

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ С АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2019 г. Е. Ю. Матвеев^{1, 2, *}, С. С. Акимов³, А. С. Кубасов¹, В. М. Ретивов⁴,
К. Ю. Жижин^{1, 2}, Н. Т. Кузнецов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

³ООО “Химмед”, Каширское шоссе, 9, Москва, 115230 Россия

⁴НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА”, Богородский Вал, 3, Москва, 107076 Россия

*E-mail: cat1983@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2019 г.

После доработки 03.06.2019 г.

Принята к публикации 17.07.2019 г.

Изучено взаимодействие тетрагидрофуранового, тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и ряда аминокислот (глицина, цистеина, серина, *n*-аминобензойной кислоты). Показано, что в ходе реакций происходит раскрытие *экзо*-полиэдрического циклического заместителя с образованием *клозо*-декаборатов, содержащих пendentную аминокислотную группу, при этом нуклеофильный реагент присоединяется через атом кислорода. В качестве нуклеофильных реагентов могут выступать как сами аминокислоты (в водной среде), так и их натриевые соли (в среде диметилформамида). Все полученные соединения фактически являются эффективными полидентатными лигандами, способными координироваться металлом как за счет донорных атомов присоединенного фрагмента аминокислоты, так и посредством образования трехцентровых двухэлектронных связей. Синтезированные вещества исследованы методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, полядерной (^{11}B , ^{13}C и 1H) ЯМР-спектроскопии, ESI масс-спектрометрии. *Клозо*-декабораты с пendentными фрагментами аминокислот представляют интерес в ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей из-за высокого содержания атомов бора и удобного способа их транспорта к пораженным клеткам.

Ключевые слова: борводороды, *клозо*-декаборатный анион, раскрытие циклического заместителя, аминокислоты, *клозо*-декабораты с пendentной функциональной группой, ^{10}B -нейтронозахватная терапия

DOI: 10.1134/S0044457X19120092

ВВЕДЕНИЕ

Производные кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) в настоящее время представляют интерес в синтезе соединений, перспективных для применения в ^{10}B -нейтронозахватной терапии (^{10}B -НЗТ) злокачественных опухолей из-за высокого содержания атомов бора в молекуле [1–4]. Одной из наиболее актуальных задач является поиск методов направленной функционализации борных кластеров для удобного способа их транспорта к пораженным клеткам. Анионы $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) могут быть модифицированы как за счет радикальных реакций, так и посредством реакций, протекающих по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (EINS) [5–14]. Полученные замещенные *клозо*-бораты могут быть функционализированы за счет

введенных *экзо*-полиэдрических функциональных групп [15–18]. На основе кластерных анионов бора и их производных могут быть также получены различные комплексные соединения, в которых анионы $[B_nH_n]^{2-}$ могут находиться как во внешней сфере, так и быть связаны с комплексообразователем *M* трехцентровыми взаимодействиями *M–H–B* [19–21]. Координационные соединения с лигандами на основе борных кластеров могут выступать в качестве препаратов сочетанного действия для ^{10}B -НЗТ [1–4]. Однако один из наиболее эффективных методов функционализации анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) заключается в раскрытии циклических заместителей оксониевого и тиониевого типов в соответствующих производных с получением соединений с пendentными функциональными группами. Эти

реакции протекают при действии нуклеофилов различного типа (N-, O-, S-, Hal-нуклеофилы и т.д.) и могут быть использованы для введения фрагментов больших молекул, в том числе биологически активных (аминокислот, нуклеотидов, углеводов, краун-эфиров и т.д.) [9, 22–37].

Соединения с пendantsными биологически активными функциональными группами представляют особый интерес из-за их обособленности от борного кластера.

Такие производные непосредственно можно использовать в ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей либо в качестве полидентатных лигандов для синтеза комплексных соединений, которые могут применяться как в классической ^{10}B -НЗТ, так и в терапии сочетанного действия.

Аминокислоты являются одними из наиболее распространенных биогенных соединений. Помимо своей роли остатков в белках, они участвуют во множестве важных биологических процессов, таких как транспорт нейротрансмиттеров и биосинтез. Поэтому очень актуальной является разработка методов синтеза производных *клозо*-боратных анионов с аминокислотными группами, которые могут стать перспективными соединениями для применения в ^{10}B -НЗТ.

Цель настоящей работы – исследование реакций тетрагидрофуранового, тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и ряда аминокислот (глицина, серина, цистеина, *n*-аминобензойной кислоты).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

[2-(1-(1,4-Диоксаний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)[B₁₀H₉O₂C₄H₈], [2-(1-(тетрагидрофураний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)[B₁₀H₉OC₄H₈] и [2-(1-(тетрагидропираний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)[B₁₀H₉OC₃H₈] синтезировали по разработанной ранее методике [38]. 1,4-Диоксан, тетрагидропиран, тетрагидрофуран очищали согласно [39]. Натриевые соли глицина, серина и аланина получали согласно [40]. Метанол (99.9%, Merck), этанол (99.9%, Merck), диметилформамид (99.9%, Aldrich), глицин (99%), L-серин (97%), L-цистеин (99%), *n*-аминобензойную кислоту (х. ч.), хлорид тетрафенилфосфония (99.9%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Методы физико-химического анализа

Элементный анализ на углерод, водород, азот и серу 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 “Исследовательский научно-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА”.

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на ИК-фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”) в области 7000–300 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле (Aldrich) или во фторированном масле “Fluorolube” (Merck).

Спектры ЯМР (1H , ^{11}B и ^{13}C) растворов 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 и эфират трехфтористого бора (^{11}B).

Масс-спектры с электроспрей-ионизацией пробы для растворов исследуемых веществ в воде и ацетонитриле записывали на спектрометре Bruker MicrOTOF-Q (Bruker Daltonik, Germany). Условия ионизации: Apollo II, источник ионизации – электроспрей, напряжение $+(-)4500$ В, температура 200°C, поток 3 мкл/мин.

Взаимодействие с глицинатом натрия

К раствору (Bu₄N)[B₁₀H₉O₂C₄H₈] (0.90 г, 2 ммоль), (Bu₄N)[B₁₀H₉OC₃H₈] (0.90 г, 2 ммоль) или (Bu₄N)[B₁₀H₉OC₄H₈] (0.90 г, 2 ммоль) в диметилформамиде (15 мл) добавляли глицинат натрия (0.20 г, 2 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч. Полученный раствор выливали в 50 мл 0.04 М водного раствора (Ph₄P)Cl. Полученный светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола и высушивали в глубоком вакууме.

