

ГОМОЯДЕРНОЕ ПОЛИЭДРИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ В НОНАГИДРО-КЛОЗО-НОНАБОРАТНОМ АНИОНЕ $[B_9H_9]^{2-}$

**А.Ю. Быков^{1, @}, научный сотрудник, Н.А. Селиванов¹, аспирант,
А.П. Жданов¹, научный сотрудник, К.Ю. Жижин^{1, 2}, профессор,
Н.Т. Кузнецов¹, академик РАН, профессор**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,
Москва, 119991 Россия

²Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий),
Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского,
Москва, 119571 Россия

@ Автор для переписки, e-mail: bykov@igic.ras.ru

Изучены реакции гомоядерного полиэдрического расширения нонагидро-клозо-нонаборатного аниона $[B_9H_9]^{2-}$ в присутствии триэтиламинборана $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$. Показано, что в качестве основных продуктов образуются смеси солей анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с различными мольными соотношениями, которые варьируются в зависимости от соотношений исходных соединений.

Ключевые слова: бороводороды, клозо-бораты, $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, полиэдрическое расширение.

HOMOATOMIC POLYHEDRAL EXTENSION IN NONAHYDRO-CLOSO-NONABORATE ANION $[B_9H_9]^{2-}$

**A.Yu. Bykov^{1, @}, N.A. Selivanov¹, A.P. Zhdanov¹, K.Yu. Zhizhin^{1, 2},
N.T. Kuznetsov¹**

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119991 Russia

²Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies),
Moscow, 119571 Russia

@ Corresponding author e-mail: bykov@igic.ras.ru

Nonahydro-closo-nonaborate anion possess the property of structural nonrigidity because of presence of three low-coordinated boron atoms. So it's able to come into the reactions of polyhedral extension. This paper is devoted to the reactions of homoatomic polyhedral extension in nonahydro-closo-nonaborate anion $[B_9H_9]^{2-}$ in presence of triethylaminborane complex $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$. It was shown that mixes of $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ salts in various molar ratios had been formed as products. These ratios depend on proportion of reagents. In presence of excess of triethylaminborane complex the molar ratio of products is 1:1. When equimolar amount of triethylaminborane complex used, the selectivity of process shifted to formation of $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ anion. However the formation of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ still occurs in this conditions but the molar ratio of $[B_{10}H_{10}]^{2-}:[B_{12}H_{12}]^{2-}$ is 5:1.

Keywords: boron hydrides, closo-borates, $B_9H_9^{2-}$, $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, polyhedral extension.

Введение

Анион $[B_9H_9]^{2-}$, относящийся к классу полиэдрических соединений бора, практически оказался вне зоны внимания специалистов в области химии гидридов бора, в первую очередь, ввиду отсутствия

хорошо воспроизводимых методов его получения [1, 2]. В то же время он занимает особое положение среди клозо-боратных анионов. Наличие трех низкокоординированных атомов бора (апикальные вершины) в анионе $[B_9H_9]^{2-}$ определяет его способность к перегруппировкам и реакциям полиэдрического

расширения [3, 4] и сжатия [5], которая была предсказана Липскомом [6] еще до фактического синтеза аниона $[B_9H_9]^{2-}$. Указанные особенности нонагидро-клозо-нонаборатов широко используются для синтеза труднодоступных полиэдрических анионов $[B_7H_7]^{2-}$ и $[B_8H_8]^{2-}$, а также для синтеза десятивершинных гетероядерных кластеров – металаборанов.

Способность к гомоядерному расширению аниона $[B_9H_9]^{2-}$ до сих пор, однако, остается практически не изученной. Это свойство аниона $[B_9H_9]^{2-}$, которое обуславливает особую актуальность изучения его реакционной способности, дает возможность не только получать из него кластерные соединения бора с большим числом атомов (в т. ч., и из обогащенного по изотопу ^{10}B низкомолекулярного сырья), но и обогатить уже хорошо изученную химию высших полиэдрических бороводородов.

