

Химия и технология неорганических материалов
Chemistry and technology of inorganic materials

УДК 546.271

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-61-71>



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Новые подходы к синтезу замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$

А.А. Лукошкова¹✉, А.Т. Шуляк¹, Е.Е. Посыпайко¹, Н.А. Селиванов¹, А.В. Голубев¹,
А.С. Кубасов¹, А.Ю. Быков¹, А.П. Жданов¹, К.Ю. Жижин^{1,2}, Н.Т. Кузнецов¹

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

² МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru

Аннотация

Цели. Разработка методов синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона, потенциально рассматриваемых в качестве химических аккумуляторов водорода, компонентов ионных жидкостей, прекурсоров для получения боридных покрытий с уникальными свойствами методом Chemical Vapor Deposition (CDV), а также в качестве «строительного материала» для получения высших бороводородных кластеров.

Методы. Ввиду чувствительности реакций замещения к влаге и кислороду воздуха, синтезы проводили в постоянном токе аргона или в сухом герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ02М с блоком двойной газоочистки и двумя шлюзами. Иницирование реакции проводили при охлаждении до 0°C во избежание образования побочных продуктов. Все результаты были охарактеризованы с помощью инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Результаты. Подробно изучены и усовершенствованы известные методики получения замещенных производных октагидротриборатного (1^-) аниона с использованием сухого хлороводорода в качестве электрофильного индуктора. Установлено, что в данном методе целесообразно использовать октагидротриборат цезия, что позволяет облегчить выход целевого продукта. Предложены новые способы иницирования реакции замещения в анионе $[B_3H_8]^-$ с помощью *N*-хлорсукцинимида и брома. С помощью этих индукторов получены и охарактеризованы методами ИК и ЯМР-спектроскопии новые замещенные производные октагидротриборатного аниона с *N*-нуклеофилами: $[B_3H_7NCR]$, ($R = Et, i-Pr, Ph$) и $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}$ (INA), Bn), $[B_3H_7NHEt_2]$, а также $Bu_4N[B_3H_7Hal]$, $Bu_4N[B_3H_6Hal_2]$, где $Hal = Cl, Br$. Установлено, что в ходе реакции с бромом и аминами происходит выделение бромоводорода, который сразу протонирует амин, что требует дополнительного нагрева реакционной смеси. Также в ходе работы установлено, что механизм реакции с *N*-хлорсукцинимидом не является радикальным.

Выводы. Усовершенствованы и систематизированы известные методики получения замещенных производных октагидротриборатного аниона. Установлено, что основными факторами, влияющими на ход реакции замещения, являются возможное протекание побочных взаимодействий между нуклеофилом и индуктором, стерические возможности, последующая изоляция реакционноспособных продуктов реакции. В зависимости от нуклеофила выбор метода и условий может быть ограничен.

Ключевые слова

бор, бороводороды, октагидротриборатный (1^-) анион, кислоты Льюиса, нуклеофильное замещение, сукцинимид, галогены

Поступила: 01.08.2023

Доработана: 17.10.2023

Принята в печать: 23.01.2024

Для цитирования

Лукошкова А.А., Шуляк А.Т., Посыпайко Е.Е., Селиванов Н.А., Голубев А.В., Кубасов А.С., Быков А.Ю., Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новые подходы к синтезу замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$. *Тонкие химические технологии*. 2024;19(1):61–71. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-61-71>

RESEARCH ARTICLE

New approaches to the synthesis of substituted derivatives of the $[B_3H_8]^-$ anion

Anna A. Lukoshkova¹✉, Alexandra T. Shulyak¹, Elizaveta E. Posypayko¹, Nikita A. Selivanov¹, Aleksey V. Golubev¹, Aleksey S. Kubasov¹, Alexander Yu. Bykov¹, Andrey P. Zhdanov¹, Konstantin Yu. Zhizhin^{1,2}, Nikolay T. Kuznetsov¹

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

² MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru

Abstract

Objectives. To develop methods for the synthesis of substituted derivatives of the octahydrotriborate anion. Such compounds can be considered as hydrogen storage, components of ionic liquids, precursors for the production of boride coatings using the traditional chemical vapor deposition method, and also as a building material for the production of higher boron hydrogen clusters.

Methods. Since substitution reactions are sensitive to moisture and atmospheric oxygen, the syntheses were carried out in a direct flow of argon or in a dry, sealed SPEKS GB02M glove box with a double gas purification unit and two airlocks. The reaction was initiated by cooling to 0°C, in order to avoid the formation of by-products. All the results were characterized using infrared (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopies.

Results. The study presents a detailed study of the known methods for preparing substituted derivatives of the octahydrotriborate(1-) anion using dry hydrogen chloride as an electrophilic inductor and makes recommendations for improvement. In this method it is advisable to use cesium octahydrotriborate which facilitates the yield of the target product. New methods were proposed to initiate the substitution reaction in the $[B_3H_8]^-$ -anion using *N*-chlorosuccinimide and bromine. Using these inductors, new substituted derivatives of the octahydrotriborate anion with *N*-nucleophiles were obtained and defined by means of IR and NMR spectroscopies: $[B_3H_7NCR]$, (*R* = Et, *i*-Pr, Ph) and $[B_3H_7NH_2R]$, (*R* = C_6H_{19} (INA), Bn), $[B_3H_7NHEt_2]$, as well as $Bu_4N[B_3H_7Hal]$, $Bu_4N[B_3H_6Hal_2]$, where Hal = Cl, Br. It was also established that hydrogen bromide is released during the reaction with bromine and amines. This immediately protonates the amine which requires additional heating of the reaction mixture. The study also established that the reaction mechanism with *N*-chlorosuccinimide is not radical.

Conclusions. The main factors influencing the course of the substitution reaction are the possible occurrence of side interactions between the nucleophile and the inductor, steric possibilities, and subsequent isolation of the reactive reaction products.

Keywords

boron, borohydrides, octahydrotriborate(1-) anion, Lewis acids, nucleophilic substitution, succinimide, halogens

Submitted: 01.08.2023

Revised: 17.10.2023

Accepted: 23.01.2024

For citation

Lukoshkova A.A., Shulyak A.T., Posypayko E.E., Selivanov N.A., Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Yu., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. New approaches to the synthesis of substituted derivatives of the $[B_3H_8]^-$ anion. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2024;19(1):61–71. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2024-19-1-61-71>

ВВЕДЕНИЕ

Замещенные производные октагидротриборатного аниона выступают в качестве перспективных компонентов для химических аккумуляторов водорода [1–3], являются прекурсорами для получения боридных покрытий с уникальными свойствами [4–6], играют роль компонентов для получения производных высших бороводородов, ионных жидкостей и жидких кристаллов [7]. Области применения данных соединений все еще остаются малоизученными ввиду высокой трудности их получения.

