

УДК 546.271

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ХОТОРНА МЕЖДУ ИЗОМЕРНЫМИ ФОРМАМИ ОКТАДЕКАГИДРОЭЙКОЗАБОРАТНОГО АНИОНА МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОЙ $^{11}\text{В}$ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2024 г. О. С. Донцова^а, Е. Ю. Матвеев^{а, б}, Е. А. Ештукова-Щеглова^а, А. И. Ничуговский^а,
А. В. Голубев^б, В. И. Привалов^б, В. В. Авдеева^{б, *}, Е. А. Малинина^б, К. Ю. Жижин^{а, б},
Н. Т. Кузнецов^{а, б}

^аМИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова, пр-т Вернадского, 86, 119571 Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, 119991 Россия

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 10.01.2024 г.

После доработки 01.02.2024 г.

Принята к публикации 02.02.2024 г.

Методом $^{11}\text{В}$ ЯМР-спектроскопии изучен процесс перегруппировки октадекагидроэйкозаборатного аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в различных растворителях (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО) под действием УФ-облучения в динамике. Показано, что время полного изомерного перехода зависит от используемого растворителя. В ацетонитриле полная конверсия аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ форму достигается за 1 ч, в ДМФА процесс занимает ~2 ч, в ДМСО — ~3 ч. Изучен обратный процесс перегруппировки макрополиэдрического борводородного аниона $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ под действием температуры в ДМФА и показано, что увеличение времени реакции и повышение температуры реакционного раствора сопровождаются деградацией борного кластера.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, УФ-облучение, изомеризация, октадекагидроэйкозаборатный анион

DOI: 10.31857/S0044457X24060033, EDN: XTQACF

ВВЕДЕНИЕ

Макрополиэдрический октадекагидроэйкозаборатный анион $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ существует в нескольких формах: *транс*, *изо*, *цис* и *фац*. Известно, что анион $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ образуется в ходе мягкого окисления аниона $[\text{В}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ при действии солей железа(III), церия(IV) [1–4] или при электрохимическом окислении [5]; анион $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ образуется в ходе перегруппировки Хоторна [6] при облучении УФ-светом раствора соли $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в ацетонитриле [7–9] или при фотоизомеризации димерного борного кластера в кристаллах комплексных соединений и солей [10–14]. Третий изомер, $[\text{цис-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, образуется при окислении предварительно восстановленного тетрааниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{4-}$ под действием солей железа(III) [15]. Формальный изомер $[\text{фац-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ (фактически представляющий собой конъюгат из двух кластеров В_{12} с общей гранью ВВВ) может быть получен изомеризацией $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ в безводной HF [16].

Наиболее стабильный анион $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ способен вступать в реакции с нуклеофильными

реагентами, давая широкий круг замещенных производных [3, 8, 9, 17–21], некоторые из которых были исследованы с точки зрения использования в $^{10}\text{В}$ -НЗТ [22–25]. Кластерные анионы бора $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ были использованы в качестве лигандов при проведении реакций комплексообразования серебра(I) и свинца(II) [10, 13], образуя внутреннюю сферу комплексов, тогда как в случае использования солей железа(II), кобальта(II), никеля(II), марганца(II), кадмия(II), меди(II) и золота(III) макрополиэдрические кластеры бора играют роль противоионов, стабилизируя катионные комплексы металлов с присутствующими в растворе органическими лигандами или молекулами растворителей [14, 26–29].

Впервые возможность реализации обратимой реакции изомеризации между формами аниона $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ под действием УФ-облучения (прямая реакция $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$) и при нагревании (обратная реакция $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$) обнаружена Хотторном [2] в растворе солей данного *клого*-боро-

дородного аниона в ацетонитриле, но автор ограничился констатацией факта протекания процесса перегруппировки без указания точного времени, необходимого для трансформации. Кроме того, до настоящего времени данная реакция не была изучена в других органических растворителях. Позднее была установлена возможность самопроизвольной изомеризации $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-В_{20}H_{18}]^{2-}$ с течением времени в отсутствие УФ-облучения, которая протекает в растворах, содержащих комплексы серебра(I) [10] и кобальта(II) [26] с анионом $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-}$, но не протекает в растворах их солей [30].