2-[2-(2-(Аминоацетилокси)этокси)этокси]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрафенилфосфония (Ph₄P)₂[B₁₀H₉(O(CH₂)₂)₂OOCCH₂NH₂]. Выход 1.49 г (78%). ЯМР 1H (сигналы от катиона не указаны) (CD₃CN, δ , м. д.): 4.45 (т, 2H, CH₂ (α)), 3.87 (т, 2H, CH₂ (β)), 3.56 (т, 2H, CH₂ (δ)), 3.42 (т, 2H, CH₂ (γ)), 3.30 (с, 2H, –OC(O)CH₂), 2.42 (с, 2H, NH₂); ЯМР ^{11}B (CD₃CN, δ , м. д.): –1.3 (с, BO (2)), –4.5, –7.7 (оба д, по 1B, BH (10,1)), –24.4 (м, BH (3,5,6,9)), –29.0 (д, 2B, BH (7,8)), –34.7 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (CD₃CN, δ , м. д.): 163.5 (C=O), 72.4 (CH₂ (β)), 68.7 (CH₂ (α)), 63.6 (CH₂ (γ)), 61.7 (CH₂ (δ)), 40.6 (–OC(O)CH₂).

ИК-спектр (см^{-1}): 3415 ($\nu(\text{N-H})$), 2450 ($\nu(\text{B-H})$), 1677 ($\nu(\text{C=O})$), 1615 ($\delta(\text{H-N-H})$), 1067–1151 ($\nu(\text{C-O})$).

	C	H	N	B
Найдено, %:	67.02;	6.38;	1.50;	11.19.
Для $\text{C}_{54}\text{H}_{61}\text{P}_2\text{B}_{10}\text{O}_4\text{N}$				
вычислено, %:	67.69;	6.42;	1.46;	11.28.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 280.33 $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{CH}_2)_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$ ($\text{B}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{C}_6\text{N}$). Вычислено: $M = 280.36$. Найдено, а. е. м.: 618.71 $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{CH}_2)_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$ ($\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{PB}_{10}\text{O}_4\text{N}$). Вычислено: $M = 618.74$.

2-[5-(Аминоацетилокси)пентилокси]нонагидроклозо-декаборат тетрафенилфосфония (Ph_4P) $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OOCCH}_2\text{NH}_2]$. Выход 1.57 г (82%). ЯМР ^1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 4.15 (т, 2H, CH_2 (ϵ)), 3.61 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.12 (с, 2H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$), 2.35 (с, 2H, NH_2), 2.19 (м, 2H, CH_2 (β)), 1.92 (м, 2H, CH_2 (γ)), 1.65 (м, 2H, CH_2 (δ)); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.1 (с, BO (2)), -4.6 , -7.9 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -24.5 (м, BH (3,5,6,9)), -29.1 (д, 2B, BH (7,8)), -34.5 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 163.2 (C=O), 69.8 (CH_2 (α)), 67.2 (CH_2 (ϵ)), 40.2 ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$), 30.0 (CH_2 (β)), 28.3 (CH_2 (δ)), 20.5 (CH_2 (γ)). ИК-спектр (см^{-1}): 3419 ($\nu(\text{N-H})$), 2452 ($\nu(\text{B-H})$), 1682 ($\nu(\text{C=O})$), 1615 ($\delta(\text{H-N-H})$), 1054–1149 ($\nu(\text{C-O})$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	69.43;	6.60;	11.22;	1.51.
Для $\text{C}_{55}\text{H}_{63}\text{P}_2\text{B}_{10}\text{O}_3\text{N}$				
вычислено, %:	69.09;	6.64;	11.31;	1.46.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 278.36 $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)]^{2-}\}^-$ ($\text{B}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{C}_7\text{N}$). Вычислено: $M = 278.38$. Найдено, а. е. м.: 616.74 $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)]^{2-}\}^-$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{43}\text{PB}_{10}\text{O}_3\text{N}$). Вычислено: $M = 616.77$.

2-[4-(Аминоацетилокси)бутокси]нонагидро-клозо-декаборат тетрафенилфосфония (Ph_4P) $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OOCCH}_2\text{NH}_2]$. Выход 1.41 г (75%).

ЯМР ^1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 4.21 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.69 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.21 (с, 2H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$), 2.38 (м, 2H, CH_2 (β)), 2.41 (с, 2H, NH_2), 1.71 (м, 2H, CH_2 (γ)); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.1 (с, BO (2)), -4.8 , -7.9 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -24.6 (м, BH (3, 5, 6, 9)), -29.1 (д, 2B, BH (7,8)), -34.9 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ ,

м. д.): 162.5 (C=O), 70.1 (CH_2 (α)), 68.4 (CH_2 (δ)), 40.4 ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2$), 29.6 (CH_2 (β)), 25.2 (CH_2 (γ)).

ИК-спектр (см^{-1}): 3411 ($\nu(\text{N-H})$), 2448 ($\nu(\text{B-H})$), 1680 ($\nu(\text{C=O})$), 1614 ($\delta(\text{H-N-H})$), 1045–1156 ($\nu(\text{C-O})$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	69.21;	6.48;	11.39;	1.54.
Для $\text{C}_{54}\text{H}_{61}\text{P}_2\text{B}_{10}\text{O}_3\text{N}$				
вычислено, %:	68.84;	6.53;	11.47;	1.49.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 264.32 $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)]^{2-}\}^-$ ($\text{B}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{C}_6\text{N}$). Вычислено: $M = 264.36$. Найдено, а. е. м.: 602.72 $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OOCCH}_2\text{NH}_2)]^{2-}\}^-$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{B}_{10}\text{O}_3$). Вычислено: $M = 602.75$.

Взаимодействие с 2-амино-3-гидроксипропаном натрия. К раствору (Bu_4N) $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]$ (0.90 г, 2 ммоль), (Bu_4N) $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]$ (0.90 г, 2 ммоль) или (Bu_4N) $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8]$ (0.90 г, 2 ммоль) в диметилформамиде (15 мл) добавляли 2-амино-3-гидроксипропаноат натрия (0.26 г, 2 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч. Полученный раствор выливали в 50 мл 0.04 М водного раствора (Ph_4P)Cl. Полученный светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола и высушивали в глубоком вакууме.

2-[2-(2-(2-Амино-3-гидроксипропаноилокси)этокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат тетрафенилфосфония (Ph_4P) $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{CH}_2)_2)_2\text{OOCCH}_2\text{ONCH}_2\text{NH}_2]$. Выход: 1.42 г (72%).

