

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРЕХЗАМЕЩЕННОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАНА $[B_{10}H_7(1-IPh)(6(7),10-NHOCCH_3)]$: ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОНА $[2-B_{10}H_9NH=C(OH)CH_3]^-$ С $PhI(OAc)_2$

© 2023 г. В. В. Воинова^a, Н. А. Селиванов^a, А. Ю. Быков^a,
А. С. Кубасов^a, А. П. Жданов^a, *, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Исследован процесс получения трехзамещенных клозо-декаборанов по реакции 1,2-бороксазолов с $PhI(OAc)_2$. Показано, что данный процесс также может быть осуществлен *опе рот* исходя из бори-лированного иминола. Продукты реакций охарактеризованы методами 1H , ^{11}B , ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Строение соединения $[B_{10}H_7(1-IPh)(6,10-NHOCCH_3)]$ установлено методом РСА.

Ключевые слова: клозо-декаборатный анион, бороксазолы, иодониевые производные

DOI: 10.31857/S0044457X22602309, **EDN:** UEWXML

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные производные кластерных анионов бора вследствие проявления ими ряда важных свойств (низкая токсичность [1], высокая термодинамическая стабильность [2], пространственно-ароматический характер) привлекают большое внимание исследователей, так как они используются для создания веществ, обладающих каталитической активностью [3, 4], люминесцентными [5–7] и магнитными свойствами [8], применяются в медицине [9–11]. Особый интерес представляют замещенные производные клозо-декаборатного аниона, имеющие в своем составе два различных заместителя [12, 13]. Варьирование природы этих заместителей позволяет получать соединения, объединяющие в себе различные функции: транспортную, диагностическую, терапевтическую. Такой подход позволяет рассматривать кластерные анионы бора в качестве молекулярной платформы для создания новых тераностических препаратов [14–17]. И уж тем более интересными оказываются производные с тремя различными заместителями [18–20].

В связи с этим одним из важнейших направлений в химии бора является исследование методов функционализации кластерных анионов бора. Для получения производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ известно большое число способов синтетических подходов. Наибольшее внимание уделяется таким методам, как прямая функционализация [21], *inco*-

замещение [22–24] и модификация нитрильных и оксониевых заместителей [25–30]. За счет присутствия в составе заместителя активированной связи $C\equiv N$ особый интерес представляют нитрильные производные клозо-декаборатного аниона, на основе которых реакцией нуклеофильного присоединения в мягких условиях могут быть получены соединения с заданными свойствами [31, 32].

Ранее [24] нами был изучен такой многообещающий класс соединений, как аннелированные 1,2-бороксазолы. В настоящей работе продолжено исследование процесса и условий их образования, а также изучены возможности их дальнейшей функционализации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ. Содержание углерода, водорода и азота определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector EuroEA 3000 (Италия). На атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientific iCAP XR (Thermo Scientific, США) выполняли анализ содержания бора в образцах.

Спектры ЯМР 1H , ^{11}B , ^{13}C растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker Avance-300 (ФРГ) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В

качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в CH_3CN записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония). Спектры HRMS были получены в режиме прямого введения. Масс-спектры регистрировали в диапазоне m/z от 120 до 700 Да. Напряжение детектора 1.55 кВ, распыляющий газ 1.50 л/мин, температура CDL 200°C, напряжение ЭСИ 4.50 кВ. Настройку прибора (калибровку массы и проверку чувствительности) проводили перед анализом.

Рентгеноструктурный анализ. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker Smart Apex2 (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [33]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [34]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, все атомы водорода — по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [35]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [36].

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2231706).

Синтез. Борирированные иминолы $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{CH}_3]$ (**1**), $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7]$ (**2**) и 1,2-бороксазолы $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NHOCCH}_3)]$ (**3**), $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NHOC}^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ (**4**) получали по методике [24].

$[\text{B}_{10}\text{H}_7(1\text{-IPh})(6(7),10\text{-NHOCCH}_3)]$ (5**).** Навеску 0.2 г (0.48 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{CH}_3]$ и 0.46 г (1.43 ммоль) $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ растворяли в 10 мл метанола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Далее полученный реакционный раствор концентрировали на ротаторном испарителе, разбавляли дихлорметаном, дважды промывали раствор дистиллированной водой и сушили органическую фазу над безводным Na_2SO_4 . Раствор целевого вещества упаривали на ротаторном испарителе. Полученный сухой остаток перекристаллизовывали из смеси этанола и 2-пропанола. Получено 0.150 г $[\text{B}_{10}\text{H}_7(1\text{-IPh})(6(7),10\text{-NHOCCH}_3)]$ (83%).