В настоящей работе перегруппировка Хоторна $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-В_{20}H_{18}]^{2-}$ под действием УФ-облучения подробно изучена методом ^{11}B ЯМР-спектроскопии в динамике в различных органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО) на примере солей $(Ph_4P)_2[B_{20}H_{18}]$, а также изучен обратный процесс $[изо-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [транс-В_{20}H_{18}]^{2-}$, протекающий в ДМФА при повышении температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили на воздухе. В работе использовали ацетонитрил (для ВЭЖХ), ДМФА (для ВЭЖХ), ДМСО (для ВЭЖХ) производства Sigma-Aldrich. Соединение $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ получали из декаборана-14 по методике [31], $(Et_3NH)_2[транс-В_{20}H_{18}]$ — окислением водного раствора $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ под действием $FeCl_3$ по методике [1], $(Ph_4P)_2[B_{20}H_{18}]$ — количественным осаждением при сливании раствора $(Et_3NH)_2[B_{20}H_{18}]$ в ацетонитриле с водным раствором Ph_4PCl .

^{11}B ЯМР-спектры записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) (Центр коллективного пользования ИОНХ РАН) на частоте 96.32 МГц с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали $BF_3 \cdot Et_2O$.

$(Ph_4P)_2[транс-В_{20}H_{18}]$: $^{11}B \{^1H\}$ ЯМР-спектр (CH_3CN , δ , м.д.): 30.0 (2В; В10, В10', с), 15.5 (2В; В2, В2', с), -7.3 (2В; В4, В4', с), -12.9 (4В; В3, В5, В3', В5', с), -16.4 (4В; В6, В9, В6', В9', с), -19.8 (4В; В7, В8, В7', В8', с), -26.2 (2В; В1, В1', с).

$(Ph_4P)_2[изо-В_{20}H_{18}]$: $^{11}B \{^1H\}$ ЯМР-спектр (CH_3CN , δ , м.д.): -3.8 (4В; В1, В10, В1', В10', с), -25.3 (8В; В3, В5, В7, В9, В3', В5', В7', В9', с), -27.0 (4В; В2, В6, В2', В6', с), -28.5 (4В; В4, В8, В4', В8', с).

УФ-эксперименты. Исследование времени протекания процесса перегруппировки аниона $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-В_{20}H_{18}]^{2-}$ под действием УФ-облучения проводили с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии с использованием кварцевой ампулы Wilmad 507-TR-7 (диаметр 5 мм, толщина 0.38 мм) с интервалом времени: 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 мин. В качестве источника УФ-излучения использовали лампу Camelion LH 26-FS/BLB/E27 (мощность 26 Вт, длина волны 365 нм), помещенную в обернутую фольгой емкость с ЯМР-ампулой. В качестве исследуемых образцов использовали соль $(Ph_4P)_2[B_{20}H_{18}]$ (15 мг) в 0.5 мл соответствующего растворителя (CH_3CN , ДМФА или ДМСО).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучен процесс перегруппировки Хоторна макрополиэдрического аниона $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [изо-В_{20}H_{18}]^{2-}$ в органических растворителях (ацетонитрил, ДМФА, ДМСО), который протекает согласно схеме 1.

В $^{11}B \{^1H\}$ ЯМР-спектре исходного аниона $[транс-В_{20}H_{18}]^{2-}$ присутствует семь синглетов с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 2 : 2 : 4 : 4 : 4 : 2 при 30.0, 15.5, -7.3, -12.9, -16.4, -19.8 и -26.2 м.д. соответственно (в CH_3CN). В отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия В—Н все сигналы переходят в дублеты, за исключением сигнала при 15.5 м.д., который остается синглетным и соответствует атому

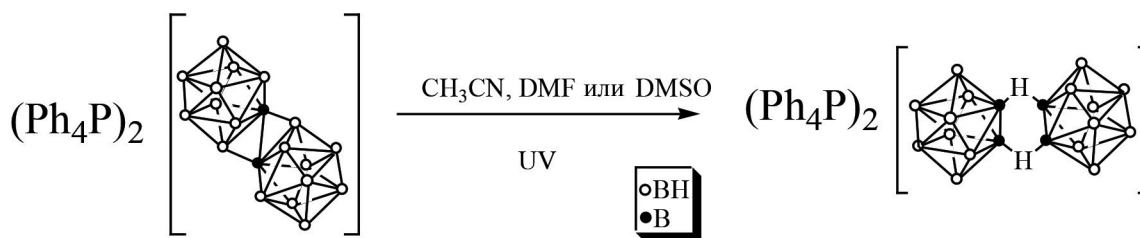


Схема 1. Перегруппировка Хоторна под действием УФ-облучения.

