

УДК 546.74.271

О.В. ВОЛКОВ, Е.А. ИЛЬИНЧИК, В.В. ВОЛКОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ АДДУКТОВ  
7,8-ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАНА(11) С ПРОИЗВОДНЫМИ  
ПИРИДИНА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР  $^{11}\text{B}$** 

Методом спектроскопии ЯМР  $^{11}\text{B}$  исследованы таутомерные превращения в растворах производных *o*-карборана(12)  $7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\cdot\text{Py}(\text{X})$ , где  $\text{Py}(\text{X}) = 4\text{-пиколин (4-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ ,  $3\text{-пиколин (3-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ ,  $4\text{-стильбазол (4-C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ ,  $3\text{-бромпиридин (3-Br-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ , а также иодпроизводного  $7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}\text{I}\cdot(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ . Обнаруженные таутомерные превращения связаны с миграцией присутствующего в структурах этих соединений мостикового водорода кластера  $[\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ . В спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  сигнал ядра бора наблюдается в области высокового поля спектра, если ближайшие к нему два атома бора дополнительно связаны мостиковым водородом. Это позволяет фиксировать происходящие динамические структурные преобразования исследуемых аддуктов. Установлена зависимость таутомерного равновесия от природы заместителей, введенных в гетероциклический лиганд и карборановый кластер. Увеличение электрон-акцепторных свойств заместителя вызывает смещение равновесия в сторону таутомера, в котором мостиковый водород удален от атома бора, связанного с заместителем.

Метод спектроскопии ЯМР нашел широкое применение в химии производных полиэдрических гидридов бора как в исследованиях структур этих соединений, так и при изучении их электронного строения [ 1, 2 ]. Особое значение применение метода ЯМР имеет при исследовании динамических структурных преобразований полиэдрических боранов и их производных в растворах, т.е. в случаях, когда метод РСТА не может быть использован.

Целью настоящей работы является исследование с применением метода ЯМР  $^{11}\text{B}$  таутомерных превращений в растворах аддуктов 7,8-дикарба-нидо-ундекаборана(11) с производными пиридина, связанных с миграцией присутствующего в структурах этих соединений мостикового водорода.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Аддукты 7,8-дикарба-нидо-ундекаборана(11) формулы  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\cdot\text{Py}(\text{X})$ , где  $\text{Py}(\text{X}) = 4\text{-пиколин (4-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ ,  $3\text{-пиколин (3-CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ ,  $4\text{-стильбазол (4-C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N)}$ ,  $3\text{-бром-пиридин (3-Br-C}_5\text{H}_4\text{N)}$  синтезированы по реакции аниона  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}^-$  с соответствующим производным пиридина  $\text{Py}(\text{X})$  в присутствии  $\text{FeCl}_3$  [ 3 ].

Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  соединений записаны на приборе Bruker MSL-400 на частоте 128,33 МГц, растворитель — хлористый метилен, стандарт —  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ . Опубликованные результаты исследования соединения  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\cdot\text{Py}$  методом двухмерного ЯМР  $^{11}\text{B} - ^{11}\text{B}$  [ 1 ] позволили уточнить отнесения сигналов в опубликованных ранее спектрах  $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}\cdot\text{Py}(\text{X})$  [ 3 ].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения ряда  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$  являются изоэлектронными аналогами карборанового аниона додекагидро-7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората(1-),  $C_2B_9H_{12}^-$ . Структура аддукта  $C_2B_9H_{11} \cdot (4-CH_3-C_5H_4N)$  была установлена ранее с помощью РСТА [4]. Она представляет собой усеченный икосаэдр, в котором атом азота гетероцикла связан с атомом В(9) или В(11), находящимся на открытой пентагональной поверхности полиэдра (см. рисунок, структура *a*). Это приводит к тому, что в кристаллической структуре сосуществует пара энантиомеров. Далее по тексту будут рассматриваться энантиомеры, в которых гетероцикл связан с атомом В(9). На открытой поверхности полиэдра присутствует атом водорода, формирующий симметричный мостик В(11)—Н—В(10). Следует отметить, что в структуре исходного аниона  $C_2B_9H_{12}^-$  этот атом водорода связан с атомом В(10) и находится в эндопозиции (структура *в* на рисунке) [5]. Не вызывает сомнения, что в кристаллическом состоянии миграция атома водорода из эндо- в мостиковую позицию при переходе от аниона  $C_2B_9H_{12}^-$  к аддуктам  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$  обусловлена появлением молекулы ароматического гетероцикла, связанной с атомом бора открытой поверхности карборанового кластера.