^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 30.2 (с, 1В, В(10)), -4.8 (с, 1В, В(1)) -10.1 (с, 1В, В(6)), -22.5

(д, 2В, В(3, 4), $J^{\text{B-H}} = 138$ Гц), -28.9 (д, 4В, В(2, 5, 7, 9), $J^{\text{B-H}} = 138$ Гц), -35.0 (д, 1В, В(8), $J^{\text{B-H}} = 139$ Гц); ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 8.04, 7.58, 7.40 (аром, 5H, NCC_6H_5), 6.68 (1H, NH), 2.45 (с, 3H, NCCCH_3); ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 186.7 ($-\text{N}=\text{C}-\text{O}$), 135.3, 131.4, 130.9, 104.3 (Ph), 18.6 ($\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3$); MS (ESI) $m/z = 376.1204$ (соответствует пику $\{[\text{B}_{10}\text{H}_7(\text{IPh})(\text{NHOCCH}_3)]-\text{H}\}$, вычислено для $\{[\text{A}]-\text{H}\}$ 376,1201).

	C	H	B	N
Найдено, %:	29.03;	4.23;	29.1;	3.68.
Вычислено, %:	29.04;	4.25;	29.0;	3.69.

$[\text{B}_{10}\text{H}_7(1\text{-IPh})(6(7),10\text{-NHOC}^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ (6**)** получали по аналогичной методике. Навеску 0.2 г (0.47 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7]$ и 0.43 г (1.34 ммоль) $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ растворяли в 10 мл метанола. Получено 0.147 г $[\text{B}_{10}\text{H}_7(1\text{-IPh})(6(7),10\text{-NHOC}^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ (81%).

^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 30.2 (с, 1В, В(10)), -4.9 (с, 1В, В(1)), -10.0 (с, 1В, В(6)), -22.5 (д, 2В, В(3, 4), $J^{\text{B-H}} = 138$ Гц), -28.8 (д, 4В, В(2, 5, 7, 9), $J^{\text{B-H}} = 138$ Гц), -34.8 (д, 1В, В(8), $J^{\text{B-H}} = 139$ Гц); ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 8.04, 7.58, 7.40 (аром, 5H, NCC_6H_5), 6.68 (1H, NH), 2.64 (септ, 1H, $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, $J = 7$ Гц), 1.11 (д, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$, $J = 7$ Гц); ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 180.1 ($-\text{N}=\text{C}-\text{O}$), 135.3, 131.4, 130.9, 104.3 (Ph), 34.0 ($\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 18.4 ($\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$); HRMS (ESI) $m/z = 405.1601$ (соответствует иону $[\text{B}_{10}\text{H}_7(\text{IPh})(\text{NHOC}^i\text{C}_3\text{H}_7)]^-$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 405.1603).

	C	H	B	N
Найдено, %:	29.49;	4.99;	27.1;	3.42.
Вычислено, %:	29.47;	4.95;	27.0;	3.44.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целевые трехзамещенные *клозо*-декабораны получали по реакции 1,2-дибороксазолов с полуторакратным избытком $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в среде метанола. Данная реакция также может быть проведена непосредственно из соответствующего борирированного иминола *one pot*, минуя стадию выделения 1,2-бороксазола. Реакция требует 3-кратного избытка фенилиодиоацетата и увеличения времени процесса. Для подтверждения возможности протекания данной реакции и с другими бороксазолами (иминолами) процесс проводили также с участием аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7]^-$.

