

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271-386

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА N-БОРИЛИРОВАННЫХ АМИНОКИСЛОТ НА  
ОСНОВЕ КЛОЗО-ДЕКА- И ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНОВ

© 2022 г. А. В. Нелюбин<sup>а</sup>, Н. А. Селиванов<sup>а</sup>, А. Ю. Быков<sup>а</sup>, И. Н. Клюкин<sup>а</sup>, А. С. Кубасов,  
А. П. Жданов<sup>а</sup>, \*, К. Ю. Жижин<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт 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 30.04.2022 г.

После доработки 05.06.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

Разработаны методы прямого синтеза N-борилированных аминокислот. В основе использованного подхода лежит взаимодействие свободных аминокислот и нитрилиевых производных *клозо*-додекаборатного и *клозо*-додекаборатного аниона. Все продукты охарактеризованы методами мультитядерной ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения, ESI-масс-спектрометрии, для двух полученных продуктов структура установлена методом РСА.

**Ключевые слова:** *клозо*-додекаборатный анион, *клозо*-додекаборатный анион, нитрилиевые производные, нуклеофильное присоединение, аминокислоты

DOI: 10.31857/S0044457X22600773

ВВЕДЕНИЕ

Высшие кластерные аниона бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6-12$ ) являются важными исходными соединениями для получения новых борилированных продуктов для различных областей химии. Они находят применение в координационной химии [1–4], в качестве катализаторов [5–7] и высокоэнергетических соединений [8–11]. Однако наиболее обширной областью применения данных соединений является получение биологически активных производных в качестве агентов для бор-нейтронозахватной терапии или антимикробных препаратов [12–14].

Нитрилиевые производные *клозо*-додекаборатного аниона проявляют высокую реакционную способность по отношению к различным нуклеофилам [15–18], что является удобным методом получения различных функциональных производных на их основе. Показано, что данные производные в мягких условиях реагируют с C-защищенными аминокислотами в виде их этиловых или *трет*-бутиловых эфиров [19, 20]. *Трет*-бутиловые эфиры могут быть селективно деблокированы для получения N-борилированных аминокислот и пептидов на их основе [21]. Однако необходимость гидролиза сложноэфирной группы для получения производных свободных аминокислот снижает выход целевых продуктов и требует дополнительных стадий очистки.

Недавно разработанные методы получения нитрилиевых производных *клозо*-додекаборатного аниона позволяют расширить ряд борилированных аминокислот, в том числе за счет производных аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  [22–24]. Как было показано в предыдущих работах, в реакцию с нитрилиевыми производными *клозо*-додекаборатного аниона вступают только этиловые или метиловые эфиры аминокислот. Удаление данных защитных групп протекает в основных условиях и сопровождается разрушением амидинового фрагмента, что требует дополнительных стадий очистки для получения производных аминокислот для пептидного синтеза.

Таким образом, разработка методов прямого получения N-борилированных аминокислот является важной задачей для получения стартовых соединений в синтезе борилированных пептидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области  $4000-600\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде тонких пленок в  $CH_2Cl_2$ .

**Спектры ЯМР  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$**  растворов исследуемых веществ в  $CD_3CN$  или  $CD_2Cl_2$  записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-

300 (Германия) 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 ацетонитриле или метаноле записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Japan) в режиме прямого введения в диапазоне  $m/z$  от 120 до 700. Напряжение детектора 1.55 кВ, напряжение ЭСИ 4.50 кВ.

**РСА.** Производные **Bu<sub>4</sub>N(1a)** и **Bu<sub>4</sub>N(6a)** растворяли в дихлорметане и трижды промывали 1 н раствором соляной кислоты. Полученные продукты концентрировали на ротормном испарителе. Кристаллы **Bu<sub>4</sub>N(1a)** и **Bu<sub>4</sub>N(6a)** выделены изотермическим упариванием соответствующих солей из смеси гексанол–ацетонитрил. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker Smart Apex2 ( $\lambda$ MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [25]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [26]. 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  $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{эКВ}} (U_{\text{изо}})$  соответствующего неводородного атома ( $1.5 U_{\text{изо}}$  для CH<sub>3</sub>-групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [27]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [28].

В структуре Bu<sub>4</sub>N(1a) рассчитана “маска растворителя” (solvent mask) и найдено 160 электронов в объеме 522 Å<sup>3</sup> на элементарную ячейку, что соответствует 2MeCN на кристаллографически независимую часть элементарной ячейки.

