_8(IPh)NCR$ ($R = Me_3, Et, ^nBu, ^iBu, iPr, Ph$) с различными источниками аниона F;

-Оптимизация реакции взаимодействия *клозо*-декаборатного аниона с газообразным фтором с образованием продуктов полизамещения, в

противовес имеющимся литературным данным о деструкции кластера в подобных условиях;

-Разработка методов получения фторпроизводных по нуклеофильному механизму с использованием источников аниона фтора и агента межфазного переноса, а также в ходе взаимодействия с газообразным фтором, в качестве модельных реакций для получения производных, содержащих радионуклид ^{18}F .

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

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021; XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2022; IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», 4-7 Октября, 2022, Нижний Новгород; XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2023;

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 1 статье и 4 тезисах докладов на вышеуказанных научных конференциях.

Содержание работы

Глава 1. Литературный обзор

Глава 1 является продуктом сбора, обобщения и анализа всех литературных данных касательно синтеза и строения фторпроизводных *клозо*-дека- и додекаборатного анионов. Литературный обзор освещает имеющиеся данные по темам «Строение и свойства *клозо*-дека- и додекаборатного анионов», «Процессы функционализации *клозо*-дека- и додекаборатного анионов», «Галогенпроизводные кластерных анионов бора», «Особенности фторирования *клозо*-дека- и додекаборатного анионов». На основании

изложенного литературного обзора в конце главы приводится обоснование целей и задач настоящей работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

В Главе 2 приводится описание синтетических методик, использованных в ходе работы. Описаны методы получения, очистки исходных соединений, приводятся характеристики приборов физико-химических методов анализа. Описаны методы получения фенилиодониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, нитрильных и амидиновых производных. Приводится описание методик реакций фторирования *клозо*-дека- и додекаборатного анионов и их производных с использованием фторирующих агентов различной природы. Для всех полученных веществ приводятся данные ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$, ^1H , ^{13}C ЯМР, ИК-спектроскопии, и ESI-MS спектрометрии, элементного анализа.

Глава 3. Обсуждение результатов

Основной целью работы было создание методологии получения фторсодержащих производных *клозо*-декаборатного и додекаборатного анионов. Первым этапом стала разработка подходов к синтезу производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих один или несколько атомов фтора, и оптимизация процесса их селективного получения в препаративных количествах. Вторым этапом работы являлось изучение реакций фторирования амидиновых производных $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{RF}]^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, ^n\text{C}_3\text{H}_7, ^i\text{C}_3\text{H}_7$). Третьим этапом работы являлась разработка методов фторирования *клозо*-додекаборатного аниона, апроприация разработанных для *клозо*-декаборатного аниона методик на анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, установление различий в химическом поведении в условиях фторирования по электрофильному, нуклеофильному и радикальному фторированию.

3.1. *Ипсо*-замещение фенилиодониевых производных *клозо*-декаборатного аниона нуклеофильными фторирующими агентами.

Взаимодействием фенилиоддиацетата $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ с водным раствором калиевой соли *клозо*-декаборатного аниона $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в кислых условиях образуется смесь моно- и дизамещённых производных, содержащих фенилиодониевую группу $\text{K}[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{IPh}]$ и $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{IPh})_2$. Методом колоночной хроматографии удастся разделить эти два вещества и изолировать каждый из них в индивидуальном виде. Ценность фенилиодониевых производных заключается в лабильности группы $-\text{IPh}$. Поскольку она является хорошо уходящей группой, ее можно замещать на другие интересующие группы атомов или молекул. Такой подход называется *ипсо*-замещением. В попытке оптимизировать реакцию было изучено влияние природы катиона в исходном декаборате на выход продукта реакции. Наибольший выход оказывался в случае, когда использовалась цезиевая соль.

На втором этапе разработки метода *ипсо*-замещения для селективного синтеза моно- и дифторпроизводных *клозо*-декаборатного аниона были исследованы различные фторирующие системы: $\text{KF}/18\text{-краун-6}$, $\text{Bu}_4\text{NF}_{\text{aq}}$, Bu_4NF (генерируемый *in situ* реакцией между C_6F_6 и Bu_4CN), Me_4NF . В качестве растворителя был использован безводный ацетонитрил, поскольку известно, что ацетонитрил промотирует реакции нуклеофильного замещения в органических субстратах. В работах по получению безводного тетрабутиламмоний фторида Bu_4NF было показано, что именно в ацетонитриле Bu_4NF генерируется при комнатной температуре в течение часа и устойчив в течение времени проведения реакции. К тому же серия экспериментов в дихлорметане показала отсутствие продукта фторпроизводного в реакционной смеси через 24 часа после начала реакции. Предположительно, это связано с низкой температурой кипения дихлорметана, которой оказывается недостаточно для преодоления барьера

реакции. Добавление изоамилового спирта позволило увеличить выход реакции в случае монопроизводного $[B_{10}H_8IPh]^-$.

