

КАРБОКСОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ *клозо*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}]^-$ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. А. В. Колбунова^а, И. Н. Клюкин^{а,*}, А. С. Кубасов^а, Н. А. Селиванов^а,
А. Ю. Быков^а, А. П. Жданов^а, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: klukinil@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 25.04.2024 г.
Принята после обработки 27.04.2024 г.
Принята в печать 03.05.2024 г.

Получен ряд карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}]^-$, R = F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅. Для получения целевых систем использовано взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с ароматическими карбоновыми кислотами. Процесс протекает в две стадии через образование мономещенного производного $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{R}]^-$, где R = F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅, с последующей внутримолекулярной циклизацией, приводящей к образованию целевых замещенных карбоксониевых производных. Строение аниона $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]^-$ определено методом рентгеноструктурного анализа. Полученные карбоксониевые производные способны протонироваться с образованием нейтральных систем общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}(\text{H}^{\text{fac}})]^0$, где R = F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅. При добавлении к раствору протонированного карбоксониевого производного ацетонитрила образуется тризамещенное производное $[\text{B}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}(\text{NCCH}_3)]^0$.

Ключевые слова: *клозо*-бораты, карбоксониевые производные, кластеры бора

DOI: 10.31857/S0044457X24090043, EDN: JSZAGF

ВВЕДЕНИЕ

С развитием химического синтеза и физико-химических методов анализа стало возможным исследовать структуру и свойства молекулярных систем, которые раньше предполагались теоретически [1–3]. К таким системам относятся различные неустойчивые системы, в частности интермедиаты химических реакций [4–6]. Исследование подобных частиц является важной и актуальной задачей, так как позволяет глубже понять механизмы химических реакций [7].

Среди подобных систем особое место занимают карбокатионы и ониевые соединения, такие как оксониевые и карбоксониевые ионы [8–12]. Указанные системы часто рассматриваются в качестве ключевых интермедиатов для ряда реакций органической химии, в частности кислотно-катализируемых процессов [13–15]. Методы генерации карбоксониевых ионов включают как протонирование карбонильного

кислорода, например суперкислотами CF₃SO₃H, FSO₃H/SbF₅, так и его алкилирование или силилирование [16, 17].

Карбоксониевые ионы в зависимости от строения могут сильно отличаться по свойствам, а также по гидролитической и термической стабильности. Большинство данных производных существуют только в растворе и при низких температурах, тогда как другие могут быть получены в индивидуальном виде [18–21]. Для ряда производных методом рентгеноструктурного анализа установлено строение [22, 23]. Несмотря на наличие гетероатомов, снижающих электрофильность углерода, карбоксониевые ионы проявляют высокую реакционную способность и могут существовать только в инертной среде и с нуклеофильным противоионом [24, 25].

Одним из наиболее эффективных подходов к стабилизации ониевых соединений является получение борилированных систем на их осно-

ве. В качестве борилирующего агента используются различные кластерные системы, такие как *клозо*-бороводороды, *нидо*-карбораны, *бис*-дикарболлиды кобальта и железа [26–28]. К таким системам относят нитрильные, оксониевые и тиониевые производные *клозо*-боратных анионов [29–32]. Большинство из вышеописанных производных борных кластеров могут быть получены на основе процессов электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [33–35].

Как и в случае ониевых соединений, карбоксоксониевые ионы эффективно стабилизируются кластерными анионами бора. Одними из первых были исследованы карбоксоксониевые производные на основе *арахно*-боранов. Например, взаимодействие солей аниона $B_3H_8^-$ с карбоновыми кислотами в присутствии I_2 или $AlCl_3$ приводит к замещению двух атомов водорода и образованию бициклической цвиттер-ионной структуры $[B_3H_6O_2CR]^0$ [36]. Кроме того, было обнаружено, что продукты вида $[B_3H_6O_2CR]^0$ могут быть получены взаимодействием тетраборана(10) B_4H_{10} с карбоновыми кислотами. Для карборановых систем также известны подобные дизамещенные карбоксоксониевые производные. Так, взаимодействие *бис*-дикарболлида кобальта с уксусным ангидридом в присутствии серной кислоты приводит к образованию продукта, в котором карбоксоксониевый фрагмент соединяет два карборановых лиганда [37]. Другой подход основан на модификации уже введенных в карборановый остов заместителей (гидроксигрупп) с помощью того же уксусного ангидрида.

Для *клозо*-систем долгое время были известны только карбоксоксониевые производные *клозо*-декаборатного аниона $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$ с алифатическими кислотами CH_3COOH и C_2H_5COOH [38–40]. Позднее в работах [41, 42] были получены производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов на основе бензойной кислоты $[B_nH_{n-2}O_2CC_6H_5]^-$, где $n = 10, 12$.

