

УДК 547.244

## ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ И $\mu$ H-ТАУТОМЕРИЯ 7-БЕНЗИЛ-7,8-ДИКАРБА-нидо-УНДЕКАБОРАТ(–1) АНИОНА

© 2019 г. Д. А. Рудаков<sup>а</sup>\*, А. М. Генаев<sup>а</sup>, Е. А. Дикусар<sup>б</sup>, Т. Д. Зверева<sup>б</sup>,  
З. П. Зубрейчук<sup>б</sup>, В. И. Поткин<sup>б</sup>

<sup>а</sup> ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»,  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

\*e-mail: rudakov@nioch.nsc.ru

<sup>б</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси, 220072, Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова 13

Поступила в редакцию 08 апреля 2019 г.

После доработки 14 августа 2019 г.

Принята к публикации 15 августа 2019 г.

Деборированием 1-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-1,2-С<sub>2</sub>В<sub>10</sub>Н<sub>11</sub> при кипячении в этанольном растворе гидроксида калия синтезирована соль Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>–</sup>. Соединения Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-9,11-Х<sub>2</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>9</sub>]<sup>–</sup> (X = Cl, Br, I) получены действием избытка галогенсукцинимидов (NCS, NBS) в среде ацетонитрила или элементарного иода/брома в метаноле на соль Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>–</sup>. Действие 1 эквивалента иода на 1-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-1,2-С<sub>2</sub>В<sub>10</sub>Н<sub>11</sub> протекает с образованием солей Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-11-И-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>10</sub>]<sup>–</sup> и Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-9-И-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>10</sub>]<sup>–</sup> в соотношении 1:1,8, соответственно, в результате стерического влияния бензильного заместителя PhСН<sub>2</sub>-. DFT методом рассчитаны химические сдвиги в спектрах ЯМР <sup>11</sup>B каждого из  $\mu$ H-таутомеров соединений Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-9,11-Х<sub>2</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>9</sub>]<sup>–</sup> (X = H, F, Cl, Br, I) и определен вклад каждого из  $\mu$ H-таутомеров в усредненный спектр ЯМР <sup>11</sup>B с определением константы таутомерного равновесия для Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>СН<sub>2</sub>-9,11-Х<sub>2</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>9</sub>]<sup>–</sup> (X = H, F, Cl, Br, I).

**Ключевые слова:** карборан, таутомерия, ядерный магнитный резонанс, галогенирование.

**DOI:** 10.1134/S0514749219100070

*орто*-Карборан 1,2-С<sub>2</sub>В<sub>10</sub>Н<sub>12</sub> и его производные деборируются по остову В<sup>3</sup>/В<sup>6</sup> с образованием производных однозарядного аниона [7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>12</sub>]<sup>–</sup> [1], открытая пентагональная плоскость С<sub>2</sub>В<sub>3</sub> которого содержит подвижный терминальный  $\mu$ H-атом, находящийся в динамическом равновесии между атомами В<sup>9</sup> и В<sup>11</sup>. Присутствующие заместители в асимметричных кластерах [7-R-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>–</sup> или [n-X-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>–</sup> (n = 2/4, 5/6, 9/11) оказывают влияние на  $\mu$ H-таутомерное равновесие, которое фиксируется методом ЯМР <sup>11</sup>B и описывается  $\mu$ H-правилом [2,3]. Для таких асимметричных кластеров [7-R-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>–</sup> может быть присущ ряд интересных свойств (образование взаимодействий ВН $\cdots$ R, H-таутомерия). Например, существует проблема «реперного сигнала» и отнесения всех сигналов в спектрах ЯМР <sup>11</sup>B [4]. Первое отнесение сигналов в спектре ЯМР <sup>11</sup>B C-монозамещенного дикарбаундекабората выполнено [5] для кластера [7-С<sub>6</sub>Н<sub>11</sub>-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>–</sup>, тогда как в

большинстве работ указывают численные значения химических сдвигов без отнесения сигналов.

Данных о стерическом влиянии C-заместителей на карборановый кластер также крайне мало. Монометильное производное [7-Me-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>–</sup> реагирует с иодом с образованием 2 региоизомеров в соотношении 1:1 [6], тогда как другие заместители оказывают более существенное стерическое влияние на соотношение региоизомеров. Например, введение первого атома иода или брома может протекать частично региоселективно с преимущественным образованием стерически облегченного региоизомера [7–12]. Для [7-(1-C(O)NHСН<sub>2</sub>-(4-CN<sub>4</sub>CH)-С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>)-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>]<sup>–</sup> региоизомеры зафиксированы в соотношении 4:1 [13] с предположением авторов о преимущественном образовании стерически облегченного продукта. Известны примеры полностью региоселективных процессов, протекающих с образованием региоизомера с

атомом иода в положении  $B^9$ , наиболее удаленном от остова  $C^7$ -R [9-I-7-R-7,8- $C_2B_9H_{10}$ ] $^-$  (R = *i*-Pr [4, с. 131], *n*-SCN- $C_6H_4$ - [14],  $-1'$ -(1,2- $C_2B_{10}H_{11}$ ) [15]).

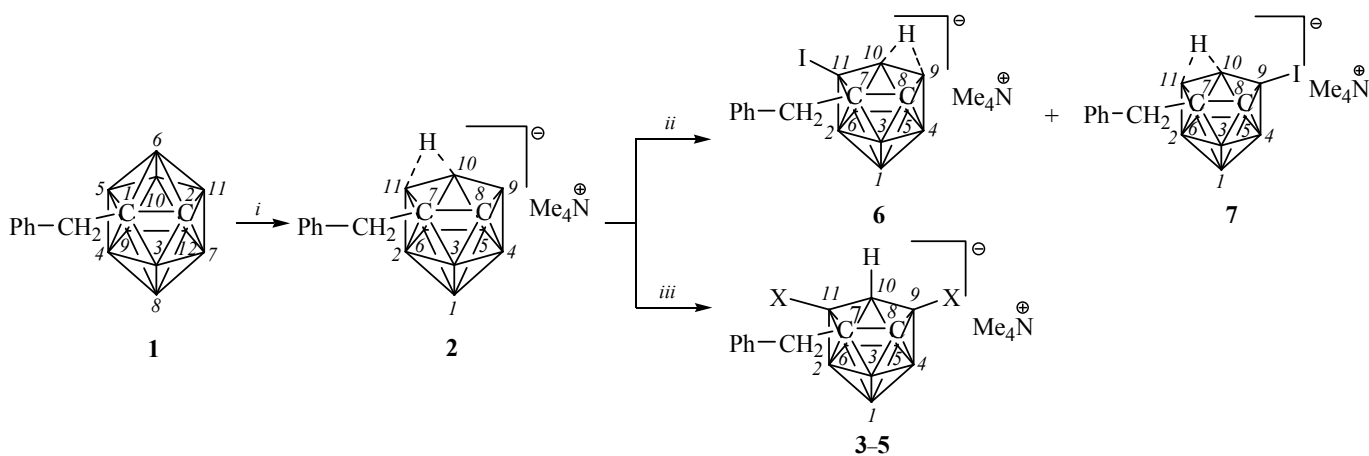
Галогенирование дикарба-*нидо*-ундекаборат аниона [7,8- $C_2B_9H_{12}$ ] $^-$  – удобный подход для изучения закономерностей и особенностей процесса электрофильного замещения. Из наших предшествующих исследований [4] следует, что хлор окисляет дикарба-*нидо*-ундекаборатный анион [7,8- $C_2B_9H_{12}$ ] $^-$  и его производные в спиртовом растворе, по-видимому, до  $BCl_3$  с последующим быстрым сольволизом до эфиратов бора  $B(OR)_3$ . Бром реагирует с моноанионом [7,8- $C_2B_9H_{12}$ ] $^-$  крайне энергично и приводит к  $B^{9,11}$ -дибромированному продукту, минуя стадию монобромзамещенного аниона [9-Br-7,8- $C_2B_9H_{11}$ ] $^-$  [4] и только элементарный иод, обладая слабой реакционной способностью, гладко приводит к  $B^9$ -моноидпроизводным [16, 17]. Известно, что монохлорзамещенное [9-Cl-7,8- $C_2B_9H_{11}$ ] $^-$  можно получить в результате действия на анион [7,8- $C_2B_9H_{12}$ ] $^-$  хлорсукцинимиды [4], а монобромзамещенное [9-Br-7,8- $C_2B_9H_{11}$ ] $^-$  – при электрохимическом бромировании *нидо*-кластера в бездиафрагменном электролизере [18], либо бромированием двухзарядного аниона [1,2- $C_2B_9H_{11}$ ] $^{2-}$  [19, 20]. Ранее было установлено, что галогенсукцинимиды при действии на соль  $Me_4N^+[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$  приводят к дигалогенпроизводным  $Me_4N^+[9,11-X_2-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$  (X = Cl, Br, I) [21]. Исходя из этого, наиболее эффективными реагентами для введения хлора и брома являются соответствующие галогенсукцинимиды, а также элементарный бром.

