

УДК 546.271

ХЛОРИРОВАНИЕ СУЛЬФОНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *клозо*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ[§]

© 2021 г. А. В. Голубев^{1,*}, А. С. Кубасов¹, А. Ю. Быков¹,
член-корреспондент РАН К. Ю. Жижин¹, академик РАН Н. Т. Кузнецов¹

Поступило 19.07.2021 г.
После доработки 20.10.2021 г.
Принято к публикации 26.10.2021 г.

Изучено взаимодействие сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих карбоксильные группы, с сульфурилхлоридом SO₂Cl₂ как галогенирующим агентом. Получены полностью галогенированные производные *клозо*-декаборатного аниона состава (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉SR₂] (R = –CH₂COOEt, –CH₂COOH), что было подтверждено данными ¹¹B, ¹H, ¹³C ЯМР и ИК-спектроскопии. Структура аниона [2-B₁₀Cl₉S(CH₂COOEt)₂][–] установлена с использованием монокристалльного РСА.

Ключевые слова: *клозо*-декаборатный анион, кластеры бора, сульфониевые производные, галогенирование

DOI: 10.31857/S2686953521050071

Современная химия соединений бора включает большое число различных классов, начиная с его простейших гидридов до высших кластерных анионов, а также карборанов и металлокарборанов [1, 2]. Известно, что эти соединения могут выступать в качестве слабо-донорных лигандов, образующих комплексы с мягкими кислотами Льюиса [3, 4]. Кроме того, полная замена атомов водорода в борном остове на атомы галогенов приводит к перераспределению электронной плотности в соответствующем полиэдрическом анионе [5], что приводит к изменению его свойств [6]. Это расширяет область использования соединений подобного типа, например, для стабилизации таких катионов, как [R₂Al]⁺ или [R₃Si]⁺ [7, 8]. Возможность введения различных функциональных групп (–OH, –OCOR, –SH, –SR₂, –NH₃, –NCR) позволяет значительно расширить область применения таких соединений [9, 10].

В литературе описан метод получения сульфонио-*клозо*-декаборатного аниона с карбоксилсодер-

жащими заместителями [2-B₁₀H₉S(CH₂COOH)₂][–] [11]. В данной работе поставлена цель изучить возможность получения пергалогенированных *клозо*-декаборатных производных с заместителями данного типа. Было установлено, что взаимодействие сульфонио-производного *клозо*-декаборатного аниона, содержащего карбоксильную группу, с сульфурилхлоридом приводит к последующему разложению борного кластера до его простых производных с образованием связей В–ОН. Однако разложение борного кластера не происходит при галогенировании сульфонио-производного *клозо*-декаборатного аниона, содержащего сложноэфирные группы [2-B₁₀H₉S(CH₂COOEt)₂][–], и может быть в последующем гидролизировано до искомой кислоты (схема 1).

¹¹B ЯМР-спектр продукта полного галогенирования моноаниона [2-B₁₀H₉S(CH₂COOEt)₂][–] содержит пять сигналов с интегральным отношением 1 : 1 : 1 : 6 : 1: два сигнала апикальных атомов бора при –1.2 и –3.9 м. д., один сигнал от *ипсо*-атома бора при –6.7 м. д., тогда как сигнал от противоположного атома бора В4, находящийся в одном с ним экваториальном поясе, зафиксирован при –17.9 м. д. Сигналы остальных атомов бора этого и нижнего экваториальных поясов наблюдаются при δ¹¹B = –10.8 м. д.

ИК-спектр полученного соединения не содержит полосы в области 2500 см^{–1}, являющиеся характеристическими для валентных колебаний

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск “Молодые ученые РАН”.