В основе получения замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ лежат методы с расщеплением борного остова более крупных кластеров, например, путем «симметричного» расщепления тетраборана-10 [8], однако взаимодействие с некоторыми нуклеофилами не приводит к замещению, а провоцирует деструкцию борного остова [9].

С разработкой новых и эффективных методов синтеза аниона $[B_3H_8]^-$ [10, 11] все больший интерес вызывают его замещенные производные и способы их получения, основанные на его прямом

взаимодействии с нуклеофилами. Наличие ароматической структуры позволяет октагидротриборатному аниону вступать в реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения атома водорода, подобно высшим кластерным анионам [12, 13], где электрофильным индуктором выступают различные кислоты Льюиса [14–16]. Получение замещенных производных описанными выше способами представляет собой сложный многофакторный процесс с рядом побочных реакций, вследствие чего выход целевого продукта может значительно уменьшаться.

Ранее было показано, что взаимодействие аниона $[B_3H_8]^-$ с галогенидами металлов в присутствии нуклеофилов приводит к образованию большого разнообразия замещенных продуктов [14, 17]. Методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) удалось установить, что реакция протекает через стадию образования переходного комплекса $[B_3H_7-H-MHal_x]^-$, на скорость превращения которого существенно влияет природа кислоты Льюиса. В то же время использование солей металлов в качестве индукторов может значительно усложнять состав реакционной смеси, что затрудняет очистку целевых продуктов. С другой стороны, применение газообразного хлороводорода для получения замещенных производных вызывает высокий интерес ввиду практически полного отсутствия примесей, что значительно облегчает выход продукта. Таким способом уже были получены $(CH_3)_4N[B_3H_7Cl]$, $[B_3H_7NCCCH_3]$, $[B_3H_7DMF]$ ($DMF = (CH_3)_2NCH$) [18], однако этот способ также обладает рядом недостатков — требует сложной многокомпонентной установки с газовой линией, а также очистки, сушки и проведения манипуляций с газообразным хлороводородом.

Цель данной работы — усовершенствовать и систематизировать известные и разработать новые методы получения замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$, в том числе галогензамещенных $Bu_4N[B_3H_7Cl]$, $Bu_4N[B_3H_7Br]$, $Bu_4N[B_3H_6Cl_2]$, $Bu_4N[B_3H_6Br_2]$; нитрильных $[B_3H_7NCR]$, ($R = CH_3, Et, i-Pr, Ph$); аминзамещенных производных $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}, Bn$), $[B_3H_7NHEt_2]$, $[B_3H_7NEt_3]$ путем взаимодействия октагидротриборатного ($1-$) аниона с галогенами (Br_2, I_2) и с N -хлорсукцинимидом (NCS), а также получить соединения $[B_3H_7NCR]$, ($R = Et, i-Pr, Bn$), $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}, Bn$) с использованием NCS. Для синтеза хлорзамещенных, нитрильных и аминзамещенных производных предложено использовать NCS в качестве электрофильного индуктора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соли аниона $[B_3H_8]^-$ получали по известной методике [10] путем мягкого окисления боргидрида натрия бензилхлоридом. Бензонитрил (99%,

Panreac Sintesis, Испания), NCS (98%, *Sigma-Aldrich*, США), бром (98%, *Sigma-Aldrich*, США), изононил-амин (INA) (98%, *Sigma-Aldrich*, США), бензил-амин (99%, *Panreac Sintesis*, Испания), серную кислоту (95%, *Химмед*, Россия), NaCl (99%, *Русхим*, Россия) использовали без дополнительной очистки.

Дихлорметан, ацетонитрил, толуол, петролейный эфир встряхивали с $CaCl_2$ и перегоняли над гидридом кальция. Растворители хранили в темной таре над молекулярными ситами (4 Å) при температуре $\approx 5^\circ C$.

Тетрагидрофуран, диэтиловый эфир пропускали через активированный оксид алюминия и хранили над молекулярными ситами (4 Å) при температуре $\approx 5^\circ C$.

Триэтиламин, диэтиламин очищали путем встряхивания с KOH до прекращения потемнения гидроксида калия, затем перегоняли при атмосферном давлении.

^{11}B - и 1H -спектры ЯМР растворов полученных веществ в дихлорметане, дейтеродихлорметане, тетрагидрофуране, толуоле и дейтероацетонитриле регистрировали на ЯМР-спектрометре Avance II-300 (*Bruker*, Германия) на частотах 96.32 МГц и 300.21 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. Тетраметилсилан и $BF_3 \cdot OEt_2$ были использованы в качестве внешних стандартов.

Инфракрасные (ИК) спектры соединений записывали на ИК Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (*Люмекс*, Россия) с разрешением 1 см^{-1} в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия (*Sigma-Aldrich*, США).

Элементный анализ на углерод, водород и азот проводили на автоматическом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (*Carlo Erba Reagents GmbH*, Германия).

Проведение реакций, требующих отсутствия влаги и воздуха, осуществляли в герметичном боксе модели СПЕКС ГБО2М (*Спектроскопические системы*, Россия) с блоком двойной газоочистки и двумя шлюзами.

Синтез $Bu_4N[B_3H_7Cl]$

В колбу на 25 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (100 мг, 0.35 ммоль) и растворяли в 5 мл дихлорметана. Смесь охлаждали до $-50^\circ C$ и медленно прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана NCS (47 мг, 0.35 ммоль). Образовавшийся сукцинимид высаливали добавлением диэтилового эфира. Смесь отфильтровывали от осадка, фильтрат упаривали на ротационном испарителе. ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -16 (с, 2В), -22 (с, 1В). 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 МГц), δ , м.д.: 3.05 (м, 8H, Bu_4N), 1.57 (м, 8H, Bu_4N), 1.31 (м, 8H, Bu_4N), 0.93 (т, 12H, Bu_4N), 0.9–0.7 (ушир., 7H, HB). ИК (KBr), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2520, 2448, 2338, $\nu(BCl)$: 850.