Настоящая работа направлена на исследование процесса галогенирования соли  $Me_4N^+[7-C_6H_5CH_2-7,8-C_2B_9H_{11}]^-$  (**2**), изучение строения продуктов галогенирования, исследование  $\mu$ H-таутомерных свойств синтезированных соединений методом ЯМР  $^{11}B$ , определение соотношения продуктов моноидирования и прогнозирование спектра ЯМР  $^{11}B$  дифторпроизводного  $Me_4N^+[7-C_6H_5CH_2-9,11-F_2-7,8-C_2B_9H_9]^-$ , что является актуальным в свете последних достижений кластерных соединений бора [22, 23].

В качестве исходного соединения использовали *клого*-карборан 1-PhCH $_2$ -1,2- $C_2B_{10}H_{11}$  (**1**), который подвергали деборированию в спиртовом растворе щелочи при кипячении согласно [24]. Образующийся *нидо*-карборан выделяли в виде соли  $Me_4N^+[7-PhCH_2-7,8-C_2B_9H_{11}]^-$  (**2**) с выходом 88%.

Действие избытка бромсукцинимиды или хлорсукцинимиды на соль **2** в ацетонитриле приводит соответственно к веществам  $Me_4N^+[7-PhCH_2-9,11-X_2-7,8-C_2B_9H_9]^-$  [X = Cl (96%) **3**, Br (97%) **4**]. Действие 3 эквивалентов брома на соль **2** в метаноле также приводит к соединению **4** с выходом 97%. Действие 2 эквивалентов иода на соль **2** в метаноле при кипячении приводит к диодированному соединению  $Me_4N^+[7-PhCH_2-9,11-I_2-7,8-C_2B_9H_9]^-$  (**5**) (66%). Отметим, что введения галогенов по бензильному атому углерода не происходило. Действие 1 эквивалента элементарного иода на соль **2** в метаноле приводит к 2-м региоизомерам  $Me_4N^+[7-PhCH_2-11-I-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$  (**6**) и  $Me_4N^+[7-PhCH_2-9-I-7,8-C_2B_9H_{10}]^-$  (**7**) в соотношении 1:1.8 (общий выход 62%) (схема 1).

Схема 1.



X = Cl (**3**), Br (**4**), I (**5**).

i: 1) KOH, EtOH,  $\Delta$ ; 2)  $Me_4NBr$ ,  $H_2O$ ; ii: 1 экв.  $I_2$ , MeOH;

iii: X = Cl, 3 экв. NCS/MeCN; X = Br, 3 экв.  $Br_2$ /MeOH; 4 экв. NBS/MeCN; X = I, 2 экв.  $I_2$ /MeOH,  $\Delta$ .

**Таблица 1.** Химические сдвиги  $\mu\text{H}$ -терминальных атомов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и расчетные значения констант равновесия соединений **2–5** и **7, 8**.

Соединение	$^1\text{H}$ , $\delta$ , м.д.	Количество (10,11)- $\mu\text{H}$ -таутомера, доля	Расчетная константа равновесия
<b>2</b>	-2.63	0.62	1.63
<b>3</b>	-1.30	0.49	0.96
<b>4</b>	-1.40	0.51	1.04
<b>5</b>	-1.49	0.65	1.86
<b>7</b>	-2.82	–	–
<b>8</b>	-1.18 <sup>a</sup>	0.45 <sup>a</sup>	0.82 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Спрогнозированные данные.

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **3–5** и **7** наблюдается анизотропный эффект, поэтому сигналы  $\mu\text{H}$ -атомов проявляются в области сильного магнитного поля (табл. 1). Чем больше электроотрицательность атома галогена, тем больше он уменьшает электронную плотность в открытой пентагональной плоскости  $\text{C}_2\text{B}_3$ ; более того, экранирование  $\mu\text{H}$ -атомов снижается, и сигналы протонов смещаются в область слабого магнитного поля.

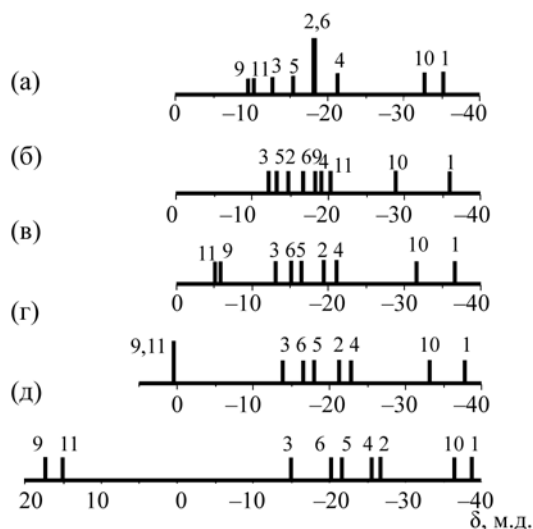
В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  DEPT-135 солей **3–5** идентифицируются сигналы ароматических атомов углерода в количественном соотношении 2:2:1 для *орто*-, *мета*- и *пара*-атомов в области 125–129 м.д., при 55.5 м.д. зафиксированы сигналы метильных атомов углерода  $\text{Me}_4\text{N}^+$ -катиона в виде триплета, сигнал метиленового атома углерода ( $-\text{CH}_2-$ ) расположен в противофазе (**3** – 41.6 м.д., **4** – 42.4 м.д. и **5** –

44.5 м.д.), что доказывает наличие 2-х атомов водорода при углероде без введения галогена по  $\alpha$ -положению бензильного заместителя.

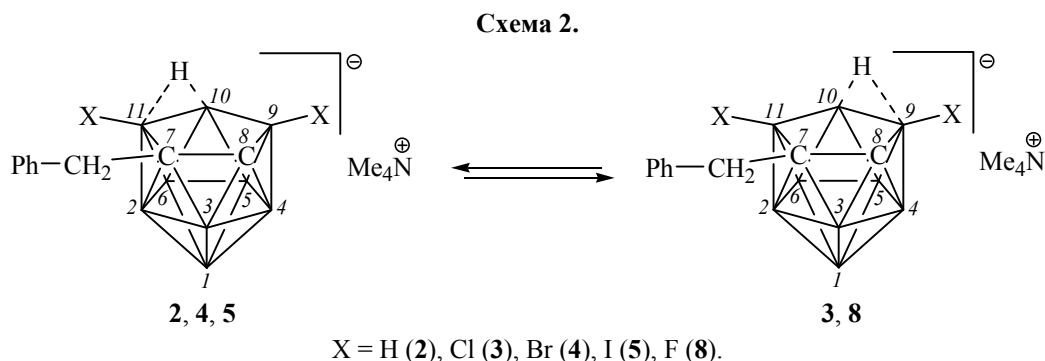
Структура солей **3–5** следует из 2D спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$  COSY. Особенностью двумерных 2D спектров асимметричных С-замещенных и  $\text{B}^9$ -,  $\text{B}^{11}$ -дизамещенных производных является наличие константы спин-спинового взаимодействия ядер атомов  $\text{B}^9$ - $\text{B}^{11}$  и, как следствие этого, проявление в спектре кросс-пика взаимодействия ядер атомов  $\text{B}^9$  и  $\text{B}^{11}$ , непосредственно не связанных друг с другом. Такой кросс-пик фиксируется в случае дигалогенпроизводных **4** и **5**, у которых сигналы ядер атомов  $\text{B}^9$  и  $\text{B}^{11}$  не накладываются друг на друга.

