СИНТЕЗ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА С АКЦЕПТОРНЫМИ ГРУППАМИ $OB(C_6F_5)_2$ И $NCH_3B(C_6F_5)_2$

Казаков И.В.[1], Лисовенко А.С.[1], Кудина П.И.[1], Глухович Е.В.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*
Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9
i.v.kazakov@spbu.ru

Бидентатные кислоты Льюиса на основе элементов 13 группы могут выступать как катализаторы [1], компоненты высокомолекулярных комплексов [2] и селективных систем хозяин-гость [3]. Как правило, синтез бидентатных кислот непрост и приводит к образованию кислотных центров на основе алкилпроизводных ER_2 (E=B-Ga). Нами был реализован синтетический подход, заключающийся во взаимодействии сильной кислоты Льюиса $B(C_6F_5)_3$ с диолами или вторичными диаминами в среде неводных растворителей с последующим элиминированием пентафторбензола при нагревании:

1) $R(OH)_2 + 2B(C_6F_5)_3 = R[OB(C_6F_5)_2]_2 + 2HC_6F_5$

($R=C_2H_4$, p-C_6H_4, m-C_6H_4, p-C_6F_4, p-$C_{12}F_8$)

2) $R(NHCH_3)_2 + 2B(C_6F_5)_3 = R[NCH_3B(C_6F_5)_2]_2 + 2HC_6F_5$

(R= p-C_6H_4, m-C_6H_4, p-$C_{12}H_8$)

Бидентантные кислоты $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ и $R[NCH_3B(C_6F_5)_2]_2$ выделены и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Квантово-химические расчеты сродства к фторид-иону (FIA) для $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ показали, что значения сопоставимы с таковыми для $B(C_6F_5)_3$. Расчетные данные находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями кислотности по методу Гутмана-Беккета. Для $R[NCH_3B(C_6F_5)_2]_2$, напротив, значения FIA значительно меньше, чем у $B(C_6F_5)_3$. Анализ расчетных и экспериментальных данных показал, что уменьшение акцепторной способности группы $NCH_3B(C_6F_5)_2$ связано с образованием внутримолекулярной донорно-акцепторной связи B-N.

Реакционная способность полученных бидентатных кислот была исследована на примере взаимодействия с бидентатными основаниями Льюиса - пиразином и 3,3'-бипиридином. В случае $R[OB(C_6F_5)_2]_2$ наблюдается образование комплексных соединений, в то время как для $R[NCH_3B(C_6F_5)_2]_2$ взаимодействия не наблюдается.

Таким образом, предложенный синтетический подход позволяет в мягких условиях и с высокими выходами получать бидентатные кислоты Льюиса. Метод применим для введения $B(C_6F_5)_2$ в органический каркас.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kessler S.N., Neuburger M., Wegner H.A. *Eur. J. Org. Chem*., **2011**, 3238-3245.
2. Horstmann J., Hyseni M., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W. *Angew. Chem. Int. Ed*., **2017**, *56*, 1-6.
3. Niermeier P., Blomeyer S., Bejaoui Y.K.J., Beckmann J.L., Neumann B., H.-G., Mitzel N.W. *Angew. Chem. Int*. Ed., **2019**, *58*, 1965-1969.

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Вычислительный центр».