Установлено, что наибольший выход продукта наблюдается при использовании свежеперегнанных безводных растворителей. Очевидно, присутствие воды в реакционной смеси понижает нуклеофильность аниона F^- и снижает эффективность фторирующего агента.

На следующем этапе работы было исследовано влияние условий проведения реакций на выход целевых продуктов. Установлено, что в дифенилиодониевом производном $B_{10}H_8(IPh)_2$ первая фенилиодониевая группа замещается на атом фтора уже при 40 градусах в течение 2 часов реакции, с образованием $[B_{10}H_8(IPh)F]^-$, которое, в ходе нагревания, приводит к образованию дигалогенпроизводному $B_{10}H_8FI$ (рис.2). Монофенилиодониевое производное замещается при более высоких температурах ($\sim 80^\circ C$ и выше) что требует использования более высококипящих растворителей. Положительным образом повлияло на выход целевого продукта проведение синтеза в смеси ацетонитрил – изоамиловый спирт. В такой системе не угнетается фторирующая способность аниона F^- и повышается общая температура кипения растворителя.

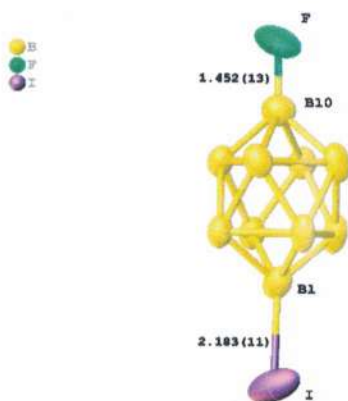
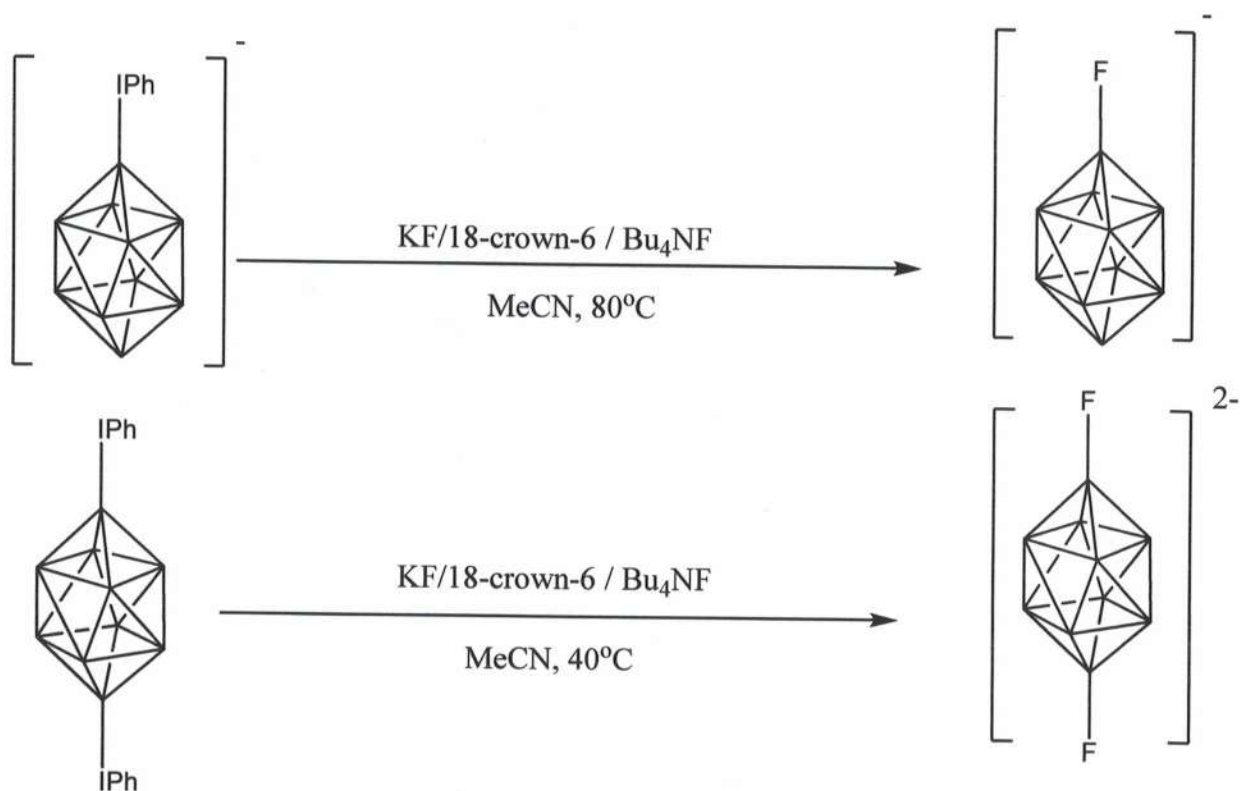