Целью настоящей работы является получение карбоксоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих в качестве экзополитического заместителя фрагмент ароматических кислот общего вида RC_6H_4COOH ($R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$). Выполнение данной задачи позволит показать универсальность ранее предложенных методов по получению целевых производных, а также расширит ряд известных карбоксоксониевых производных, что даст воз-

можность варьировать соотношение структура–свойство для замещенных *клозо*-боратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР 1H , ^{11}B и ^{13}C исследуемых веществ в CD_3CN или CD_2Cl_2 регистрировали на спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан и эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в подходящем растворителе записывали на спектрометре Lcms-It-ToF (Shimadzu). Масс-спектры регистрировали в режиме непосредственного введения. Ширина спектрального окна m/z составляла от 100 до 1000 Да, напряжение детектора – 1.55 кВ, скорость распыления – 1.50 л/мин, напряжение ЭСИ – 4.50 кВ.

Рентгеноструктурный анализ. Набор дифракционных отражений для кристалла $((n-C_4H_9)_4N)[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4-C_6H_5]$ получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture (λMoK_{α} -излучение, графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [43]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [44]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U_{изо} = 1.2U_{экв}$ соответствующего неводородного атома CH -, CH_2 - и BH -групп и $1.5U_{изо}$ для CH_3 -групп.

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [45]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [46].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2349628).

Синтез $((n-C_4H_9)_4N)[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4-F]$.
Методика А. $((n-C_4H_9)_4N)[B_{10}H_{11}]$ (0.2 г, 0.55

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения для структуры $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]$

Соединение	$((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})$ $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]$
Брутто-формула	$\text{C}_{29}\text{H}_{53}\text{B}_{10}\text{NO}_2$
<i>M</i>	555.82
<i>T</i> , К	150.00
Сингония	Триклинная
Пр. гр.	$\bar{P}1$
<i>a</i> , Å	9.7628(10)
<i>b</i> , Å	12.2219(13)
<i>c</i> , Å	14.3899(16)
α , град	101.075(7)
β , град	94.215(7)
γ , град	94.985(7)
<i>V</i> , Å ³	1671.5(3)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.104
μ , мм ⁻¹	0.459
<i>F</i> (000)	600.0
Излучение	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178$ Å)
Интервал углов 2 θ , град	6.286–133.418
Собрано отражений	16015
Число независимых отражений	5867 [$R_{\text{int}} = 0.0825$]
Goof	1.064
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N</i> _o	<i>R</i> 1 = 0.0802, <i>wR</i> 2 = 0.2204
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N</i>	<i>R</i> 1 = 0.1161, <i>wR</i> 2 = 0.2462
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	2.91/–2.46

ммоль) и $\text{FC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.387 г, 2.8 ммоль) растворяли в CH_2Cl_2 (10 мл). Полученную смесь нагревали в атмосфере аргона при кипении в течение 12 ч. По окончании реакции растворитель упаривали в вакууме роторного насоса, а остаток промывали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2×10 мл). Затем продукт нагревали при 100°C в течение 4 ч в вакуумном сушильном шкафу. Целевое вещество очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя хлороформом CHCl_3 . Выход 0.160 г (58%).

Методика В. $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (0.2 г, 0.55 ммоль) и $\text{FC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.387 г, 2.8 ммоль) растворяли в CH_2Cl_2 (10 мл). Полученную смесь нагревали в автоклаве при температуре 75°C в течение 5 ч. По окончании реакции растворитель упаривали в вакууме роторного насоса. Остаток промывали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2×10 мл) и очищали методом колоночной хроматографии на

силикагеле, элюируя хлороформом CHCl_3 . Выход 0.151 г (55%).

Спектр ЯМР ¹H (CD_3CN , δ , м.д.): 8.05 (м. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-F}$), 7.22 (м. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-F}$), 3.05 (т. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.56 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.32 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 0.93 (т. 12H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$); спектр ЯМР ¹¹B{¹H} (CD_3CN , δ , м.д.): –0.1 (с. 2B_{зам}), –7.0 (с. 2B_{ан}), –17.4 (с. 4B_{экр}), –29.8 (с. 2B_{экр}); спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CD_3CN , δ , м.д.): 183.4 ($\text{O}_2\text{C}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)$), 169.4, 165.9, 134.1, 133.9, 121.0, 116.8, 116.5 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-F}$), 58.3 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 23.3 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 19.4 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 12.8 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$). MS (ESI) *m/z* = 255.1834 ($[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{F}]^-$). Для $\{[\text{A}]^-\}$ рассчитано 255.1828.

