

УДК 547.245.01+ 547.128

СИНТЕЗ В-ХЛОРО(ОРГАНО)СИЛИЛМЕТИЛ-*o*-КАРБОРАНОВ© 2020 г. Б. А. Измайлов<sup>1</sup>, В. А. Васнев<sup>1</sup>, Г. Д. Маркова<sup>1,\*</sup>

Представлено академиком РАН Ю.Н. Бубновым 23.01.2020 г.

Поступило 23.01.2020 г.

После доработки 15.05.2020 г.

Принято к публикации 28.05.2020 г.

Реакцией *o*-карборана с хлорметил(орган)хлорсиланами в присутствии каталитических количеств хлористого алюминия впервые синтезированы монозамещенные В-хлор(орган)силлилметил-*o*-карбораны. Реакция протекает при температуре 200–250°C и давлении 22–25 атм. При уменьшении числа атомов хлора в молекуле хлорметил(орган)хлорсилана уменьшается выход целевого продукта.

**Ключевые слова:** *o*-карборан, хлорметил(орган)хлорсиланы, В-хлор(орган)силлилметил-*o*-карбораны

**DOI:** 10.31857/S2686953520030085

В настоящее время известно большое число работ по синтезу С-производных карборанов, результаты которых обобщены в многочисленных обзорах, в частности в [1–6]. В обзорах отмечаются необычные свойства соединений карборанов, которые могут быть использованы в различных направлениях прикладного характера. Особое место здесь занимает медицина, в которой производные карборанов применяются в нейтронозахватывающей терапии [7, 8]. С этих позиций развитие химии карборанов и получение их новых С- и В-замещенных производных представляет несомненный интерес.

В 1972 г. впервые было обнаружено, что винилтрихлорсилан и винил(метил)дихлорсилан в присутствии хлористого алюминия реагируют с *o*(*m*,*n*)-карборанами с образованием новых В-хлорсиллилэтильных производных карборанов [7, 8]. В 1977 г. было найдено, что *o*-карборан реагирует с алкилбромидами по реакции Фриделя–Крафтса с образованием В-алкилзамещенных *o*-карборанов [9]. В 1980 г. было показано, что *o*(*m*)-галогенкарбораны обменивают галоген на алкильную, аллильную, арильную или арилалкильную группу при добавлении реактивов Гриньяра в присутствии каталитических количеств палладиевых и никелевых катализаторов [10]. Этот способ был распространен на синтез 9-винил(этинил)-*o*(*m*)-карборанов из 9-йод-*o*(*m*)-карборанов и соответствующих ви-

нил(этинил)магнийорганических соединений [11].

В данной работе впервые получены В-[хлорсиллил(орган)метил]-замещенные *o*-карбораны из хлорметил(орган)хлорсиланов и *o*-карборана в присутствии каталитических количеств хлористого алюминия. В реакции с *o*-карбораном были использованы хлорметилтрихлорсилан, хлорметил(метил)дихлорсилан и хлорметил(диметил)хлорсилан, в результате чего были получены соответствующие продукты реакции I, II и III. Найдено, что реакция начинает протекать только при температурах выше 200°C и давлении не ниже 22 атм. Состав и свойства хлорсиллил(орган)метил-*o*(*m*)-карборанов, полученных при 250°C и 25 атм. приведены в табл. 1. Вычисленные величины приведены для монозамещенных *o*-карборанов.

Как видно из табл. 1, экспериментальные данные элементного анализа и молекулярные массы синтезированных соединений I–III хорошо соответствуют вычисленным величинам для монозамещенных *o*-карборановых соединений.

Все полученные соединения являются бесцветными прозрачными высококипящими жидкостями.

Известно, что метилирование карборанов по реакции Фриделя–Крафтса протекает по В–Н-связям [1, 4]. Вследствие смещения электронной плотности в карбоновом ядре наиболее электроположительными в *o*-карборане являются атомы углерода С(+0.25) и С'(+0.25). Отрицательный заряд на атомах бора в *o*-карборане увеличивается в следующем порядке: С(1,2) < В(3,6) < В(4,5,7,11) < В(8,10) < В(9,12) (в скобках указаны номера