При исследовании карборанового аниона  $C_2B_9H_{12}^-$  методами спектроскопии ЯМР  $^{11}B$  и двухмерного ЯМР  $^{11}B-^{11}B$  было установлено, что в растворах происходит быстрая осцилляция двенадцатого атома водорода, заключающаяся в его миграции из мостиковой позиции В(11)—Н—В(10) в позицию В(10)—Н—В(9) и обратно (структуры *a* и *б* на рисунке) [1, 5, 6]. Доказательством указанных таутомерных превращений служит и наличие  $[^1H-^1H]$  COSY-корреляции между мостиковым протоном и протонами Н(2, 4) [6]. В наблюдаемом усредненном спектре аниона (см. таблицу) сигнал ядра В(10) проявляется в виде "дублета дублетов" из-за дополнительного взаимодействия с осциллирующим атомом водорода.

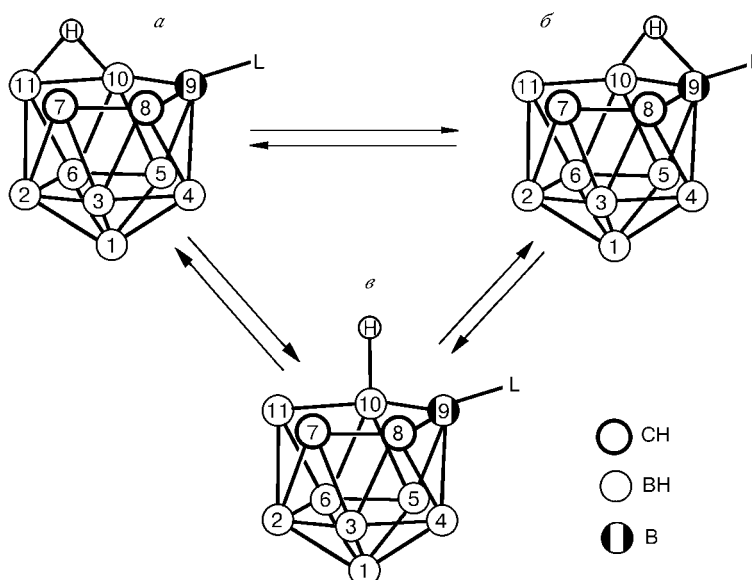


Схема таутомерных превращений аддуктов 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборана(11)

Параметры спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ - $\text{Ru}(\text{X})$  (отнесение сигналов выполнено по [1])

X	$\delta$ , м.д., химические сдвиги ( $J_{\text{BH}}$ , Гц)								
	B(9)	B(5)	B(11,2)	B(3)	B(4)	B(6)	B(10)	B(1)	$\Delta^1$
4- $\text{CH}_3$	3,0 <sup>2</sup>	-5,4 (138)	-16,6 (147)	-18,8 (167)	-21,9 (151)	-26,9 (141)	-30,3 (125)	-37,4 (143)	21,5
4- $\text{C}_2\text{H}_5\text{Ph}$	3,0 <sup>2</sup>	-5,3 (138)	-16,5 (132)	-18,8 (168)	-21,7 (150)	-26,9 (142)	-30,1 (120)	-37,2 (144)	21,6
3- $\text{CH}_3$	2,9 <sup>2</sup>	-5,3 (137)	-16,6 (144)	-18,9 (166)	-21,8 (151)	-27,0 (141)	-30,1 (134)	-37,3 (143)	21,7
3-Br	2,5 <sup>2</sup>	-4,7 (139)	-16,7 (138) -15,6 (153)	-18,9 (167)	-21,3 (152)	-26,8 (143)	-29,6 (129)	-36,9 (144)	22,1
	-10,9 (135)	-16,8 <sup>4</sup>	-10,9 (135) -22,2 (148)	-17,6 (144)	-22,2 (148)	-16,8 <sup>4</sup>	-33,2 (133;52)	-37,8 (139)	0

<sup>1</sup>  $\Delta = \delta_{\text{B}(5)} - \delta_{\text{B}(6)}$ .

