

## 1. Наименование работы

Бромирование органических соединений с участием полибромидных кластеров.

## 2. Состав коллектива исполнителей

Генаев Александр Михайлович, к.х.н., с.н.с., НИОХ

Шернюков Андрей Владимирович, к.х.н., с.н.с., НИОХ

Сальников Георгий Ефимович, с.н.с., НИОХ

## 3. Контактное лицо (ФИО, адрес электронной почты)

Александр Михайлович Генаев, genaev@nioch.nsc.ru

## 4. Научное содержание работы:

Данный отчет посвящен новым работам в рамках темы, начатой в 2019 г., см.

[http://nusc.nsu.ru/wiki/doku.php/reports/amgenaev/20190701\\_amgenaev](http://nusc.nsu.ru/wiki/doku.php/reports/amgenaev/20190701_amgenaev).

### *Постановка задачи*

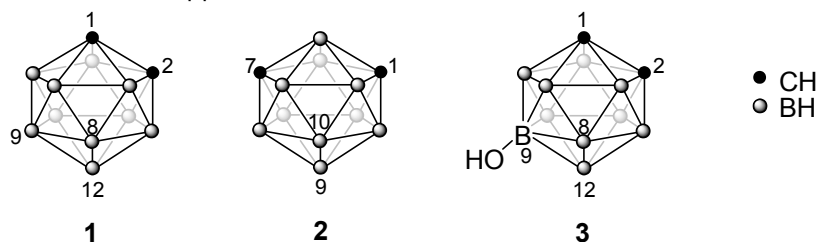
Изучение роли кластеров брома в реакциях бромирования карборанов.

### *Современное состояние проблемы*

Карбораны – уникальные химические соединения, в которых шестивалентные атомы бора и углерода образуют икосаэдрический каркас. Карбораны обладают особым типом ароматичности, 3D-ароматичностью. Как и для обычных ароматических соединений, для них характерны реакции электрофильного замещения, проходящие в случае карборанов по атомам бора. Реакции этого типа, в частности, бромирование, имеют большое значение в синтетической химии карборанов. Недавно были сопоставлены механизмы электрофильного замещения для обычных ароматических соединений и для карборанов. Наиболее распространенный механизм, проходящий через аренииевый ион (как интермедиат или переходное состояние), в случае карборанов реализоваться не может. Отмечая, что доказательные механистические исследования в этой области отсутствуют, авторы предлагают два возможных механизма атаки электрофильным агентом: перенос электрона с карборанового остова на электрофил или внедрение электрофила в  $\sigma$ -связь B–H.

### *Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.*

Для исследования были выбраны широко известные и сравнительно доступные нейтральные дикарбораны: *o*-карборан (**1**) и *m*-карборан (**2**). Для еще одного объекта исследования, гидроксикарборана 9-НО-1,2- $C_2B_{10}H_{11}$  (**3**) был разработан усовершенствованный метод синтеза.



При исследовании кластерного бромирования карборанов были использованы две взаимно дополняющие друг друга группы методов: экспериментальные и теоретические. Экспериментально наблюдаемым проявлением участия кластеров был очень высокий порядок реакции по бром, который определялся с использованием кинетических данных по бромированию при различных концентрациях брома. Теоретические методы были представлены квантово-химическими расчетами системы карборан- $B\Gamma_{2n}$  с варьированием числа  $n$ . Количественным индикатором степени влияния кластеров являлось резкое понижение энергетического барьера по мере увеличения числа молекул брома в

составе квантово-химической системы. Реакция бромирования карборанов характеризуется ее поверхностью потенциальной энергии (ППЭ), стационарные точки (минимумы и переходные состояния) которой можно рассчитать методами квантовой химии и тем самым предсказать или объяснить направление и скорость реакции. Поиск стационарных точек на ППЭ заключается в минимизации энергии системы атомов по пространственным координатам атомов, для чего используются алгоритмы типа BFGS, встроенные в квантово-химические программы. Каждое переходное состояние связано с двумя другими стационарными точками (как правило, с минимумами), спуск в которые осуществляется с помощью процедуры IRC.