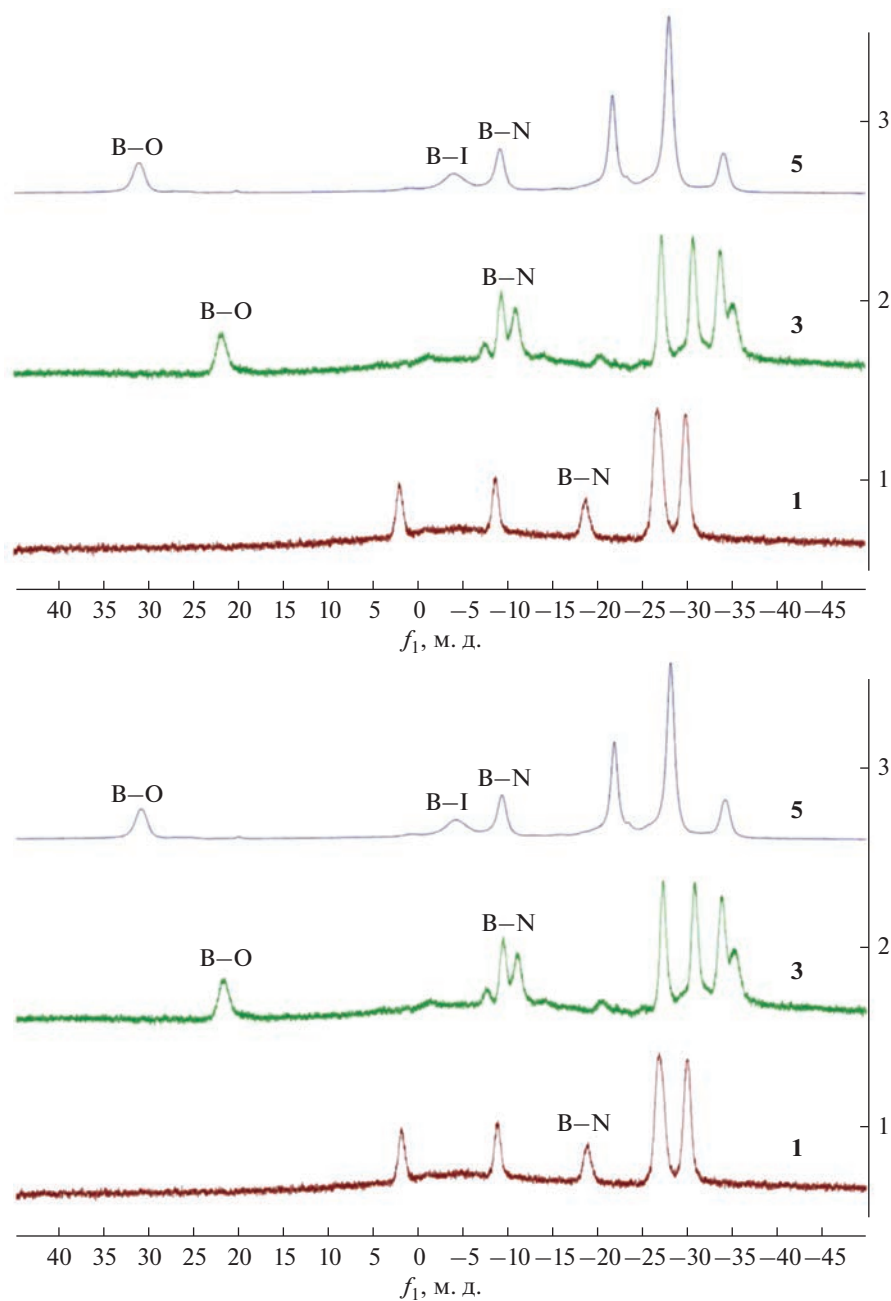


Рис. 1. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры иминола (1), 1,2-бороксазола (3) и *клозо*-декаборана (5).

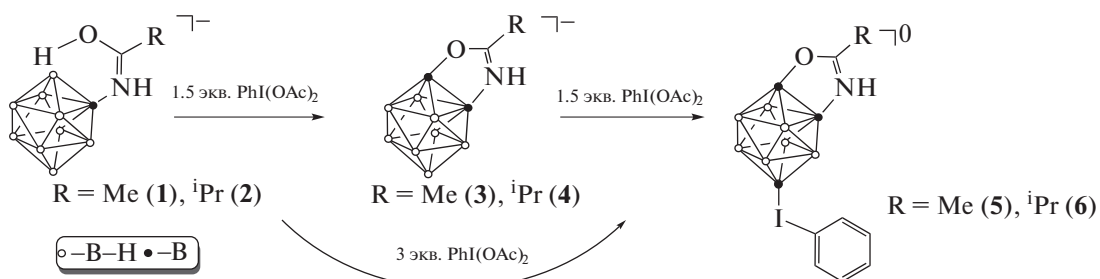


Схема 1.

