

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА С-БОРИЛИРОВАННЫХ
АМИДОВ НА ОСНОВЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

© 2019 г. И. Н. Клюкин^{1,2,*}, Н. А. Селиванов², А. Ю. Быков², А. П. Жданов²,
К. Ю. Жижин², Н. Т. Кузнецов²

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*E-mail: klukinil@gmail.com

Поступила в редакцию 30.04.2019 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 17.06.2019 г.

Исследовано взаимодействие монокарбонильного производного клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$ с N-нуклеофилами. Установлено, что в реакции присоединения способны вступать не только первичные и вторичные, но и третичные амины. Показано, что в полученных борилированных амидных производных связь C–N крайне лабильна и в кислой среде происходит ее расщепление с образованием исходного $[B_{10}H_9CO]^-$. В нейтральной среде в водных растворах происходит гидролиз борилированных амидов с образованием карбоксилатного производного общего вида $[B_{10}H_9COOH]^{2-}$. Все полученные производные выделены и исследованы методами ИК- и ЯМР (1H , ^{11}B , ^{13}C) спектроскопии.

Ключевые слова: клозо-декаборатный анион, карбонильные производные, нуклеофильное присоединение

DOI: 10.1134/S0044457X19110084

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует множество практических [1–3] и теоретических работ [4, 5], посвященных химии кластерных соединений бора (для более подробного ознакомления см. обзоры [6–8]). Интерес к данным соединениям обусловлен комплексом физико-химических и биологических свойств, таких как высокая термодинамическая стабильность [9], растворимость в воде [10] и низкая токсичность [11]. Борные кластеры могут легко модифицироваться с образованием молекул с различными функциональными экзополлиэдрическими группами [12–15]. Таким образом, отличительные физические и химические свойства делают борводородные кластеры и их карборановые и металлоборановые аналоги перспективными стартовыми платформами для создания веществ и материалов для бор-нейтронозахватной терапии [16, 17], катализа [3], оптоэлектроники [18].

Основной подход к функционализации борных кластеров основан на электрофильном [19], радикальном [20] и электрофильно-индуцируемом нуклеофильном замещении [21] и позволяет варьировать количество введенных экзополлиэдрических групп и региоизомерный состав целевых производных. Основное внимание исследо-

вателей направлено на создание производных с экзополлиэдрическими кратными связями, таких как нитрильные производные клозо-декаборатного аниона [22, 23]. Данный тип производных может подвергаться дальнейшей функционализации на основе процессов нуклеофильного присоединения.

Производные клозо-боратного аниона с экзополлиэдрической связью B–C интенсивно изучались теоретически [24, 25] и экспериментально [26, 27]. Карбонильные производные $[B_nH_{n-1}CO]^-$ ($n = 10, 12$) являются наиболее интересным классом соединений, содержащих экзополлиэдрическую связь B–C. Эти молекулы очень стабильны и не окисляются на воздухе и в водных растворах [26]. $[B_nH_{n-1}CO]^-$ способны подвергаться функционализации на основе процессов присоединения молекул нуклеофила к кратной связи CO-группы. $[B_nH_{n-1}CO]^-$ – перспективная стартовая молекулярная платформа для создания различных классов борилированных производных клозо-декаборатного аниона: $[B_nH_{n-1}COOH]^{2-}$, $[B_nH_{n-1}COOR]^{2-}$, $[B_nH_{n-1}CONHR]^{2-}$ и т.д. [28, 29].

Основной целью данной работы было изучение закономерностей присоединения аминов к

кратной связи СО монокарбонильного производного *κ*-декаборатного аниона общего вида $[B_nH_{n-1}CO]^-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП “Научно-аналитического центра ФГУП “ИРЕА” Национального исследовательского центра Курчатовский институт”.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–600 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в вазелиновом масле (Aldrich).