Рисунок 2. Анионная часть кристаллической структуры $(Bu_4N)_2[B_{10}H_8FI]$

Далее было проведено сравнительное исследование эффективности используемых фторирующих агентов. Наибольшие выходы наблюдались при использовании безводного Bu_4NF и комплекса KF-18-краун-6. Однако у каждого фторирующего агента есть свои недостатки. Безводный Bu_4NF в чистом виде разлагается при хранении даже при низких температурах в инертной атмосфере. Полностью безводный тетрабутиламмоний фторид подвергается реакции элиминирования с образованием бифторида, фторирующая способность которого не позволяет получать фторпроизводные *клозо*-декаборатного аниона. Генерируемый *in situ* с помощью C_6F_6 и Bu_4NCN Bu_4NF очень эффективен в качестве фторирующего агента и приводит к количественному замещению IPh-группы на -F, однако побочные продукты трудноразделимы. В целях повышения стабильности фторирующего агента был синтезирован Me_4NF , акиламмоний фторид, не содержащий β -атома углерода. Реакция с тетраметиламмоний фторидом привела к образованию фторпроизводных с небольшими выходами, видимо, в связи с пониженной растворимостью Me_4NF в органических растворителях относительно тетрабутиламмониевого аналога.

Таким образом, для получения фторпроизводных *клозо*-декаборатного аниона возможно путём замещения фенилиодониевой группы необходимо использовать подходящий фторирующий агент, растворимый в ацетонитриле. Реакция протекает по следующей схеме:



Незаряженное дизамещённое производное замещается в две стадии, и первая стадия протекает быстро в мягких условиях. В спектре ^{19}F -ЯМР наблюдается характеристический синглет при -220 м.д., соответствующий атому фтора, связанным с апикальным атомом бора (положение 1). При повышении температуры и увеличении времени реакции появляется сигнал при -235 м.д., что говорит об образовании дифторпроизводного $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{F}_2]$. По данным ^{11}B -ЯМР спектроскопии наблюдается появления синглета при 34,5 м.д., что соответствует связи В-Ф при апикальном атоме бора в кластере.

Все полученные производные были охарактеризованы методами ^{11}B , ^{19}F ЯМР спектроскопии, ESI-масс спектрометрии, для некоторых структур получены данные рентгеноструктурного анализа.

Таким образом, в ходе первого этапа был разработан и оптимизирован метод получения моно- и дифторпроизводных *клозо*-декаборатного аниона путем *inco*-замещения фенилиодониевой группы. Было показано, что на состав получаемых продуктов оказывает значительное влияние температура процесса и природа используемых растворителей и фторирующих агентов.

3.2. Фторирование аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ по механизму EINS.

Один из основных способов получения производных клозо-декаборатного аниона — это электрофил-индуцируемое нуклеофильное замещение (EINS), при котором основан на взаимодействии кластерного аниона с электрофильным соединением, таким как трифторуксусная кислота. В результате образуется аддукт $[B_{10}H_{11}]^-$, который может взаимодействовать с нуклеофилом для образования $B_{10}H_9Nu$ и молекулы водорода. Этот метод отличается высокой селективностью, так как первый заместитель всегда находится в экваториальном положении. Используя данный метод, можно получить много различных производных клозо-декаборатного аниона, включая фторсодержащие производные, которые были получены в этой работе.

Для упрощения аппаратного оформления и избежания побочных реакций (полизамещения и окисления кластера) одной из первоначальных задач этой части работы было получение фторирующего агента HF *in situ*.



Рисунок 3. Схема получения монофторпроизводных клозо-декаборатного аниона. Условия: а = TBAF, CF_3COOH ; б = NH_4HF_2 ; в = KF, 18-краун-6, CF_3COOH ; г = Me_4NF , CF_3COOH ; растворитель = THF, DME, DCM или CH_3CN ; t = от $25^\circ C$ до температуры кипения растворителя.

- 1) TBAF, CF_3COOH
- 2) NH_4HF_2
- 3) KF + 18-crown-6, CF_3COOH
- 4) Me_4NF , CF_3COOH

Моно-фторированное производное клозо-декаборатного аниона может существовать в двух изомерах: $[1-B_{10}H_9F]^{2-}$, где атом фтора связан с апикальным атомом бора, и $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$, где атом фтора связан с экваториальным атомом бора. В ходе исследований были разработаны методы синтеза, позволяющие региоселективно получать каждый из изомеров. Схема и условия реакции представлены на Рисунке 3.