<sup>1</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: mgaly@yandex.ru

**Таблица 1.** Выход и характеристики соединений I–III

Соединение (брутто-формула)	Выход, %	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$ (при 1 мм рт. ст.)	Показатель преломления $n_D^{20}$	$M_n^*$ $\frac{\text{найденно}}{\text{вычислено}}$	Элементный анализ $\frac{\text{найденно}}{\text{вычислено}}$ , %				
					C	H	B	Cl	Si
I ( $\text{C}_3\text{H}_{13}\text{B}_{10}\text{Cl}_3\text{Si}$ )	53	136–138	1.5512	$\frac{295}{291}$	$\frac{12.68}{12.34}$	$\frac{4.47}{4.49}$	$\frac{36.53}{37.23}$	$\frac{38.30}{36.49}$	$\frac{9.29}{9.62}$
				$\frac{267}{271}$	$\frac{18.10}{17.70}$	$\frac{5.98}{5.94}$	$\frac{39.20}{39.84}$	$\frac{26.30}{26.16}$	$\frac{10.40}{10.35}$
II ( $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{B}_{10}\text{Cl}_2\text{Si}$ )	17	122–124	1.5290	$\frac{254}{250}$	$\frac{24.10}{23.93}$	$\frac{7.70}{7.63}$	$\frac{42.60}{43.09}$	$\frac{14.30}{14.15}$	$\frac{10.95}{11.19}$
				$\frac{254}{250}$	$\frac{24.10}{23.93}$	$\frac{7.70}{7.63}$	$\frac{42.60}{43.09}$	$\frac{14.30}{14.15}$	$\frac{10.95}{11.19}$

\* Среднечисловую молекулярную массу  $M_n$  определяли методом криоскопии в бензоле.

химически эквивалентных атомов) [12]. В соответствии с этой последовательностью электрофильное кремнийметилирование *o*-карборана должно происходить сначала у атомов бора в положениях 9(12) или 8(10), т.е. по атомам бора, наиболее удаленным от атомов углерода.

Для подтверждения этого предположения были сняты  $^1\text{H}$  ЯМР спектры соединений I–III. Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР регистрировали на спектрометре фирмы Bruker AMX400 (Германия) в  $\text{CDCl}_3$ .

В качестве примера рассмотрены данные спектра соединения I (м. д.): 0.23 (с,  $\text{CH}_2$ ), 1.06 (с,  $\text{CH}_2$ ), 1.6–3.2 (м, В–Н), 3.56 (с,  $\text{C}_{\text{кб}}\text{H}$ ). В спектре имеется синглет при 3.56 м. д., характерный для  $\text{C}_{\text{кб}}\text{H}$ -групп, что свидетельствует о сохранении этих групп в продуктах реакции. Кроме того, спектры содержат два синглета, характерных для  $\text{CH}_2$ -групп, при 0.23 и 1.06 м. д. Сумма интегральных интенсивностей двух этих сигналов равна интегральной интенсивности синглета от  $\text{C}_{\text{кб}}\text{H}$ -группы. Эти результаты вместе с данными элементного анализа и величинами найденных мо-

лекулярных масс свидетельствуют об образовании двух изомеров В-монозамещенного *o*-карборана. Химические сдвиги указанных групп в соединениях II (м. д.): 0.20 (с,  $\text{CH}_2$ ), 1.6–3.2 (м, В–Н), 3.58 (с,  $\text{C}_{\text{кб}}\text{H}$ ) и III (м. д.): 0.18 (с,  $\text{CH}_2$ ), 0.92 (с,  $\text{CH}_2$ ), 1.5–3.1 (м, В–Н), 3.62 (с,  $\text{C}_{\text{кб}}\text{H}$ ) аналогичны химическим сдвигам в соединении I.

В соответствии с величинами отрицательных зарядов у атомов бора мы полагаем, что в случае *o*-карборана образуются изомеры при атомах 9(12) или 8(10). Исходя из величин интегральных интенсивностей сигналов от  $\text{CH}_2$ -групп следует, что изомеры образуются в приблизительно равных количествах.

Таким образом, в условиях проведения реакции происходит монозамещение В–Н атомов в карборановых ядрах с образованием изомеров В-хлор(органосилилметил)-*o*-карборанов (схема 1).

Установлено, что оптимальное соотношение *o*-карборана и хлорметил(органосилилметил)хлорсилана равно 1 : 3.5, мольное количество катализатора относительно *o*-карборана составляет 0.1. Давление в автоклаве при повышении температуры от 200 до 250 $^\circ\text{C}$  возрастает от 22 до 25 атм. Результаты исследования влияния температуры и продолжительности реакции приведены в табл. 2.

Суммарная конверсия *o*-карборана возрастает с повышением температуры и при 250 $^\circ\text{C}$  достигает 100%. При повышении температуры от 225 до 250 $^\circ\text{C}$  выход I уменьшается с 52 до 43%, по-видимому, в связи с образованием побочных продуктов превращения *o*-карборанов.

Хлорметил(метил)дихлорсилан и хлорметил(диметил)хлорсилан вступают в реакцию с *o*-карбораном в данных условиях менее активно, чем хлорметилтрихлорсилан. При 250 $^\circ\text{C}$  выход дихлорсилилметил(метил)-*o*-карборана (II) равен 17%, а выход хлорсилилметил(диметил)-*o*-карборана (III) составляет всего 3% (табл. 2).