В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  С-монозамещенных [7-R-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ] $^-$  и, в частности, для соединения **2** возникает проблема «реперного» сигнала [4], не позволяющая однозначно отнести сигналы ядер атомов бора в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$ . Анализ литературы [4, 25] позволяет утверждать, что влияние заместителей при С-атомах кластера на химические сдвиги атомов  $\text{B}^2$ ,  $\text{B}^3$ ,  $\text{B}^4$  носит аддитивный характер и в спектрах асимметричных кластеров [7-R-7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ] $^-$  заместитель смещает сигналы атомов  $\text{B}^2$  и  $\text{B}^3$  в область слабого магнитного поля. Таким образом, из 2 сигналов атомов  $\text{B}^2$  и  $\text{B}^4$  следует ориентироваться на то, что в области слабого магнитного поля находится сигнал атома  $\text{B}^2$  и дальнейшее отнесение сигналов следует проводить, исходя из данного утверждения. Это не противоречит отнесению сигналов для С-гексильного производного [7- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ] $^-$  [5].

На штрих-диаграммах спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  (рис. 1) наблюдается изменение порядка следования сигналов атомов  $\text{B}^5$  и  $\text{B}^6$  при переходе от диiodпроизводного **5** к дибромпроизводному **4** и дихлорпроизводному **3**.



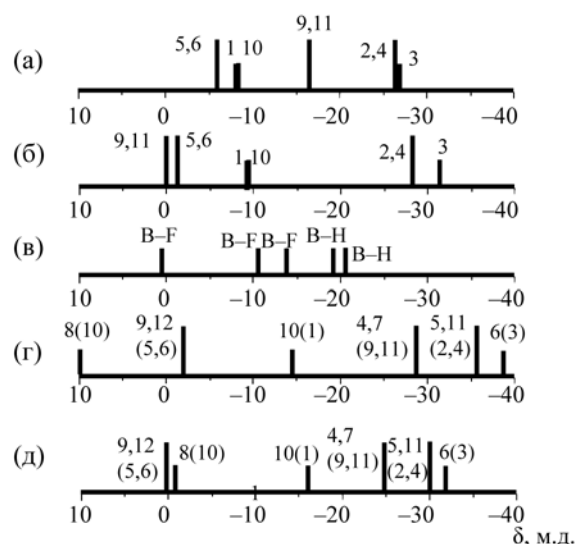
**Рис. 1.** Штрих-диаграммы химических сдвигов  $^{11}\text{B}$  соединений **2–5** и прогнозный спектр соединения **8** [(a) – соединение **2**; (б) – соединение **3**; (в) – соединение **4**; (г) – соединение **5**; (д) – соединение **8**].



Руководствуясь  $\mu$ H-правилом [2, 3], связанным с положением сигналов атомов  $B^5$  и  $B^6$  в спектре ЯМР  $^{11}B$  и H-таутомерным равновесием, можно заключить, что для дигалогензамещенных соединений **3**, **4** и **5** имеет место разное смещение H-таутомерного равновесия. Так для диодпроизводного **5** H-таутомерное равновесие смещено в сторону 10,11- $\mu$ H-таутомера, в то время как для дихлорпроизводного **3** и дибромпроизводного **4** равновесие должно смещаться в сторону 9,10- $\mu$ H-изомеров (схема 2). В действительности соединение **4** попало в область исключения из  $\mu$ H-правила и для него преобладает 10,11- $\mu$ H-таутомер. Отметим, что сигналы ядер атомов  $B^2$  смещены в область более слабого магнитного поля по сравнению с сигналами ядер атомов  $B^4$  для соединений **3–5**. В прогнозном спектре ЯМР  $^{11}B$  дифторпроизводного  $Me_4N^+[7-PhCH_2-9,11-F_2-7,8-C_2B_9H_9]^-$  (**8**) сигналы ядер атомов  $B^2$  и  $B^4$  должны поменяться местами, несмотря на наличие бензильного заместителя.

Дифторпроизводные дикарба-нидо-ундекабората с атомами фтора в положениях  $B^{9,11}$  пентагональной плоскости  $C_2B_3$  до настоящего времени неизвестны. В связи с наличием противоречивых и ошибочных сведений о строении фторпроизводных карборанов, их спектральных данных необходимо исключить в последующем недостоверную интерпретацию спектров. С этой целью мы спрогнозировали спектр ЯМР  $^{11}B$  фторпроизводного **8** по аналогии с [4] (рис. 1). В качестве противоречивых сведений можно рассмотреть данные о  $[1,5,6,10-F_4-7,8-C_2B_9H_8]^-$  [26]. Сравнение экспериментального спектра ЯМР  $^{11}B$  тетрафторпроизводного аниона  $[F_4-C_2B_9H_8]^-$  [26] со спектрами моно-  $[F_4-C_2B_9H_8]^-$  и дианиона  $[F_4-C_2B_9H_7]^{2-}$ , полученными из корреляций [4, с. 171, с. 207, с. 208] (табл. 2) и квантово-химическими расчетами, выявило существенное отличие спектров (рис. 2). Расчет спектров

полигалогенированных производных дикарбаундекабората приводит к погрешностям в вычислении экранирования ядер атомов бора, поэтому на них нельзя опираться строго. Спектры ЯМР  $^{11}B$  моноаниона  $[F_4-C_2B_9H_8]^-$  и дианиона  $[F_4-C_2B_9H_7]^{2-}$ , полученные из корреляционных зависимостей, более корректны, но отклонения могут достигать 3.6 м.д. в сравнении с литературными данными [27]. Следует отметить, что спектр  $[1,5,6,10-F_4-7,8-C_2B_9H_8]^-$  [26] представлен некорректно и не позволяет в полной мере идентифицировать строение записанного образца. Существование дианионов доказано нами для тетрагалогенпроизводных  $[8,9,10,12-X_4-1,2-C_2B_9H_8]^{2-}$  (X = Cl, Br, I) [4, с. 208], а для трифторпроизводного  $[9,10,12-F_3-1,2-C_2B_9H_8]^{2-}$  спектры ЯМР  $^{19}F$  и  $^{11}B$  в литературе [26] не приведены, но его существование было зафиксировано спектрально.



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^{11}B$  анионов  $[1,5,6,10-F_4-7,8-C_2B_9H_8]^-$  и  $[8,9,10,12-F_4-1,2-C_2B_9H_7]^{2-}$ , (а), (д) – прогнозный спектр (корреляции); (б), (г) – квантово-химический расчет; (в) – литературные данные [26].

**Таблица 2.** Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  соединений  $[1,5,6,10\text{-X}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$  (X = F, Cl, Br, I).

Соединение	$^{11}\text{B}$ , $\delta$ , м.д.					
	$\text{B}^{9,11}$	$\text{B}^{5,6}$	$\text{B}^3$	$\text{B}^{2,4}$	$\text{B}^{10}$	$\text{B}^1$
$[1,5,6,10\text{-F}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^{-\text{a}}$	-16.4	5.9	-26.8	-26.3	-8.4	-8.0
$[1,5,6,10\text{-Cl}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$	-13.2	-4.8	-22.7	-22.7	-20.4	-20.4
$[1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$	-11.8	-8.6	-19.5	-21.3	-24.8	-24.2
$[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$	-9.0	-18.1	-16.4	-18.1	-35.5	-35.5
$[1,5,6,10\text{-F}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^{2-\text{a}}$	-24.7	0.3	-31.6	-30.0	-0.7	-16.0
$[1,5,6,10\text{-Cl}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^{2-}$	-21.6	-8.2	-28.0	-28.0	-8.2	-28.0
$[1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^{2-}$	-20.1	-11.5	-25.9	-25.9	-11.5	-32.1
$[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^{2-}$	-17.5	-19.0	-22.7	-24.4	-18.0	-42.9

<sup>a</sup> Прогнозные данные (получены из корреляционной зависимости) [4, с. 207, с. 208].