Спектры ЯМР (1H , ^{11}B , ^{13}C) растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 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. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Синтез борилированных амидов

$((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CONHC_4H_9]$. (Группы атомов по мере удаления их от борного остова здесь и далее обозначены буквами греческого алфавита в порядке α , β , γ , δ). Навеску 0.30 г (0.0014 моль) $(Bu_4N)B_{10}H_9CO$ растворяли в 5 мл ацетонитрила (CH_3CN), добавляли 0.3 мл $BuNH_2$ и нагревали в течение 5 ч при температуре 70°C. По окончании процесса раствор охлаждали до комнатной температуры, добавляли $((C_6H_5)_4P)Cl$ и концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт промывали двумя порциями диэтилового эфира. Получено 0.55 г (90%) $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CONHC_4H_9]$. ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(BH)$ 2470 cm^{-1} , $\nu(NH)$ 3435 cm^{-1} , $\nu(CO)$ 1640 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}B\{-^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): 0.3 (д, 1В, $B_{ап}$), -1.0 (д, 1В, $B_{ап}$), -23.9 (с, 1В, $B_{зам}$), -27.6 (д, 7В, $B_{экв}$); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, $B_{10}H_8$), 8.07 (м, 8Н, Ph_4P^+), 7.90 (м, 16Н, Ph_4P^+), 7.80 (м, 16Н, Ph_4P^+), 6.75 (шир. сигнал, 1Н, NH), 2.95 (м, 2Н, $CH_2(\alpha)$), 1.65 (м, 2Н, $CH_2(\beta)$), 1.31 (м, 2Н, $CH_2(\gamma)$), 0.91 (т, 3Н, $CH_3(\delta)$); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 188.5

(B_{CON}), 140.6 (Ph_4P^+), 139.8 (Ph_4P^+), 135.8 (Ph_4P^+), 122.7 (Ph_4P^+), 39.3 ($CH_2(\alpha)$), 31.8 ($CH_2(\beta)$), 19.9 ($CH_2(\gamma)$), 13.5 ($CH_2(\delta)$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	70.82;	6.01;	12.31;	1.12.
Вычислено, %:	71.03;	6.6;	12.06;	1.56.

$((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CON(C_4H_9)_2]$. (Группы атомов по мере удаления их от борного остова здесь и далее обозначены буквами греческого алфавита в порядке α , β , γ , δ). Синтез проводили по методике, аналогичной для $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CONHC_4H_9]$. Получено 0.55 г (90%). ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(BH)$ 2485 cm^{-1} , $\nu(CO)$ 1640 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}B\{-^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): -0.1 (д, 1В, $B_{ап}$), -0.9 (д, 1В, $B_{ап}$), -23.3 (с, 1В, $B_{зам}$), -27.2 (д, 7В, $B_{экв}$); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, $B_{10}H_8$), 8.07 (м, 8Н, Ph_4P^+), 7.90 (м, 16Н, Ph_4P^+), 7.80 (м, 16Н, Ph_4P^+), 3.15 (т, 4Н, $CH_2(\alpha)$), 1.56 (м, 4Н, $CH_2(\beta)$), 1.25 (м, 4Н, $CH_2(\gamma)$), 0.97 (т, 6Н, $CH_3(\delta)$); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 190.7 (B_{CON}), 140.6 (Ph_4P^+), 139.8 (Ph_4P^+), 135.8 (Ph_4P^+), 122.7 (Ph_4P^+), 52.5 ($CH_2(\alpha)$), 33.8 ($CH_2(\beta)$), 21.7 ($CH_2(\gamma)$), 14.8 ($CH_2(\delta)$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	72.25;	6.85;	11.65;	1.07.
Вычислено, %:	71.89;	7.09;	11.35;	1.47.

$((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CON(C_2H_5)_3]$. (Группы атомов по мере удаления их от борного остова здесь и далее обозначены буквами греческого алфавита в порядке α , β). Синтез осуществляли по методике, аналогичной для $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CONHC_4H_9]$. Получено 0.55 г (90%) целевого продукта. ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(BH)$ 2485 cm^{-1} , $\nu(CO)$ 1640 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}B\{-^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): -0.4 (д, 1В, $B_{ап}$), -1.6 (д, 1В, $B_{ап}$), -24.1 (с, 1В, $B_{зам}$), -28.1 (д, 7В, $B_{экв}$); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, $B_{10}H_8$), 8.07 (м, 8Н, Ph_4P^+), 7.90 (м, 16Н, Ph_4P^+), 7.80 (м, 16Н, Ph_4P^+), 3.13 (кв., 6Н, $CH_2(\alpha)$), 1.27 (м, 9Н, $CH_3(\beta)$); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 185.8 (B_{CON}), 140.6 (Ph_4P^+), 139.8 (Ph_4P^+), 135.8 (Ph_4P^+), 122.7 (Ph_4P^+), 52.5 ($CH_2(\alpha)$), 14.1 ($CH_2(\beta)$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	71.75;	6.35;	12.01;	1.21.
Вычислено, %:	71.40;	6.97;	11.69;	1.51.