ЯМР ^1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 4.42 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.85 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.59 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.50 (с, 1H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$), 3.42 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.38 (м, 1H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$), 2.51 (с, 2H, NH_2); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.0 (с, BO (2)), -4.7 , -7.9 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -24.6 (м, BH (3, 5, 6, 9)), -29.4 (д, 2B, BH (7,8)), -34.8 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , δ , м. д.): 164.7 (C=O), 72.1 (CH_2 (β)), 67.9 (CH_2 (γ)), 64.5 (CH_2 (α)), 63.8 ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$), 62.7 (CH_2 (δ)), 59.2 ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$).

ИК-спектр (см^{-1}): 3476–3498 ($\nu(\text{O-H})$), 3415 ($\nu(\text{N-H})$), 2447 ($\nu(\text{B-H})$), 1676 ($\nu(\text{C=O})$), 1621 ($\delta(\text{H-N-H})$), 1062–1149 ($\nu(\text{C-O})$).

	C	H	N	B
Найдено, %:	67.13;	6.48;	1.48;	10.85.
Для $\text{C}_{55}\text{H}_{64}\text{P}_2\text{B}_{10}\text{O}_5\text{N}$				
вычислено, %:	66.78;	6.52;	1.42;	10.93.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 311.38 $\{H^+ + [B_{10}H_9O_2C_4H_8OCOCH_2OHCH_2NH_2]^{2-}\}^-$ ($B_{10}H_{25}O_5C_7N$). Вычислено: $M = 311.39$. Найдено, а. е. м.: 649.74 $\{(C_6H_5)_4P^+ + [B_{10}H_9O_2C_4H_8OCOCH_2OHCH_2NH_2]^{2-}\}^-$ ($C_{31}H_{44}PB_{10}O_5N$). Вычислено: $M = 649.78$.

2-[5-(2-Амино-3-гидроксипропаноилокси)пентилокси]нонагидро-клозо-декаборат тетрафенилфосфония $(Ph_4P)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_5OOCCH_2OHCH_2NH_2]$. Выход 1.34 г (68%).

ЯМР 1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 4.26 (м, 1H, $-OC(O)CH(NH_2)CH_2OH$), 4.15 (т, 2H, CH_2 (ϵ)), 3.85 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.41 (м, 1H, $-OC(O)CH(NH_2)CH_2OH$), 2.24 (т, 2H, CH_2 (β)), 1.98 (т, 2H, CH_2 (γ)), 1.72 (т, 2H, CH_2 (δ)), 2.65 (с, 2H, NH_2); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.3 (с, BO (2)), -4.8, -8.0 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -24.6 (м, BH (3,5,6,9)), -29.4 (д, 2B, BH (7,8)), -34.5 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 164.1 ($C=O$), 72.3 (CH_2 (α)), 63.8 ($-OC(O)CH(NH_2)CH_2OH$), 67.2 (CH_2 (ϵ)), 59.8 ($-OC(O)CH(NH_2)CH_2OH$), 29.5 (CH_2 (β)), 28.1 (CH_2 (δ)), 20.5 (CH_2 (γ)).

ИК-спектр (cm^{-1}): 3476–3498 ($\nu(O-H)$), 3415 ($\nu(N-H)$), 2451 ($\nu(B-H)$), 1680 ($\nu(C=O)$), 1625 ($\delta(H-N-H)$), 1069–1150 ($\nu(C-O)$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	68.49;	6.79;	10.87;	1.47.
Для $C_{56}H_{66}P_2B_{10}O_4N$				
вычислено, %:	68.13;	6.74;	10.95;	1.42.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 309.41 $\{H^+ + [B_{10}H_9OC_5H_{10}OCOCH_2OHCH_2NH_2]^{2-}\}^-$ ($B_{10}H_{27}O_4C_8N$). Вычислено: $M = 309.42$. Найдено, а. е. м.: 647.78 $\{(C_6H_5)_4P^+ + [B_{10}H_9OC_5H_{10}OCOCH_2OHCH_2NH_2]^{2-}\}^-$ ($C_{32}H_{46}PB_{10}O_4N$). Вычислено: $M = 647.81$.

2-[4-(2-Амино-3-гидроксипропаноилокси)буток-си]нонагидро-клозо-декаборат тетрафенилфосфония $(Ph_4P)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_4OOCCH_2OHCH_2NH_2]$. Выход 1.38 г (71%).

ЯМР 1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 4.22 (м, 1H, $-OC(O)CH(NH_2)CH_2OH$), 4.12 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.76 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.38 (м, 1H, $-OC(O)CH(NH_2)CH_2OH$), 2.24 (т, 2H, CH_2 (β)), 1.87 (т, 2H, CH_2 (γ)), 2.65 (с, 2H, NH_2); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.2 (с, BO (2)), -4.7, -7.6 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -24.7 (м, BH (3,5,6,9)), -29.6 (д, 2B, BH (7,8)), -34.7 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны)

(CD_3CN , δ , м. д.): 164.6 ($C=O$), 72.4 (CH_2 (α)), 63.8 ($-OC(O)CH(NH_2)CH_2OH$), 67.6 (CH_2 (δ)), 59.8 ($-OC(O)CH(NH_2)CH_2OH$), 29.57 (CH_2 (β)), 28.2 (CH_2 (γ)).

ИК-спектр (cm^{-1}): 3479–3486 ($\nu(O-H)$), 3414 ($\nu(N-H)$), 2449 ($\nu(B-H)$), 1678 ($\nu(C=O)$), 1629 ($\delta(H-N-H)$), 1071–1150 ($\nu(C-O)$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	68.22;	6.58;	11.03;	1.38.
Для $C_{55}H_{64}P_2B_{10}O_4N$				
вычислено, %:	67.88;	6.63;	11.11;	1.44.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 295.38 $\{H^+ + [B_{10}H_9OC_4H_8OCOCH_2OHCH_2NH_2]^{2-}\}^-$ ($B_{10}H_{25}O_4C_7N$). Вычислено: $M = 295.39$. Найдено, а. е. м.: 633.75 $\{(C_6H_5)_4P^+ + [B_{10}H_9OC_4H_8OCOCH_2OHCH_2NH_2]^{2-}\}^-$ ($C_{31}H_{44}PB_{10}O_4N$). Вычислено: $M = 633.78$.

Взаимодействие с 2-амино-3-меркаптопропаноатом натрия

К раствору $(Bu_4N)[B_{10}H_9O_2C_4H_8]$ (0.90 г, 2 ммоль), $(Bu_4N)[B_{10}H_9OC_5H_{10}]$ (0.90 г, 2 ммоль) или $(Bu_4N)[B_{10}H_9OC_4H_8]$ (0.90 г, 2 ммоль) в диметилформамиде (15 мл) добавляли 2-амино-3-гидроксипропаноат натрия (0.26 г, 2 ммоль) и реакционную смесь перемешивали в течение 4 ч. Полученный раствор выливали в 50 мл 0.04 М водного раствора $(Ph_4P)Cl$. Полученный светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из этанола и высушивали в глубоком вакууме.