Для монофторпроизводного  $[9\text{-F-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$  высказано мнение [2] о донорном влиянии атома фтора на  $\mu\text{H}$ -таутомерные свойства *нидо*-кластера в отсутствие спектра ЯМР  $^{11}\text{B}$ , которые оказались ошибочными и подтверждены прогнозным спектром ЯМР  $^{11}\text{B}$  фторпроизводного  $[9\text{-F-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$  [4, с. 205].

В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  смеси региоизомеров  $\text{Me}_4\text{N}^+[7\text{-PhCH}_2\text{-11-I-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  (**6**) и  $\text{Me}_4\text{N}^+[7\text{-PhCH}_2\text{-9-I-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]^-$  (**7**) наблюдается соотношение сигналов минорного и основного продуктов 1:1.8. Мы полагаем, что основной продукт смеси — региоизомер **7**, в котором заместители удалены друг от друга на максимальное расстояние. Минорный продукт — региоизомер **6** является стерически напряженным, поскольку заместители находятся в соседних положениях  $\text{C}^7$  и  $\text{B}^{11}$ . В спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  обоих соединений наблюдается смещение сигналов атомов  $\text{B}^2$  и  $\text{B}^3$  в область слабого магнитного поля под влиянием бензильного заместителя. Параметр  $D$  [ $D = \delta\text{B}^5 - \delta\text{B}^6$ ] для солей **6** и **7** составляет  $-21.5$  и  $+17.0$  м.д., соответственно. По абсолютной величине значение  $|D|(\mathbf{6}) > |D|(\mathbf{7})$ , что можно объяснить однонаправленным влиянием бензильного заместителя и атома иода на смещение  $\text{H}$ -таутомерного равновесия для региоизомера **6** и противоположно направленным влиянием указанных заместителей в случае региоизомера **7**. Для родительского кластера  $\text{Me}_4\text{N}^+[9\text{-I-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$  величина  $|D|$  составляет 19.5 м.д., т.е. Однонаправленное действие остова  $\text{C-Bn}$  с атомом иода для региоизомера **6** по абсолютной величине увеличивает значение 19.5 на 2 м.д., а противоположное действие — уменьшает на 2.5 м.д. То есть вывод об образовании того или иного  $\text{C}$ -замещенного

$\text{B}$ -монозамещенного дикарбаундекаборатного региоизомера может следовать из изменения величины  $|D|$  для родительского  $\text{B}$ -монозамещенного кластера, не содержащего заместителей при  $\text{C}$ -атоме.

Квантово-химические расчеты методом DFT согласуются с тем, что таутомеры (10,11)- $\mu\text{H-2}$  и (9,10)- $\mu\text{H-2}$  существуют в виде равновесной смеси, так как энергии таутомеров близки, а барьер перехода между ними составляет менее 2 ккал/моль. Равновесие можно охарактеризовать константой  $K = \text{C}[(10,11)\text{-}\mu\text{H}]/\text{C}[(9,10)\text{-}\mu\text{H}]$ . Спектральные характеристики 2-х таутомеров существенно отличаются, и в равновесной системе значения  $\delta_{\text{B}}$  химических сдвигов результирующего спектра будут усредняться. Для проверки данного утверждения нами рассчитаны индивидуальные спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  (10,11)- $\mu\text{H-2}$  и (9,10)- $\mu\text{H-2}$  таутомерных форм. Затем, варьируя количеством одного из таутомеров в диапазоне величин от 0 до 1 с интервалом в 0.2 единицы, получили усредненные значения химических сдвигов смеси таутомеров, которые представили в виде штрих-диаграммы (рис. 3). Видно, что по мере увеличения (10,11)- $\mu\text{H-2}$ -таутомера происходит сближение сигналов атомов  $\text{B}^6$  и  $\text{B}^5$  в соответствии с  $\mu\text{H}$ -правилом [2, 3] с последующим изменением порядка их следования для (9,10)- $\mu\text{H-2}$ -таутомера. Методом подбора определено, что в равновесной смеси доля (10,11)- $\mu\text{H-2}$ -таутомера составляет 0.62, так как при этом наблюдается минимальное среднеквадратичное отклонение химических сдвигов экспериментального и расчетного спектров. Таким образом, константа  $K = \text{C}[(10,11)\text{-}\mu\text{H}]/\text{C}[(9,10)\text{-}\mu\text{H}]$  для  $\text{H}$ -таутомерного равновесия соли **2** равняется  $0.62/0.38 = 1.63$ . Для соединений **3–5** аналогичным образом

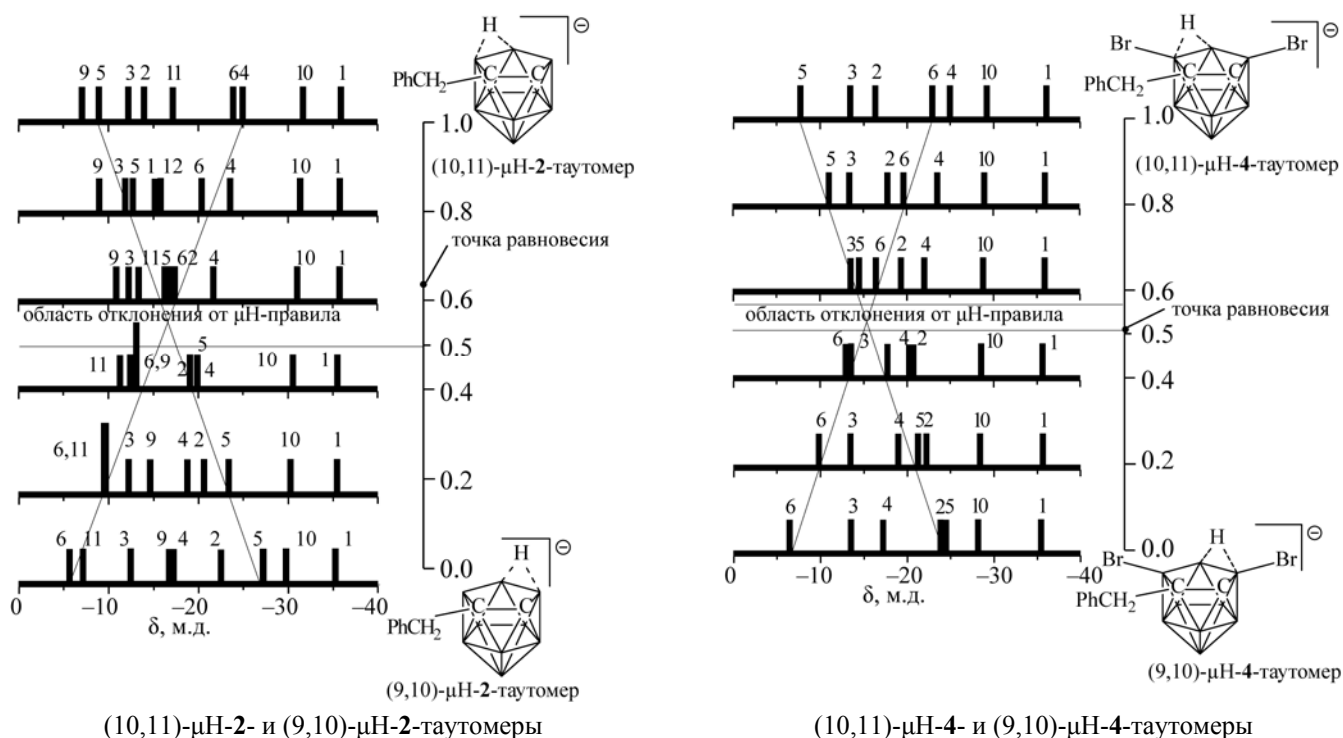


Рис. 3. Штрих-диаграммы химических сдвигов  $^{11}\text{B}$  таутомеров и усредненные значения химических сдвигов  $^{11}\text{B}$  их смеси.