$((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_3]$ получали по аналогичным методикам. Для двух описанных методов получения целевого производного использовали $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (0.2 г, 0.55 ммоль) и $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.376 г, 2.8 ммоль). **Методика А:** выход 0.194 г (71%). **Методика В:** выход 0.186 г (68%).

Спектр ЯМР ¹H (CD_3CN , δ , м.д.): 7.86 (д. 2H, $\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 7.31 (д. 2H, $\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 3.05 (т. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 2.38 (с. 3H, $\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 1.56 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.32 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 0.93 (т. 12H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$); спектр ЯМР ¹¹B{¹H} (CD_3CN , δ , м.д.): –0.1 (с. 2B_{зам}), –6.9 (с. 2B_{ан}), –17.4 (с. 4B_{экр}), –29.6 (с. 2B_{экр}); спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CD_3CN , δ , м.д.): 184.5 ($\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 148.6, 130.8, 129.9, 121.7 ($\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 58.3 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 23.3 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 21.1 ($\text{O}_2\text{C}(4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)$), 19.4 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 12.8 ($(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$). MS (ESI) *m/z* = 252.2085 ($[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^-$). Для $\{[\text{A}]^-\}$ рассчитано 252.2080.

$((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_7]$ получали по аналогичным методикам. Для двух описанных методов получения целевого производного использовали $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (0.2 г, 0.55 ммоль) и $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.454 г, 2.8 ммоль). **Методика А:** выход 0.211 г (73%). **Методика В:** выход 0.199 г (69%).

Спектр ЯМР ¹H (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 7.91 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.30 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.17 (т. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 2.67 (т. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.71–1.60 (м. 10H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N} + \text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.47 (м. 8H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.04 (т. 12H, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 0.93 (т. 3H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); спектр ЯМР ¹¹B{¹H} (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): –0.2 (с. 2B_{зам}), –7.0 (с. 2B_{ан}), –17.5 (с. 4B_{экр}), –29.8 (с. 2B_{экр}); спектр

ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 184.4 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 152.6, 130.9, 129.1, 122.3 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 58.9 ($(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 38.2 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.0 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.9 ($(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 19.7 ($(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 13.4 ($(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N} + \text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). MS (ESI) $m/z = 279.2387$ ($[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7]^-$). Для $\{[\text{A}]^-\}$ рассчитано 279.2394.

Синтез $((n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{—B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5]^-$. **Методика А.** К раствору $((n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ (0.2 г, 0.55 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавляли $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.274 г, 1.4 ммоль). Полученную суспензию нагревали в атмосфере аргона при кипении в течение 12 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, а затем отфильтровывали от нерастворившегося остатка кислоты. Фильтрат упаривали в вакууме роторного насоса, затем промывали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2×10 мл). Полученный продукт нагревали при 100°C в течение 4 ч в вакуумном сушильном шкафу. Целевое вещество очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя хлороформом CHCl_3 . Выход 0.157 г (51%).

Методика В. К раствору $((n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ (0.2 г, 0.55 ммоль) в CH_2Cl_2 (10 мл) добавляли $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (0.274 г, 1.4 ммоль). Полученную суспензию нагревали в автоклаве при 75°C в течение 5 ч. По окончании реакции растворитель упаривали в вакууме роторного насоса. Остаток промывали $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2×10 мл) и очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле, элюируя хлороформом CHCl_3 . Выход 0.154 г (50%).

Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ , м.д.): 8.05 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$), 7.76 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$), 7.67 (д. 2H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$), 7.51–7.40 (м. 3H, $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$), 3.05 (т. 8H, $(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.57

(м. 8H, $(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 1.32 (м. 8H, $(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 0.94 (т. 12H, $(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$); спектр ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): -0.2 (с. $2\text{B}_{\text{зам}}$), -7.1 (с. $2\text{B}_{\text{ап}}$), -17.6 (с. $4\text{B}_{\text{экв}}$), -29.9 (с. $2\text{B}_{\text{экв}}$); спектр ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): 184.3 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$), 148.6, 138.7, 131.3, 129.2, 129.1, 127.6, 127.3, 123.1 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_5$), 58.3 ($(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 23.3 ($(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 19.3 ($(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$), 12.8 ($(n\text{—C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$). MS (ESI) $m/z = 313.2247$ ($[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_5]^-$). Для $\{[\text{A}]^-\}$ рассчитано 313.2238.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез карбоксоновых производных проводили по ранее предложенной методике [41]. В качестве стартового реагента использовали протонированный аналог *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ (схема 1). Ароматические карбоновые кислоты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$, $\text{R} = \text{F}$, CH_3 , C_3H_7 , C_6H_5 использовали в качестве органических субстратов. Растворителем служил дихлорметан, так как он обладает низкой нуклеофильностью и в процессе реакции не взаимодействует с кластерным субстратом.

