КООРДИНАЦИОННАЯ ХИМИЯ, 2021, том 47, № 5, с. 317–319

РАБОТЫ ЛАУРЕАТОВ КОНКУРСА МОЛОДЕЖНЫХ НАУЧНЫХ РАБОТ ИМЕНИ ВЫДАЮЩИХСЯ УЧЕНЫХ ИОНХ РАН

УДК 546.273

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ *клозо*-БОРАТНЫХ АНИОНОВ: СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА[1]

© 2021 г. И. Н. Клюкин[1], *, А. С. Новиков[2], А. П. Жданов[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

[2]*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Россия*

**e-mail: klukinil@gmail.com*

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.
После доработки 19.02.2021 г.
Принята к публикации 24.02.2021 г.

Проведено комплексное исследование замещенных производных *клозо*-боратных анионов. Обнаружены основные закономерности, обуславливающие прочность *экзо*-полиэдрических связей B–X, где X = C, N, O, а также невалентных диводородных контактов. Найдено, что дескрипторы электронной плотности хорошо коррелируют с параметрами длин связей, а также индексами кратности связей. Полученные для кластерных анионов результаты сравнивались с аналогичными для элементорганических соединений, содержащих в своем составе один атом бора. С помощью метода Conceptual DFT была изучена реакционная способность *клозо*-декаборатных анионов и найдены наиболее перспективные синтоны для дальнейшей направленной модификации. В работе использовались самые актуальные и апробированные теории и методы расчета строения и свойств молекул.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, *клозо*-додекабораты, индексы реакционной способности

DOI: 10.31857/S0132344X21050091

В настоящее время химия кластерных анионов бора активно развивается [1–3]. Интерес к кластерным соединениям бора продиктован, в первую очередь, возможностью применения данных соединений в создании эффективных препаратов для бор-нейтронзахватной терапии [4, 5]. Предложено множество подходов к направленной функционализации *клозо*-боратных анионов [6]. Данные методы направлены на селективное введение разнообразных *экзо*-полиэдрических заместителей, что позволяет создавать неорганические и бионеорганические платформы с заданными свойствами.

Основной акцент в данной области сделан на экспериментальных исследованиях, тогда как в литературе имеется всего несколько примеров теоретических работ [7–9]. Теоретические исследования позволяют изучать свойства соединений, которые бывает проблематично изучить методами экспериментальной химии. Также данные методы делают возможным предсказание свойств соединений еще до их получения, чтобы находить наиболее эффективные синтетические стратегии. Актуальность данной работы заключается в разработке эффективных и наглядных теоретических моделей, направленных на объяснение основных структурных особенностей производных кластерных анионов бора, что дает возможность разработать эффективные стратегии получения производных кластерных анионов бора с заданными свойствами. Научная значимость работы основывается на создании комплекса теоретических методов, направленных на создание новых бионеорганических платформ на основе *клозо*-боратных анионов. Новизна исследования заключается в комплексном исследовании феномена *экзо*-полиэдрических связей в производных *клозо*-боратных анионов методами квантовой химии. Таким образом, использование теоретических методов исследования позволяет выявлять основные закономерности, влияющие на строение и физико-химические свойства целевых объектов.

В настоящей работе были изучены производные с *экзо*-полиэдрическими связями B–C, B–O, B–N. Одним из основных инструментов являлся квантово-топологический анализ распределения электронной плотности по Бэйдеру. С помощью этого метода можно легко и наглядно проанализировать особенности распределения электронной плотности в молекулах. При этом данный метод эффективен как для анализа валентных контактов, так и для невалентных.

[1] Работа подготовлена в рамках “Конкурса научных работ им. академика Я.К. Сыркина за работы в области квантовой химии, теории строения молекул и химической связи”.