Синтез $Bu_4N[B_3H_6Cl_2]$

В колбу на 25 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (100 мг, 0.35 ммоль) и растворяли в 5 мл дихлорметана. Смесь охлаждали до $-50^\circ C$ и медленно прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана NCS (93.1 мг, 0.70 ммоль). Образовавшийся сукцинимид высаливали добавлением диэтилового эфира. Смесь отфильтровывали от осадка, фильтрат упаривали на ротационном испарителе. ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -5 (с, ушир., 1B), -13 (с, 2B); 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 МГц), δ , м.д.: 3.05 (м, 8H, Bu_4N), 1.57 (м, 8H, Bu_4N), 1.31 (м, 8H, Bu_4N), 0.93 (т, 12H, Bu_4N), 0.9–0.7 (ушир., 6H, HB). ИК (KBr), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2517, 2458, 2336, $\nu(BCl)$: 811.

Синтез $[B_3H_7NCCH_3]$

Способ 1. В колбу на 10 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и растворяли в 100 мкл ацетонитрила. Затем добавляли 2 мл толуола. Смесь охлаждали до $-50^\circ C$ и медленно прикапывали растворенный в 100 мкл ацетонитрила NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Перемешивали в течение 1 ч, затем отфильтровывали осадок и отгоняли на ротационном испарителе ацетонитрил. Фильтрат оставляли в морозильнике при $T = -5^\circ C$ на три дня до завершения процесса кристаллизации сукцинимида. Кристаллы отфильтровывали, раствор упаривали до концентрированного и высаливали $[B_3H_7NCCH_3]$ петролейным эфиром. ^{11}B ЯМР (CH_3CN , 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -7.6 (2B), -35.2 (1B); 1H (CD_2Cl_2 , 298 K, 300 МГц), δ , м.д.: 2.43 (с, 3H, CH_3), 1.68 (ушир., 7H, HB). ИК (KBr), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2516, 2446, 2372, 2340. Вычислено/найденно, %: C (29.83/29.87), H (12.51/12.56), N (17.31/17.29), B (40.27/40.21).

Способ 2. Синтез был проведен с использованием новой методики и установки, приведенной на рис. 1. В первую колбу на 250 мл добавляли 1 г хлорида натрия, а в капельную воронку с компенсатором давления — 1 мл 95% серной кислоты. Для высушивания и дополнительной очистки в систему встроена тefлоновая трубка, наполненная хлоридом кальция. Обезвоженный газообразный HCl поступал в трехгорлую 250 мл колбу через барботер. Трехгорлая колба необходима для постепенного отбора пробы. В колбу предварительно налили 20 мл CH_3CN и 0.5 г растворенного $Cs[B_3H_8]$. Взаимодействие происходило при небольшом охлаждении в ванне со льдом. Система снабжена барботером с глицерином для контроля потока аргона и двумя ловушками — пустой и с Et_3N . Стоит заметить, что при работе с газообразным HCl использовались тefлоновые шланги, колбы снабжены магнитными мешалками.

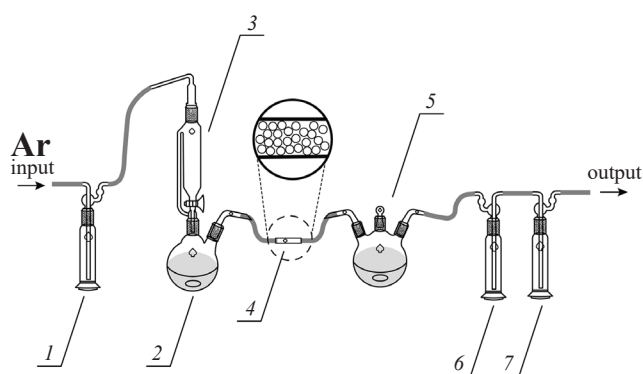


Рис. 1. Схема установки для синтеза $[B_3H_7NCCH_3]$: (1) барботер с глицерином; (2) двухгорлая колба 250 мл; (3) капельная воронка с компенсатором давления; (4) тefлоновая трубка с хлоридом кальция; (5) трехгорлая колба 250 мл; (6) пустая ловушка; (7) ловушка с Et_3N

Fig. 1. Scheme of the setup for the synthesis of $[B_3H_7NCCH_3]$: (1) bubbler with glycerin; (2) two-necked flask 250 mL; (3) dropping funnel with pressure compensator; (4) Teflon tube with calcium chloride; (5) three-necked flask 250 mL; (6) empty trap; (7) trap with Et_3N

Синтез $[B_3H_7NCPH]$

В колбу на 25 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли бензонитрил (58.8 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50^\circ C$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Осадок отфильтровывали и оставляли в холодильнике на три дня до завершения процесса кристаллизации сукцинимида. Кристаллы отфильтровывали, раствор упаривали до концентрированного и высаливали $[B_3H_7NCBn]$ петролейным эфиром. ^{11}B ЯМР ($PhCH_3$, 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -6.9 (2B), -35.0 (1B).

Синтез $[B_3H_7NHEt_2]$

В колбу на 25 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли диэтиламин (58.7 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50^\circ C$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали, выдерживая в холодильнике в течение трех дней, и упаривали на глубоком вакууме без нагревания. ^{11}B ЯМР ($PhCH_3$, 298 K, 96.32 МГц), δ , м.д.: -14 (2B), -26 (1B). ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2502, 2425, $\nu(BN)$: 1455. Вычислено/найденно, %: C, 42.65/42.5; H, 16.11/16.2; N, 12.43/12.4; B, 28.80/28.9.

Синтез $[B_3H_7NEt_3]$

Способ 1. В колбу на 25 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли триэтиламин (79.2 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50^\circ C$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS (75 мг, 0.57 ммоль). Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали, выдерживая в холодильнике в течение трех дней, и упаривали на глубоком вакууме без нагревания. $^{11}B\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -19.9 (2В), -22.4 (1В); 1H (CD_2Cl_2 , 298 К, 300 МГц), δ , м.д.: 2.9 (м = 4, 6Н, CH_2 , $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.2 (т, 9Н, CH_3 , $J_{HH} = 7.2$ Гц), 1.1 (ушир., 7Н, НВ). ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2501, 2448, 2424, $\nu(BN)$: 1450. Вычислено/найденно, %: С, 51.23/51.4; Н, 15.76/15.8; N, 9.96/9.79; В, 23.05/23.0.

Способ 2. В колбу на 50 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (500 мг, 1.78 ммоль), растворяли в 10 мл дихлорметана и добавляли триэтиламин (245 мкл, 1.78 ммоль). Смесь охлаждали и прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана Br_2 (91.7 мкл, 1.78 ммоль). Медленно нагревали до комнатной температуры ($20^\circ C$), затем отфильтровывали осадок и отделяли $[B_3H_7NEt_3]$ методом колоночной хроматографии на силикагеле. Элюировали смесью гексан/дихлорметан в соотношении 1 : 1.