2-[2-(2-(2-Амино-3-меркаптопропаноилокси)эток-си)этоксинагидро-клозо-декаборат тетрафенилфосфония $(Ph_4P)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2OOCCH_2SHCH_2NH_2]$. Выход: 1.41 г (70%).

ЯМР 1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 4.48 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.82 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.52 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.40 (с, 1H, $-OC(O)CH(NH_2)CH_2SH$), 3.35 (т, 2H, CH_2 (γ)), 2.78 (м, 1H, $-OC(O)CH(NH_2)CH_2SH$), 2.44 (с, 2H, NH_2); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.0 (с, BO (2)), -4.9, -8.1 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -24.7 (м, BH (3,5,6,9)), -29.7 (д, 2B, BH (7,8)), -34.8 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , δ , м. д.): 165.1 ($C=O$), 71.9 (CH_2 (β)), 67.7 (CH_2 (γ)), 64.2 (CH_2 (α)), 62.2 (CH_2 (δ)), 57.9 ($-OC(O)CH(NH_2)CH_2SH$), 28.4 ($-OC(O)CH(NH_2)CH_2SH$).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3417 ($\nu(\text{N-H})$), 2450 ($\nu(\text{B-H})$), 1671 ($\nu(\text{C=O})$), 1620 ($\delta(\text{H-N-H})$), 1062–1151 ($\nu(\text{C-O})$).

	C	H	B	N	S
Найдено, %:	66.07;	6.35;	10.66;	1.44;	3.15.
Для $\text{C}_{55}\text{H}_{64}\text{P}_2\text{B}_{10}\text{O}_4\text{SN}$					
вычислено, %:	65.72;	6.42;	10.75;	1.39;	3.19.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 327.45 $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{OCOCH}_2\text{SHCH}_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$ ($\text{B}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{C}_7\text{SN}$). Вычислено: $M = 327.46$. Найдено, а. е. м.: 665.81 $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8\text{OCOCH}_2\text{SHCH}_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{PB}_{10}\text{O}_4\text{SN}$). Вычислено: $M = 665.85$.

2-[5-(2-Амино-3-меркаптопропаноилокси)пентилокси]нонагидро-клозо-декаборат тетрафенилфосфония ($\text{Ph}_4\text{P}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OOCCH}_2\text{SHCH}_2\text{NH}_2]$). Выход 1.44 г (72%).

ЯМР ^1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 4.05 (т, 2H, CH_2 (ϵ)), 3.94 (м, 1H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$), 3.81 (т, 2H, CH_2 (α)), 2.91 (м, 1H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$), 2.17 (т, 2H, CH_2 (β)), 1.96 (т, 2H, CH_2 (γ)), 1.65 (т, 2H, CH_2 (δ)), 2.51 (с, 2H, NH_2); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.2 (с, BO (2)), -4.6 , -8.0 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -24.5 (м, BH (3,5,6,9)), -29.6 (д, 2B, BH (7,8)), -34.9 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 164.4 (C=O), 72.4 (CH_2 (α)), 67.2 (CH_2 (ϵ)), 60.1 ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$), 29.5 (CH_2 (β)), 28.3 ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$), 25.7 (CH_2 (δ)), 20.1 (CH_2 (γ)).

ИК-спектр (см^{-1}): 3414 ($\nu(\text{N-H})$), 2451 ($\nu(\text{B-H})$), 1678 ($\nu(\text{C=O})$), 1628 ($\delta(\text{H-N-H})$), 1074–1154 ($\nu(\text{C-O})$).

	C	H	B	N	S
Найдено, %:	67.39;	6.58;	10.69;	1.42;	3.16.
Для $\text{C}_{56}\text{H}_{66}\text{P}_2\text{B}_{10}\text{O}_3\text{SN}$					
вычислено, %:	67.04;	6.63;	10.78;	1.37;	3.20.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 325.47 $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{OCOCH}_2\text{SHCH}_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$ ($\text{B}_{10}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{C}_8\text{SN}$). Вычислено: $M = 325.48$. Найдено, а. е. м.: 663.84 $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{OCOCH}_2\text{SHCH}_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$ ($\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{PB}_{10}\text{O}_3\text{SN}$). Вычислено: $M = 663.87$.

2-[4-(2-Амино-3-меркаптопропаноилокси)бутоксинагидро-клозо-декаборат тетрафенилфосфония ($\text{Ph}_4\text{P}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OOCCH}_2\text{SHCH}_2\text{NH}_2]$). Выход 1.35 г (68%).

ЯМР ^1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 4.09 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.87 (м, 1H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$), 3.71 (т, 2H, CH_2 (α)), 2.79 (м, 1H, $-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$), 2.27 (т, 2H, CH_2 (β)), 1.81 (т, 2H, CH_2 (γ)), 2.59 (с, 2H, NH_2); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.2 (с, BO (2)), -4.8 , -7.8 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -24.6 (м, BH (3,5,6,9)), -29.5 (д, 2B, BH (7,8)), -34.8 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 164.9 (C=O), 71.8 (CH_2 (α)), 59.2 (CH_2 (δ)), 56.8 ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$), 29.57 (CH_2 (β)), 29.4 ($-\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SH}$), 25.2 (CH_2 (γ)).

ИК-спектр (см^{-1}): 3411 ($\nu(\text{N-H})$), 2448 ($\nu(\text{B-H})$), 1684 ($\nu(\text{C=O})$), 1621 ($\delta(\text{H-N-H})$), 1073–1151 ($\nu(\text{C-O})$).

	C	H	B	N	S
Найдено, %:	67.23;	6.57;	10.85;	1.46;	3.19.
Для $\text{C}_{55}\text{H}_{64}\text{P}_2\text{B}_{10}\text{O}_3\text{SN}$					
вычислено, %:	66.78;	6.52;	10.93;	1.42;	3.24.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 311.45 $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8\text{OCOCH}_2\text{SHCH}_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$ ($\text{B}_{10}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{C}_7\text{SN}$). Вычислено: $M = 311.46$. Найдено, а. е. м.: 649.80 $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8\text{OCOCH}_2\text{SHCH}_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{PB}_{10}\text{O}_3\text{SN}$). Вычислено: $M = 649.85$.

Взаимодействие с *n*-аминобензойной кислотой

В круглодонную колбу помещали 0.15 г (1.1 ммоль) *n*-аминобензойной кислоты, 40 мл воды и 0.50 г (1.1 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]$, $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]$ или $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8]$. Реакционную смесь кипятили в течение 8 ч и затем охлаждали до комнатной температуры. Осадок отфильтровывали, а фильтрат упаривали на ротаторном испарителе. Остаток сушили в вакууме масляного насоса при температуре 60°C и остаточном давлении 10^{-1} мм рт. ст. в течение 3 ч.