Ранее было показано, что процесс образования целевых дизамещенных карбоксоновых производных имеет ступенчатый характер [40, 41]. На первой стадии процесса образуются монозамещенные производные общего вида $[2\text{—B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{OH})\text{R})]^-$. По данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии, процесс образования монозамещенного производного происходит за 12 ч при температуре кипения дихлорметана. В спектре реакционной смеси исчезают сигналы, характерные для аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$, и появляются сигналы от монозамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона. Так, в спектре присутствует сигнал от атома бора в апикальной позиции B10 при 1.4 м.д., уширенный сигнал от апикальной

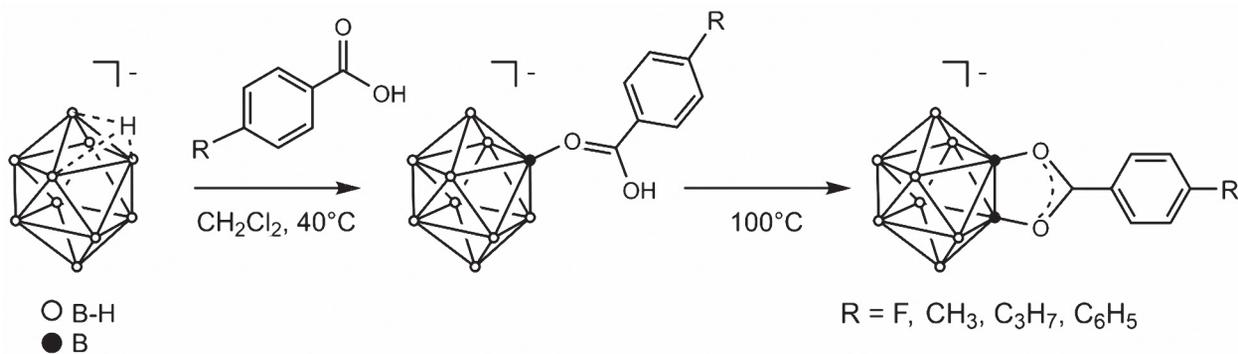


Схема 1. Получение карбоксоновых производных *клозо*-декаборатного аниона $[2,6\text{—B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}]^-$

позиции В1 при -3.9 м.д. Данное уширение возникает в результате образования диводородной связи между экзополіэдрическим атомом водорода, связанным с апиальным атомом бора, и протоном гидроксильной группы заместителя. Сигнал от замещенной позиции присутствует при -8.6 м.д. Сигналы от экваториальных атомов бора проявляются при -24.5 и -30.5 м.д.

После образования монозамещенного производного дихлорметан упаривали, а полученную реакционную массу дополнительно нагревали при температуре $100-105^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. В результате происходил процесс внутримолекулярной циклизации с образованием дизамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона. Альтернативным подходом по получению дизамещенных производных является взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами в среде дихлорметана в автоклаве. Использование автоклава позволяет существенно увеличить температуру реакционной смеси и получить целевое производное в одну стадию без выделения промежуточного монозамещенного продукта. Еще одним преимуществом автоклава является существенное уменьшение общего времени синтеза целевых производных. При использовании данного метода весь процесс завершается за 5 ч. Как и в случае ранее исследованных систем, спектр ЯМР ^{11}B аниона $[\text{2,6-}\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{CH}_3]^-$ содержит четыре сигнала: сигнал от двух эквивалентных замещенных позиций при -1.5 м.д., сигнал от двух апиальных атомов бора при -8.2 м.д., сигнал от двух экваториальных атомов В3, В9 при -18.9 м.д. и сигнал от четырех экваториальных атомов в позициях 4, 5, 7, 8 при -31.4 м.д.

Структура карбоксониевого производного $[\text{2,6-}\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]^-$ была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа (табл. 1). Длины связей внутри экзополіэдрического кольца $\text{B}_2\text{O}_2\text{C}$ незначительно отличаются от длин в аналогичных карбоксониевых производных $[\text{2,6-}\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5]^-$ [41] и $[\text{1,2-}\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5]^-$ [42]. Расстояние между замещенными атомами бора В2 и В6 составляет 1.749 Å. Длина связи В–О лежит в диапазоне $1.498-1.510$ Å, а связи С–О – в диапазоне $1.272-1.291$ Å. Конформация кольца $\text{B}_2\text{O}_2\text{C}$ близка к планарной: торсионный угол О–В–В–О равен -8.0° , а углы С–О–В–В лежат в диапазоне $6.7^\circ-7.5^\circ$.