<sup>2</sup> Синглетные сигналы, остальные сигналы — дублеты.

<sup>3</sup> Спектр  $\text{Cs}[7,8-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ , растворитель—дейтероацетон [6].

<sup>4</sup> Константа  $J_{\text{BH}}$  не определялась из-за наложения сигналов.

Замещение в  $C_2B_9H_{12}^-$  иона  $H^-$  на молекулу  $Ru(X)$  формально описывает процесс образования соединений  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$ . При этом происходят существенные изменения в спектре ЯМР  $^{11}B$ . Сигнал ядра  $B(9)$ , непосредственно связанного с гетероциклом, смещается в область низкого поля на  $\approx 14$  м.д. по сравнению со спектром исходного аниона. Это обусловлено, вероятно, изменениями парамагнитного вклада в константу экранирования, определяемыми характером связи  $B-N$  и влиянием кольцевых токов в ароматическом гетероцикле.

Обращает на себя внимание смещение в спектрах аддуктов сигнала ядра  $B(2)$  в область низкого поля на  $\approx 6$  м.д. Отметим, что атом  $B(2)$  находится в "антиподной" позиции к фрагменту  $B(9)-Ru(X)$ , и дезэкранирование ядра  $B(2)$ , по-видимому, связано с проявлением "антиподного эффекта заместителей", обнаруженного ранее в спектрах борановых и гетероборановых соединений [1, 6]. В пользу этого свидетельствует и зависимость "антиподного экранирования" от природы заместителя  $X$  в пиридиновом гетероцикле. Введение в гетероцикл электрон-акцепторного заместителя (атома брома) приводит к разделению сигналов ядер  $B(2)$  и  $B(11)$ , вырожденных в спектрах аддуктов  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$ , где  $X$  — электрон-донорный заместитель (см. таблицу). Заметим, что ядра  $B(2)$  и  $B(11)$  не эквивалентны по симметрии и наложение сигналов этих ядер является случайным. Расщепление сигнала ядер  $B(2, 11)$  связано со смещением одного из резонансов в область низкого поля на 1 м.д. Это соответствует общей тенденции в спектрах полиэдрических боранов — введение акцепторного заместителя в периферию боранового кластера приводит к дезэкранированию ядра бора, находящегося в антиподной позиции к замещенному атому бора, и, наоборот, введение электрон-донорного заместителя вызывает смещение сигнала в область высокого поля [1].

В спектрах аддуктов  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$  сигнал  $B(5)$  смещается в область низкого поля на  $\approx 12$  м.д., а сигнал  $B(6)$  — в область высокого поля на  $\approx 10$  м.д. по сравнению со спектром аниона (см. таблицу). Сформулированное ранее эмпирическое правило "μ-Н" (мостикового водорода) [1, 7] дает объяснение этим изменениям. В соответствии с данным правилом сигнал ядра бора наблюдается в области высокого поля спектра, если ближайшие к нему два атома бора дополнительно связаны мостиковым водородом. Если же данный атом связан с двумя атомами бора, расположенными в открытой поверхности полиэдра и не соединенными между собой водородным мостиком, то его сигнал наблюдается в области низкого поля спектра. Выведенное на основании анализа многочисленных спектров борановых и гетероборановых кластеров правило "μ-Н" отражает тот факт, что на химический сдвиг сигнала ядра бора оказывает существенное влияние как распределение электронной плотности на непосредственно с ним связанных атомах бора, так и электронное окружение самих соседних атомов.