определены количества (10,11)- $\mu\text{H}$ -таутомеров и вычислены значения констант равновесия (табл. 1). Очевидно, что присутствие атомов фтора, хлора и брома в дикарбаундекаборатном кластере приводит к уменьшению смещения таутомерного равновесия и уменьшению константы  $K$  в 1.5–2.0 раза в сравнении с негалогенированной солью **2**, т.е. указанные атомы нивелируют влияние бензильного заместителя, уравнивая количество обоих таутомеров.

Бензильная группа в борном остове способна дополнительно влиять на химические сдвиги ядер

атомов бора, приводя к значению инкремента ( $\Delta = \delta_{\text{subst}} - \delta_{\text{parent}}$ ) для ядра атома бора до  $\pm 5$  м.д., причем это влияние зависит от угла поворота вокруг связи  $\text{C}^7\text{--CH}_2$ . Ротамеры, характеризующиеся диэдральным углом  $\text{C}^8\text{--C}^7\text{--CH}_2\text{--C}_{\text{ipso}}$  около  $60^\circ$ , заметно стабильнее других ротамеров (рис. 4), поэтому все расчеты проводились только для них.

Значение величины  $|D|$  для (10,11)- $\mu\text{H}$ -2-таутомера меньше, чем для 9,10- $\mu\text{H}$ -2-таутомера. Вероятно, это связано со стерическим влиянием  $\text{Vn}$ -заместителя на отклонение  $\mu\text{H}$ -атома к атому  $\text{B}^{II}$ , соседнему с остовом  $\text{C--Vn}$ , что в совокупности

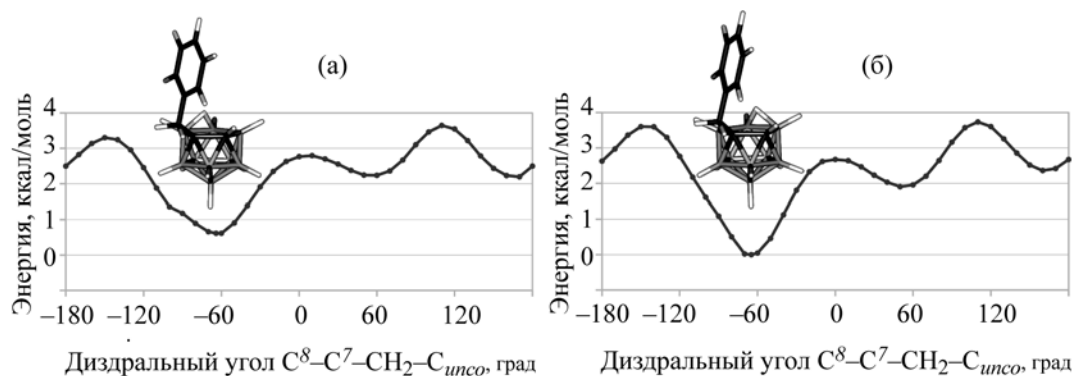


Рис. 4. Расчет (DFT/PBE/3z) поверхности потенциальной энергии вращения бензильной группы в таутомерах (10,11)- $\mu\text{H}$ -2 (а) и 9,10- $\mu\text{H}$ -2 (б).

**Таблица 3.** Разность энергий (ккал/моль) между C[(10,11)- $\mu$ H]-2 и C[(9,10)- $\mu$ H]-2.

Метод расчета	Разность энергий, ккал/моль
DFT/PBE/3z	0.61
DFT/B3LYP/6-31G*	0.55
DFT/B3LYP+D3/6-31G*	0.60
DFT/B3LYP+D3/6-31G*/PCM=ацетон	0.10
DFT/B3LYP+D3/6-311++G**/PCM=ацетон	0.03

приводит к неэквивалентности спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  2-х таутомеров. Отметим, что для производных C-монозамещенных дикарбаундекаборатов при соотношении таутомеров, близком 1:1, преобладающей формой равновесия может быть (10,11)- $\mu$ H-таутомер при  $D < 0$ , несмотря на то, что согласно  $\mu$ H-правилу должно соблюдаться неравенство  $D > 0$ . Таким образом, существует объективная возможность отклонения от  $\mu$ H-правила.

Например, согласно квантово-химическому расчету, для соли **4** преобладает вклад (10,11)- $\mu$ H-4-таутомера, а порядок следования сигналов следующий:  $\text{B}^6$  – слабополюсный сигнал,  $\text{B}^5$  – сильнополюсный сигнал. В то же время, согласно  $\mu$ H-правилу, для (10,11)- $\mu$ H-4-таутомера порядок следования сигналов должен быть иным. Следовательно, для асимметричных C-монозамещенных дикарбаундекаборатов при соотношении таутомеров, близком 1:1, может наблюдаться отклонение от  $\mu$ H-правила из-за неидентичности спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  H-таутомеров и разной доли вклада каждого из них в усредненный спектр (рис. 3). Сигналы ядер атомов  $\text{B}^9$  и  $\text{B}^{11}$ , связанных с атомами галогенов, для соли **4** не показывали, так как расчетные и экспериментальные данные сильно различаются, очевидно, из-за релятивистских эффектов тяжелых атомов [28], которые не учитываются использованным нами методом расчета.

Параметр  $D$   $\text{B}^{9,11}$ -дигалоген-C-монозамещенных дикарбаундекаборатов характеризует в большей степени константу таутомерного равновесия, чем донорно-акцепторное влияние заместителей.

Отметим, что преобладание в равновесной смеси таутомера C[(10,11)- $\mu$ H]-2 над C[(9,10)- $\mu$ H]-2, полученное из сравнения экспериментальных и усредненных расчетных химических сдвигов  $^{11}\text{B}$  индивидуальных анионов с разницей энергий между этими таутомерами  $-0.28$  ккал/моль, не согласуется по знаку с аналогичной разницей,

полученной в результате расчетов (табл. 3). Однако ошибка невелика, и она имеет тенденцию к уменьшению при учете растворителя и при повышении уровня теории расчета.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые химические реагенты: метанол абсолютировали над магнием и перегоняли; ацетонитрил (ч) перегоняли над  $\text{P}_2\text{O}_5$  (ч), ацетон (ч) перегоняли, хлорсукцинимид (99.5%) (Sigma-Aldrich), другие реагенты использовали без очистки.  $1\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-1,2-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  (**1**) был доступен (г. Держинск, РФ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$  записывали в ацетоне- $d_6$  на спектрометре Bruker Avance 500 (Bruker BioSpin, Германия). Химические сдвиги  $^{11}\text{B}$  сравнивали относительно внешнего эталона эфира трифторида бора (м.д.). Спектры ЯМР были записаны в Институте биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси (г. Минск). Элементный анализ выполнен в Институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (г. Минск).

**Квантово-химические расчеты.** Расчет констант экранирования методом ЯМР GIAO и изучение поверхности потенциальной энергии были выполнены программой PRIRODA [29, 30] (функционал PBE [31], базис 3z). Оптимизация структуры таутомеров **2** методом DFT/B3LYP была проведена в программном пакете GAMESS [32]. Химические сдвиги  $^{11}\text{B}$  были определены из вычислений методом GIAO с использованием уравнения ( $\delta = -0.93273 \cdot \sigma + 92.76$ , стандартное отклонение 1.6 м.д.), где  $\sigma$  – вычисленное экранирование. Уравнение было получено путем построения корреляции между расчетным экранированием  $\sigma$  и известными химическими сдвигами следующих родственных соединений:  $[\text{9-X-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^-$  (X = H [2], Cl [4], Br [4], I [18], SCN [25]),  $[\text{7,8-Me}_2\text{-9-SCN-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$  [6] и  $[\text{5-OH-9-SCN-}$

7,8- $C_2V_9H_{10}]^-$  [4, с. 134] (экранирование В–Вr и В–I атомов бора не учитывалось в корреляции).