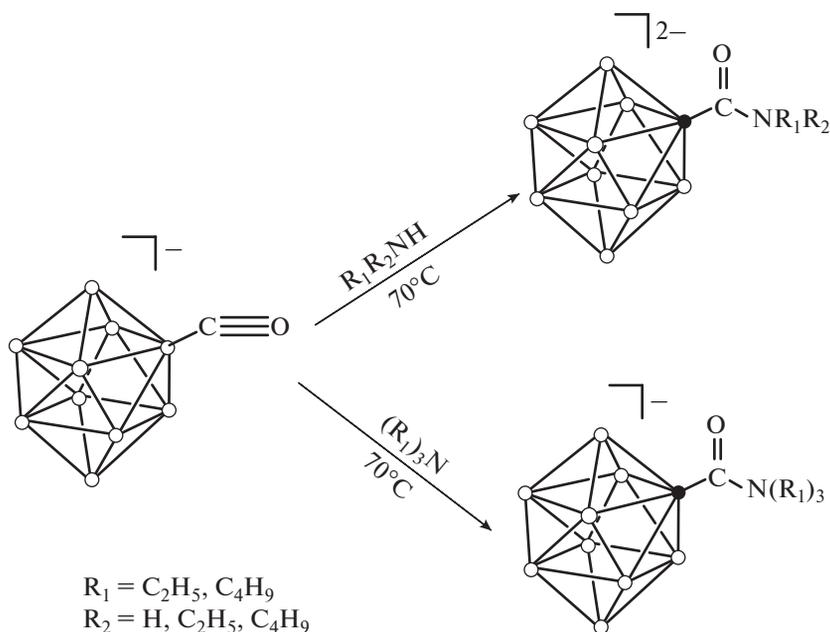


Рис. 1. Взаимодействие монокарбонильного производного $[B_{10}H_9CO]^-$ с аминами.

Синтез борилированного карбоксилата

$((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOH]$. Метод А. Навеску 0.30 г (1.2 ммоль) $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CONHC_4H_9]$ растворяли в 5 мл H_2O и нагревали при кипячении в течение 3 ч при постоянном перемешивании. После окончания нагревания раствор охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали целевое вещество. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали на воздухе диэтиловым эфиром. Получено 0.21 г (87%) $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOH]$. ИК-спектр (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(BH)$ 2485 cm^{-1} , $\nu(OH)$ 3415 cm^{-1} , $\nu(CO)$ 1704 cm^{-1} ; ЯМР ^{11}B - $\{^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): -1.1 (д, 2В, $B_{ап}$), -25.9 (с, 1В, $B_{зам}$), -28.4 (д, 7В, $B_{эв}$); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, $B_{10}H_8$), 8.07 (м, 8Н, Ph_4P^+), 7.90 (м, 16Н, Ph_4P^+), 7.80 (м, 16Н, Ph_4P^+), 4.15 (с, 1Н, $COOH$); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 192.1 (B_{COOH}), 140.6 (Ph_4P^+), 139.8 (Ph_4P^+), 135.8 (Ph_4P^+), 122.7 (Ph_4P^+).

	С	Н	В
Найдено, %:	70.21;	6.31;	12.41.
Вычислено, %:	69.98;	5.99;	12.85.

Метод Б. Получали по методике, аналогичной А. В качестве стартового борсодержащего синтона использовали $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CON(C_4H_9)_2]$. Получено 0.21 г (87%) $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOH]$.