Согласно РСА, в кристаллической структуре бифенил-4-карбоновой кислоты наблюдается

скручивание фенильных колец относительно друг друга под углом $32.0^\circ-34.6^\circ$ [47]. В случае исследуемого карбоксониевого производного кольца бифенильного фрагмента находятся в одной плоскости (торсионные углы лежат в диапазоне $-0.3^\circ\text{...}-1.0^\circ$). Этот феномен, по всей видимости, связан с образованием карбокатионного центра при присоединении кислоты к борному остову. При планарной конформации оба фенильных кольца могут действовать как мезомерные доноры, в результате чего положительный заряд делокализован по большему количеству атомов.

За счет плоских ароматических заместителей анионы $[\text{2,6-}\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]^-$ образуют димерные структуры. Однако бифенильные фрагменты двух анионов принимают не заслоненную конформацию, а сдвинуты относительно друг друга как вдоль оси, проходящей через связь фенил–фенил, так и вдоль оси, перпендикулярной ей (рис. 1а). Расстояния бифенил–бифенил находятся в диапазоне $3.536-3.606$ Å (рис. 1б).

Ранее в работе [48] с помощью расчетов по теории функционала плотности теоретически была показана возможность образования тризамещенного производного. В настоящей работе экспериментально проверена возможность образования тризамещенных *клозо*-декаборатов (схема 2). Для этого сначала исследовали процесс протонирования карбоксониевых производных. Протонированные системы общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}(\text{H}^{\text{fac}})]^0$ являются ключевыми интермедиатами в образовании тризамещенных продуктов. Эти системы способны элиминировать молекулу водорода с образованием интермедиатов, содержащих атом бора с вакантной орбиталью. Далее происходит атака нуклеофила по данному атому бора с образованием целевого тризамещенного производного. В качестве протонирующего агента использовали трифторметансульфоновую кислоту $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Процесс протонирования проходил в среде дихлорметана при комнатной температуре. Ранее было показано, что оптимальным является использование избытка трифторметансульфоновой кислоты в количестве 5 экв. В настоящей работе также использовали аналогичное соотношение кластерного аниона и электрофильного индуктора. Спектр протонированного производного $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{H}^{\text{fac}})]^0$ идентичен спектру $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5(\text{H}^{\text{fac}})]^0$. Так, при 20.3 м.д. присутствует сигнал от апиальной позиции, не