В(2) в борном кластере. В $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре аниона $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ наблюдается четыре сигнала с соотношением интегральных интенсивностей 4 : 8 : 4 : 4 при -3.8 , -25.3 , -27.0 и -28.5 м.д., при этом сигнал в слабом поле соответствует паре апикальных атомов бора, остальные сигналы – экваториальным атомам бора. Необходимо отметить, что химические сдвиги сигналов от атомов бора в растворах чистых анионов $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ очень мало зависят от используемого растворителя. Результаты ^{11}B ЯМР-спектроскопии коррелируют с данными, полученными для других солей и комплексов анионов $[\text{транс-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ и $[\text{изо-В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ [26, 29, 30].

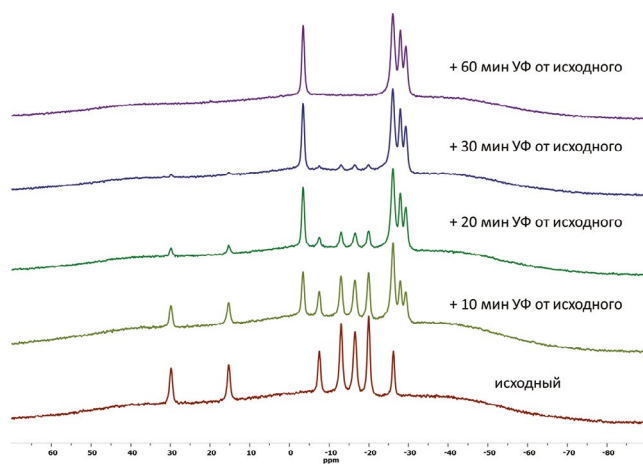


Рис. 1. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры реакционного раствора, демонстрирующего процесс перегруппировки аниона $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ из *транс* в *изо* во времени в CH_3CN .

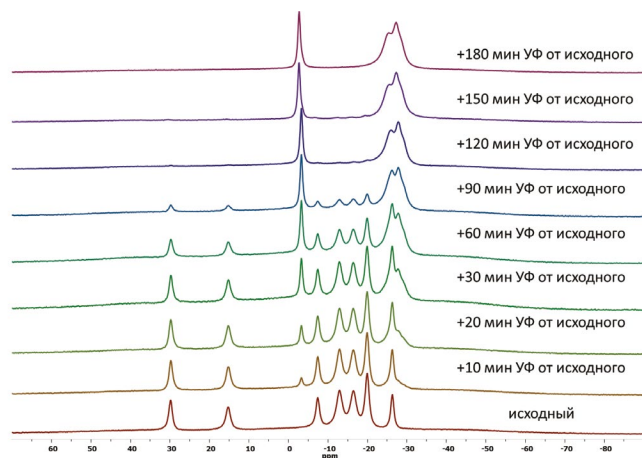


Рис. 2. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры реакционного раствора, демонстрирующие процесс перегруппировки аниона $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ из *транс* в *изо* во времени в ДМФА.

Исследования показали, что природа используемого растворителя значительно влияет на время полного превращения *транс*-изомера в *изо*-изомер. Так, по данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии (рис. 1–3, S1–S3), полный переход в CH_3CN осуществляется за 60 мин, в ДМФА – за 120 мин, а в ДМСО – за 180 мин (рис. 4). Такое влияние может быть связано с жесткостью данных соединений по Пирсону [32] и их донорной способностью [33], которые увеличиваются в ряду CH_3CN –ДМФА–ДМСО. Молекулы растворителей могут принимать участие в специфических процессах взаимодействия как непосредственно с *транс*- и *изо*-изомерами аниона $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$, так и с различными интермедиатами, образующи-