2-[2-(2-(4-Аммонийбензоилокси)этоксинагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония ($(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NH}_3]$). Выход 0.54 г (84%). ЯМР ^1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 7.91 (м, 2H, CH (ar)), 6.80 (м, 2H, CH (ar)), 4.91 (с, 3H, NH_3), 4.48 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.83 (т, 2H, CH_2 (α)), 3.58 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.48 (т, 2H, CH_2 (γ)); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -0.5 (с, 1B, BO (2)), -1.6 , -5.2 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -22.6 (д, 4B, BH (3,5,6,9)), -28.5 (д, 2B, BH (7,8)), -32.9 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 162.5 (C=O), 152.7 ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{N}$), 131.7, 113.2 (HC_{ar}),

118.5 ($C_{ar}-C$), 72.3 ($C\text{H}_2$ (β)), 70.7 ($C\text{H}_2$ (α)), 69.3 ($C\text{H}_2$ (δ)), 63.4 ($C\text{H}_2$ (γ)).

ИК-спектр (cm^{-1}): 3367 ($\nu(N-H)$), 3194 ($\nu(N^+-H)$), 2453 ($\nu(B-H)$), 1712 ($\nu(C=O)$), 1615 ($\delta(H-N-H)$), 1525 ($\delta(H-N^+-H)$), 1065–1157 ($\nu(C-O)_{alkox}$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	55.81;	10.29;	18.39;	4.84.
Для $B_{10}C_{27}O_4H_{59}N_2$				
вычислено, %:	55.44;	10.34;	18.48;	4.79.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 342.25 $\{H^+ + [B_{10}H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC C_6H_4NH_2]^{2-}\}^-$ ($B_{10}C_{11}O_4H_{24}N$). Вычислено: $M = 342.27$. Найдено, а. е. м.: 584.53 $\{(C_4H_9)_4N^+ + [B_{10}H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC C_6H_4NH_2]^{2-}\}^-$ ($B_{10}C_{27}O_4H_{59}N_2$). Вычислено: $M = 584.55$.

2-[5-(4-Аммиобензоилокси)пентиокси]нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония (Bu_4N)[$B_{10}H_9O(CH_2)_5OOC C_6H_4(4-NH_3)$]. Выход 0.52 г (81%).

ЯМР 1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 7.79 (м, 2H, $C\text{H}$ (ar)), 6.87 (м, 2H, $C\text{H}$ (ar)), 5.12 (с, 3H, NH_3), 4.32 (т, 2H, $C\text{H}_2$ (ϵ)), 3.69 (т, 2H, $C\text{H}_2$ (α)), 2.16 (м, 2H, $C\text{H}_2$ (β)), 1.97 (м, 2H, $C\text{H}_2$ (δ)), 1.69 (м, 2H, $C\text{H}_2$ (γ)); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -1.0 (с, 1B, BO (2)), -2.7, -4.8 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -23.2 (д, 4B, BH (3,5,6,9)), -28.4 (д, 2B, BH (7,8)), -34.1 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 164.8 ($C=O$), 151.2 ($C_{ar}-N$), 131.5, 114.0 ($H_{C_{ar}}$), 115.9 ($C_{ar}-C$), 70.2 ($C\text{H}_2$ (α)), 67.6 ($C\text{H}_2$ (ϵ)), 30.3 ($C\text{H}_2$ (β)), 28.3 ($C\text{H}_2$ (δ)), 20.4 ($C\text{H}_2$ (γ)).

ИК-спектр (cm^{-1}): 3359 ($\nu(N-H)$), 3223 ($\nu(N^+-H)$), 2447 ($\nu(B-H)$), 1715 ($\nu(C=O)$), 1606 ($\delta(H-N-H)$), 1518 ($\delta(H-N^+-H)$), 1051–1146 ($\nu(C-O)_{alkox}$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	58.02;	10.68;	18.47;	4.73.
Для $B_{10}C_{28}O_3H_{62}N_2$				
вычислено, %:	57.69;	10.72;	18.55;	4.81.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 340.30 $[B_{10}H_9OCH_2CH_2CH_2CH_2OOC C_6H_4NH_3]^-$ ($B_{10}C_{12}O_3H_{26}N$). Вычислено: $M = 340.29$.

Найдено, а. е. м.: 582.56 $\{(C_4H_9)_4N^+ + [B_{10}H_9OCH_2CH_2CH_2CH_2OOC C_6H_4NH_2]^{2-}\}^-$ ($B_{10}C_{28}O_3H_{61}N_2$). Вычислено: $M = 582.57$.

2-[4-(4-Аммиобензоилокси)бутоксинагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония (Bu_4N)[$B_{10}H_9O(CH_2)_4OOC C_6H_4(4-NH_3)$]. Выход 0.42 г (67%).

ЯМР 1H (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 7.85 (м, 2H, $C\text{H}$ (ar)), 6.96 (м, 2H, $C\text{H}$ (ar)), 5.07 (с, 3H, NH_3), 4.40 (т, 2H, $C\text{H}_2$ (δ)), 3.74 (т, 2H, $C\text{H}_2$ (α)), 2.41 (м, 2H, $C\text{H}_2$ (β)), 1.80 (м, 2H, $C\text{H}_2$ (γ)); ЯМР ^{11}B (CD_3CN , δ , м. д.): -0.8 (с, 1B, BO (2)), -2.0, -4.2 (оба д, по 1B, BH (10,1)), -22.9 (д, 4B, BH (3,5,6,9)), -27.9 (д, 2B, BH (7,8)), -33.8 (д, 1B, BH (4)); ЯМР ^{13}C (сигналы от катиона не указаны) (CD_3CN , δ , м. д.): 162.3 ($C=O$), 151.8 ($C_{ar}-N$), 133.7, 114.0 ($H_{C_{ar}}$), 116.6 ($C_{ar}-C$), 70.0 ($C\text{H}_2$ (α)), 68.2 ($C\text{H}_2$ (δ)), 34.2 ($C\text{H}_2$ (β)), 25.2 ($C\text{H}_2$ (γ)).

ИК-спектр (cm^{-1}): 3369 ($\nu(N-H)$), 3214 ($\nu(N^+-H)$), 2459 ($\nu(B-H)$), 1710 ($\nu(C=O)$), 1624 ($\delta(H-N-H)$), 1523 ($\delta(H-N^+-H)$), 1043–1151 ($\nu(C-O)_{alkox}$).