Большое внимание в работе было уделено изучению *экзо*-полиэдрических связей B–C в производных *клозо*-боратных анионов. Первоначально нами были изучены моно-карбонильные производные *клозо*-боратных анионов общего вида $[B_nH_{n-1}CO]^{2-}$, $n = 6, 10, 12$ [10]. На основе изученных трендов дескрипторов электронной плотности было обнаружено, что наиболее прочная связь B–C характерна для аниона $[B_6H_5CO]^-$.

В дальнейшем нами было расширено изучение феномена *экзо*-полиэдрической связи B–C, для чего мы исследовали производные общего вида $[B_nH_{n-1}COR]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$; R = H, CH_3, NH_2, OH, OCH_3) [11]. Мы обнаружили общие тренды, которые характерны не только для *клозо*-боратных анионов, но и для аналогичных карбоксиборанов общего вида $N(CH_3)_3BH_2COR$ (R = H, CH_3, NH_2, OH, OCH_3). Было обнаружено, что производные общего вида $[B_nH_{n-1}COH]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) характеризуются наибольшими значениями дескрипторов электронной плотности, что указывает на то, что данные производные обладают наиболее прочной *экзо*-полиэдрической связью B–C.

Метод Байдера был применен нами для анализа производных с *экзо*-полиэдрическими связями B–N. Были изучены аммониевое и гидроксиламмониевое производные клозо-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_9NH_3]^-$ и $[B_{10}H_9NH_2OH]^-$. Обнаружено, что в случае аммониевого производного *клозо*-декаборатного аниона связь B–N является наиболее прочной.

Нами были изучены монозамещенные гидрокси-производные *клозо*-боратных анионов общего вида $[B_nH_{n-1}OH]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$) [12]. На основе анализа основных дескрипторов электронной плотности было обнаружено, что для аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ наблюдается самая прочная *экзо*-полиэдрическая связь B–O.

С помощью метода Байдера изучены внутримолекулярные диводродные связи в ряде кластерных анионов бора с *экзо*-полиэдрическими связями B–C производные общего вида $[B_nH_{n-1}COR]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$; R = H, CH_3, NH_2, OH, OCH_3). Обнаружено, что наиболее прочные контакты образуются в борилированных аналогах карбоновых кислот общего вида $[B_nH_{n-1}COOH]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$). Данное явление можно объяснить тем, что протон карбоксильной группы обладает значительным положительным зарядом, что делает его взаимодействие с отрицательно заряженным *экзо*-полиэдрическим атомом водорода самым эффективным.

Нами проведен анализ реакционной способности замещенных *клозо*-боратных анионов в рамках теории Conceptual DFT [11]. Данный метод позволяет с помощью простых математических выкладок оценить реакционную способность молекул, не используя при этом затратные по времени и вычислительным ресурсам расчеты механизмов реакций. В качестве основных дескрипторов реакционной способности были использованы электронный химический потенциал μ, химическая жесткость η и мягкость *S*, глобальная электрофильность ω, которые были вычислены с помощью следующих формул:

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2},$$

$$\eta = E_{LUMO} - E_{HOMO},$$

$$S = \frac{1}{\eta},$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}.$$

Наиболее показательными являются данные глобальной электрофильности ω, так как они коррелируют со способностью молекул вступать в реакции электрофильного или нуклеофильного замещения. Также был проведен анализ индексов Фукуи, позволяющий найти самые реакционноспособные центры в молекуле. Так, обнаружено, что для производных общего вида $[B_nH_{n-1}COR]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$; R = H, CH_3, NH_2, OH, OCH_3) наибольшим индексом электрофильности обладают анионы общего вида $[B_nH_{n-1}COH]^{2-}$ ($n = 6, 10, 12$). Это говорит о том, что данные производные могут являться наиболее перспективными синтонами для дальнейшей модификации, так как они наиболее легко вступают в реакции присоединения.