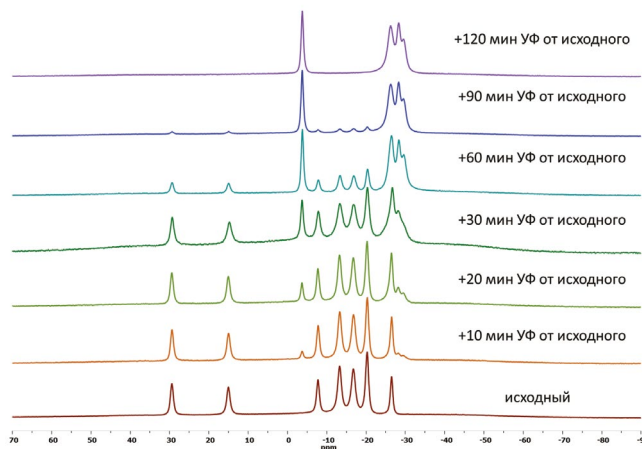


Рис. 3. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры реакционного раствора, демонстрирующие процесс перегруппировки аниона $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ из *транс* в *изо* во времени в ДМСО.

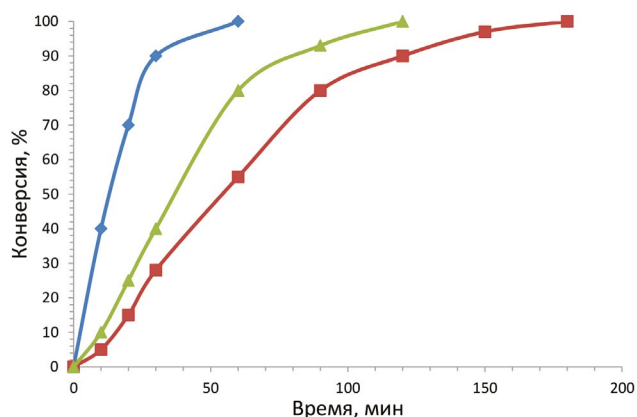


Рис. 4. График протекания процесса перехода аниона $[\text{В}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ из *транс*-изомера в *изо*.

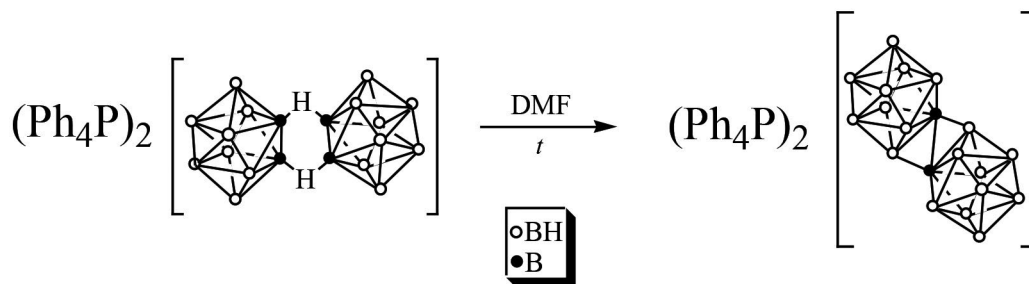


Схема 2. Обратная перегруппировка Хоторна под действием температуры.

мися в ходе перегруппировки Хоторна [3, 6, 34] (в частности, ассоциатами с молекулами растворителей).

Во второй части работы изучен процесс обратного перехода $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$, который протекает при повышении температуры в ДМФА (схема 2).