**1-Бензил-1,2-дикарба-кклозо-ундекагидро-додекаборан (1-PhCH<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>V<sub>10</sub>H<sub>11</sub>) (1).** Спектр ЯМР <sup>11</sup>B,  $\delta$ , м.д.: –12.5 д (2В, *J* 146 Гц), –1.5 д (2В, *J* 133 Гц), –10.8 д (2В, *J* 151 Гц), –9.0 д (2В, *J* 148 Гц), –5.5 д (1В, *J* 151 Гц), –2.3 д (1В, *J* 149 Гц).

**Синтез тетраметиламмонийной соли 7-бензил-7,8-дикарба-*нидо*-ундекагидроундекаборат(–1) аниона (Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[*нидо*-7-PhCH<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>–</sup>) (2).** Соединение 1 (0.94 г, 4.0 ммоль) растворяли в сухом этаноле (10 мл), добавляли гидроксид калия (0.44 г, 8.0 ммоль) и кипятили смесь 4 ч. Затем растворитель упаривали под вакуумом, осадок растворяли в воде и отфильтровывали. К фильтрату добавляли насыщенный раствор Me<sub>4</sub>NBr. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (3×10 мл) и сушили над CaCl<sub>2</sub>. Получали соединение 2 (1.04 г, 88%).

**Тетраметиламмонийная соль 7-бензил-7,8-дикарба-*нидо*-ундекагидроундекаборат(–1) аниона (Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[*нидо*-7-PhCH<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>–</sup>) (2).** ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>–1</sup>: 2513 (ВH), 760, 702. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: –2.63 уш.с (1H, ВH<sub>extra</sub>), 0.5–2.5 м (9H, ВH), 1.70 д (1H, СН<sub>carb</sub>), 2.71 д (1H, СН<sub>2</sub>, *J* 14 Гц), 3.01 д (1H, СН<sub>2</sub>, *J* 14 Гц), 3.40 с (12H, Me<sub>4</sub>N), 7.0–7.5 м (5H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>11</sup>B,  $\delta$ , м.д.: –36.1 д (1В, В<sup>I</sup>, *J* 136 Гц), –32.7 д.д (1В, В<sup>10</sup>, *J* 127, 33 Гц), –21.2 д (1В, В<sup>4</sup>, *J* 149 Гц), –18.2 д (2В, В<sup>6,2</sup>, *J* 136 Гц), –15.4 д (1В, В<sup>5</sup>, *J* 136 Гц), –12.7 д (1В, В<sup>3</sup>, *J* 157 Гц), –10.3 д (1В, В<sup>11</sup>, *J* 128 Гц), –9.5 д (1В, В<sup>9</sup>, *J* 127 Гц). Найдено, %: С 52.40; Н 10.49; В 32.33; N 4.81. C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>V<sub>9</sub>N. Вычислено, %: С 52.47; Н 10.09; В 32.73; N 4.71.

**Общая методика синтеза тетраметиламмонийной соли 7-бензил-9,11-дигалоген-7,8-дикарба-*нидо*-наногидроундекаборат(–1) аниона Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[*нидо*-7-PhCH<sub>2</sub>-9,11-X<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>–</sup> (X = Cl, Br, I) (3–5).** К 0.3 г (1.0 ммоль) соли Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-PhCH<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>–</sup> (2), растворенной в 15 мл органического растворителя (ацетонитрил или этанол), добавляли галогенирующий агент (2.0–4.0 экв) и реакционную смесь перемешивали 5–60 мин (для соли 5 – кипятили 85 мин). Затем органический растворитель упаривали, к осадку добавляли воду. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой (3×10 мл) и сушили над CaCl<sub>2</sub>.

**Тетраметиламмонийная соль 7-бензил-9,11-дихлор-7,8-дикарба-*нидо*-наногидроундекаборат(–1) аниона (Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[*нидо*-7-PhCH<sub>2</sub>-9,11-Cl<sub>2</sub>-7,8-**

**C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>–</sup>) (3).** Выход 96%. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>–1</sup>: 2534, 2512 (ВH), 855, 836, 813, 734, 705. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: –1.30 уш.м (1H, ВH<sub>extra</sub>), 0.0–2.8 м (7H, ВH), 1.98 с (1H, СН<sub>carb</sub>), 2.91 д (1H, СН<sub>2</sub>, *J* 15 Гц), 3.51 д (1H, СН<sub>2</sub>, *J* 15 Гц), 3.35 с (12H, Me<sub>4</sub>N), 7.16 м (1H, СН<sub>аром</sub>), 7.26 м (4H, СН<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 41.6 (PhCH<sub>2</sub>), 55.5 (Me<sub>4</sub>N), 125.9 (C<sub>аром</sub>), 128.2 (C<sub>аром</sub>), 129.0 (C<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>11</sup>B,  $\delta$ , м.д.: –37.7 д (1В, В<sup>I</sup>, *J* 142 Гц), –33.1 д.д (1В, В<sup>10</sup>, *J* 137, 39 Гц), –22.8 д (1В, В<sup>4</sup>, *J* 154 Гц), –21.2 д (1В, В<sup>2</sup>, *J* 158 Гц), –17.9 д (1В, В<sup>5</sup>, *J* 142 Гц), –16.4 д (1В, В<sup>6</sup>, *J* 140 Гц), –13.8 д (1В, В<sup>3</sup>, *J* 158 Гц), 0.5 с (2В, В<sup>9,11</sup>). Найдено, %: С 42.68; Н 8.08; В 26.21; Cl 19.23; N 3.81. C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>V<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N. Вычислено, %: С 42.59; Н 7.64; В 26.56; Cl 19.38; N 3.82.

**Тетраметиламмонийная соль 7-бензил-9,11-дибром-7,8-дикарба-*нидо*-наногидроундекаборат(–1) аниона (Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[*нидо*-7-PhCH<sub>2</sub>-9,11-Br<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>–</sup>) (4).** Выход 97%. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>–1</sup>: 2549 (ВH), 872, 838, 800, 762, 731, 704. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: –1.40 уш.м. (1H, ВH<sub>extra</sub>), 0.0–2.8 м (7H, ВH), 2.15 с (1H, СН<sub>carb</sub>), 2.94 д (1H, СН<sub>2</sub>, *J* 16 Гц), 3.54 д (1H, СН<sub>2</sub>, *J* 16 Гц), 3.35 с (12H, Me<sub>4</sub>N), 7.17 м (1H<sub>аром</sub>), 7.27 с (2H<sub>аром</sub>), 7.28 с (2H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 42.4 (PhCH<sub>2</sub>), 55.5 (Me<sub>4</sub>N), 126.0 (C<sub>аром</sub>), 128.2 (C<sub>аром</sub>), 129.1 (C<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>11</sup>B,  $\delta$ , м.д.: –36.6 д (1В, В<sup>I</sup>, *J* 144 Гц), –31.4 д.д (1В, В<sup>10</sup>, *J* 134, 40 Гц), –21.2 д (1В, В<sup>4</sup>, *J* 155 Гц), –19.4 д (1В, В<sup>2</sup>, *J* 155 Гц), –16.5 д (1В, В<sup>5</sup>, *J* 147 Гц), –15.1 д (1В, В<sup>6</sup>, *J* 148 Гц), –13.0 д (1В, В<sup>3</sup>, *J* 163 Гц), –5.7 с (1В, В<sup>9</sup>), –5.1 с (1В, В<sup>11</sup>). Найдено, %: С 34.17; Н 6.48; В 21.43; Br 34.82; N 3.21. C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>V<sub>9</sub>Br<sub>2</sub>N. Вычислено, %: С 34.28; Н 6.20; В 21.36; Br 35.09; N 3.08.