Таким образом, расщепление в спектрах аддуктов сигнала ядер  $B(5, 6)$  свидетельствует в пользу смещения равновесия в сторону таутомера, в котором мостиковый водород занимает позицию  $B(11)-H-B(10)$  (структура *a* на рисунке). Атом  $B(6)$  связан в полиэдре с атомами  $B(10, 11)$  и в соответствии с правилом "μ-Н" его сигнал смещен в область высокого поля. Сигнал же  $B(5)$ , согласно этому правилу, смещается в область низкого поля. Однако, существенное уширение сигнала ядра  $B(10)$  в спектрах аддуктов, обусловленное взаимодействием с осциллирующим атомом водорода, указывает на присутствие в растворе таутомера, в котором данный атом водорода связан с  $B(10)$  и находится в эндо-позиции (структура *b* на рисунке).

Подобные таутомерные превращения наблюдались в растворах соединений  $C_2B_9H_{11} \cdot L$ , где в качестве  $L$  выступал ряд различных по своей природе заместителей ( $Me_2S$ ,  $SCN^-$ ,  $I^-$ ,  $HS^-$ ,  $Br^-$ ,  $Me^-$ ,  $OH^-$  и др.) [ 1 ]. На основании данных двухмерного ЯМР  $^{11}B-^{11}B$  было показано, что электрон-акцепторные заместители смещают равновесие в сторону образования таутомера, в котором мостиковый водород удален от замещенного атома В(9) (структура *a* на рисунке). Это вполне объяснимо, учитывая, что мостиковый водород в  $C_2B_9H_{11} \cdot L$  несет положительный заряд и может быть удален под действием основания [ 8 ].

В исследуемой нами серии соединений  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$  связь между пиридиновым гетероциклом и карборановым кластером формируется за счет неподеленной пары электронов атома азота гетероцикла. Атом азота несет положительный заряд, и удаленная от фрагмента В(9)— $Ru(X)$  позиция мостикового водорода является предпочтительной. Для оценки меры влияния заместителя на осцилляцию мостикового водорода был введен параметр  $\Delta = \delta_{B(5)} - \delta_{B(6)}$  (разность химических сдвигов сигналов ядер В(5) и В(6)) [ 1 ]. Увеличение силы отталкивания между мостиковым водородом и введенным в кластер заместителем ведет к росту значения  $\Delta$ .

Это четко прослеживается в спектрах серии  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$  при варьировании заместителей в пиридиновом цикле. При уменьшении донорных свойств заместителя значение величины  $\Delta$  растет (см. таблицу). При переходе от аддукта с 4- $CH_3-C_5H_4N$  к аддукту с 3- $Br-C_5H_4N$  величина параметра  $\Delta$  выросла на 0,6 м.д. Очевидно, что в случае 3-бром-пиридинового аддукта реализуется максимальное смещение равновесия в сторону формирования фрагмента В(11)— $H-B(10)$  из всех исследованных нами соединений.

Ранее нами были изучены реакции бромирования и иодирования аддуктов  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$ , которые приводят к замещению в карборановом кластере атома водорода на атом галогена [ 9 ]. Структура иодпроизводного  $C_2B_9H_{10}I \cdot Ru$  была установлена методом РСТА. [ 10 ]. Атом иода в этом соединении связан с атомом В(11), находящимся на открытой пентагональной поверхности кластера, что не подтвердило высказанное ранее предположение о позиции атома бора в полиэдре, по которой идет электрофильная атака [ 9 ]. Особенностью молекулярной структуры иодпроизводного является несимметричная позиция мостикового водорода, т.е. расстояние В(11)— $H_{\text{мост}}$  больше, чем В(10)— $H_{\text{мост}}$ . Напомним, что в структуре  $C_2B_9H_{11} \cdot (4-CH_3-C_5H_4N)$  мостиковый водород находится в симметричной позиции В(11)— $H-B(10)$ .