Синтез $[B_3H_7NH_2Bu]$

В колбу на 25 мл помещали $Cs[B_3H_8]$ (100 мг, 0.57 ммоль) и приливали 5 мл толуола. К суспензии добавляли бензиламин (62 мкл, 0.57 ммоль) и охлаждали смесь до $-50^\circ C$. Далее прикапывали растворенный в 1 мл дихлорметана NCS. Смесь перемешивали при охлаждении в течение 1 ч. Далее осадок отфильтровывали и упаривали на вакуумной установке без нагревания. Фильтрат выдерживали в морозилке при $-5^\circ C$ в течение трех дней, отфильтровывали сукцинимид и упаривали на вакуумной установке без нагревания. ^{11}B ($PhCH_3$, 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -8.1 (2В), -28.3 (1В); ИК (тонкая пленка), cm^{-1} : $\nu(BH)$: 2502, 2429, 2320, $\nu(BN)$: 1372. Вычислено/найденно, %: С, 57.33/57.26; Н, 10.99/11.01; N, 9.55/9.53; В, 22.11/22.09.

Синтез $[B_3H_7INA]$

В колбу на 50 мл помещали $Bu_4N[B_3H_8]$ (500 мг, 1.78 ммоль), растворяли в 10 мл тетрагидрофурана и добавляли INA (322 мкл, 1.78 ммоль). Смесь охлаждали и прикапывали растворенный в 5 мл дихлорметана Br_2 (91.7 мкл, 1.78 ммоль). Медленно нагревали до комнатной температуры ($20^\circ C$), а затем нагревали до температуры кипения тетрагидрофурана в течение 6 ч. $^{11}B\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 298 К, 96.32 МГц), δ , м.д.: -13.0 (2В), -30.1 (1В).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие $Bu_4N[B_3H_8]$ с галогенами в дихлорметане

Анион $[B_3H_8]^-$ вступает в реакцию с Br_2 с образованием бромзамещенных производных $[B_3H_7Br]^-$ и $[B_3H_6Br_2]^-$. Реакцию проводили при охлаждении, медленно прикапывая раствор Br_2 в дихлорметане; соотношение $Bu_4N[B_3H_8] : Br_2 = 2 : 1$. В результате в ^{11}B ЯМР-спектре (рис. 2а) наблюдалось несколько сигналов: сигнал при -31 м.д. с мультиплетностью 9 от исходного октагидротрибората, два сигнала при -13 и -30 м.д. с соотношением интегральной интенсивности 2 : 1, относящиеся к $[B_3H_7Br]^-$, из чего можно сделать вывод, что происходит неполное протекание реакции. При этом в реакционной смеси отмечается образование предположительно дибромзамещенного производного, о чем свидетельствует появление двух сигналов при -16 и -22 м.д. с соотношением интегральной интенсивности 1 : 2. Через 24 ч в ^{11}B ЯМР-спектре реакционной смеси изменений не наблюдалось (рис. 2б). При добавлении еще 0.267 ммоль Br_2 наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала при -31 м.д. от исходного октагидротрибората и увеличение интенсивности сигналов при -13 и -30 м.д. от монобромзамещенного производного (рис. 2с). При последующем добавлении еще 0.267 ммоль Br_2 наблюдалось полное исчезновение сигнала исходного $[B_3H_8]^-$ и увеличение интенсивности сигналов от моно- и дибромзамещенного продуктов (рис. 2д).

Добавление к реакционной смеси ацетонитрила в соотношении $TBA[B_3H_8] : CH_3CN = 1 : 1$ — более сильного нуклеофила в сравнении с бромом, приводит к реакции обмена и образованию нитрильного монозамещенного продукта $[B_3H_7NCCCH_3]$.

Добавление эквивалентного количества брома к смеси трибората и амина (Et_2NH , Et_3N , $C_9H_{19}NH_2$ (INA)) в дихлорметане приводит к реакции замещения с образованием соответствующих аминзамещенных продуктов $[B_3H_7NH_2Et_2]$, $[B_3H_7NEt_3]$, $[B_3H_7INA]$. Реакция протекает не полностью, как при $-50^\circ C$, так и при комнатной температуре ($20^\circ C$). В процессе реакции происходит образование HBr , большая часть которого расходуется на реакцию протонирования амина, который, так же может выступать в качестве индуктора реакции замещения, однако такая реакция требует дополнительного нагрева. Согласно методике, описанной в работе [19], мы провели взаимодействие трибората и изонониламина в тетрагидрофуране при $T = 66^\circ C$; малорастворимый в данных условиях Bu_4NBr выпадал в осадок. Проведение реакции при вышеуказанных условиях позволило значительно увеличить выход целевого продукта $[B_3H_7INA]$, однако для полной конверсии требуется добавление избытка