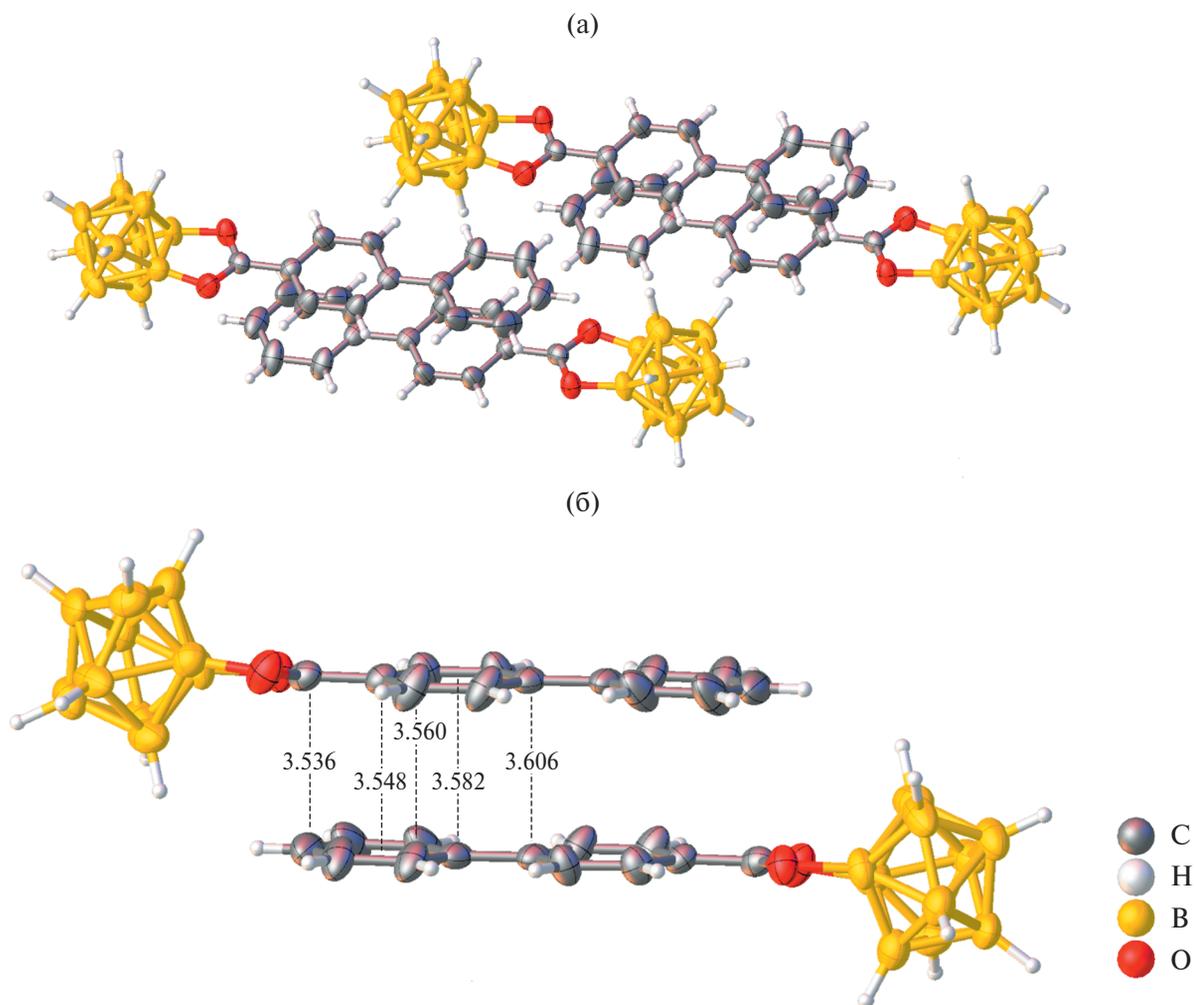


Рис. 1. Упаковка анионов в кристаллической структуре $((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5]$, тетрабутиламмониевые катионы не показаны для ясности (а). Межплоскостные расстояния (в Å) между фенильными кольцами в анионных димерах (б)

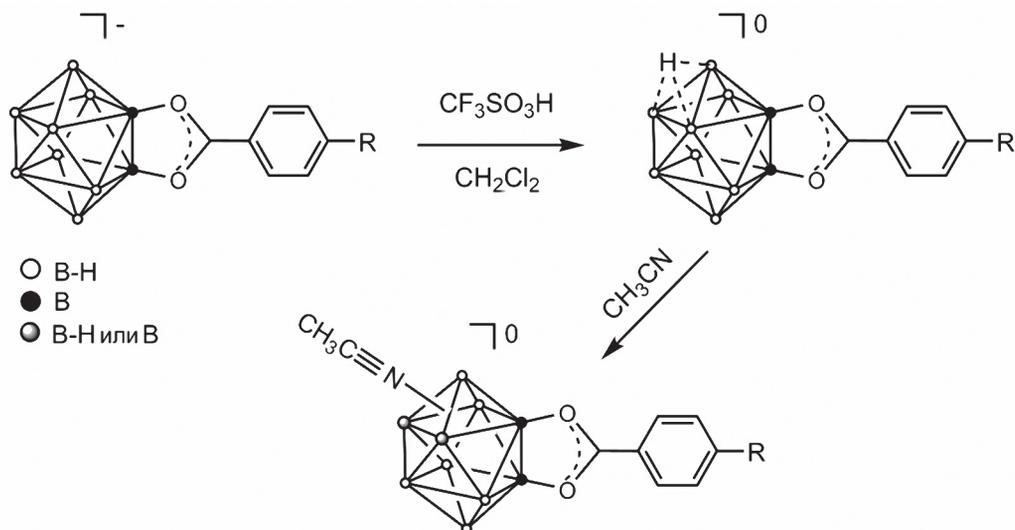


Схема 2. Получение тризамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{R}(\text{NCCH}_3)]^0$

связанный с дополнительным протоном. Противоположный апикальный атом В1, связанный с протоном, наоборот, сдвигается в область сильного поля, и его сигнал находится при -26.9 м.д. При 2.5 и 1.0 м.д. присутствуют сигналы от двух неэквивалентных замещенных позиций. Соотнесение сигналов оставшихся вершин борного кластера следующее: -14.7 м.д. (В4, В5); -17.2 и -19.0 м.д. (В3 и В7 соответственно); -23.6 и -24.9 м.д. (В9 и В8 соответственно).