Цель настоящей работы – выявить особенности реакций полиэдрического гомоядерного расширения аниона $[B_9H_9]^{2-}$ в присутствии триэтиламинборана $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты и растворители. Все исходные вещества, в том числе, тетрафенилфосфонийхлорид – производства фирмы Aldrich. $NaBH_4$ с содержанием основного вещества не менее 99% использовали без дополнительной очистки. Триэтиламин встряхивали с твердым гидроксидом калия в течение нескольких дней до прекращения потемнения гидроксида калия и перегоняли при атмосферном давлении ($t_{кип} = 89^\circ C$). Толуол и диметилформамид квалификации «осч» использовали без дополнительной очистки. Триэтиламинборан получали по методике [7]. В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную магнитной мешалкой и капельной воронкой с компенсатором давления, помещали навеску $LiBH_4$ (24 г; 1.08 моль), добавляли 400 мл диэтилового эфира и в течение 15 мин пропускали ток сухого аргона. К полученной суспензии из капельной воронки медленно добавляли 55 мл (63 г; 0.44 моль) эфира трифтористого бора. Выделяющийся при этом диборан вытесняли из колбы непрерывным током сухого аргона и поглощали в другой колбе, заполненной 250 мл триэтиламина. По окончании выделения газа триэтиламин отгоняли при атмосферном давлении, а остаток перегоняли под вакуумом ($t_{кип} = 101^\circ C$, $p = 13$ мм рт. ст.). Выход 95 мл (106 г) $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$ (85% на $LiBH_4$) ($n_D^{20} = 1.4425$).

Синтез солей аниона $B_3H_8^-$ проводили по ранее разработанной нами методике [8].

Методы физико-химического анализа. ИК-спектры соединений в виде суспензии в вазелиновом масле (Aldrich) записывали в диапазоне 4000–400 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} на программно-аппаратном комплексе на основе ИК-Фурье-спектрометра VERTEX

70 фирмы BRUKER с модулем комбинационного рассеяния RAM II. ^{11}B и $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектры растворов исследуемых соединений регистрировали на

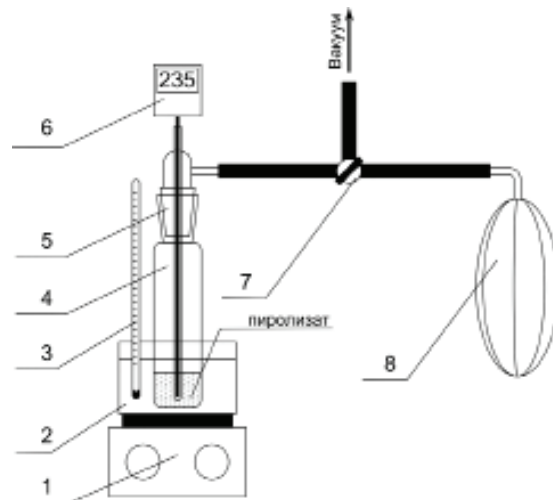


Рис. 1. Установка для пиролиза:

1 – электрический нагреватель; 2 – баня со сплавом Вуда; 3 – ртутный термометр; 4 – пробирка со шлифом; 5 – насадка с западной трубкой для термометра и отводом; 6 – цифровой термометр; 7 – трехходовый кран; 8 – резиновая груша.

спектрометре Bruker AVANCE II-300 с рабочей частотой 96.32 МГц, используя внутреннюю стабилизацию по дейтерию. В качестве внешнего стандарта служил эфират трифторида бора.

Синтез $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$. Предварительно «сухим» пиролизом октагидротрибората цезия синтезировали соединение $Cs_2[B_9H_9]$ [1]. Навеску 7.6 г (0.04 моль) октагидротрибората цезия помещали в установку, схема которой приведена на рис. 1, заполненную аргоном. Затем установку помещали на 30 мин в разогретую до $235^\circ C$ баню со сплавом Вуда. После остывания до комнатной температуры пиролизат медленно добавляли в 45 мл разогретой до $60\text{--}70^\circ C$ воды и перемешивали в течение 15 мин. Нерастворившийся осадок отфильтровывали и добавляли в 45 мл воды при перемешивании ($60\text{--}70^\circ C$, 15 мин). Нерастворившуюся часть вновь отфильтровывали и перекристаллизовывали из 150 мл воды. Полученный $Cs_2[B_9H_9]$ растворяли в минимальном количестве воды, добавлением $CsOH$ доводили pH до 11 и вносили 2.24 г (6 ммоль) $(C_6H_5)_4PCl$. Выпавший осадок фильтровали, сушили на воздухе и растворяли в минимальном количестве дихлорметана. Нерастворившийся осадок отделяли фильтрованием, а растворитель отгоняли на ротном испарителе. В результате получено 2.16 г (2.76 ммоль) нонагидро-клозо-нонабората тетрафенилфосфония: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -2.38 м.д.; -20,13; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2445с, 2416с, 2397с (ν_{BH}), 997ср ($\delta_{B_{BH}}$), 724с ($\delta_{B_{BB}}$), выход 63%.