Метод В. Получали по методике, аналогичной А. В качестве стартового борсодержащего синтона ис-

пользовали $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9CON(C_2H_5)_3]$. Получено 0.21 г (87%) $((C_6H_5)_4P)_2[2-B_{10}H_9COOH]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих работах были изучены процессы присоединения первичных аминов к монокарбонильным производным $[B_{10}H_9CO]^-$ [28, 29]. В настоящей работе изучены процессы присоединения вторичных и третичных аминов. Взаимодействие $[B_{10}H_9CO]^-$ с аминами протекает в мягких условиях в среде ацетонитрила при температуре 70°C. Контроль за ходом реакции и определение структуры полученных производных осуществляли методами мультijядерной ЯМР-, ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^{11}B соединения $(Bu_4N)[B_{10}H_9CONHC_4H_9]$ (рис. 1) наблюдаются два сигнала от различных апикальных атомов бора при 0.3 и -1.0 м.д., сигнал от замещенного атома бора при -23.9 м.д., который не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия, а также сигнал в сильном поле от экваториальных атомов бора при -27.6 м.д. Этот вид спектра соответствует монозамещенному производному *клого*-декаборатного аниона с экваториальной позицией заместителя. В спектре ЯМР 1H $((C_6H_5)_4P)_2[B_{10}H_9CONHC_4H_9]$ помимо сигналов от тетрафенилфосфониевых катионов наблюдаются сигналы от атомов экзополлиэдрического заместителя: широкий сигнал при 6.75 м.д. от амидного протона, а также сигналы от бутильной группы. В спектре ЯМР ^{13}C этого соединения помимо сигналов от тетрафенилфос-

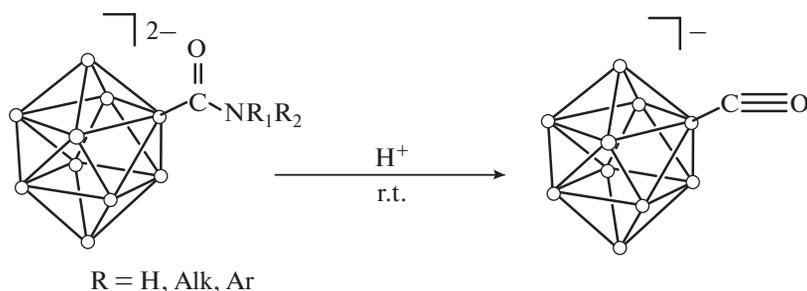


Рис. 2. Расщепление связи C–N в C-борилированных амидах в кислотных условиях.

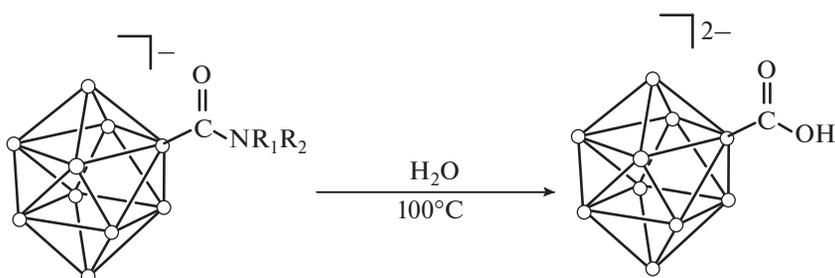


Рис. 3. Взаимодействие C-борилированных амидов с водой.

фониевых катионов наблюдаются сигналы от углеродных атомов экзополиэдрического заместителя: сигнал при 190.0 м.д. от амидного атома углерода и сигналы от атомов углерода бутильной группы.

Обнаружено, что, в отличие от органических аналогов, в полученных борилированных производных связь C–N является очень лабильной и способной расщепляться в кислой среде с образованием исходного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$ (рис. 2). При нагревании до $\sim 100^\circ C$ в амидных производных также происходит расщепление связи C–N с образованием исходного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$.

В нейтральной среде в водном растворе при температуре кипения происходит гидролиз борилированных амидных производных с образованием карбоксилатного производного общего вида $[B_{10}H_9COOH]^{2-}$ (рис. 3).