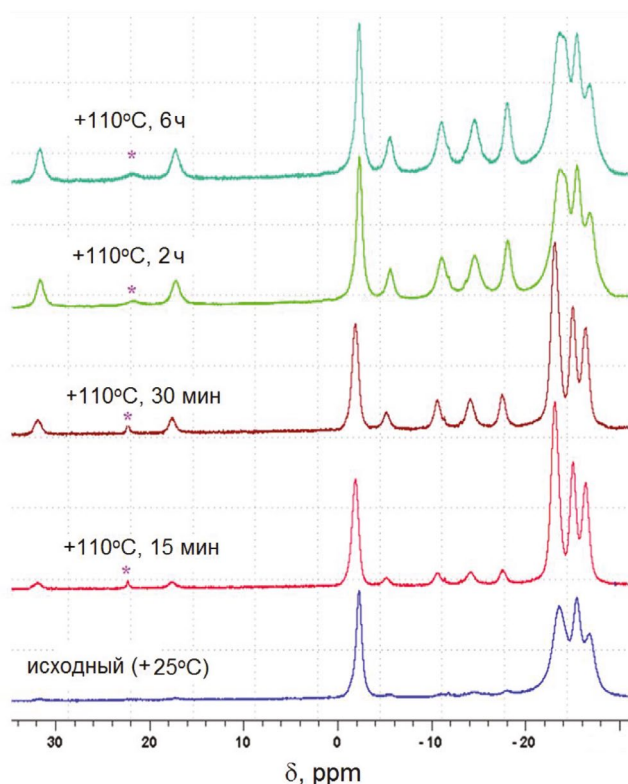


Рис. 5. $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектры реакционного раствора, демонстрирующие процесс перегруппировки аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ из *изо* в *транс* с повышением температуры в ДМФА. Сигнал при +22 м.д., отмеченный *, соответствует появлению боратов в реакционном растворе.

Как и в случае проведения реакции в CH_3CN , что было обнаружено Хоторном [2], с течением времени в ^{11}B ЯМР-спектрах раствора соли $(Ph_4P)_2 [iso-B_{20}H_{18}]$ в ДМФА происходит возникновение и увеличение интенсивности сигналов от $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ одновременно с уменьшением интенсивности сигналов от $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ (рис. 5). Через 6 ч нагревания ампулы при $110^\circ C$ конверсия аниона $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ составляет ~50%. При этом видно, что с увеличением времени выдерживания раствора $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ДМФА при высокой температуре в ^{11}B ЯМР-спектре одновременно с увеличением интенсивности сигналов от аниона $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ происходит возникновение и увеличение интенсивности синглета при ~22 м.д., что свидетельствует об образовании продуктов окисления бороводородного кластера, которые подробно описаны в [35, 36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящего исследования изучена перегруппировка Хоторна $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ под действием УФ-излучения в различных растворителях (ацетонитриле, ДМФА, ДМСО) и показано, что время протекания реакции зависит от используемого растворителя. Нагревание солей аниона $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в ДМФА позволяет провести обратную реакцию с образованием $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$, однако этот процесс сопровождается окислением борного кластера.