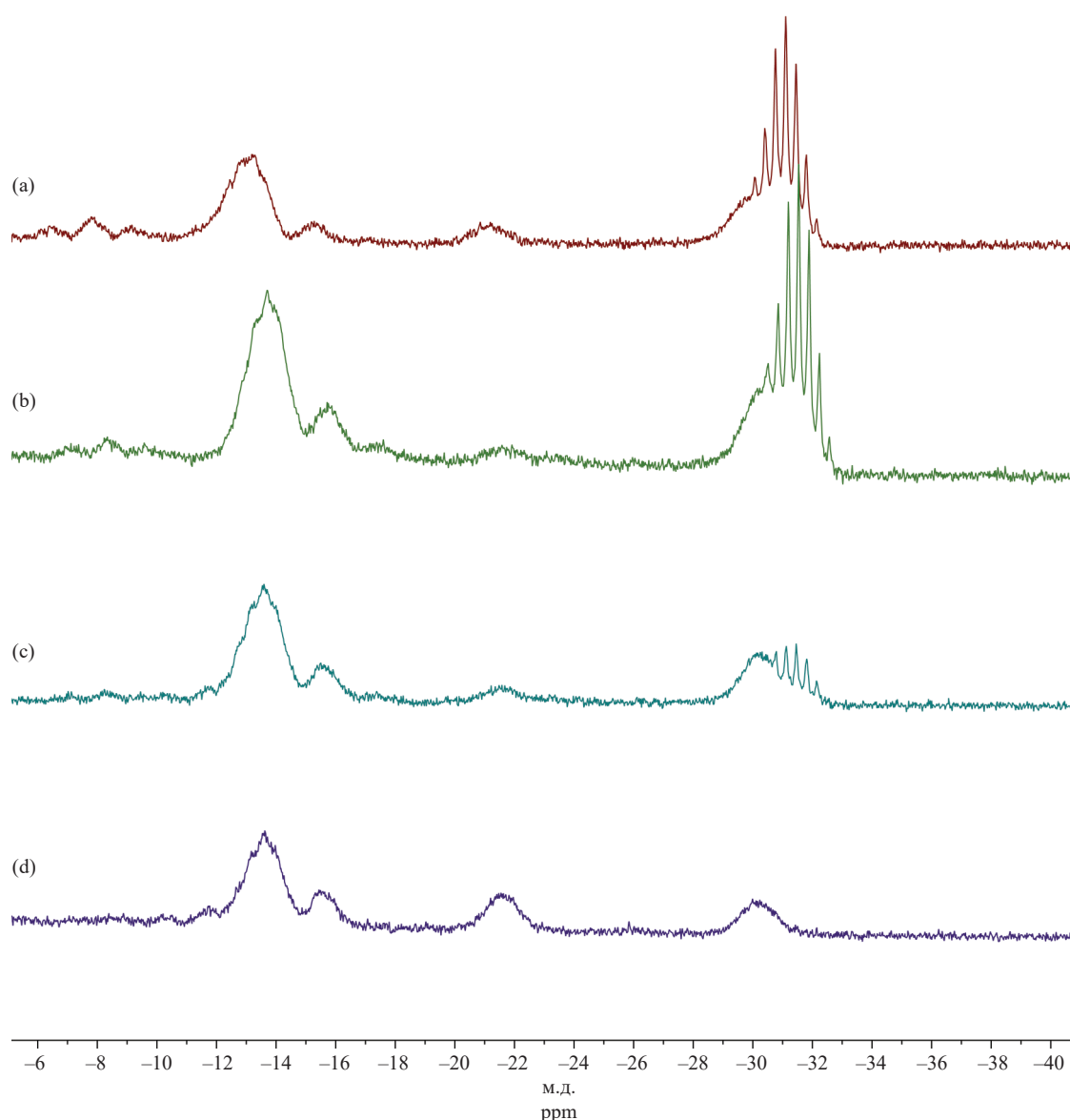


Рис. 2. ^{11}B ЯМР-спектры смеси $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ с Br_2 : (a) через 1 ч после начала реакции, (b) через 24 ч, (c) после добавления 0.267 ммоль Br_2 , (d) после добавления еще 0.267 ммоль Br_2

Fig. 2. ^{11}B nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of a mixture of $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_3\text{H}_8]$ with Br_2 : (a) 1 h after the start of the reaction, (b) after 24 h, (c) after adding 0.267 mmol of Br_2 , (d) after adding another 0.267 mmol of Br_2

брома. Попытка провести аналогичное взаимодействие с бензиламином привела к образованию только бромзамещенного производного, что свидетельствует о более сильной нуклеофильности брома по сравнению с бензиламином.

Взаимодействие октагидротрибората с йодом не привело к образованию йодозамещенных производных, однако при взаимодействии $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с триэтиламином, диэтиламином и изонониламином в присутствии йода во всех случаях в ^{11}B ЯМР-спектрах реакционных смесей наблюдались характерные для монозамещенных производных

два сигнала с соотношением интегральной интенсивности 2 : 1 от аминзамещенных продуктов: при -14 и -26 м.д. для $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NHET}_2]$; -19.9 и -22.4 м.д. для $[\text{B}_3\text{H}_7\text{NET}_3]$; -13.0 и -30.1 м.д. для $[\text{B}_3\text{H}_7\text{INA}]$, при этом наибольший выход наблюдался с изонониламином. При получении замещенных производных с помощью йода избыточный йод в реакционной смеси вступает во взаимодействие с замещенными производными аниона $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ с образованием побочных продуктов, колоночная хроматография помогает избавиться от нежелательных примесей, но уменьшает конечный выход целевого продукта.

Взаимодействие $[B_3H_8]^-$ с HCl в ацетонитриле

Ранее в [18] был описан способ получения нитрилевого замещенного производного $[B_3H_7NCCCH_3]$ с помощью сухого хлороводорода. Авторы использовали тетраметиламмониевую соль октагидротрибората в качестве исходного вещества. В результате взаимодействия $(Me_4N)[B_3H_8]$ с HCl в ацетонитриле получали чистое ацетонитрилзамещенное производное в растворе.

В данной работе использовалась цезиевая соль октагидротрибората, в результате чего достаточно быстро образовывался осадок CsCl, что позволило упростить очистку и увеличить выход целевого продукта $[B_3H_7NCCCH_3]$.

Синтез с использованием тетрабутиламмониевой соли октагидротрибората в ацетонитриле приводит к образованию смеси ацетонитрилзамещенного производного и хлорзамещенного, что подтверждается появлением в ^{11}B ЯМР-спектре двух пар сигналов с интегральным соотношением 2 : 1 при -7.6 и -35.2 м.д. от $[B_3H_7NCCCH_3]$ и при -16 и -22 м.д. от $[B_3H_7Cl]^-$. Сигналы от последнего со временем уменьшаются. Увеличение количества добавляемого HCl или увеличение времени синтеза приводит к деградации полученных продуктов.

Взаимодействие $[B_3H_8]^-$ с NCS

Получение $Bu_4N[B_3H_7Cl]$ и $Bu_4N[B_3H_6Cl_2]$

NCS является известным хлорирующим агентом в органической химии. Взаимодействие NCS с октагидротриборатным анионом приводит к образованию $[B_3H_7Cl]^-$ при соотношении $Bu_4N[B_3H_8] : NCS = 1 : 1$ и к образованию $[B_3H_6Cl_2]^-$ при соотношении $Bu_4N[B_3H_8] : NCS = 1 : 2$ (рис. 3). Последующее увеличение количества NCS приводит только к деградации борного остова.

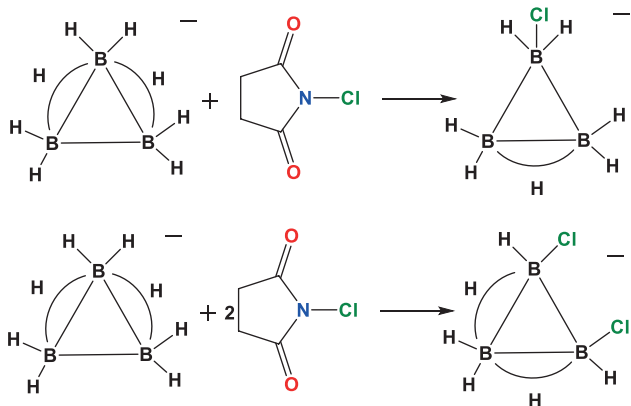


Рис. 3. Схема взаимодействия NCS с октагидротриборатным анионом

Fig. 3. Scheme of the interaction of NCS with octahydrotriborate anion

Образующийся в реакции сукцинимид вступает во взаимодействие с хлорзамещенными производными с образованием побочных продуктов, что значительно усложняет процесс очистки и снижает выходы целевых соединений. Проведение реакции и очистки хлорзамещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$ при охлаждении до $-50^\circ C$ снижает растворимость сукцинимидов и, совместно с высаливанием его диэтиловым эфиром, позволяет избежать протекания побочных процессов.