	C	H	B	N
Найдено, %:	57.29;	10.57;	19.84;	4.97.
Для $B_{10}C_{27}O_3H_{60}N_2$				
вычислено, %:	57.00;	10.63;	19.00;	4.92.

ESI MS. Найдено, а. е. м.: 326.28 $[B_{10}H_9OCH_2CH_2CH_2CH_2OOC C_6H_4NH_3]^-$ ($B_{10}C_{11}O_3H_{24}N$). Вычислено: $M = 326.28$. Найдено, а. е. м.: 568.56 $\{(C_4H_9)_4N^+ + [B_{10}H_9OCH_2CH_2CH_2CH_2OOC C_6H_4NH_2]^{2-}\}^-$ ($B_{10}C_{27}O_3H_{59}N_2$). Вычислено: $M = 568.55$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучено взаимодействие тетрагидрофуранового, тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных декагидро-клозо-декаборатного аниона с натриевыми солями аминокислот (глицина, цистеина, серина). На примере реакции с глицинатом натрия показано, что в результате подобных взаимодействий происходит раскрытие циклического заместителя атомом кислорода карбоксильной группы (схема 1):

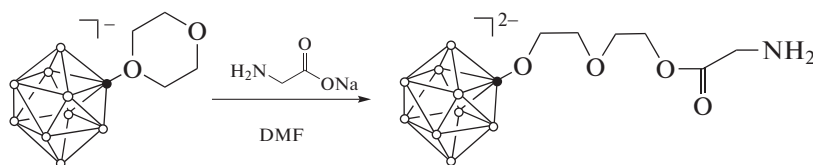


Схема 1. Раскрытие циклического заместителя в 1,4-диоксановом производном *клозо*-декаборатного аниона с помощью глицината натрия.

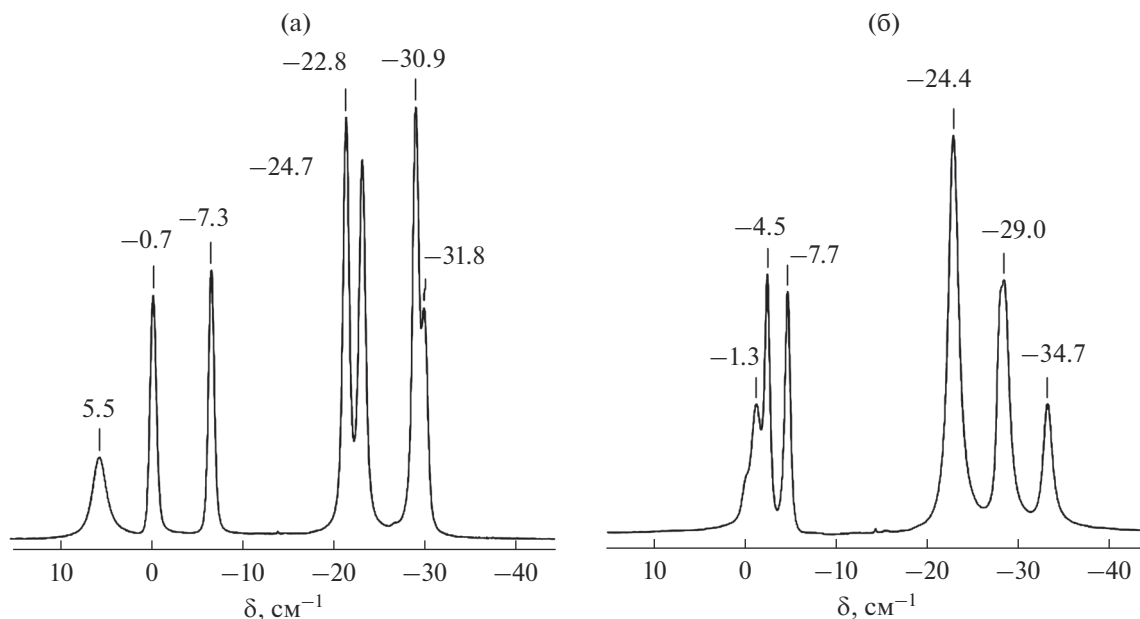


Рис. 1. Спектры ЯМР $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]^-$ (а) и $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NH}_2]^{2-}$ (б).

Первоначально нами были предприняты попытки провести взаимодействие аминокислот с $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8]$ и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]$ в присутствии амида натрия. Однако в этом случае образуются смеси продуктов раскрытия как самой аминокислоты, так и амидом натрия. Поэтому в качестве нуклеофильных агентов мы использовали натриевые соли аминокислот.

Идентификацию строения полученных соединений проводили на основании данных ЯМР- и ИК-спектроскопии. В спектрах ЯМР ^{11}B всех полученных производных наблюдается классическая для *клозо*-боратов картина с раскрытым циклическим заместителем оксониевого типа (рис. 1). Например, в спектре $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ продукта взаимодействия 1,4-диоксанового производного с глицинатом натрия происходит смещение сигнала от *unco*-атома бора в сторону сильного поля относительно этого же сигнала в спектре исходного соединения, сближение сигналов от неэквивалентных апикальных вершин и перераспределение сигналов от остальных экваториальных атомов бора. Однако данный метод не является информативным относительно строения введенной функциональной группы, так как спектры ЯМР ^{11}B всех полученных соединений чрезвычайно схожи между собой из-за малого влияния последней на борный кластер. Поэтому для анализа строения пентатной группы были использованы данные ^1H и ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии.

В спектре ЯМР ^1H присутствуют триплеты при 4.45–3.42 м. д. от атомов водорода раскрытого 1,4-диоксанового цикла, синглет при 3.30 м. д. от CH_2 -группы аминокислоты и уширенный синглет при 2.42 м. д. от аминогруппы. Интегральные интенсивности всех сигналов равны. В спектре ЯМР ^{13}C помимо сигналов от атомов углерода спейсерной цепи и тетрафенилфосфониевого катиона присутствует сигнал в слабом поле при 163.5 м. д., который можно отнести к карбоксильному атому углерода аминокислотного фрагмента.

В ИК-спектре полученного соединения по сравнению со спектром 1,4-диоксанового производного наблюдается исчезновение полосы деформационных колебаний связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ оксониевого циклического заместителя при 940–970 cm^{-1} и появление интенсивной расщепленной полосы при 1030–1160 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в алкоксильной цепочке. Кроме того, по сравнению со спектром глицината натрия в спектре продукта происходит смещение полосы валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в сторону больших волновых чисел (от 1660 до 1677 cm^{-1}), что говорит об участии именно карбоксильной группы в процессе раскрытия 1,4-диоксанового цикла. Частоты поглощения валентных колебаний связи азот–водород не изменяются и находятся в области 3410–3420 cm^{-1} .