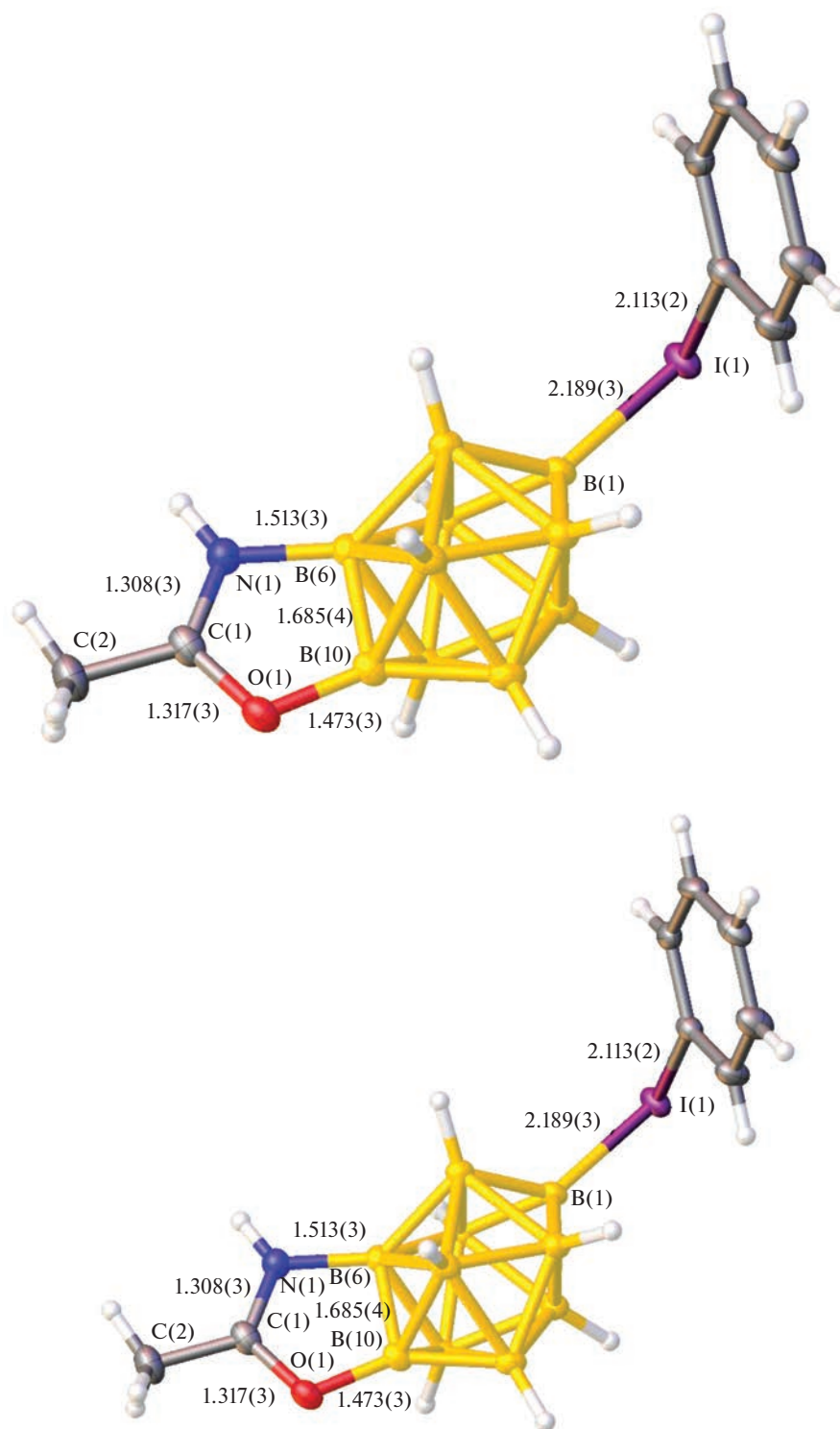


Рис. 2. Строение соединения $[B_{10}H_7(1-IPh)(6,10-NHOCCH_3)]$ по данным РСА.

Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии (рис. 1). Так, в спектре ^{11}B ЯМР целевого *клозо*-декаборана (**1**) наблюдаются три сигнала от замещенных позиций: при 30.2 м. д. от апикального атома кластера,

связанного с кислородом бороксазольного фрагмента, сильно уширенный синглет при -4.8 м. д. от апикального атома бора с иодониевым заместителем и при -10.1 м. д. от замещенного экваториального атома бора. Незамещенные атомы бо-