Получение нитрилевых и аминзамещенных производных

Взаимодействие цезиевой соли октагидротрибората с NCS в ацетонитриле приводит к получению $[B_3H_7NCCCH_3]$. Реакция протекает через стадию образования монохлорзамещенного производного и представляет собой реакцию обмена, где хлор вытесняется более сильным по нуклеофильности ацетонитрилом. Процесс обмена нуклеофильного фрагмента является равновесным, выпадение осадка хлорида цезия сдвигает равновесие в сторону образования ацетонитрилевого замещенного продукта (рис. 4).

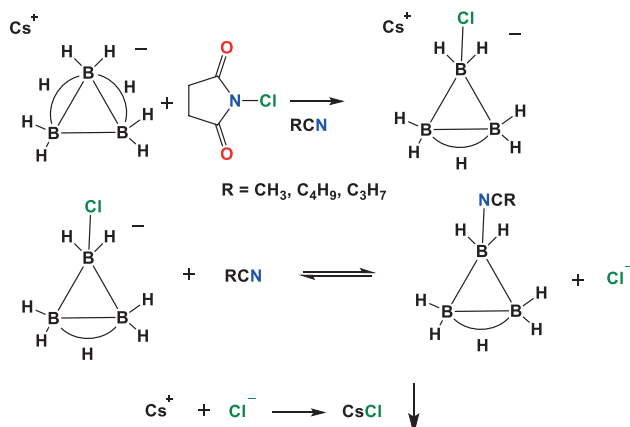


Рис. 4. Схема взаимодействия цезиевой соли октагидротрибората с NCS в ацетонитриле

Fig. 4. Scheme of the interaction of the cesium salt of octahydrotriborate with NCS in acetonitrile

Так, проведение аналогичной реакции с тетрабутиламмониевой солью октагидротрибората в ацетонитриле приводит к образованию только хлорзамещенных производных $[B_3H_7Cl]^-$ и $[B_3H_6Cl_2]^-$. Результаты работы подтверждаются данными ^{11}B ЯМР-спектроскопии. В спектрах реакционной смеси (рис. 5а) на первых стадиях реакции мы наблюдали два сигнала при -7 и -35 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 1, относящиеся к ацетонитрилево-замещенному производному, а также два сигнала при -16 и -22 м.д.,

соответствующие $[B_3H_7Cl]^-$. Через 1 ч после начала реакции происходило уменьшение интенсивности сигналов от хлорзамещенного производного вплоть до полного их исчезновения и увеличение интенсивности сигналов ацетонитрильного замещенного продукта (рис. 5b).

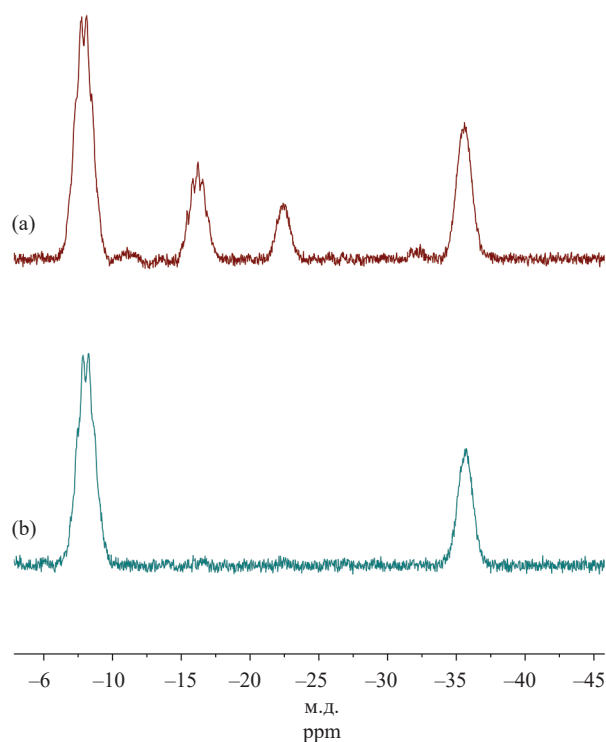


Рис. 5. ^{11}B ЯМР-спектры смеси $Bu_4N[B_3H_8]$ с NCS: (a) сразу после начала реакции, (b) через 1 ч

Fig. 5. ^{11}B NMR spectra of a mixture of $Bu_4N[B_3H_8]$ with NCS: (a) immediately after the start of the reaction, (b) after 1 h

Добавление NCS к смеси октагидротрибората с различными аминами в толуоле так же приводит к образованию замещенных производных, но значительно увеличивает время реакции из-за низкой растворимости реагентов в нем, однако позволяет избежать взаимодействия замещенных продуктов с образующимся сукцинимидом. В отличие от образующихся нейтральных замещенных производных, сукцинимид практически не растворяется в толуоле, особенно при низкой температуре, поэтому синтез и последующее выделение продуктов вели при пониженных температурах, не превышая $0^\circ C$.

В органической химии реакции хлорирования с помощью NCS описывают как радикальный процесс, который инициируется квантом света. Нами была предложена попытка проведения двух параллельных синтезов монохлорзамещенного производного октагидротрибората с использованием красной лабораторной лампы и при УФ-облучении. По данным ЯМР-спектроскопии в реакционных массах не наблюдалось абсолютно никаких различий. Таким

образом, можно сказать, что механизм реакции все же не является радикальным.

Таким образом, NCS может выступать в качестве хлорирующего агента как для получения хлорзамещенных производных октагидротриборатного аниона путем прямого взаимодействия с солями аниона $[B_3H_8]^-$, так и для получения других замещенных производных через замену нуклеофильного фрагмента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все вышеописанные способы пригодны для получения замещенных производных аниона $[B_3H_8]^-$. В зависимости от нуклеофила выбор метода и условий может быть ограничен. Основными факторами, влияющими на ход реакции замещения, являются возможное протекание побочных взаимодействий между нуклеофилом и индуктором, стерические возможности, последующая изоляция реакционноспособных продуктов реакции.

В работе впервые предложено использование в качестве электрофильного индуктора NCS для синтеза хлорзамещенных, нитрильных и аминзамещенных производных. Данным способом впервые получены новые замещенные производные $[B_3H_7NCR]$, ($R = Et, i-Pr, Bn$), $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}, Bn$).