**Тетраметиламмонийная соль 7-бензил-9,11-диод-7,8-дикарба-*нидо*-наногидроундекаборат(–1) аниона (Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[*нидо*-7-PhCH<sub>2</sub>-9,11-I<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>V<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>–</sup>) (5).** Выход 66%. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>–1</sup>: 2546 (ВH), 870, 830, 793, 760, 731, 702. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: –1.49 уш.м (1H, ВH<sub>extra</sub>), 0.0–2.7 м (7H, ВH), 2.25 с (1H, СН<sub>carb</sub>), 3.00 д (1H, СН<sub>2</sub>, *J* 16 Гц), 3.51 д (1H, СН<sub>2</sub>, *J* 16 Гц), 3.35 с (12H, Me<sub>4</sub>N), 7.10–7.35 м (5H<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C,  $\delta$ , м.д.: 44.5 (PhCH<sub>2</sub>), 55.5 (Me<sub>4</sub>N), 126.1 (C<sub>аром</sub>), 128.2 (C<sub>аром</sub>), 129.1 (C<sub>аром</sub>). Спектр ЯМР <sup>11</sup>B,  $\delta$ , м.д.: –35.9 д (1В, В<sup>I</sup>, *J* 142 Гц), –28.6 д.д (1В, В<sup>10</sup>, *J* 144, 37 Гц), –20.3 с (1В, В<sup>11</sup>), –19.0 д (1В, В<sup>4</sup>, *J* 199 Гц), –18.2 с (1В, В<sup>9</sup>), –16.6 д (1В, В<sup>6</sup>, *J* 156 Гц), –14.7 д (1В, В<sup>2</sup>, *J* 147 Гц), –13.2 д (1В, В<sup>5</sup>, *J* 151 Гц), –12.1 д (1В, В<sup>3</sup>, *J* 117 Гц). Найдено, %: С 28.84; Н 5.50; В 17.31; I 46.04; N 2.35. C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>V<sub>9</sub>I<sub>2</sub>N. Вычислено, %: С 28.40; Н 5.10; В 17.71; I 46.24; N 2.55.



**Синтез тетраметиламмонийной соли 7-бензил-11-иод-7,8-дикарба-нидо-декагидроундекаборат(-1) аниона  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{нидо-7-PhCH}_2\text{-11-I-7,8-C}_2\text{V}_9\text{H}_{10}]^-$  (6) и тетраметиламмонийной соли 7-бензил-9-иод-7,8-дикарба-нидо-декагидроундекаборат(-1) аниона  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{нидо-7-PhCH}_2\text{-9-I-7,8-C}_2\text{V}_9\text{H}_{10}]^-$  (7).** К 0.3 г, 1.0 ммоль соли 2, растворенной в 15 мл абсолютного метанола, добавляли элементарный иод (0.25 г, 1.0 ммоль) и реакционную смесь перемешивали до обесцвечивания раствора. Затем органический растворитель упаривали под вакуумом до  $\frac{1}{4}$  исходного объема и добавляли воду. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой ( $3 \times 10$  мл) и сушили над  $\text{CaCl}_2$ . Получали смесь, содержащую  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{7-PhCH}_2\text{-11-I-7,8-C}_2\text{V}_9\text{H}_{10}]^-$  (6) и  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{7-PhCH}_2\text{-9-I-7,8-C}_2\text{V}_9\text{H}_{10}]^-$  (7) (суммарный вес 0.26 г, 62%) в соотношении 1:1.8, соответственно.

**Соли 6 и 7.** ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 2538 (ВН), 811, 761, 731, 703.

**Тетраметиламмонийная соль 7-бензил-11-иод-7,8-дикарба-нидо-декагидроундекаборат(-1) аниона ( $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{нидо-7-PhCH}_2\text{-11-I-7,8-C}_2\text{V}_9\text{H}_{10}]^-$ ) (6).** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 43.3 ( $\text{PhCH}_2$ ), 55.3 ( $\text{Me}_4\text{N}$ ), 127.9 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 129.1 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 130.1 ( $\text{C}^{\text{пара}}$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$ ,  $\delta$ , м.д.: -35.3 д (1В,  $\text{V}^1$ ,  $J$  145 Гц), -28.6 д (1В,  $\text{V}^{10}$ , КССВ не определяли из-за наложения сигналов), -25.6 д (1В,  $\text{V}^5$ ,  $J$  139 Гц), -17.6 с (1В,  $\text{V}^{11}$ ), -19.0 д (1В,  $\text{V}^2$ ,  $J$  154 Гц), -15.2 д (1В,  $\text{V}^4$ , КССВ не определяли из-за наложения сигналов), -14.6 д (1В,  $\text{V}^9$ , КССВ не определяли из-за наложения сигналов), -12.5 д (1В,  $\text{V}^3$ ,  $J$  144 Гц), -4.1 д (1В,  $\text{V}^6$ ,  $J$  145 Гц).

**Тетраметиламмонийная соль 7-бензил-9-иод-7,8-дикарба-нидо-декагидроундекаборат(-1) аниона ( $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{нидо-7-PhCH}_2\text{-9-I-7,8-C}_2\text{V}_9\text{H}_{10}]^-$ ) (7).** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: -2.82 уш.с. (1Н,  $\text{VH}_{\text{extra}}$ ), 2.44 с (1Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ), 2.86 д (1Н,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  15 Гц), 3.04 д (1Н,  $\text{CH}_2$ ,  $J$  15 Гц), 3.36 с (12Н,  $\text{Me}_4\text{N}$ ), 7.10–7.40 м ( $5\text{H}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 44.7 ( $\text{PhCH}_2$ ), 55.3 ( $\text{Me}_4\text{N}$ ), 125.8 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 128.1 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ), 128.6 ( $\text{C}_{\text{аром}}$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$ ,  $\delta$ , м.д.: -36.2 д (1В,  $\text{V}^1$ ,  $J$  144 Гц), -29.6 д (1В,  $\text{V}^{10}$ ,  $J$  132 Гц), -23.8 д (1В,  $\text{V}^6$ ,  $J$  141 Гц), -20.6 д (1В,  $\text{V}^4$ ,  $J$  148 Гц), -17.6 с (1В,  $\text{V}^9$ ), -15.2 д (1В,  $\text{V}^{11}$ ,  $J$  156 Гц), -13.6 д (2В,  $\text{V}^{2,3}$ ,  $J$  173 Гц), -6.8 д (1В,  $\text{V}^5$ ,  $J$  142 Гц).

**Тетраметиламмонийная соль 7-бензил-9,11-дифтор-7,8-дикарба-нидо-наногидроундекаборат(-1) аниона ( $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{нидо-7-PhCH}_2\text{-9,11-F}_2\text{-7,8-C}_2\text{V}_9\text{H}_9]^-$ ) (8).** Прогнозный спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$ ,  $\delta$ , м.д.:

-38.7 д (1В,  $\text{V}^1$ ), -36.4 д (1В,  $\text{V}^{10}$ ), -26.4 д (1В,  $\text{V}^2$ ), -25.5 д (1В,  $\text{V}^4$ ), -21.6 д (1В,  $\text{V}^5$ ), -20.3 д (1В,  $\text{V}^6$ ), -14.9 д (1В,  $\text{V}^3$ ), 17.4 с (1В,  $\text{V}^{11}$ ), 15.1 с (1В,  $\text{V}^9$ ).

Таким образом, осуществлен синтез новых асимметричных С-бензильных В-галогенированных 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов. Впервые созданы квантово-химические модели спектров двух Н-таутомерных форм С-бензильных дикарбаундекаборатов и показана возможность идентификации методом ЯМР  $^{11}\text{B}$  стерически облегченного и затрудненного региоизомеров, а также вычислены усредненные значения химических сдвигов  $^{11}\text{B}$  ряда соединений и на основании этого впервые теоретически вычислены константы Н-таутомерного равновесия производных 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов. С использованием корреляционных зависимостей спрогнозирован спектр дифторпроизводного 7-бензил-9,11-дифтор-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1) аниона. Впервые для асимметричных производных 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов квантово-химическими расчетами доказана возможность отклонения от правила  $\mu\text{N}$  и противоположного порядка следования сигналов атомов  $\text{V}^5$  и  $\text{V}^6$  в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$ .