В дальнейшем планируется более подробно изучить нюансы обратимой перегруппировки Хоторна, сделав акцент на исследовании переходных состояний с помощью ^{11}B и $\{^{11}B, ^{11}B\}$ 2D COSY ЯМР-спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Файл содержит ¹¹B ЯМР-спектры реакционных растворов, демонстрирующих процесс перегруппировки аниона [B₂₀H₁₈]²⁻ из *транс* в *изо* с течением времени в CH₃CN, ДМФА и ДМСО (рис. S1–S3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chamberland B.L., Muetterties E.L. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. P. 1450.
<https://doi.org/10.1021/ic50020a025>
2. Hawthorne M.F., Pilling R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 3873.
<https://doi.org/10.1021/ja00968a044>
3. Hawthorne M.F., Shelly K., Li F. // Chem. Commun. 2002. P. 547.
<https://doi.org/10.1039/B110076A>
4. Curtis Z.B., Young C., Dickerson R., Kaczmarczyk A. // Inorg. Chem. 1974. V. 13. P. 1760.
<https://doi.org/10.1021/ic50137a046>
5. Voinova V.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 295.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030190>
6. Francés-Monerris A., Holub J., Roca-Sanjuán D. et al. // Phys. Chem. Lett. 2019. V. 10. P. 6202.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b02290>
7. Kaczmarczyk A., Dobrott R.D., Lipscomb W.N. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1962. V. 48. P. 729.
8. Hawthorne M.F., Pilling R.L., Stokely P.F., Garrett P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3704.
9. Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1868.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980803\)37:13/14<1868::AID-ANIE1868>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980803)37:13/14<1868::AID-ANIE1868>3.0.CO;2-Z)
10. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al. // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 16819.
<https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
11. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. P. 692.
<https://doi.org/10.1134/S0022476619050020>
12. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 335.
<https://doi.org/10.1134/S003602362003002X>
13. Avdeeva V.V., Buzin M.I., Malinina E.A. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2015. V. 17. P. 8870.
<https://doi.org/10.1039/C5CE00859J>
14. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Golubev A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1209.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623601502>
15. Li F., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 1865.
16. Bernhardt E., Brauer D.J., Finze M., Willner H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 2927.
<https://doi.org/10.1002/anie.200604077>
17. Hawthorne M.F., Pilling R.L., Garrett P.M. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 4740.
<https://doi.org/10.1021/ja00949a013>
18. Georgiev E.M., Shelly K., Feakes D.A. et al. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 5412.
<https://doi.org/10.1021/ic960171y>
19. Li F., Shelly K., Kane R.R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1996. V. 35. P. 2646.
<https://doi.org/10.1002/anie.199626461>
20. Montalvo S.J., Hudnall T.W., Feakes D.A. // J. Organomet. Chem. 2015. V. 798. P. 141.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.05.064>
21. Smits J.P., Mustachio N., Newell B., Feakes D.A. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 8468.
<https://doi.org/10.1021/ic301044m>
22. Feakes D.A., Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1994. V. 91. P. 3029.
<https://doi.org/10.1073/pnas.91.8.3029>
23. Feakes D.A., Waller R.C., Hathaway D.K., Morton V.S. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1999. V. 96. P. 6406.
<https://doi.org/10.1073/pnas.96.11.6406>
24. Shelly K., Feakes D.A., Hawthorne M.F. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1992. V. 89. P. 9039.
<https://doi.org/10.1073/pnas.89.19.9039>
25. Waller R.C., Booth R.E., Feakes D.A. // J. Inorg. Biochem. 2013. V. 124. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.03.007>
26. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1169.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080022>
27. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Nikiforova S.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. P. 1406.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623601794>
28. Il'inchik E.A., Polyanskaya T.M., Drozdova M.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. P. 1545.
<https://doi.org/10.1007/s11176-005-0464-y>
29. Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al. // Polyhedron. 2022. V. 217. P. 115740.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.115740>
30. Avdeeva V.V., Privalov V.I., Kubasov A.S. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2023. V. 555. P. 121564.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121564>
31. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885.
<https://doi.org/10.1021/ja00906a033>
32. Marcus Y. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 4422.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7322\(97\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0167-7322(97)00090-1)

33. Gutmann V. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 18. P. 225. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)82045-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)82045-7)
34. Zhang J., Zhang M., Zhao Y. et al. // J. Comput. Chem. 2006. V. 27. P. 1817. <https://doi.org/10.1002/jcc.20511>
35. Kubasov A.S., Novikov I.V., Starodubets P.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 984. <https://doi.org/10.1134/S0036023622070130>
36. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Vologzhanina A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 509. P. 119693.

STUDY OF THE REVERSIBLE HAWTHORNE REARRANGEMENT BETWEEN ISOMERIC FORMS OF THE OCTADECALHYDROEICOSABORATE ANION USING DYNAMIC ^{11}B NMR SPECTROSCOPY

O. S. Dontsova^a, E. Yu. Matveev^{a, b}, E. A. Eshtukova-Shcheglova^a, A. I. Nichugovskii^a, A. V. Golubev^b, V. I. Privalov^b, V. V. Avdeeva^{b, *}, E. A. Malinina^b, K. Yu. Zhizhin^{a, b}, N. T. Kuznetsov^{a, b}

^a MIREA — Russian Technological University, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov, 119571 Russia

^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

The process of rearrangement of the octadecahydroeicosaborate anion $[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ in various solvents (acetonitrile, DMF, DMSO) under UV irradiation in dynamics has been studied using ^{11}B NMR spectroscopy. It has been shown that the time of complete isomeric transition depends on the solvent used. In acetonitrile, complete conversion of the $[\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ anion to the *iso* form is achieved in 1 h; in DMF, the process takes about 2 h; in DMSO, about 3 h. The reverse process of rearrangement of the macropolyhedral borohydride anion $[\text{iso-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \rightarrow [\text{trans-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ has been studied under the influence of temperature in DMF and it has been shown that an increase in the reaction time and an increase in the temperature of the reaction solution is accompanied by degradation of the boron cluster.

Keywords: boron cluster anions, UV irradiation, isomerization, octadecahydroeicosaborate anion