В работе усовершенствованы и систематизированы известные методики получения замещенных производных октагидротриборатного аниона. Для получения нитрильных замещенных с помощью сухого хлороводорода, использование цезиевой соли позволяет облегчить выделение продукта.

Разработаны новые способы получения галогензамещенных $Bu_4N[B_3H_7Cl]$, $Bu_4N[B_3H_7Br]$, $Bu_4N[B_3H_6Cl_2]$, $Bu_4N[B_3H_6Br_2]$; нитрильных $[B_3H_7NCR]$, ($R = CH_3, Et, i-Pr, Ph$); аминзамещенных производных $[B_3H_7NH_2R]$, ($R = C_9H_{19}, Bn$), $[B_3H_7NHEt_2]$, $[B_3H_7NEt_3]$ путем взаимодействия октагидротриборатного (1-) аниона с галогенами (Br_2, I_2) и с NCS. Установлено, что при получении аминзамещенных производных с помощью брома происходит протонирование амина, во избежание этого необходимо повышение температуры синтеза до $66^\circ C$.

При использовании йода в качестве индуктора, его избыток может приводить к деструкции целевого соединения, поэтому выделение целевого продукта необходимо проводить сразу после полной конверсии исходного аниона $[B_3H_8]^-$.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии

наук (ИОНХ РАН). Исследования проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН.

Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS). This research was performed using the equipment of the Research Sharing Center of Physical Methods for Studying Substances and Materials at IGIC RAS.

Вклад авторов

А.А. Лукошкова – проведение экспериментальных исследований, анализ результатов, написание текста статьи.

А.Т. Шуляк – проведение экспериментальных исследований, анализ результатов, написание текста статьи.

Е.Е. Посыпайко – проведение экспериментальных исследований, анализ результатов, написание текста статьи.

Н.А. Селиванов – проведение ЯМР анализа.

А.В. Голубев – проведение ЯМР анализа.

А.С. Кубасов – проведение рентгеноструктурного анализа.

А.Ю. Быков – курирование проекта, разработка концепции исследования, редактирование текста статьи.

А.П. Жданов – ресурсы.

К.Ю. Жижин – курирование проекта, разработка концепции исследования, редактирование текста статьи.

Н.Т. Кузнецов – руководитель проекта.

Authors' contributions

A.A. Lukoshkova – conducting the experiments, analysis of the results, and writing the text of the manuscript.

A.T. Shulyak – conducting the experiments, analysis of the results, and writing the text of the manuscript.

E.E. Posypayko – conducting the experiments, analysis of the results, and writing the text of the manuscript.

N.A. Selivanov – conducting NMR analysis.

A.V. Golubev – conducting NMR analysis.

A.S. Kubasov – conducting X-ray diffraction analysis.

A.Yu. Bykov – project supervision, development of the research concept, and editing the text of the article.

A.P. Zhdanov – resources.

K.Yu. Zhizhin – project supervision, development of the research concept, and editing the text of the article.

N.T. Kuznetsov – project manager.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Yoon C.W., Carroll P.J., Sneddon L.G. Ammonia triborane: A new synthesis, structural determinations, and hydrolytic hydrogen-release properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2009;131(2):855–864. <https://doi.org/10.1021/ja808045p>
2. Huang Z., Eagles M., Porter S., Sorte E.G., Billet B., Corey R.L., *et al.* Thermolysis and solid state NMR studies of NaB_3H_8 , $NH_3B_3H_7$, and $NH_4B_3H_8$. *Dalt. Trans.* 2013;42(3):701–708. <https://doi.org/10.1039/c2dt31365k>
3. Jensen S.R.H., Paskevicius M., Hansen B.R.S., Jakobsen A.S., Møller K.T., White J.L., *et al.* Hydrogenation properties of lithium and sodium hydride – *closo*-borate, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, composites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018;20(23):16266–16275. <https://doi.org/10.1039/c7cp07776a>
4. Kher S.S., Romero J.V., Caruso J.D., Spencer J.T. Chemical vapor deposition of metal borides: The formation of neodymium boride thin film materials from polyhedral boron clusters and metal halides by chemical vapor deposition. *Appl. Organomet. Chem.* 2008;22(6):300–307. <https://doi.org/10.1002/aoc.1383>
5. Chen H., Zou X. Intermetallic borides: structures, synthesis and applications in electrocatalysis. *Inorg. Chem. Front.* 2020;7(11):2248–2264. <https://doi.org/10.1039/d0qi00146e>
6. Goedde D.M., Girolami G.S. A new class of CVD precursors to metal borides: $Cr(B_3H_8)_2$ and related octahydrotriborate complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 2004;126(39):12230–12231. <https://doi.org/10.1021/ja046906c>
7. Büchner M., Erle A.M.T., Scherer H., Krossing I. Synthesis and characterization of boranate ionic liquids (BILs). *Chemistry*. 2012;18(8):2254–2262. <https://doi.org/10.1002/chem.201102460>
8. Dodds A.R., Kodama G. Reactions of tetraborane(10) with mono- and dimethylamine. *Inorg. Chem.* 1977;16(11):2900–2903. <https://doi.org/10.1021/ic50177a046>
9. Kodama G., Parry R.W. The Preparation and Structure of the Diammoniate of Tetraborane. *J. Am. Chem. Soc.* 1960;82(24):6250–6255. <https://doi.org/10.1021/ja01509a012>
10. Bykov A.Y., Razgonyaeva G.A., Mal'tseva N.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. A new method of synthesis of the $B_3H_8^-$ anion. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012;57(4):471–473. <https://doi.org/10.1134/s0036023612040055>
11. Chen X.M., Ma N., Zhang Q.F., Wang J., Feng X., Wei C., *et al.* Elucidation of the Formation Mechanisms of the Octahydrotriborate Anion ($B_3H_8^-$) through the Nucleophilicity of the B–H Bond. *J. Am. Chem. Soc.* 2018;140(21):6718–6726. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b03785>
12. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of *closo*-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with *exo*-polyhedral substituents. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010;55(14):2089–2127. <https://doi.org/10.1134/s0036023610140019>
13. Кузнецов Н.Т., Жижин К.Ю., Кузнецов А.Н., Авдеева В.В. *Химия полиэдрических бороводородных структур*. М.: РАН; 2022. 676 с. ISBN 978-5-907366-88-6