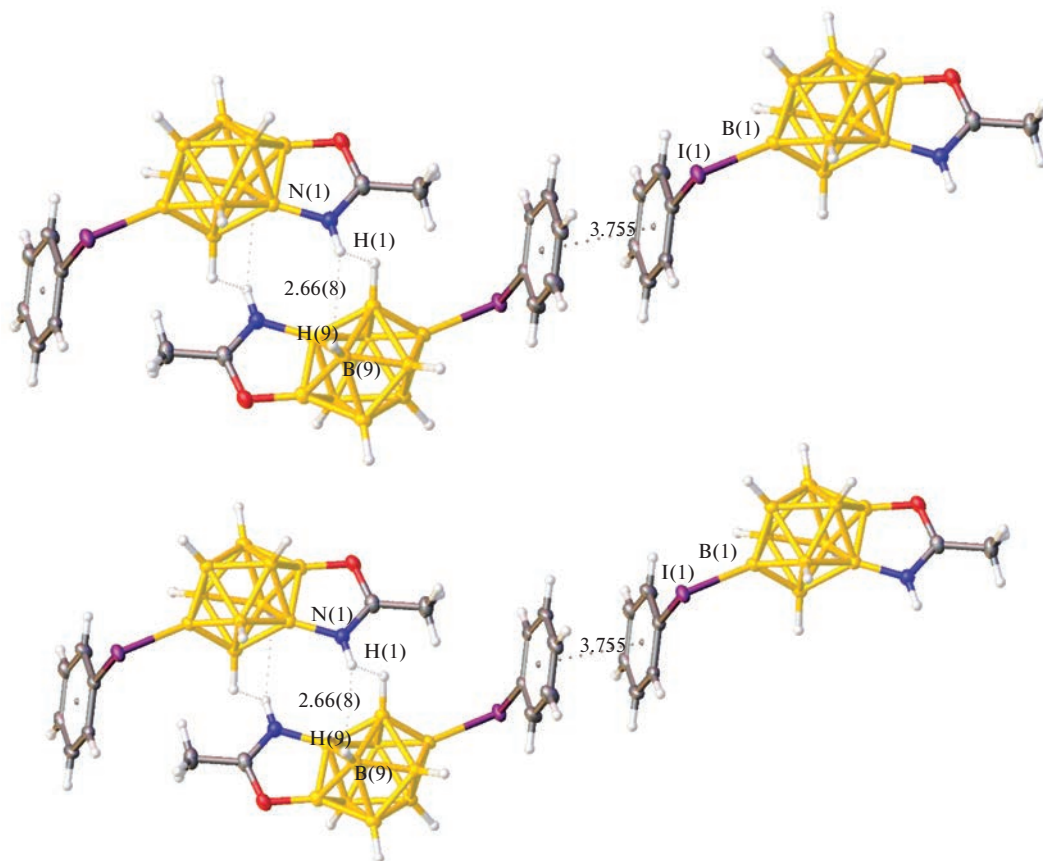


Рис. 3. Слабые взаимодействия в структуре соединения $[B_{10}H_7(1\text{-IPh})(6,10\text{-NHOCCH}_3)]$ по данным РСА.

ра кластерного остова проявляются в виде группы сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 3 : 1.

Строение заместителей в полученных *клозо*-боранах устанавливали с помощью мультijядерной спектроскопии ЯМР. Так, в ^1H ЯМР-спектре соединения **5** наблюдаются две группы сигналов от атомов водорода заместителей. Бороксазольный фрагмент представлен синглетом метильной группы ($I = 3$) при 2.45 м. д. и уширенным синглетом иминного протона ($I = 1$) при 6.68 м. д. Фенильное кольцо дает три мультиплета в области ароматических протонов при 8.04 ($I = 2$), 7.58 ($I = 1$) и 7.40 м. д. ($I = 2$).

Молекулярная структура соединения $[B_{10}H_7(1\text{-IPh})(6,10\text{-NHOCCH}_3)]$ установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (рис. 2). Данные РСА подтверждают расположение и строение заместителей. Фенилиодониевый заместитель находится в апикальном положении, а бороксазольное кольцо образовано с участием апикальной грани $B(6)B(10)$. Длины связей $B(1)I(1)$, $B(6)N(1)$ и $B(10)O(1)$ составляют 2.113(2), 1.513(3) и 1.473(3) Å соответственно, что указывает на их ординарный характер и отсутствие дополнитель-

ного сопряжения с ароматической электронной плотностью кластерного остова.

В бороксазольном фрагменте длины связей $N(1)C(1)$ и $C(1)O(1)$ составляют 1.308(3) и 1.317(3) Å, что указывает на промежуточный характер кратности связей [37] и наличие сопряжения в фрагменте $N(1)C(1)O(1)$, а также делокализации на нем положительного заряда.