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность химическому сервисному центру коллективного пользования НИОХ СО РАН и зав. лабораторией физико-химических методов исследования д.х.н. А.В. Барановскому (ГНУ ИБОХ НАН Беларуси) за запись спектров.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hawthorne M.F., Young D.C., Garrett P.M., Owen D.A., Schwerin S.G., Tebbe F.N., Wegner P.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 862. doi 10.1021/ja01006a006
- Hermanek S. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325. doi 10.1021/cr00010a007
- Hermanek S. *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, *289*, 20. doi 10.1016/S0020-1693(99)00055-9
- Рудаков Д.А., Дикусар Е.А., Зубрейчук З.П. *Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундекабораты, металло- и металлкарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли кар-*

- боранкарбоновых кислот. Рига: LAP LAMBERT Acad. Publ. **2013**.
- Janousek Z, Kaszynski P. *Polyhedron*. **1999**, *18*, 3517. doi 10.1016/S0277-5387(99)00300-9
  - Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И., Дикусар Е.А., Брагин В.И., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кисин А.В. *Электрохимия*. **2006**, *42*, 324. [Rudakov D.A., Shirokii V.L., Potkin V.I., Dikusar E.A., Bragin V.I., Petrovskii P.V., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kisin A.V. *Russ. J. Electrochem.* **2006**, *42*, 280.] doi 10.1134/S102319350603013X
  - Winberg K.J., Persson M., Malmstrom P.U., Sjoberg S., Tolmachev V. *Nucl. Med Biol.* **2004**, *31*, 425. doi 10.1016/j.nucmedbio.2003.11.007
  - Gullon T.J. *The Preparation of Metallocarborane and Iodinated Carborane Amjno Acid Analogues for Molecular Imaging and Therapy*. MS degree Thesis. Hamilton: McMaster University, **2010**, 128.
  - Ghirmai S., Malmquist J., Lundquist H., Tolmachev V., Sjoberg S. *J. Label. Compd. Radiopharm.* **2004**, *47*, 557. doi 10.1002/jlcr.840
  - Green A.E.C., Parker S.K., Valliant J.F. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1736. doi 10.1016/j.jorganchem.2008.12.063
  - El-Zaria M.E., Janzen N., Blacker M., Valliant J.F. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 11071. doi 10.1002/chem.201200833
  - El-Zaria M.E., Genady A.R., Janzen N., Petlura C.I., Vera D.R.B., Valliant J.F. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4950. doi 10.1039/c3dt53189a
  - Genady A.R., Tan J., El-Zaria M.E., Zlitni A., Janzen N., Valliant J.F. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *798*, 278. doi 10.1016/j.jorganchem.2015.10.030
  - Mizusawa E.A., Thompson M.R., Hawthorne M.F. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1911. doi 10.1021/ic00206a043
  - Kazakov G.S., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Kirilin A.D., Bregadze V.I., Welch A.J. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *805*, 1. doi 10.1016/j.jorganchem.2016.01.009
  - Olsen F.P., Hawthorne M.F. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1839. doi 10.1021/ic50034a047
  - Семин Г.К., Захаркин Л.И., Кузнецов С.И., Жигарева Г.Г., Брюхова Е.В. *ЖОХ*. **1998**, *68*, 969.
  - Широкий В.Л., Рудаков Д.А., Бажанов А.В., Залеская Е.Г., Поткин В.И., Майер Н.А., Тимофеев С.В., Петровский П.В., Брегадзе В.И. *Электрохимия*. **2004**, *40*, 242. [Shirokii V.L., Rudakov D.A., Bazhanov A.V., Zalesskaya E.G., Potkin V.I., Maier N.A., Timofeev S.V., Petrovskii P.V., Bregadze V.I. *Russ. J. Electrochem.* **2004**, *40*, 212.] doi 10.1023/B:RUEL.0000016338.23698.61
  - Захаркин Л.И., Кобак В.В., Ковредов А.И., Антонович В.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **1979**, 2122.
  - Захаркин Л.И., Жигарева Г.Г., Антонович В.А. *ЖОХ*. **1980**, *50*, 1026.
  - Santos E.C., Pinkerton A.B., Kinkead S.A., Hurlburt P.K., Jasper S.A., Sellers C.W., Huffman J.C., Todd L.J. *Polyhedron*. **2000**, *19*, 1777. doi 10.1016/S0277-5387(00)00461-7
  - Grimes R.N. *Carboranes*. 3rd Ed. New York: Academic Press. **2016**, 1058.
  - Hosmane N.S. *Boron Science: New Technologies and Applications*. Boca Raton: CRC Press. **2011**, 878.
  - Wiesboeck R.A., Hawthorne M.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1642. doi 10.1021/ja01062a042
  - Рудаков Д.А., Широкий В.Л., Поткин В.И., Майер Н.А., Брагин В.И., Петровский П.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кисин А.В. *Изв. АН. Сер. хим.* **2005**, *54*, 1553. [Rudakov D.A., Shirokii V.L., Potkin V.I., Maier N.A., Bragin V.I., Petrovskii P.V., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kisin A.V. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 1599.] doi 10.1007/s11172-006-0009-5
  - Лебедев В.Н., Балагурова Е.В., Захаркин Л.И. *Изв. АН Сер. хим.* **1995**, *44*, 1141. [Lebedev V.N., Balagurova E.V., Zakharkin L.I. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 1102.] doi 10.1007/BF00707062
  - Рудаков Д.А., Поткин В.И., Рябцев А.Н., Сиваев И.Б. *Ж. Прикл. спект.* **2006**, *73*, 547. [Rudakov D.A., Potkin V.I., Ryabtsev A.N., Sivaev I.B. *J. Appl. Spectrosc.* **2006**, *73*, 616.] doi 10.1007/s10812-006-0128-7
  - Machacek J., Buhl M., Fanfrlik J., Hnyk D. *J. Phys. Chem. A*. **2017**, *121*, 9631. doi 10.1021/acs.jpca.7b09831
  - Laikov D. N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 151. doi 10.1016/S0009-2614(97)01206-2
  - Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. *Изв. АН Сер. хим.* **2005**, *54*, 804. [Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A. *Russ. Chem. Bull.* **2005**, *54*, 820.] doi 10.1007/s11172-005-0329-x
  - Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865. doi 10.1103/PhysRevLett.77.3865
  - Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347. doi 10.1002/jcc.540141112

## Halogenation and $\mu\text{H}$ -Tautomerism of 7-Benzyl-7,8-dicarba-*nido*-undecaborate(-1) Anion

D. A. Rudakov<sup>a,\*</sup>, A. M. Genaev<sup>a</sup>, E. A. Dikusar<sup>b</sup>, T. D. Zvereva<sup>b</sup>,  
Z. P. Zubreichuk<sup>b</sup>, and V. I. Potkin<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Novosibirsk Institute of Organic Chemistry of SB of RAS, 630090, Russia, Novosibirsk, ul. Akademika Lavrentieva 9*  
*\*e-mail: rudakov@nioch.nsc.ru*

<sup>b</sup> *Institute of Physical Organic Chemistry NAS of Belarus, 220072, Belarus, Minsk, ul. Surganova 13*

Received April 8, 2019; revised August 14, 2019; accepted August 15, 2019

Deborination of 1-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub> under boiling in an ethanol solution of potassium hydroxide was used to synthesize salt Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup>. Compounds Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-9,11-X<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (X = Cl, Br, I) were produced by the action of excess halosuccinimides (NCS, NBS) on salt Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup> in the medium of acetonitrile or elemental iodine/bromine in methanol. The action of one iodine equivalent on Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup> produced salts Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-11-I-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup> and Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-9-I-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>]<sup>-</sup> in the ratio 1:1.8, respectively, as a result of steric influence of benzyl substituent PhCH<sub>2</sub>-. The DFT method was used to calculate chemical shifts in the NMR spectra <sup>11</sup>B of each  $\mu\text{H}$ -tautomer of compounds Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-9,11-X<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (X = H, F, Cl, Br, I), their contribution in the averaged spectrum NMR <sup>11</sup>B, and the constants of tautomeric equilibrium for Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[7-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-9,11-X<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup> (X = H, F, Cl, Br, I).

**Keywords:** carborane, tautomerism, nuclear magnetic resonance, halogenation