Первый подход к получению монофторзамещенного производного основывался на взаимодействии солей аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с фторидом цезия CsF и трифторуксусной кислотой CF_3COOH в безводных органических растворителях, таких как дихлорметан CH_2Cl_2 , тетрагидрофуран C_4H_8O , ацетонитрил CH_3CN . Однако, в ни одной системе не удалось получить целевой продукт. Добавление воды в реакцию для повышения растворимости фторида цезия также не привело к образованию целевого продукта, возможно, из-за снижения нуклеофильности фторид-аниона в системе H_2O-F^- .

Для поиска фторирующего агента, пригодного для реакций в органических средах, был выбран фторид тетрабутиламмония Bu_4NF . Реакцией между $[Bu_4N]OH$, BaF_2 и H_2SO_4 был получен гигроскопический порошок целевого соединения практически количественно после отделения осадка и лиофильной сушки маточного раствора. Полученный Bu_4NF затем использовали в ряде экспериментов для установления оптимальных условий реакции фторирования аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

Первый ряд экспериментов заключался в исследовании влияния растворителя на продукт реакции между $(Bu_4N)_2B_{10}H_{10}$ и $[Bu_4N]F$ в присутствии CF_3COOH . $[Bu_4N]F$ растворился во всех системах. Основные результаты собраны в таблице 1.

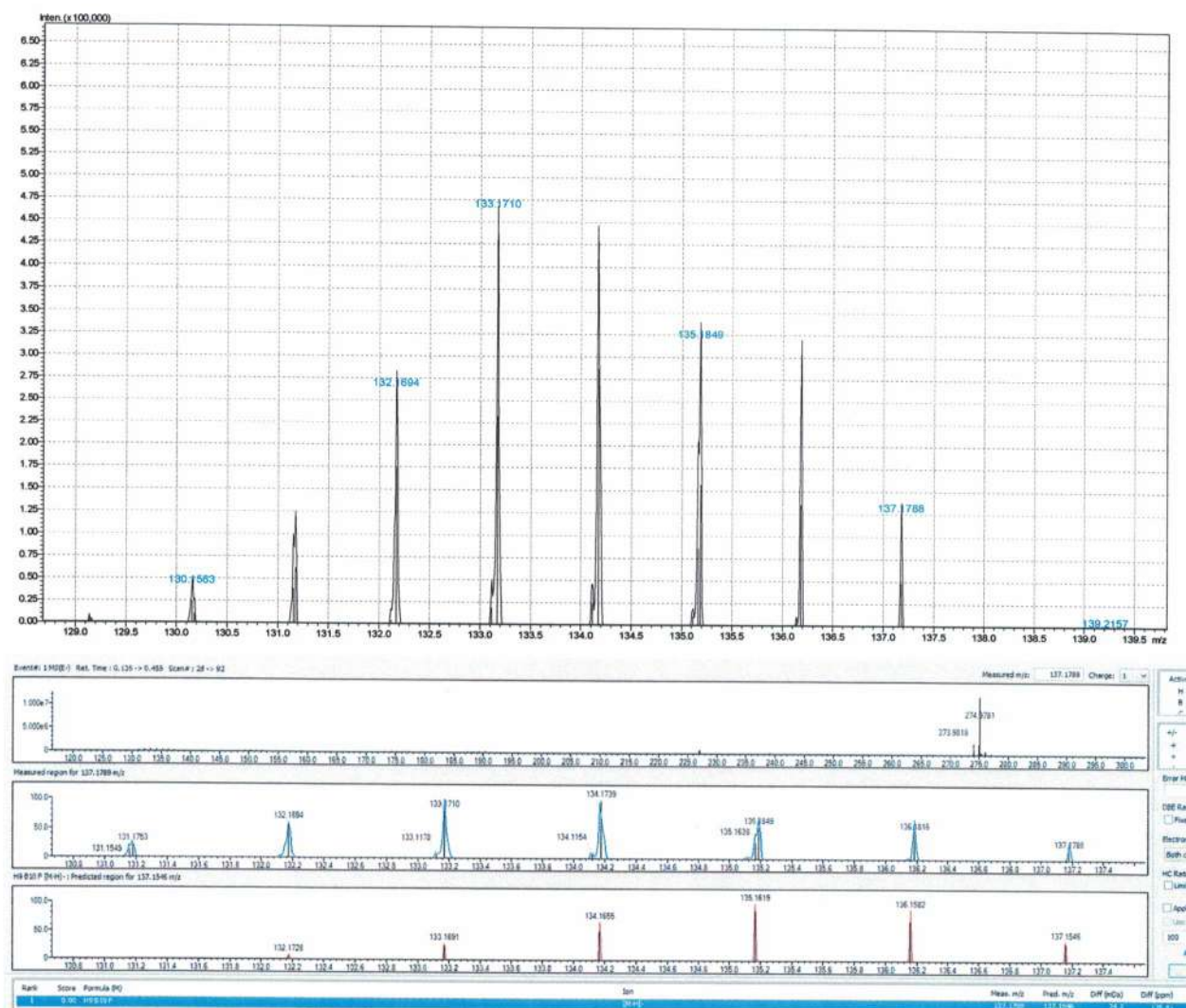
Таблица 1. Условия и продукты реакции фторирования TBAF аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$.