¹ Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

*E-mail: golalekseival@mail.ru

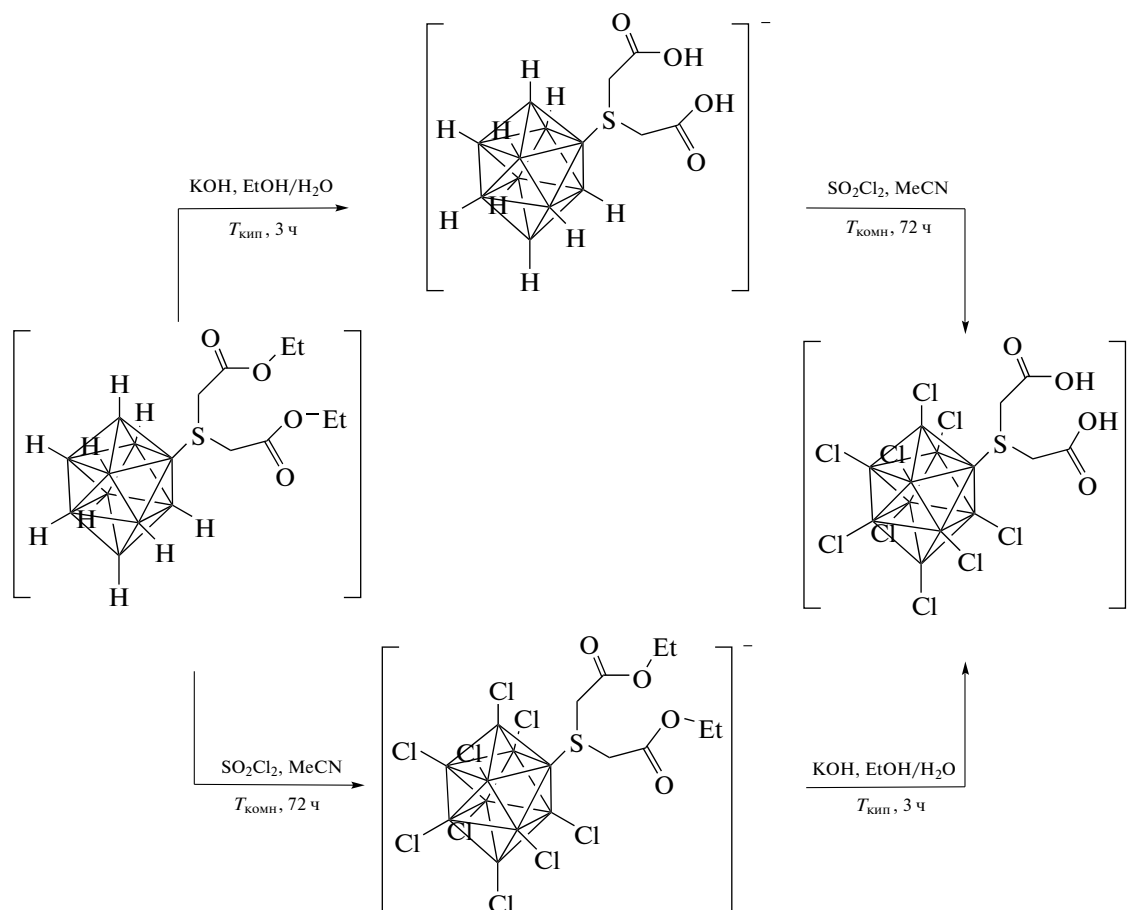


Схема 1. Получение пергалогенированных сульфониевых производных *клозо*-боратов с карбоксилсодержащими заместителями.

связей В–Н, и наблюдается возникновение интенсивных полос при 1180, 1030 и 525 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям В–Сl.

В ^1H ЯМР-спектре соединения $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$, в отличие от спектра его не галогенированного сульфониевого предшественника, наблюдается смещение сигналов от протонов α -метиленовых групп *экзо*-полиэдрического заместителя в область слабых полей на 0.75 м. д. Тогда как сигналы протонов остальных групп (β , γ) в этом заместителе смещаются в эту же область незначительно. Обнаруженный эффект связан со смещением электронной плотности сильно электроноакцепторных атомов галогенов в результате полного замещения борного остова (рис. 2). Этот же эффект наблюдается в ^{13}C ЯМР спектроскопии: происходит смещение сигнала $\delta^{13}\text{C}$ атома углерода метиленовой группы заместителя при атоме серы в область слабых полей на 4.3 м. д., тогда как сигналы остальных ато-

мов углерода этого заместителя смещаются незначительно.

Кристаллическая и молекулярная структура соединения $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]$ была установлена методом монокристалльного РСА (рис. 3). Анализ проводили на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD ($\lambda\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, ω – ϕ сканирование). Структура расшифрована прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы катионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении. Неводородные атомы растворителя и экзополиэдрического заместителя аниона уточнены в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{эkv}}$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп). При сборе и обработке массива отражений использовались программы APEX2, SAINT и SADABS [12]. Структура