Взаимодействие $\{(C_6H_5)_4P\}_2[B_9H_9]$ с $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$.

1 способ (с избытком $BH_3 \cdot (C_2H_5)_3N$). Навеску 0.5 г (0.64 ммоль) $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ добавляли в 5 мл триэтиламинборана и перемешивали в атмосфере аргона в течение 12 ч при $130^\circ C$. Затем отфильтровывали осадок, масса которого составила 0.52 г. Фракционной перекристаллизацией из 10 мл CH_2Cl_2 выделено 0.21 г $(Ph_4P)_2[B_{12}H_{12}]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -14.98 м.д.; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2474с, 2439с (ν_{BH}), 999ср (δ_{BBH}), 723с (δ_{BBV}) и 0.19 г $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -0.52 м.д.; -28.67; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2478с, 2435с (ν_{BH}), 995ср (δ_{BBH}), 719с (δ_{BBV}).

2 способ (с недостатком $(BH_3 \cdot C_2H_5)_3N$). Навеску 0.5 г (0.64 ммоль) $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$ добавляли в 5 мл толуола, затем при перемешивании приливали 0.095 мл (0.64 ммоль, $\rho = 0.777$ г/мл) триэтиламинборана. Реакционную массу кипятили ($110^\circ C$) при перемешивании в течение 12 ч. Отфильтровывали осадок (масса 0.52 г), состоящий, по данным ЯМР ^{11}B , из $(Ph_4P)_2[B_9H_9]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -2.38 м.д.; -20.13; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2445с, 2416с, 2397с (ν_{BH}), 997ср (δ_{BBH}), 724с (δ_{BBV}); $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ :

-0.50 м.д.; -28.66; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2478с, 2435с (ν_{BH}), 995ср (δ_{BBH}), 719с (δ_{BBV}) и $(Ph_4P)_2[B_{12}H_{12}]$: $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР, CH_2Cl_2 , δ : -14.99 м.д.; ИК, сусп. в в/м, KBr, cm^{-1} : 2474с, 2439с (ν_{BH}), 999ср (δ_{BBH}), 723с (δ_{BBV}).

Результаты и их обсуждение

Согласно данным ядерного магнитного резонанса, наонагидро-клозо-нонаборатный анион существует в растворах преимущественно в виде трехшапочной треугольной призмы [1]. Однако из-за наличия трех низкокоординированных атомов бора эта форма обладает структурной нежесткостью, которая, как указывалось выше, была предсказана еще до фактического синтеза аниона $[B_9H_9]^{2-}$ [6]. Нежесткость структуры объясняет пониженную устойчивость аниона $[B_9H_9]^{2-}$ по сравнению с другими представителями полиэдрических бороводородов, а также повышенную предрасположенность к перегруппировкам. Механизм таких перегруппировок описывается как разрыв одного из ребер треугольной призмы с последующим образованием связи между двумя низкокоординированными атомами бора (рис. 2) [9–12].

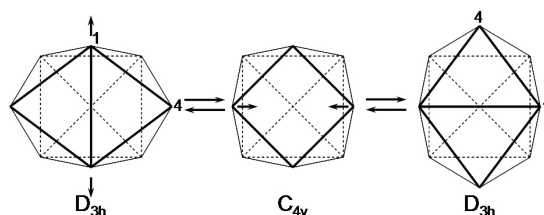
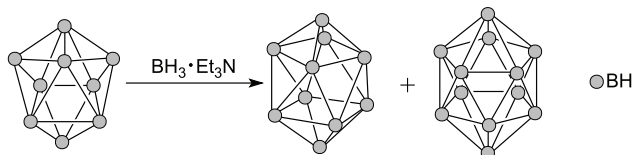


Рис. 2. Схема РКР (ромб-квадрат-ромб) перегруппировки в анионе $[B_9H_9]^{2-}$.