Растворитель	$(Bu_4N)_2B_{10}H_{10}$, мг / ммоль	$Bu_4N F$, мг / ммоль	CF_3COOH , мл	Продукт
THF	100 / 0,165	73 / 0,281	3	$(Bu_4N)_2[B_{10}H_9F]$
CH_3CN	100 / 0,165	73 / 0,281	3	$(Bu_4N)_2B_{10}H_{10} / (Bu_4N)[B_{10}H_9NCCH_3]$
CH_2Cl_2	100 / 0,165	73 / 0,281	3	$(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$

Контроль процесса осуществлялся с помощью ^{11}B ЯМР спектроскопии. По данным ^{11}B ЯМР спектроскопии при проведении процесса при комнатной температуре в дихлорметане наблюдалось образование протонированной

формы клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^-$, а в ацетонитриле, наряду с исходным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, наблюдалось образование нитрилиевого производного. При повышении температуры до температуры кипения смеси в дихлорметане наблюдалось образование аниона BF_4^- , а в ацетонитриле – образование замещенного продукта $[B_{10}H_9NCCH_3]^-$.

В случае же использования в качестве растворителя ТГФ, по данным ^{11}B ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии наблюдалось образование аниона $B_{10}H_9F$.



Участок ESI-массспектра моно-фторпроизводного аниона $[B_{10}H_9F]^{2-}$ (вверху) и совпадение экспериментально полученного и расчетного спектров (снизу).

Кроме того, удобным способом контроля введения фторного заместителя в кластер является ^{19}F ЯМР спектроскопия. Было найдено, что в ^{19}F ЯМР спектре аниона $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$ сигнал обнаруживается в виде синглета

при $-194,5$ м.д. Данный метод позволяет обнаруживать введение фторного заместителя в клозо-бораты даже при незначительных степенях конверсии. Полученные значения несколько отличаются от известных в литературе, в которых сигнал В- F обнаруживается при более низких значениях химического сдвига.

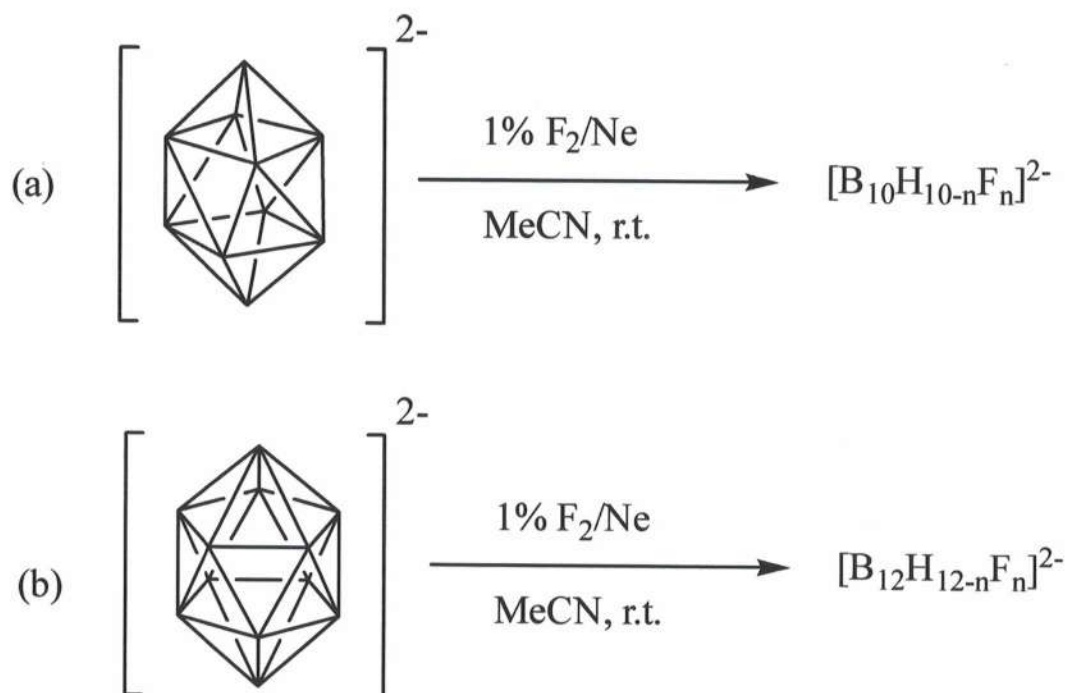
Использование системы KF/18-краун-6 в ТГФ или диметоксиэтаноле привело к образованию фторзамещенного клозо-декабората, однако реакция протекает с выходами порядка 20-25% (по фторзамещенному производному).