Необходимо отметить, что в структуре наблюдаются два типа слабых взаимодействий (рис. 3). Диводородные связи между протонами бороксазольных колец и атомами водорода в экваториальном поясе соседнего кластера длиной ~ 2.66 Å обуславливают образование centrosymmetricheskikh димеров. В структуре также наблюдаются стекинг-взаимодействия между фенильными кольцами иодониевых заместителей соседних кластеров. Заместители расположены антипараллельно, межплоскостное расстояние составляет 3.755 Å со сдвигом центров на 1.614 Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получен трехзамещенный нейтральный *клозо*-декаборан, содержащий фе-

нилиодониевый заместитель в апикальном положении и бороксазольный цикл, аннелированный к апикальной грани В(6)В(10). Структура полученного производного установлена методом РСА. Данный класс соединений представляет удобную платформу для дальнейшей модификации клозо-декаборатного аниона.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (21-13-00450).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Couto M., Alamón C., García M. et al. // Cells. 2020. V. 9. № 6. P. 1408. <https://doi.org/10.3390/cells9061408>
2. Golub I.E., Filippov O.A., Kulikova V.A. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 12. P. 2920. <https://doi.org/10.3390/molecules25122920>
3. Knapp C. Weakly Coordinating Anions: Halogenated Borates and Dodecaborates // Comprehensive Inorganic Chemistry II. Elsevier, 2013. P. 651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
4. Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
5. Shen Y., Kong X., Yang F. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 42. P. 16707. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02467>
6. Wang Z., Chen B., Zhang H. et al. // Mater. Chem. Front. 2022. V. 6. № 6. P. 783. <https://doi.org/10.1039/D1QM01567B>
7. Tanaka K., Gon M., Ito S. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 472. P. 214779. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214779>
8. Mori T. // J. Solid State Chem. 2019. V. 275. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.046>
9. Ali F., S Hosmane N., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
10. Dymova M.A., Taskaev S.Y., Richter V.A. et al. // Cancer Commun. 2020. V. 40. № 9. P. 406. <https://doi.org/10.1002/cac2.12089>
11. Shakerzadeh E., Tahmasebi E., van Duong L. et al. // Boron Clusters in Biomedical Applications: A Theoretical Viewpoint // Characteristics and Applications of Boron. IntechOpen, 2022. <https://doi.org/10.5772/intechopen.106215>
12. Авдеева В.В., Полякова И.В., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. С. 1491.
13. Kapuściński S., Hietsoi O., Pietrzak A. et al. // Chem. Commun. 2022. V. 58. № 6. P. 851. <https://doi.org/10.1039/D1CC06485A>
14. Isono A., Tsuji M., Sanada Y. et al. // ChemMedChem. 2019. V. 14. № 8. P. 823. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201800793>
15. Shi Y., Li J., Zhang Z. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 50. P. 43387. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14682>
16. Shi Y., Fu Q., Li J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 50. P. 55564. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15251>
17. Rykowski S., Gurda-Woźna D., Orlicka-Płocka M. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.3390/ijms22052772>
18. Hamilton E.J.M., Leung H.T., Kultyshev R.G. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 4. P. 2374. <https://doi.org/10.1021/ic2023709>
19. Laila Z., Abi-Ghaida F., al Anwar S. et al. // Main Group Chem. 2015. V. 14. № 4. P. 301. <https://doi.org/10.3233/MGC-150173>
20. Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al. // ACS Cent. Sci. 2022. V. 8. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
21. Неумолотов Н.К., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. С. 1417.
22. Rzeszutarska E., Novozhilova I., Kaszyński P. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 22. P. 14351. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02477>
23. Kapuscinski S., Abdulmojeed M.B., Schafer T.E. et al. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. № 4. P. 1066. <https://doi.org/10.1039/d0qi01353f>
24. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 248. <https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
25. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018>
26. Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. С. 1588.
27. Prikaznov A.V., Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 9. P. 1494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
28. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. V. 11. № 8. P. 977. <https://doi.org/10.1039/b715363e>
29. Yorov K.E., Zhdanov A.P., Kamilov R.Kh. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2022. V. 5. № 8. P. 11529. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02550>
30. Stepanova M., Dobrodumov A., Averianov I. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 18. P. 3864. <https://doi.org/10.3390/polym14183864>

31. Нелюбин А.В., Соколов М.С., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1562.
32. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391.
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
33. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
34. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
36. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
37. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1987. P. S1.
<https://doi.org/10.1039/p298700000s1>