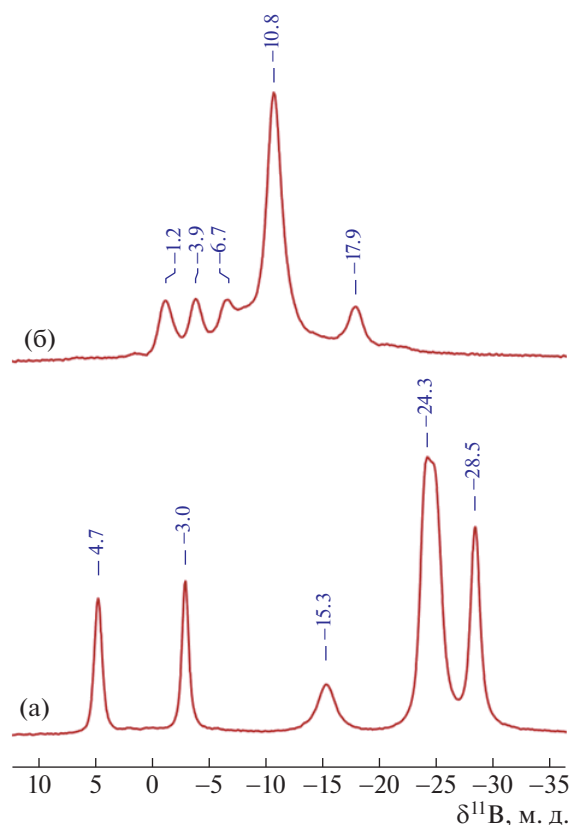


Рис. 1. ^{11}B ЯМР-спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ (а) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ (б).

расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [13]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2097273).

Кристаллографическая независимая часть моноклинной элементарной ячейки ($C2/m$) его кристалла содержит половину аниона $[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]^-$ и катиона $(n\text{-Bu}_4\text{N})^+$. Длина связи В–S составляет 1.906(11) Å и практически аналогична таковой (1.910(3)) в случае его негалогенированного предшественника $([2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]^-)$. Длины связей В–Cl для апикальных атомов бора В1 и В10 равны 1.770(11) и 1.813(12) Å соответственно, тогда как длины связей В–Cl для экваториальных атомов бора В3–В9 значительно больше и находятся в диапазоне 1.792(8)–1.845(8) Å.

На следующем этапе настоящего исследования был проведен гидролиз *экзо*-полиэдрического заместителя при борном полиэдре в щелочной среде. ^{11}B ЯМР-спектр полученного продукта $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ близок к спектру исходного соединения. Отмечены лишь небольшие различия в величине химических сдвигов для аналогичных атомов бора.

^1H ЯМР-спектр этого сложноэфирного продукта гидролиза не содержит сигналов протонов углеводородного радикала, тогда как сигнал протонов метиленовых групп при атоме серы практически сохраняется. Кроме того, наблюдается широкий синглетный сигнал при 7.8 м. д., отнесенный к атому водорода карбоксильной группы. Аналогичные изменения наблюдали и в его ^{13}C ЯМР-спектре.

ВЫВОДЫ

В ходе данной работы было установлено, что получение перхлорированного сульфониевого производного с карбоксильными группами $[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]^-$ невозможно осуществить прямым взаимодействием исходного производного *клозо*-декаборатного аниона с сульфурилхлоридом. Тем не менее данное соединение может быть получено путем хлорирования сульфониевого производного *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими сложноэфирными группами $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]^-$ с последующим гидролизом полученного соединения.

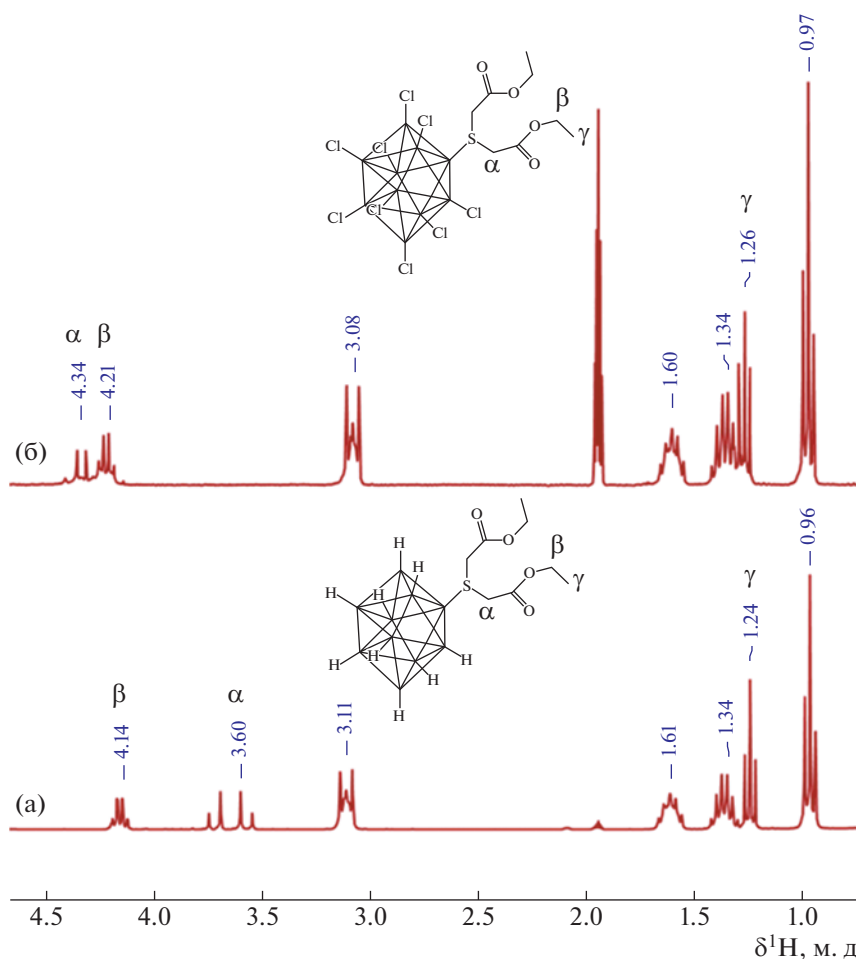


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ (а) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ (б).