Бифлюорид аммония NH_4HF_2 приводит к образованию фторзамещенного соединения уже через 2 часа реакции без добавления CF_3COOH в реакционную среду.

3.3. Взаимодействие с газообразным фтором.

На следующем этапе работы была изучена реакционная способность кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ а также некоторых их производных по отношению к газообразному фтору. Установлено, что растворы солей клозо-дека- и додекаборатного аниона при взаимодействии с газообразной смесью состава F_2/Ne (1% об. фтора) образуют смесь продуктов полизамещения.

Процесс образования замещенных протекает по следующей схеме:



Как было установлено, на процесс протекания реакции существенно влияет стехиометрия, время реакции, а также наличие колонки, заполненной CH_3COONa на пути газовой смеси. Пропускание более чем двух эквивалентов фтора на моль исходного соединения при медленном потоке газовой смеси без колонки с ацетатом натрия происходит окисление кластера до аниона BF_4^- . Об этом свидетельствует сигнал ^{11}B ЯМР спектра при 0 м.д., а также сигнал при -154 м.д. в ^{19}F -ЯМР спектре. При установке колонки с CH_3COONa условия фторирования значительно смягчаются, и продуктов полного окисления не наблюдается при неизменных прочих факторах. Установлено, что ацетонитрильный раствор $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ в этих условиях не образует продуктов димеризации и не окисляется до BF_4^- и низших боратов, как это следует из литературных данных. Литературные данные опираются на работы, в которых исследовалось взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона с газовой смесью F_2/N_2 (20% об. фтора). Очевидно, такая концентрация фтора является слишком большой для получения фторпроизводных этого аниона, и в этих условиях он окисляется. По результатам ^{19}F -ЯМР спектроскопии было установлено, что в более мягких условиях фторирования газообразным фтором получается смесь продуктов полизамещения. Наличие десяти

сигналов в диапазоне от -224 до -252 м.д. свидетельствует об образовании продуктов состава $[B_{10}H_{10-n}F_n]^{2-}$. Стоит отметить, что данная смесь трудноразделима, и выделение производных в индивидуальном виде остается открытой задачей.

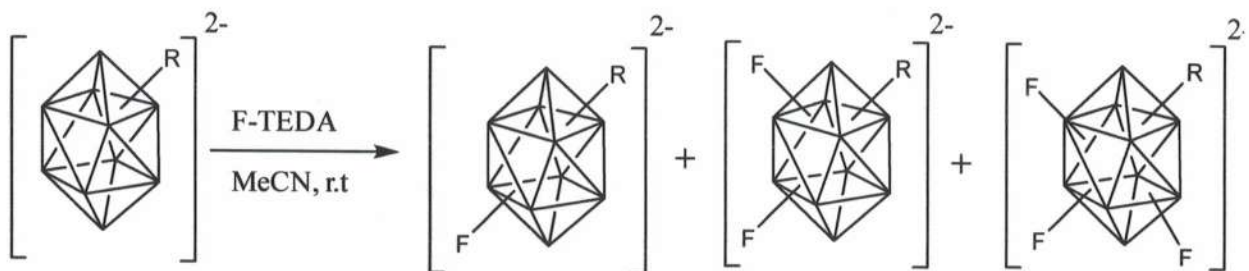
Ряд производных состава $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{11}SCN]$, $Bu_4N[B_{12}H_{11}NHCCCH_3NH_2]$, $Bu_4N[B_{12}H_{11}NCC_3H_7]$, $Bu_4N[B_{10}H_9NCC_3H_7]$, $Bu_4N[B_{10}H_9NHCNH_2C_3H_7]$, $Bu_4N[B_{10}H_9NHCONC_3H_7]$ был введен в реакцию с газообразным фтором в среде ацетонитрила. Во всех случаях по результатам ^{19}F -ЯМР спектроскопии наблюдалось образование продуктов полизамещения.

В заключение стоит отметить, что на образование продукта в условиях реакции с газообразным фтором главным образом влияет концентрация фтора в газовой смеси, скорость потока, наличие ацетата натрия CH_3COONa на пути газовой смеси перед раствором фторируемого соединения.

3.4. Электрофильное фторирование F-TEDA.