Спектр ЯМР  $^{11}B$   $C_2B_9H_{10}I \cdot Ru$  содержит девять сигналов (стандарт —  $BF_3 \cdot OEt_2$ , растворитель — ацетонитрил,  $\delta$  м.д.): 4,3; -8,1; -15,4; -16,9; -21,4; -22,4; -23,9; -29,9; -36,1. Два сигнала, соответствующие замещенным атомам бора, проявляются в виде синглетов: при 4,3 м.д. (В(9)— $Ru$ ) и при -23,9 м.д. (В(11)— $I$ ). Сигнал при -29,9 м.д., соответствующий атому В(10), заметно уширен, как и в спектрах  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$ , из-за взаимодействия с осциллирующим атомом водорода. Следует обратить внимание на смещение сигналов ядер В(5) и В(6). В спектрах  $C_2B_9H_{11} \cdot Ru(X)$  сигналы ядер В(5) и В(6) наблюдаются в области -5 и -27 м.д. соответственно. В спектре же  $C_2B_9H_{10}I \cdot Ru$  в этих диапазонах сигналы отсутствуют — ближайшие сигналы, которые могут быть отнесены к В(5) и В(6), проявляются при -8,1 и -22,4 м.д. Это свидетельствует о сближении сигналов ядер В(5) и В(6) в спектре иодпроизводного и, следовательно, об уменьшении величины параметра  $\Delta$ . Отсюда можно сделать вывод о характере влияния двух заместителей, а именно атома иода и пиридина, на таутомерное равновесие, связанное с осцилляцией мостикового водорода.

Поскольку в соединении 9-Ру-11-И-7,8-С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>10</sub> атомы В(9) и В(11) связаны с акцепторными заместителями, силы отталкивания между мостиковым водородом и заместителями должны уравнивать друг друга в том случае, если введенные в кластер заместители близки по свойствам. В рассматриваемом случае таутомерное равновесие смещено в сторону формирования фрагмента В(11)—Н—В(10), поскольку акцепторные свойства пиридинового заместителя выше, чем атома иода. Тем не менее уменьшение величины параметра  $\Delta$  в спектре иодпроизводного по сравнению со спектрами С<sub>2</sub>В<sub>9</sub>Н<sub>11</sub>·Ру(Х) отражает заметное влияние атома иода на рассматриваемое равновесие.

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют широкие возможности метода ЯМР <sup>11</sup>В спектроскопии при изучении динамических структурных преобразований в полиэдрических производных гидридов бора. Миграция мостикового водорода оказывает существенное влияние на химические сдвиги сигналов и структуру спектра *нидо*-карборановых соединений. В спектрах также четко проявляются такие влияющие на таутомерию факторы, как введение в карборановый кластер заместителей и их свойства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hermanek S.* // Chem. Rev. – 1992. – **92**, N 2. – P. 325 – 362.
2. *Todd L.J., Siedle A.R.* // Progr. NMR Spectrosc. – 1979. – **13**. – P. 87 – 176.
3. *Волков О.В., Ильинчик Е.А., Волков В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. – 1993. – **38**, № 3. – С. 417 – 422.
4. *Полянская Т.М., Алексеев В.И., Волков О.В.* // Журн. структур. химии. – 1993. – **34**, № 4. – С. 149 – 153.
5. *Buchanan J., Hamilton E.J.M., Reed D., Welch A.J.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. – 1990. – N 2. – P. 677 – 680.
6. *Fontaine X.L.R., Greenwood N.N., Kennedy J.D. et al.* // Ibid. – 1990. – N 2. – S. 681 – 689.
7. *Hermanek S., Plesek J.* // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1974. – **409**. – S. 115 – 120.
8. *Young D.C., Howe D.V., Hawthorne M.F.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1969. – **91**, N 4. – P. 859 – 862.
9. *Волков О.В., Ильинчик Е.А., Волков В.В. и др.* // Координац. химия. – 1997. – **23**, № 11. – С. 824 – 827.
10. *Polyanskaya T.M., Volkov O.V., Volkov V.V.* // Proc. of I European conference on boron chemistry. – Spain: Platja d’Aro, 1997. – P. 94.

*Институт неорганической химии СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3  
Новосибирск 630090  
E-mail: Volkov@che.nsk.su*

*Статья поступила  
25 февраля 1998 г.*