**Таблица 2.** Условия, количественные характеристики реакции и выхода соединений I–III

$T, ^\circ\text{C}$	Время, ч	<i>o</i> -Карборан, г	Выход	
			г	%
Соединение I				
200	16	25.0	15.6	31
225	12	25.0	26.3	52
250	6	25.0	20.2	40
250	12	25.0	21.7	43
Соединение II				
250	12	10.0	3.2	17
Соединение III				
250	12	10.0	0.52	3

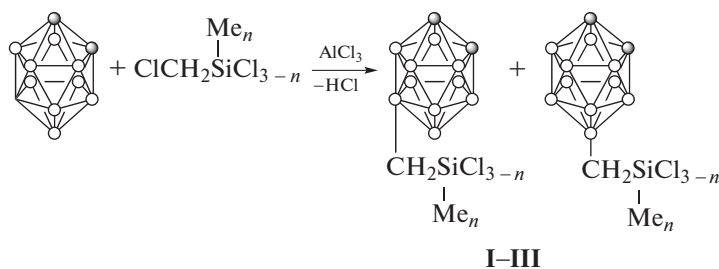


Схема 1. Реакция *o*-карборана с хлорметил(органохлорсиланами), где  $n = 0$  (I), 1(II), 2(III).

Мы полагаем, что реакция кремнийметилирования карборанов протекает по схеме электрофильного замещения в квазиароматическом карборановом ядре атомов водорода, связанных с атомом бора. Поэтому наиболее активным является хлорметилтрихлорсилан,  $\text{CH}_2$ -группа которого находится под влиянием четырех атомов хлора ( $\text{ClCH}_2\text{SiCl}_3$ ), что приводит к высокой плотности положительного заряда на атоме углерода. Уменьшение числа атомов хлора до трех или двух уменьшает этот заряд, что приводит к снижению активности реагента и, соответственно, выхода целевых продуктов II и III.

Таким образом, найдено, что процесс кремнийметилирования *o*-карборанов в присутствии каталитических количеств трихлорида алюминия протекает при температурах 200–250°C и давлении 22–25 атм с образованием монозамещенных В-хлор(органосилилметил-*o*-карборанов.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grimes R.N. Carboranes. L.: Acad. Press. 3<sup>rd</sup> ed. 2016. P. 1058.
2. Schroeder H. // Inorg. Macromol. Rev. 1970. V. 1. P. 45–73.
3. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Бор-органические полимеры. Москва: Наука, 1975. С. 254.
4. Bregadze V.I. // Chem. Rev. 1992. V. 92. P. 209–223 (and references therein).
5. Dash B.P., Satapathy R., Maguire J.A. et al. Boron Sciences. New Technologies and Applications. CRC Press. Boca Raton. 2012. P. 675–699 (and references therein).
6. Anisimov A.A., Zaitsev A.V., Ol'shevskaya V.A. et al. // INEOS OPEN. 2018. V. 1. № 2. P. 71–84. <https://doi.org/10.32931/io1806r>
7. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 1. P. 1433–1450.
8. Bregadze V., Semioshkin A., Sivaev I. // Appl. Radiat. Isot. 2011. V. 69. P. 1774–1777.
9. Миронов В.Ф., Григос В.И., Печурина С.Я. и др. // ЖОХ. 1972. Т. 42. С. 2583.
10. Миронов В.Ф., Григос В.И., Печурина С.Я. и др. // ДАН СССР. 1975. Т. 210. С. 601–604.
11. Захаркин Л.И., Писарева И.В., Биккинеев Р.Х. // Известия АН СССР. сер. хим. 1977. № 3. С. 641.
12. Захаркин Л.И., Ковредов А.И., Ольшевская В.И. // Известия АН СССР. Сер. хим. 1980. № 7. С. 1691.
13. Захаркин Л.И., Ковредов А.И., Ольшевская В.И. // Известия АН СССР. Сер. хим. 1985. № 4. С. 889–892.
14. Калинин В.Н., Ольшевская В.И. // Известия РАН. Сер. хим. 2008. № 4. С. 801–822.

## SYNTHESIS OF B-CHLORO(ORGANO)SILYLMETHYL-*o*-CARBORANES

B. A. Izmaylov<sup>a</sup>, V. A. Vasnev<sup>a</sup>, and G. D. Markova<sup>a, #</sup>

<sup>a</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: mgaly@yandex.ru

Presented by Academician of the RAS Yu.N. Bubnov January 23, 2020

For the first time by the reaction of *o*-carborane with chloromethyl(organochlorosilanes) in the presence of catalytic amounts of aluminum chloride the monosubstituted B-chloro(organochlorosilane)silylmethyl-*o*-carboranes not previously described in the literature were synthesized. The reaction proceeds at high temperatures and pressure. With a decrease in the number of chlorine atoms in the molecule of chloromethyl(organochlorosilane), the yield of the target product decreases.

**Keywords:** *o*-carborane, chloromethyl(organochlorosilanes), B-chloro(organochlorosilane)silylmethyl-*o*-carboranes