Далее к дихлорметановому раствору, содержащему протонированный анион $[B_{10}H_8O_2CC_6H_4R(H^{fac})]^0$, где $R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$, добавляли ацетонитрил (0.1 мл). Полученную смесь выдерживали в течение 15 мин при комнатной температуре. По данным ^{11}B ЯМР-спектра, исчезают сигналы, относящиеся к протонированному аниону $[B_{10}H_8O_2CC_6H_4R(H^{fac})]^0$. Так, в спектре ^{11}B - 1H присутствуют следующие сигналы: сигнал от замещенных позиций, соответствующих карбоксоиевому заместителю, при 0.5 м.д, сигналы при -4.7 и -6.2 м.д. от двух неэквивалентных апикальных позиций, сигнал от экваториального атома бора при -18.1 м.д., сигнал от позиции, связанной с нитрилевым заместителем, при -23.5 м.д., и группа сигналов от экваториальных атомов бора при -28.3 , -29.6 и -30.5 м.д. Появление сигнала от атома бора, связанного с нитрилевым заместителем, позволяет сделать вывод об образовании тризамещенного производного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены карбоксоиевые производные *клозо*-декаборатного аниона $[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4R]^-$, где $R = F, CH_3, C_3H_7, C_6H_5$, на основе ароматических карбоновых кислот. Установлено, что процесс образования данных соединений имеет ступенчатый характер и протекает через образование монозамещенного карбоксоиевого производного. Дизамещенные карбоксоиевые производные могут протонироваться под действием трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H с образованием нейтрального комплекса $[2,6-B_{10}H_8O_2CC_6H_4R(H^{fac})]^0$. Показано, что данный комплекс может являться ключевым синтоном к получению тризамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих экзополэдрический карбоксоиевый заместитель.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (22-73-00201).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hargittai I., Schultz G., Tremmel J. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 1983. V. 105. № 9. P. 2895. <https://doi.org/10.1021/ja00347a061>
2. *Moss R.A. // J. Org. Chem.* 2017. V. 82. № 5. P. 2307. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b02876>
3. *Schneider H. // J. Phys. Org. Chem.* 2018. V. 31. № 7. <https://doi.org/10.1002/poc.3846>
4. *Prakash G.K.S. // J. Org. Chem.* 2006. V. 71. № 10. P. 3661. <https://doi.org/10.1021/jo052657e>
5. *Takami M., Ohshima Y., Yamamoto S. et al. // Faraday Discuss. Chem. Soc.* 1988. V. 86. P. 1. <https://doi.org/10.1039/dc9888600001>
6. *Grommet A.B., Feller M., Klajn R. // Nat. Nanotechnol.* 2020. V. 15. № 4. P. 256. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0652-2>
7. *Wiedemann S.H., Kang D.-H., Bergman R.G. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 15. P. 4666. <https://doi.org/10.1021/ja0682428>
8. *Vasilyev A.V. // Russ. Chem. Rev.* 2013. V. 82. № 3. P. 187. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n03ABEH004345>
9. *McClelland R.A. // Org. React. Mech. Ser.* 2010. P. 203. <https://doi.org/10.1002/9780470669587.ch7>
10. *Moss R.A. // J. Phys. Org. Chem.* 2014. V. 27. № 5. P. 374. <https://doi.org/10.1002/poc.3290>
11. *Lu M., Allemann O., Xu J. et al. // Org. Chem. Front.* 2019. V. 6. № 15. P. 2640. <https://doi.org/10.1039/C9QO00633H>
12. *McNamee R.E., Frank N., Christensen K.E. et al. // Sci. Adv.* 2024. V. 10. № 2. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adj9695>