Изучение взаимодействия анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]^-$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8]^-$ с *n*-аминобензойной кислотой в среде *N,N*-диметилформамида показало, что образуются два продукта раскрытия карбоксильной и аминогруппой.

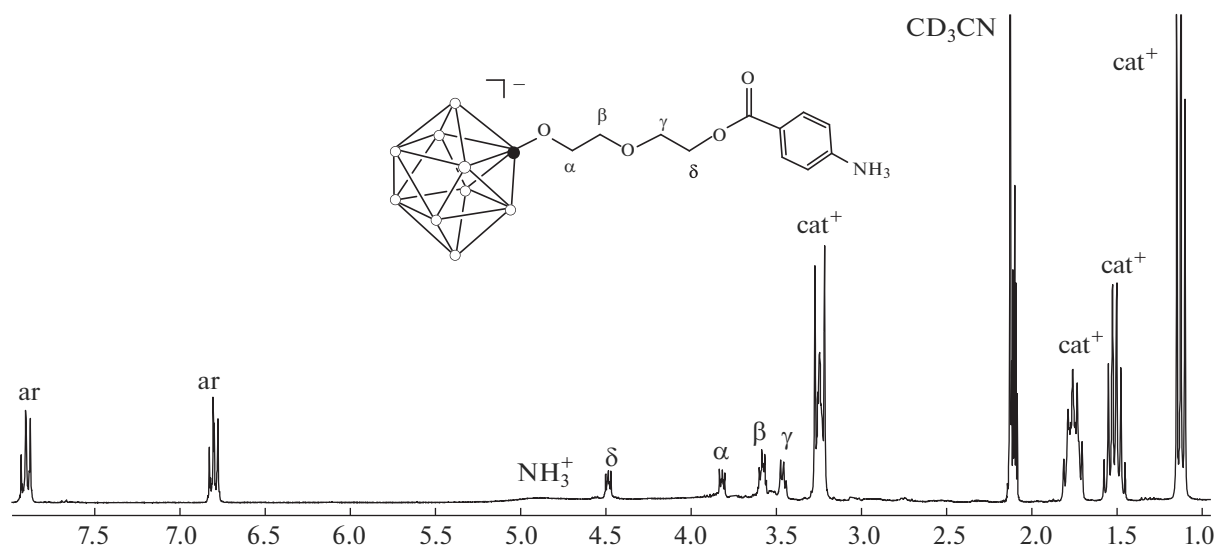


Рис. 2. Спектр ЯМР 1H $(Bu_4N)[B_{10}H_9(O(CH_2)_2)_2OOC C_6H_4(4-NH_3)]$.

Проведение же реакции в H_2O позволяет получить преимущественно производное с присоединенной молекулой кислоты через атом кислорода.

Основная информация о типе пендантной группы была получена из ИК-спектров поглощения полученных соединений. В спектре продуктов раскрытия в чистом диметилформамиде присутствуют полосы поглощения валентных колебаний связей $N-H$ при 3358 см^{-1} и связей $O-H$ при 3485 см^{-1} , которые практически совпадают с полосами аналогичных колебаний в чистой *n*-аминобензойной кислоте (3358 и 3478 см^{-1} соответственно). Это указывает на образование смеси двух продуктов с концевыми гидроксильными и аминогруппами. В спектре производного, полученного в водной среде, полоса поглощения при 3478 см^{-1} исчезает и остаются лишь полосы колебаний NH_3^+ - и NH_2 -групп. Это однозначно свидетельствует в пользу образования *клиззо*-декабората с пендантной группой, присоединенной через карбоксильный атом кислорода. Полоса, отвечающая $\nu(C=O)$, смещается по сравнению с полосой в *n*- $HOOC C_6H_4NH_2$ (1665 см^{-1}) в сторону больших волновых чисел на $\sim 30\text{ см}^{-1}$, что вызвано изменением карбоксильного типа связи на сложноэфирный.

Строение заместителя было установлено на основании данных ЯМР-спектроскопии. Так, в спектре ЯМР 1H соединения $(Bu_4N)[B_{10}H_9(O(CH_2)_2)_2OOC C_6H_4(4-NH_3)]$ присутствуют два мультиплета при 7.91 и 6.80 м. д. от протонов бензольного кольца присоединенной пендантной группы и сильно уширенный синглет при 4.91 м. д. от протонов аммонийной группы. В спектре также наблюдаются четыре триплета при

4.48 (δ), 3.83 (α), 3.58 (β) и 3.48 м. д. (γ) от протонов алкоксильного спейсера (рис. 2).

Интегральные интенсивности сигналов от протонов полученного аниона равны. Остальные сигналы отвечают тетрабутиламмониевому катиону. Следует отметить, что сигнал от протонов δ - CH_2 -группы при 4.48 м. д. смещен в слабое поле относительно сигнала от тех же протонов в аналогичном производном с пендантной гидроксильной группой (3.69 м. д.). Это связано с сильным акцепторным влиянием соседней сложноэфирной группы и доказывает, что молекула *n*-аминобензойной кислоты присоединяется через карбоксильную группу. В случае присоединения нуклеофильного реагента через аминогруппу химические сдвиги от протонов алкоксильного спейсера лежали бы в области $3.0-4.0$ м. д.

В спектре ЯМР ^{13}C того же соединения присутствуют сигналы при 152.7 , 131.7 , 118.5 и 113.2 м. д. от бензольного кольца присоединенной кислоты, сигнал от карбоксильного атома углерода при 162.5 м. д., а также четыре сигнала от атомов углерода алкоксильной цепочки (рис. 3).

В ESI масс-спектре полученного продукта присутствуют два пика от иона $[B_{10}H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC C_6H_4NH_3]^-$ при 342.25 а. е. м. и однозарядного ансамбля $\{(C_4H_9)_4N^+ + [B_{10}H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2OOC C_6H_4NH_2]\}^{2-}$ при 584.55 а. е. м. Данные результаты определения масс анионов хорошо согласуются с вычисленными значениями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных

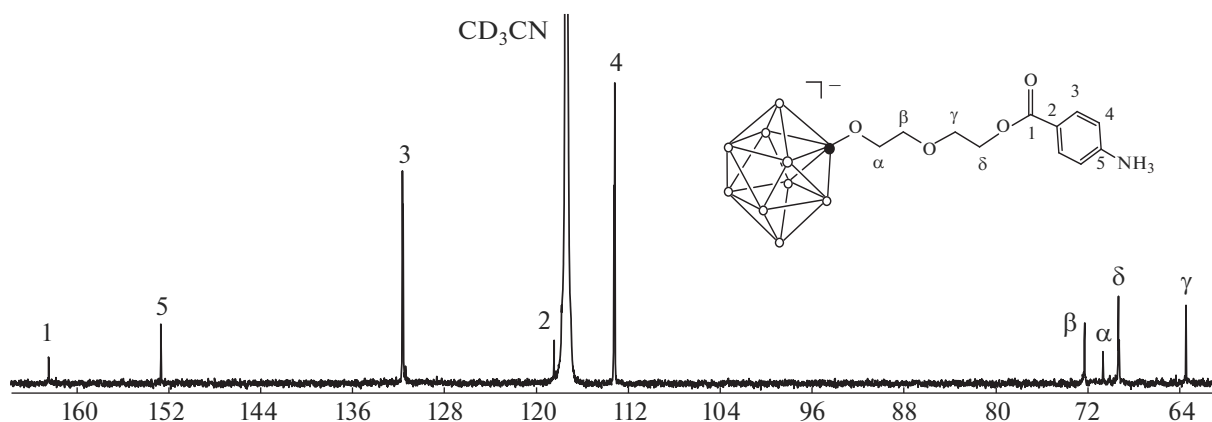


Рис. 3. Фрагмент спектра ЯМР ^{13}C $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{CH}_2)_2)_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4(4-\text{NH}_2)]$.

исследований и при финансовой поддержке гранта ведущих научных школ Российской Федерации НШ-2845.2018.3.

Аналитические исследования выполнены в ЦКП (РТУ-МИРЭА) и ЦКП НИЦ “Курчатовский институт” – ИРЕА”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bregadze V.I., Sivaev I.B., Lobanova I.A. // Appl. Radiat. Isot. 2009. V. 67. P. S101. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.03.024>
2. Barth R.F. // Appl. Radiat. Isot. 2009. V. 67. P. S3. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.03.102>
3. Moss R.L. // Appl. Radiat. Isot. 2014. V. 88. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.11.109>
4. Barth R.F., Vicente MGraca H., Harling O.K. et al. // Radiation Oncology. 2012. V. 7. P. 146. <https://doi.org/10.1186/1748-717X-7-146>
5. Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N., Matveev E.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2003. V. 48. № 5. P. 671. [Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Матвеев Е.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2003. Т. 48. № 5. С. 760.]
6. Akimov S.S., Matveev E.Yu., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 2. P. 371. [Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 2. С. 364.] <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0088-1>
7. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
8. Retivov V.M., Matveev E.Yu., Lisovskiy M.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 3. P. 550. [Ретивов В.М., Матвеев Е.Ю., Лисовский М.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 3. С. 538.] <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0123-2>
9. Sivaev I.B., Semioshkin A.A., Brellochs B. et al. // Polyhedron. 2000. V. 19. P. 627. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00293-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00293-X)
10. Bernard R., Cornu D., Perrin M. et al. // J. Organomet. Chem. 2004. V. 689. P. 977.
11. Matveev E.Yu., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 776. [Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 858.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
12. Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al. // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
13. 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>
14. Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Turishev E.S. et al. // Doklady Chemistry. 2017. V. 477. Part 1. P. 257. [Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Турышев Е.С. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 3. С. 307.] <https://doi.org/10.1134/S0012500817110088>
15. Klyukin I.N., Voinova V.V., Selivanov N.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1546. [Клюкин И.Н., Воинова В.В., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1536.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618120112>
16. Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035>
17. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Bykov A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 213. [Клюкин И.Н., Жданов А.П., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 200.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618020110>
18. Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 6. P. 847. [Жданов А.П., Полякова И.Н., Разгоняева Г.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 6. С. 905.] <https://doi.org/10.1134/S003602361106026X>
19. Malinina E.A., Zhizhin K.Yu., Goeva L.V. et al. // Dokl. Chemistry. 2001. V. 378. № 1–3. P. 139. [Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Гоева Л.В. и др. // Докл. АН. 2001. Т. 378. № 3. С. 351.] <https://doi.org/10.1023/A:1019254503484>
20. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1673. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>

21. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 817. [*Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 901.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615070037>
22. *Matveev E.Yu., Retivov V.M., Razgonyaeva G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1549. [*Матвеев Е.Ю., Ретивов В.М., Разгоняева Г.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1628.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611100160>
23. *Prikaznov A.V., Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. et al.* // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 1494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
24. *Matveev E.Yu., Razgonyaeva G.A., Mustyatsa V.N. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 3. P. 556. [*Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А., Мустяца В.Н. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 3. С. 544.] <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0125-0>
25. *Semioshkin A.S., Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Dalton Trans. 2008. P. 977. <https://doi.org/10.1039/B715363E>
26. *Orlova A.V., Kondakov N.N., Kimel B.G. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2007. V. 21. P. 98. <https://doi.org/10.1002/aoc.1151>
27. *Matveev E.Yu., Akimov S.S., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 808. [*Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 827.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617060146>
28. *Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. V. 50. № 2. P. 245. [*Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 2. С. 243.]
29. *Reumann T., Kuck K., Gabel D.* // Inorg. Chem. 1997. V. 36. P. 5138. <https://doi.org/10.1021/ic970647t>
30. *Grin M.A., Semioshkin A.A., Titeev R.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.01.005>
31. *Prikaznov A.V., Laskova Yu.N., Semioshkin A.A. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. № 12. P. 2550. [*Приказнов А.В., Ласкова Ю.Н., Семиошкин А.А. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 12. С. 2501.] <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0392-4>
32. *Laskova J., Kozlova A., Bialek-Pietras M. et al.* // J. Organomet. Chem. 2016. V. 807. P. 29. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.02.009>
33. *Kikuchi S., Kanoh D., Sato S. et al.* // J. Controlled Release. 2016. V. 237. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.017>
34. *Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 834. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
35. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retivov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 187. [*Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Ретивов В.М. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 187.] <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
36. *Semioshkin A., Nizhnik E., Godovikov I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 4020. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.06.00>
37. *Matveev E.Yu., Akimov S.S., Kubasov A.S. et al.* // Fine Chemical Technologies. 2019. V.14. № 1. P. 59. [*Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др.* // Тонкие химические технологии. 2019. Т.14. № 1. С. 59.] <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-59-65>
38. *Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 2. P. 180. [*Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 221.]
39. *Органикум. В 2-х т. Пер. с нем. Т. 1. М.: Мир, 1992.*
40. *Knizhnikov V.A., Azizbekyan O.P., Prishchepenko V.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2003. V. 73. № 9. P. 1445. [*Книжников В.А., Азизбекян О.П., Прищепенко В.М.* // Журн. общ. химии. 2003. Т. 73. № 9. С. 1529.]