Практическое подтверждение способности к таким перегруппировкам получено в работах [13,14]. Интермедиатом в них является C_{4v} -форма аниона $[B_9H_9]^{2-}$, которая представляет собой одношапочную квадратную антипризму. Наличие квадратной электроноизбыточной грани, по всей видимости, и определяет способность клозо-нонаборатного аниона к реакциям полиэдрического расширения, в том числе, и к присоединению дополнительных В-Н-фрагментов с достройкой до десяти- и двенадцативершинных гомоядерных полиэдров. Так, взаимодействие клозо-нонаборатного аниона и с избытком триэтиламинборана, и с его недостатком дает в качестве продуктов реакции смеси анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в различных соотношениях:



При кипячении наонагидро-клозо-нонабората тетрафенилфосфония в триэтиламинборане анион $[B_9H_9]^{2-}$ полностью подвергается конверсии в анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектре раствора реакционной смеси в диметилформамиде, наряду

с основным сигналом от триэтиламинборана при -12.14 м.д., присутствуют три сигнала: при 0.17 м.д. и -27.66 м.д. от аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и -14.33 м.д. от аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с соотношением интегральных интенсивностей 1:4:5.9, соответственно (рис. 3). Анализ этого соотношения показал, что клозо-декаборатный и клозо-додекаборатный анионы образуются в мольном соотношении 1:1. Смесь легко разделяется дробной перекристаллизацией из дихлорметана.

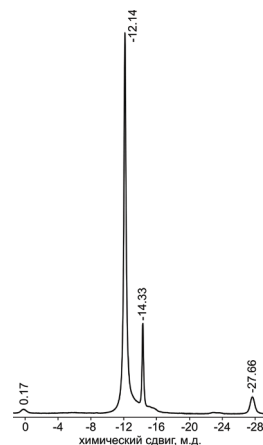


Рис. 3. $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектр реакционной массы в диметилформамиде.

С целью увеличения селективности процесса в сторону получения аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ нами использовано эквимольное количество триэтиламинборана и малополярный растворитель толуол, не участвующий в комплексообразовании. Однако и в этом случае отмечено присутствие в реакционной смеси аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ спектре раствора реакционной массы в дихлорметане наблюдаются сигналы от аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ (-0.50; -28.66 м.д.) и аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (-14.99 м.д.) с соотношением интегральных интенсивностей 1:4:1.2. Таким образом, молярное соотношение *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов в смеси равно 5:1.

Кроме упомянутых продуктов, в спектре раствора проявляются также сигналы с небольшой относительной интегральной интенсивностью от непрореагировавшего аниона $[B_9H_9]^{2-}$ (-2.38; -20.13 м.д.).

Таким образом, изученные нами процессы гомоядерного полиэдрического расширения являются основой для разработки методов получения *клозо*-боратов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, а также их замещенных производных. Отметим, что по причине определенной структурной нежесткости аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его склонности к процессам полиэдрического расширения на данном этапе исследований не удалось создать подход, позволяющий получать его с достаточно высокой селективностью, исходя из аниона $[B_9H_9]^{2-}$.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №И.П32 и проекта № 14-13-01115 Российского Научного Фонда. ИК-спектры записаны на оборудовании ЦКП «Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА».

Список литературы:

1. Klanberg F., Muetterties E.L. // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 11. P. 1955–1960.
2. Carter J.C., Wilks P.H. // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 7. P. 1777–1779.
3. Leyden R.N., Sullivan B.P., Baker R.T., Hawthorne M.F. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 12. P. 3758–3765.
4. Bykov A.Yu., Selivanov N.A., Votnova N.A., Generalova N.B., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Vestnik MITHT. 2012. V. 7. № 6. P. 64–69.
5. Klanberg F., Eaton D.R., Guggenberger L.G., Muetterties E.L. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. № 7. P. 1271–1281.
6. Lipscomb W.N. // Science. 1966. V. 153. № 3734. P. 373–378.
7. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти т. Т. 3 / под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. 391 с.
8. Selivanov N.A., Bykov A.Yu., Grigor'ev M.S., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // Doklady Chemistry. 2016. V. 467. № 1. P. 43–47.
9. Muetterties E.L., Beier B.F. // Bull. des Sociétés Chim. Belges. 1975. V. 84. № 4. P. 397–406.
10. Muetterties E.L., Hoel E.L., Salentine C.G., Hawthorne M.F. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. № 4. P. 950–951.
11. King R.B. // Inorganica Chim. Acta. 1981. V. 49. P. 237–240.
12. Gimarc B.M., Ott J.J. // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 16. P. 2708–2711.
13. Wong E.H., Gatter M.G., Kabbani R.M. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 11. P. 4022–4026.
14. Wong E.H., Gatter M.G. // Inorganica Chim. Acta. 1982. V. 61. P. 95–98.