13. *Borch R.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 19. P. 5303.
<https://doi.org/10.1021/ja01021a062>
14. *Wagen C.C., Jacobsen E.N.* // Org. Lett. 2022. V. 24. № 48. P. 8826.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c03622>
15. *Qiu L., Su M., Wen Z. et al.* // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019. № 18. P. 2914.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201900338>
16. *Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J.* // Science. 1979. V. 206. № 4414. P. 13.
<https://doi.org/10.1126/science.206.4414.13>
17. *Prakash G.K.S., Bae C., Rasul G. et al.* // J. Org. Chem. 2002. V. 67. № 4. P. 1297.
<https://doi.org/10.1021/jo0109974>
18. *Laali K.K., Okazaki T., Hansen P.E.* // J. Org. Chem. 2000. V. 65. № 12. P. 3816.
<https://doi.org/10.1021/jo0001939>
19. *Olah G.A., Burcher A., Rasul G. et al.* // J. Org. Chem. 1996. V. 61. № 6. P. 1934.
<https://doi.org/10.1021/jo9516493>
20. *Beringer F., Galton S.* // J. Org. Chem. 1967. V. 32. № 8. P. 2630.
<https://doi.org/10.1021/jo01283a602>
21. *Mezheritskaya L.V., Dorofenko G.N.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1975. V. 11. № 7. P. 761.
<https://doi.org/10.1007/BF00497290>
22. *Paulsen H., Höhne H., Durette P.L.* // Chem. Ber. 1976. V. 109. № 2. P. 597.
<https://doi.org/10.1002/cber.19761090222>
23. *Paulsen H., Dammeyer R.* // Chem. Ber. 1973. V. 106. № 7. P. 2324.
<https://doi.org/10.1002/cber.19731060729>
24. *Devillard M., Regnier V., Pecaut J. et al.* // Org. Chem. Front. 2019. V. 6. № 18. P. 3184.
<https://doi.org/10.1039/C9QO00298G>
25. *Hansmann M.M., Melen R.L., Rominger F. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 55. P. 7243.
<https://doi.org/10.1039/C4CC01370K>
26. *Stogniy M.Y., Anufriev S.A., Sivaev I.B.* // Inorganics. 2023. V. 11. № 2. P. 72.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11020072>
27. *Stogniy M.Y., Anufriev S.A., Bogdanova E.V. et al.* // Dalton Trans. 2024. V. 53. № 7. P. 3363.
<https://doi.org/10.1039/D3DT03549B>
28. *Zhao X., Yang Z., Chen H. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
29. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. P. 983.
<https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
30. *Šícha V., Plešek J., Kvičalová M. et al.* // Dalton Trans. 2009. № 5. P. 851.
<https://doi.org/10.1039/B814941K>
31. *Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Dalton Trans. 2008. № 8. P. 977.
<https://doi.org/10.1039/b715363e>
32. *Las'kova Y.N., Serdyukov A.A., Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 621.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600612>
33. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
34. *Mahfouz N., Ghaida F.A., El Hajj Z. et al.* // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 21.
<https://doi.org/10.1002/slct.202200770>
35. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 12.
<https://doi.org/10.3390/molecules26123754>
36. *Binder H., Brellochs B., Frei B. et al.* // Chem. Ber. 1989. V. 122. № 6. P. 1049.
<https://doi.org/10.1002/cber.19891220606>
37. *Plešek J., Grüner B., Báča J. et al.* // J. Organomet. Chem. 2002. V. 649. № 2. P. 181.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01115-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01115-4)
38. *Safronova E.F., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al.* // Dokl. Chem. 2013. V. 452. № 2.
<https://doi.org/10.1134/S0012500813110013>
39. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 11. P. 1247.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110047>
40. *Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Y. et al.* // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 28.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
41. *Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Novikov A.S. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. № 4.
<https://doi.org/10.3390/molecules28041757>
42. *Kolbunova A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // New J. Chem. 2024.
<https://doi.org/10.1039/d4nj01048e>
43. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
44. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
45. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
46. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
47. *Imai Y., Kamon K., Tajima N. et al.* // J. Lumin. 2010. V. 130. № 6. P. 954.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.01.004>
48. *Klyukin I.N., Kolbunova A.V., Novikov A.S. et al.* // Inorganics. 2023. V. 11. № 5.
<https://doi.org/10.3390/inorganics11050201>

**CARBOXONIUM DERIVATIVES OF *closo*-DECABORATE ANION
[2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄R]⁻ BASED ON AROMATIC CARBOXYLIC ACIDS:
SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

A. V. Kolbunova^a, I. N. Klyukin^{a,*}, A. S. Kubasov^a, N. A. Selivanov^a, A. Yu. Bykov^a, A. P. Zhdanov^a,
K. Yu. Zhizhin^a, N. T. Kuznetsov^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: klukinil@igic.ras.ru*

The series of carboxonium derivatives of the *closo*-decaborate anion of the general form [2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄R]⁻, R=F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅ was obtained. To obtain the target systems, the interaction of the [B₁₀H₁₁]⁻ anion with aromatic carboxylic acids was used. This process took place in two stages through the formation of a monosubstituted derivative of the general form [2-B₁₀H₉OC(OH)C₆H₄R]⁻, R=F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅, followed by intramolecular cyclization, leading to the formation of the target disubstituted carboxonium derivatives. The structure of the [2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄-C₆H₅]⁻ anion was confirmed by X-ray diffraction analysis. The resulting carboxonium derivatives are capable of protonation to form neutral systems of the general form [2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄R(H^{fac})]⁰, R=F, CH₃, C₃H₇, C₆H₅. When a protonated carboxonium derivative of acetonitrile is added to a solution, a trisubstituted derivative of the general form [B₁₀H₇O₂CC₆H₄R(NCCH₃)]⁰ is formed.

Keywords: closo-borates, carboxonium derivatives, boron clusters