Таким образом, проведено комплексное исследование замещенных производных *клозо*-боратных анионов. Нам удалось найти основные закономерности, обуславливающие прочность *экзо*-полиэдрических связей B–X, где X = C, N, O, а также невалентных диводородных контактов. Было обнаружено, что дескрипторы электронной плотности хорошо коррелируют с параметрами длин связей, а также индексами кратности связей. Полученные для кластерных анионов результаты сравнивались с аналогичными для элементорганических соединений, содержащих в своем составе один атом бора. С помощью метода Conceptual DFT была изучена реакционная способность *клозо*-декаборатных анионов и найдены наиболее перспективные синтоны для дальнейшей направленной модификации. В данной работе использовались самые актуальные и апробированные теории и методы расчета строения и свойств молекул.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ – ЛАУРЕАТАХ КОНКУРСА НАУЧНЫХ РАБОТ ИМ. АКАДЕМИКА Я.К. СЫРКИНА

Клюкин Илья Николаевич

1991 г.р., канд. хим. наук, научный сотрудник ИОНХ РАН. Общее количество публикаций — 19. Область научных интересов: химия кластерных соединений бора, квантово-химическое моделирование неорганических и элементорганических соединений. Лауреат Конкурса ИОНХ РАН им. академика И.И. Черняева за работы в области координационной химии и химии платиновых металлов (2017). Диплом победителя Конкурса "Наиболее активный автор" Журнала неорганической химии (2019). Диплом победителя Конкурса наиболее актуальных статей "Выбор редакционной коллегии" Журнала неорганической химии (2019). Победитель Конкурса на право получения грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (2019).

Новиков Александр Сергеевич

1988 г.р. канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института химии Санкт-Петербургского государственного университета. Общее количество публикаций – более 180. Область научных интересов: квантовая химия, металлорганическая химия, катализ. Лауреат Конкурса молодых ученых на соискание Премии имени Ю.Т. Стручкова (2017) и Academia Europaea Award (Academy of Europe) for Young Russian Scientists in Chemistry Field (2016).

Жданов Андрей Петрович

1988 г.р., канд. хим. наук, старший научный сотрудник ИОНХ РАН. Общее количество публикаций – 41. Область научных интересов: химия кластерных соединений бора, бионеорганическая химия. Лауреат Главной премии Международной академической издательской компании "Наука/Интерпериодика" за лучшую публикацию в издаваемых ею журналах (2013). Медаль Российской академии наук с премиями для молодых ученых России (2013). Победитель конкурса на право получения грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых (2016). Лауреат Конкурса ИОНХ РАН им. академика И.И. Черняева за работы в области координационной химии и химии платиновых металлов (2017). Диплом победителя конкурса "Наиболее активный автор" Журнала неорганической химии (2019). Диплом победителя конкурса наиболее актуальных статей "Выбор редакционной коллегии" Журнала неорганической химии (2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551
2. *Yan H., Tu D., Poater J. et al.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2020. https://doi.org/10.1002/anie.201915290
3. *Keener M., Hunt C., Carroll T.G. et al.* // Nature 2020. V. 577. № 7792. P. 652. https://doi.org/10.1038/s41586-019-1926-4
4. *Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y.* // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. https://doi.org/10.3390/molecules25040828
5. *Nakagawa F., Kawashima H., Morita T. et al.* // Cells. 2020. V. 9. № 7. P. 1615. https://doi.org/10.3390/cells9071615
6. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. V. 194. № 10. P. 983. https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312
7. *Sethio D., Daku L.M.L., Hagemann H. et al.* // ChemPhysChem 2019. V. 20. № 15. P. 1967. https://doi.org/10.1002/cphc.201900364
8. *Vologzhanina A. V., Korlyukov A.A., Avdeeva V. V. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. № 49. P. 13138. https://doi.org/10.1021/jp405270u
9. *Kochnev V.K., Kuznetsov N.T.* // Comput. Theor. Chem. 2016. V. 1075. P. 77. https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.11.014
10. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 1. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.029
11. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // Polyhedron. 2020. V. 187. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114682
12. *Klyukin I.N., Novikov A.S., Zhdanov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1825. https://doi.org/10.1134/S0036023619140031