- [Kuznetsov N.T., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov A.N., Avdeeva V.V. *Khimiya poliedricheskikh borovodorodnykh struktur* (Chemistry of Polyhedral Boron Structures). Moscow: RAN; 2022. 676 p. (in Russ.). ISBN 978-5-907366-88-6]
14. Shulyak A.T., Bortnikov E.O., Selivanov N.A., Grigoriev M.S., Kubasov A.S., Zhdanov A.P., et al. Nucleophilic Substitution Reactions in the $[B_3H_8]^-$ Anion in the Presence of Lewis Acids. *Molecules*. 2022;27(3):746. <https://doi.org/10.3390/molecules27030746>
15. Matveev E.Y., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A., Polyakova I.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Reactions of the $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ anion with nucleophiles in the presence of halides of group IIIA and IVB elements. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015;60(7):776–785. <https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
16. Retivov V., Matveev E.Y., Lisovskiy M., Razgonyaeva G., Ochertyanova L., Zhizhin K.Y., et al. Nucleophilic substitution in closo-decaborate $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ in the presence of carbocations. *Russ. Chem. Bull.* 2010;59(3):550–555. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0123-2>
17. Drummond A., Morris J.H. Reactions of the octahydrotriborate (-1) ion with mercury salts. *Inorganica Chim. Acta*. 1977;24(C): 191–194. [https://doi.org/10.1016/s0020-1693\(00\)93871-4](https://doi.org/10.1016/s0020-1693(00)93871-4)
18. Dolan P.J., Kindsvater J.H., Peters D.G. Electrochemical oxidation and protonation of octahydrotriborate anion. *Inorg. Chem.* 1976;15(9):2170–2173. <https://doi.org/10.1021/ic50163a034>
19. Das M.K., Bhaumik A. Synthesis and characterization of some amine-triborane(7) adducts. *Indian J. Chem. Sect. A*. 1996;35A(9):790–792.

Об авторах

Лукошкова Анна Анатольевна, младший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru. Scopus Author ID 58781647200, <https://orcid.org/0009-0002-7580-1315>

Шуляк Александра Тимуровна, аспирант, младший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: shulachkaa@gmail.com. Scopus Author ID 57225000199, <https://orcid.org/0000-0001-5713-2184>

Посыпайко Елизавета Евгеньевна, студент, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: lizapos2003@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0004-4813-4531>

Селиванов Никита Алексеевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для терапии социально-значимых заболеваний, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: Goovee@yandex.ru. Scopus Author ID 57189441382, SPIN-код РИНЦ 2095-0956, <https://orcid.org/0000-0001-7426-5982>

Голубев Алексей Валерьевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории нанобиоматериалов и биоэффекторов для терапии социально-значимых заболеваний, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: golalekseival@mail.ru. Scopus Author ID 57215609169, SPIN-код РИНЦ 1591-7846, <https://orcid.org/0000-0003-2605-4923>

Кубасов Алексей Сергеевич, к.х.н., научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: fobosax@mail.ru. Scopus Author ID 56118634600, ResearcherID J-5588-2016, SPIN-код РИНЦ 8266-8605, <https://orcid.org/0000-0002-0156-5535>

Быков Александр Юрьевич, к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: bykov@igic.ras.ru. Scopus Author ID 17433685800, ResearcherID N-7157-2015, SPIN-код РИНЦ 9498-8148, <https://orcid.org/0000-0003-1793-8487>

Зданов Андрей Петрович, к.х.н., научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: zhdanov@igic.ras.ru. Scopus Author ID 36350472200, SPIN-код РИНЦ 1544-8482, <https://orcid.org/0000-0003-4083-386X>

Жижин Константин Юрьевич, д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН, главный научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31); профессор кафедры неорганической химии, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: zhizhin@igic.ras.ru. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, SPIN-код РИНЦ 4605-4065, <https://orcid.org/0000-0002-4475-124X>

Кузнецов Николай Тимофеевич, д.х.н., профессор, академик РАН, заведующий лабораторией химии легких элементов и кластеров, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Российская академия наук (ИОНХ РАН) (119991, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д. 31). E-mail: ntkuz@igic.ras.ru. Scopus Author ID 56857205300, ResearcherID S-1129-2016, SPIN-код РИНЦ 3876-6006, <https://orcid.org/0000-0002-0131-6387>

About the authors

Anna A. Lukoshkova, Junior Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: anya.lukoshkova@yandex.ru. Scopus Author ID 58781647200, <https://orcid.org/0009-0002-7580-1315>

Alexandra T. Shulyak, Postgraduate Student, Junior Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: shulachkaa@gmail.com. Scopus Author ID 57225000199, <https://orcid.org/0000-0001-5713-2184>

Elizaveta E. Posypayko, Student, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: lizapos2003@gmail.com. <https://orcid.org/0009-0004-4813-4531>

Nikita A. Selivanov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Nanobiomaterials and Bioeffectors for Theranostics of Socially Significant Diseases, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: Goovee@yandex.ru. Scopus Author ID 57189441382, RSCI SPIN-code 2095-0956, <https://orcid.org/0000-0001-7426-5982>

Aleksey V. Golubev, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Nanobiomaterials and Bioeffectors for Theranostics of Socially Significant Diseases, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: golalekseival@mail.ru. Scopus Author ID 57215609169, RSCI SPIN-code 1591-7846, <https://orcid.org/0000-0003-2605-4923>

Aleksey S. Kubasov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: fobosax@mail.ru. Scopus Author ID 56118634600, ResearcherID J-5588-2016, RSCI SPIN-code 8266-8605, <https://orcid.org/0000-0002-0156-5535>

Alexander Yu. Bykov, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: bykov@igic.ras.ru. Scopus Author ID 17433685800, ResearcherID N-7157-2015, RSCI SPIN-code 9498-8148, <https://orcid.org/0000-0003-1793-8487>

Andrey P. Zhdanov, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: zhdanov@igic.ras.ru. Scopus Author ID 36350472200, RSCI SPIN-code 1544-8482, <https://orcid.org/0000-0003-4083-386X>

Konstantin Yu. Zhizhin, Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Chief Researcher, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia); Professor, Department of Inorganic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: zhizhin@igic.ras.ru. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, RSCI SPIN-code 4605-4065, <https://orcid.org/0000-0002-4475-124X>

Nikolay T. Kuznetsov, Dr. Sci. (Chem.), Academician of the Russian Academy of Sciences, Head, Chemistry of Light Elements and Clusters Laboratory, Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences (IGIC RAS) (31, Leninskii pr., Moscow, 119991, Russia). E-mail: ntkuz@igic.ras.ru. Scopus Author ID 56857205300, ResearcherID S-1129-2016, RSCI SPIN-code 3876-6006, <https://orcid.org/0000-0002-0131-6387>