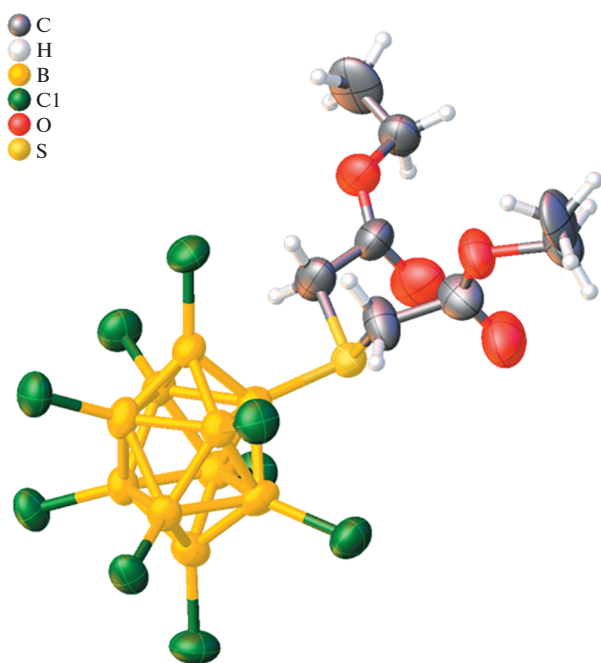


Рис. 3. Структура аниона $[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]^-$.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90118. Работа поддержана государственным заданием ИОНХ РАН. РСА, ИК- и ЯМР-измерения выполнялись на совместном экспериментальном оборудовании, поддерживаемом государственным заданием ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. № 11. P. 1149–1199.
<https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
2. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // Crystals. 2016. V. 6. 60.
<https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
3. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 514–534.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040026>
4. Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Churakov A.V., Vologzhanina A.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040026>

- tsov N.T.* // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 65–70.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.051>
5. *Kubasov A.S., Golubev A.V., Bykov A.Yu., Matveev E.Yu., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.* // J. Molec. Struct. 2021. V. 1241. 130591.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130591>
6. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Kravchenko E.A., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Semenova V.A., Korlyukov A.A., Kuznetsov N.T.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 12. P. 8592–8604.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00516>
7. *Kim K.C., Reed C.A., Long G.S., Sen A.* // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 26. P. 7662–7663.
<https://doi.org/10.1021/ja0259990>
8. *Reed C.A.* // Acc. Chem. Res. 2010. V. 43. № 1. P. 121–128.
<https://doi.org/10.1021/ar900159e>
9. *Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y.* // Molecules. 2020. V. 25. № 4. 828.
<https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
10. *Olejniczak A.B., Nawrot B., Leśnikowski Z.J.* // Int. J. Mol. Sci. 2018. V. 19. 3501.
<https://doi.org/10.3390/ijms19113501>
11. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S., Polyakova I.N., Nichugovskiy A.I., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277–283.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
12. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
13. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339–341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>

CHLORINATION OF SULFONIUM DERIVATIVES OF *closo*-DECABORATE ANION WITH CARBOXYL-CONTAINING SUBSTITUENTS

A. V. Golubev^{a,#}, A. S. Kubasov^a, A. Yu. Bykov^a,

Corresponding Member of the RAS K. Yu. Zhizhin^a, and Academician of the RAS N. T. Kuznetsov^a

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

[#] E-mail: golalekseival@mail.ru

The interaction of sulfonium derivatives of the *closo*-decaborate anion containing carboxyl groups with sulfuryl chloride SO₂Cl₂ as a halogenating agent has been studied. Fully halogenated derivatives of the *closo*-decaborate anion of the composition (n-Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉SR₂] (R = –CH₂COOEt, –CH₂COOH) were obtained, which was confirmed by the data of ¹¹B, ¹H, ¹³C NMR and IR spectra. The structure of the [2-B₁₀Cl₉S(CH₂COOEt)₂][–] anion was established using single crystal X-ray diffraction analysis.

Keywords: *closo*-decaborate anion, boron clusters, sulfonium derivatives, halogenation