#### *Полученные результаты*

По результатам исследования были сделаны следующие выводы:

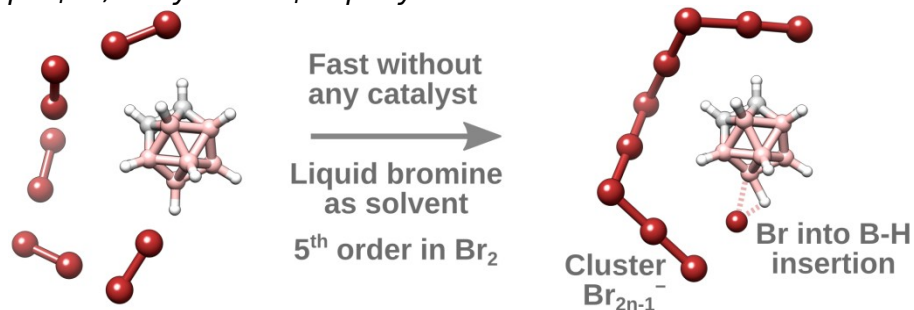
- i. Реакции кластерного бромирования *o*- и *m*-карборанов **1** и **2** элементарным бромом имеют первый порядок по субстрату и высокий (примерно 5-й) порядок по бром.
- ii. Теоретические энергетические барьеры реакции бромирования резко снижаются по мере того, как в квантово-химическую систему добавляется больше молекул Br<sub>2</sub>. В недавней работе сообщалось об уменьшении барьера при переходе от **1**-Br<sub>2</sub> к **1**-Br<sub>4</sub>, но системы с большим количеством молекул Br<sub>2</sub> не рассматривались.
- iii. Выводы i и ii, взятые вместе, указывают на кластерный механизм бромирования, при котором переходное состояние стабилизируется анионными кластерами брома Br<sub>2n-1</sub><sup>-</sup>.
- iv. Первичный кинетический изотопный эффект дейтерия для бромирования карборана **2** со значением выше 2.0 означает, что лимитирующей стадией реакции является разрыв связи B-H. Квантово-химическое моделирование предполагает, что разрыв связи B-H происходит после внедрения атома брома в эту связь.
- v. Бромирование *o*-карборана **1** в положение 9 (12) происходит в 18 раз быстрее, чем в положение 8 (10). Атом 9-Br сильно дезактивирует молекулу карборана по отношению к введению второго атома брома, в ≈20 раз сильнее, чем в случае бензола.
- vi. Гидроксильная группа в положении 9 карборана **3** оказывает сильное дезактивирующее влияние на соседнее положение 12, в которое происходит бромирование. Механизм реакции бромирования гидроксикарборана **3** сложен. В отличие от карборанов **1** и **2**, реакция имеет не первый порядок по субстрату, и ее скорость зависит от концентрации HBr. По-видимому, на разных стадиях реакции участвуют депротонированная, нейтральная и протонированная формы карборана **3**.
- vii. Сильное дезактивирующее действие заместителей Br и OH в карборане объясняется отсутствием активирующего мезомерного эффекта, требующего сопряженной π-системы.

#### *Эффект от использования кластера в достижении целей работы*

Стационарные точки реакции бромирования карборанов соответствуют крайне структурно-нежестким системам, и их ППЭ имеет большое количество (десятки-сотни) локальных минимумов и переходных состояний. Оптимизация геометрических параметров и вычисление энергии каждой частицы требует несколько часов процессорного времени, а процедура IRC — нескольких суток. Поэтому построение ППЭ на хорошем квантово-химическом уровне в большинстве случаев практически не реален на обычном персональном компьютере, но вполне осуществим на кластере, имеющем множество нод. Объем проведенных расчетов

позволяют оценить материалы, приведенные на web-страничке <http://limor1.nioch.nsc.ru/quant/carborane/>

Иллюстрации, визуализация результатов



**Рис 1.** Структурирование молекул брома в переходном состоянии реакции бромирования *o*-карборана (расчет методом DFT/PBE/Λ1)

### 5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. The Key Role of Anionic Bromine Clusters Facilitating Br Atom Insertion into the B-H  $\sigma$ -Bond. A.V. Shernyukov, G.E. Salnikov, D.A. Rudakov, A.M. Genaev. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60, 5, 3106-3116. doi: [10.1021/acs.inorgchem.0c03392](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03392) IF=5.165
2. Синтез и структура 9-гидрокси-1,2-дикарба-кклозо-додекаборана(11). Д.А. Рудаков, А.М. Генаев, Ю.В. Гатилов, Е.А. Дикусар, Т.Д. Зверева, З.П. Зубрейчук, В.И. Поткин. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 2. С. 320-324. doi: [10.1007/s11172-020-2763-1](https://doi.org/10.1007/s11172-020-2763-1) IF=1.061
3. Галогенирование и  $\mu\text{H}$ -таутомерия 7-бензил-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат(-1) аниона. Рудаков Д.А., Генаев А.М., Дикусар Е.А., Зверева Т.Д., Зубрейчук З.П., Поткин В.И. *Журнал органической химии*. 2019. Т. 55. № 10. С. 1540-1550 doi: [10.1134/S1070428019100075](https://doi.org/10.1134/S1070428019100075) IF=0.751

### Аннотация

Квантово-химическое моделирование реакции бромирования карборанов показывает, что реакция протекает по кластерному механизму, причем разрыв связи B-H происходит после внедрения атома брома в эту связь.