Впервые фторсодержащие производные кластерных анионов бора получили взаимодействием *клозо*-додекаборатного аниона с безводной плавиковой кислотой. Применяв такой подход к *клозо*-декаборатному аниону оказалось, что реакция приводит к деструкции кластера с образованием аниона BF_4^- . Единственным способом получения фторсодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона долгое время являлось взаимодействие с электрофильным фторирующим агентом F-TEDA. Этот более мягкий фторирующий агент приводит к образованию полифторзамещённых продуктов состава $[B_{10}H_{10-n}F_n]^{2-}$.

В нашей работе был получен ряд новых производных *клозо*-декаборатного аниона с использованием F-TEDA по следующей схеме:



R = 1-Ph, 1-OH, 1-OEt, 1-NHC(NH₂)(R') (R' = Me, Et, ^tBu, Ph, ⁿPr), O₂C₄H₈

Реакция протекает при комнатной температуре в течение одного часа. По результатам ¹⁹F – ЯМР спектроскопии наблюдается наличие сигналов в области -230 – -260 м.д., что свидетельствует об образовании некоторого количества связей В-Ф. На рисунке 4 приведен участок масспектра для реакционной смеси B₁₀H₉NCC₂H₅NH₃ + F-TEDA, в котором видно наличие моно, ди, три и тетрафторпроизводного:

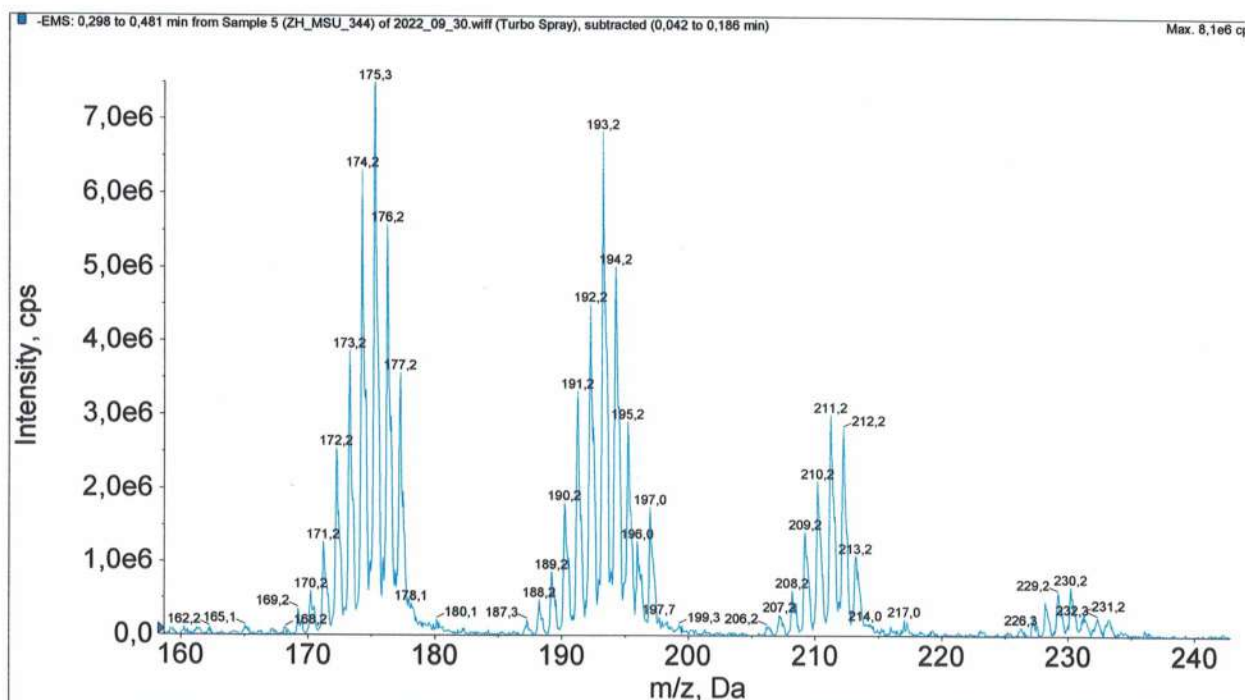


Рисунок 4. Участок масс-спектра для реакционной смеси B₁₀H₉NCC₂H₅NH₃ + F-TEDA

Разделение продуктов и выделение в качестве индивидуальных веществ представляет собой открытую задачу и требует дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики селективного и неселективного внедрения атома фтора в *клозо*-декаборатный аниона по нуклеофильному, электрофильному и радикальному механизмам
2. Показано, что внедрение фтора по нуклеофильному механизму приводит к образованию фтор-производного с низкими выходами.
3. Установлено, что электрофильное фторирование с использованием F-TEDA проходит неселективно с образованием моно-, ди- и три-замещённых фторпроизводных в независимости от природы заместителя в кластере.
4. Установлено, что ИПСО-замещение фенилиодониевой группы на фтор с помощью комплекса KF/18-краун-6 или безводного Bu_4NF приводит к образованию фторпроизводного с высокими выходами. В случае замещения двух групп, возможно образование дигалогенпроизводного – $B_{10}H_8FI$.
5. Определено, что в отличие от литературных данных фторирование ацетонитрильного раствора $(Bu_4N)_2B_{10}H_{10}$ приводит к образованию продуктов полизамещения, а не только к деструкции кластера.
6. Получен ряд новых фторсодержащих производных кластерных анионов бора состава производных $[B_{10}H_8NHC(NH_2)RF]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, {}^n C_3H_7, {}^i C_3H_7$); Получен и охарактерезован методом РСА новое дигалогенпроизводное $(Bu_4N)_2[B_{10}H_8FI]$
7. Все изученные методики требуют оптимизации стадии выделения.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. Neumolotov, N. K., Selivanov, N. A., Bykov, A. Y., Klyukin, I. N., Novikov, A. S., Zhdanov, A. P., Zhizin, K. Y., Kuznetsov, N. T. (2022). New methods for preparation of the monofluorosubstituted derivative of the Closo-borate anion $[2-B_{10}H_9F]^{2-}$, its properties, and analysis of its reactivity. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 67(10), 1583–1590. <https://doi.org/10.1134/s0036023622600861>
2. XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии, 03 - 08 октября 2021 года, Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, Россия.
3. XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2022 г.), ИОНХ РАН, Москва, Россия.
4. IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022» 4-7 Октября, 2022, Нижний Новгород

Список цитируемой литературы

1. Nakamura H., Kirihata M. // *Boron Compounds: New Candidates for Boron Carriers in BNCT*, in: *Neutron Capture Therapy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 99–116 https://doi.org/10.1007/978-3-642-31334-9_7
2. Pitto-Barry A. // *Polym Chem* 2021. V. 12. № 14. P. 2035. <https://doi.org/10.1039/D0PY01392G>
3. Gentil S., Crespo E., Rojo I. et al. // *Polymer (Guildf)* 2005. V. 46. № 26. P. 12218. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2005.10.092>
4. Axtell J.C., Saleh L.M.A., Qian E.A. et al. // *Inorg Chem* 2018. V. 57. № 5. P. 2333. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02912>
5. Bolze F., Hayek A., Sun X.H. et al. // *Opt Mater (Amst)* 2011. V. 33. № 9. P. 1453. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2011.02.035>
6. Omidvar A. // *Comput Theor Chem* 2021. V. 1198. P. 113178. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2021.113178>
7. Scheifers J.P., Zhang Y., Fokwa B.P.T. // *Acc Chem Res* 2017. V. 50. № 9. P. 2317. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00268>
8. Oleshkevich E., Teixidor F., Rosell A. et al. // *Inorg Chem* 2018. V. 57. № 1. P. 462. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02691>
9. Qi B., Wu C., Li X. et al. // *ChemCatChem* 2018. V. 10. № 10. P. 2285. <https://doi.org/10.1002/cctc.201702011>

10. Wang Z., Wang Z., Ma X. et al. // Int J Hydrogen Energy 2021. V. 46. № 60. P. 30750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.196>
11. Raghuwanshi M., Lanterne A., le Perchec J. et al. // Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2015. V. 23. № 12. P. 1724. <https://doi.org/10.1002/pip.2607>
12. Krishnan S., Senthilkumar K. // Chem Phys Lett 2022. V. 804. P. 139914. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2022.139914>
13. S.V. Ivanov, S.M. Ivanova, S.M. Miller et al, Collect. Czech. Chem. Commun., vol. 62, p. 1310, 1997.
14. S.V. Ivanov, S.M. Ivanova, S.M. Miller et al, Inorg. Chem., vol. 35, p. 6914, 1996.
15. G.S. Lal, J. Org. Chem., vol. 58, p. 2791, 1993.
16. K. Hoffmann, B. Albert, Z. Kristallogr., bd. 220, s. 142, 2005; Suppl. Bd. 18, s. 88, 2001.
17. К.А. Солнцев, А.М. Мебель, Н.А. Вотинова, Н.Т. Кузнецов, О.П. Чаркин, Координац. химия, т. 18, с. 340, 1992.
18. К.А. Solntsev, S.V. Ivanov, S.G. Sakharov et al, Russ. J. Inorg. Chem., vol. 23, p. 369, 1997.
19. S.V. Ivanov, A.J. Lupinetti, K.A. Soltsev et al, J. Fluorine Chem., vol. 89, p. 65, 1998.
20. R.J. Wiersema, R.L. Maddaugh, Inorg. Chem., vol. 8, p. 2074, 1969; JACS, vol.89, p. 5078, 1967.