Контроль за ходом реакции и определение структуры полученных производных осуществляли методами мультядерной ЯМР, ИК-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР ^{11}B $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9COOH]$ наблюдаются сигнал при -1.1 м.д. с $I = 2$, соответствующий атомам бора в апикальных позициях, сигнал при -25.9 м.д. с интегральной интенсивностью, равной 1, соответствующий атому бора от замещенной позиции, а также сигнал при -28.4 от атомов бора в экваториальных позициях. В спектре ЯМР 1H $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9(OC_2H_5)]$ помимо сигналов от тетрафенилфосфониевых кати-

онов наблюдается сигнал от протона экзополиэдрической карбоксильной группы при 4.12 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C помимо сигналов от тетрафенилфосфониевых катионов наблюдается сигнал от углеродных атомов карбоксилатной группы экзополиэдрического заместителя при 192.1 м.д.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимодействие монокарбонильного производного *клого*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9CO]^-$ с N-нуклеофилами. Установлено, что в реакции присоединения способны вступать не только первичные и вторичные, но также и третичные амины. Показано, что в полученных борилированных амидных производных связь C–N является крайне лабильной, и в кислой среде происходит процесс ее расщепления с образованием исходного $[B_{10}H_9CO]^-$. В нейтральной среде в водных растворах происходит гидролиз борилированных амидов с образованием карбоксилатного производного общего вида $[B_{10}H_9COOH]^{2-}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00049).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Sun Y., Lin F. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. P. 15609.
<https://doi.org/10.1002/anie.201607867>
2. Kaszyński P., Ringstrand B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 6576.
<https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
3. Matveev E.Yu., Retivov V.M., Razgonyayeva G.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 10. P. 1549.
4. Vologzhanina A.V., Korlyukov A.A., Avdeeva V.V. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 117. P. 13138.
<https://doi.org/10.1021/jp405270u>
5. Kochnev V.K., Kuznetsov N.T. // *Comput. Theor. Chem.* 2016. V. 77. P. 1075.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.11.014>
6. Olid D., Núñez R., Viñas C. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 3318.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35441a>
7. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // *Dalton Trans.* 2008. V. 8. P. 977.
<https://doi.org/10.1039/b715363e>
8. Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2089.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
9. Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsch D. et al. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 4195.
<https://doi.org/10.1039/c7cc00794a>
10. Prikaznov A.V., Bragin V.I., Davydova M.N. et al. // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 2007. V. 72. № 12. P. 1689.
<https://doi.org/10.1135/cccc20071689>
11. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Yu., Kluykin I.N. et al. // *Macrocycl. Chem.* 2017. V. 10. № 4–5. P. 505.
<https://doi.org/10.6060/mhc171254z>
12. Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2005. V. 50. № 1. P. 29.
13. Zhizhin K.Yu., Vovk O.O., Malinina E.N. et al. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2001. V. 619. № 27. P. 613.
14. Hawthorne M.F., Mavunkal I.J., Knobler C.B. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 4427.
<https://doi.org/10.1021/ic3014267>
15. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu. et al. // *J. Inorg. Chem. Comm.* 2014. V. 50. P. 28.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
16. Viñas C., Teixidor I. // *Future Med. Chem.* 2013. V. 5. P. 617.
<https://doi.org/10.4155/fmc.13.41>
17. Sivaev I.B., Bregadze V.V. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 11. P. 1433.
18. Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al. // *J. Mater. Chem.* 2013. V. 1. P. 1144.
19. Jelinek T., Štibr B., Mareš F. // *Polyhedron.* 1987. V. 6. P. 1737.
20. Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al. // *Polyhedron.* 2015. V. 101. № 24. P. 215.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
21. Hertler W.R., Raasch M.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. P. 3661.
22. Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Yu. et al. // *Polyhedron.* 2017. V. 23. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
23. Daines E.A., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 471. P. 372.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.054>
24. Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. // *Inorg. Chem.* 1992. V. 31. P. 2889.
<https://doi.org/10.1021/ic00039a041>
25. Hertler W.R., Knoth W.H., Muetterties E.L. // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. P. 288.
26. Qin X.F., Wu H.S., Jiao H. // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2007. V. 822. P. 111.
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.08.001>
27. Qin X., Wu H., Jiao H. // *J. Mol. Struct. Theochem.* 2007. V. 810. P. 135.
<https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.02.018>
28. Wilbur D.S., Chyan M.K., Hamlin D.K. et al. // *Nucl. Med. Biol.* 2010. V. 37. P. 167.
<https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2009.10.004>
29. Wilbur D.S., Chyan M., Hamlin D.K. et al. // *Bioconjugate Chem.* 2009. V. 20. P. 591.
<https://doi.org/10.1021/bc800515d>