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2166050, 2166051).

Реактивы и растворители марок “х. ч.” и “ос. ч.” производства “Химмед” и Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки.

Нитрильные производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов получали по известным методикам [22, 29].

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(CH<sub>3</sub>)NHCH<sub>2</sub>COO](Bu<sub>4</sub>N(1a)).** Готовили раствор (Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(NCCCH<sub>3</sub>)

**(Bu<sub>4</sub>N(1))** (0.400 г, 1 ммоль), (Bu<sub>4</sub>N)Br (0.322 г, 1 ммоль), Gly (0.150 г, 2 ммоль) в смеси 7.50 мл ацетатного буфера и 7.50 мл этилового спирта. Реакционный раствор кипятили в колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, в течение 4 ч. После охлаждения реакционной массы проводили экстракцию целевого продукта хлористым метилом. Продукт сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на ротормном испарителе. Целевой продукт очищали флэш-хроматографией в системе MeCN : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 2 : 1. Полученный продукт концентрировали на ротормном испарителе.

Получено 0.574 г (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(CH<sub>3</sub>)NHCH<sub>2</sub>COO] (80.0%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3407, 3295, 3238  $\nu$ (N–H), 2470  $\nu$ (B–H), 1732  $\nu$ (C=O), 1632  $\nu$ (C=N). <sup>1</sup>B–{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): 2.7 (д, 1В, В(10),  $J^{B-H} = 155$  Гц), –4.1 (д, 1В, В(1),  $J^{B-H} = 139$  Гц), –15.0 (с, 1В, В(2)), –23.6 (д, 3В, В(4.7.8),  $J^{B-H} = 110$  Гц), –27.1 (д, 4В, В(3.5.6.9),  $J^{B-H} = 123$  Гц). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): –1.01–1.55 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 8.55 (с, 1H, NH–C=NH), 6.31 (с, 1H, NH–C=NH), 4.02 (д, 2H, NH–CH<sub>2</sub>–COO,  $J = 4.40$  Гц), 3.12 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 2.02 (с, 3H, NH=C–CH<sub>3</sub>), 1.64 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.40 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.00 (м, 24H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): 178.8 (COO), 165.7 (C=NH), 58.7 (Bu<sub>4</sub>N), 47.2 (CH<sub>2</sub>–COO), 23.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.0 (CH<sub>3</sub>–C=NH), 13.2 (Bu<sub>4</sub>N). MS(ESI)  $m/z = 233.2309$  (найдено для [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)CH<sub>3</sub>], вычислено для {[A]<sup>-</sup>} 233.2293).

**(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NHCH<sub>2</sub>COO] (Bu<sub>4</sub>N(2a)).** Получали по аналогичной методике. Из 0.415 г (Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(NCC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (**Bu<sub>4</sub>N(2)**) получено 0.600 г (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NHCH<sub>2</sub>COO] (82%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3410, 3290, 3245  $\nu$ (N–H), 2470  $\nu$ (B–H), 1725  $\nu$ (C=O), 1626  $\nu$ (C=N). <sup>1</sup>B–{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): 2.7 (д, 1В, В(10),  $J^{B-H} = 146$  Гц), –4.2 (д, 1В, В(1),  $J^{B-H} = 137$  Гц), –14.7 (с, 1В, В(2)), –23.5 (д, 3В, В(4.7.8),  $J^{B-H} = 92$  Гц), –27.2 (д, 4В, В(3.5.6.9),  $J^{B-H} = 113$  Гц). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): –1.01–1.55 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 8.48 (с, 1H, NH–C=NH), 6.09 (с, 1H, NH–C=NH), 4.03 (с, 2H, NH–CH<sub>2</sub>–COO  $J = 4.40$  Гц), 2.33 (кв, 2H, C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 7.52$  Гц), 3.15 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.64 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.40 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.05 (т, 3H, C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>,  $J = 7.52$ ) 1.00 (м, 24H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): 173.5 (COO), 169.0 (C=NH), 58.7 (Bu<sub>4</sub>N), 46.1 (CH<sub>2</sub>–COO), 25.4 (NH=C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>), 23.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.7 (Bu<sub>4</sub>N), 13.2 (Bu<sub>4</sub>N), 9.8 (NH=C–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub>). MS(ESI)  $m/z = 247.2488$

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры

Соединение	Bu <sub>4</sub> N(1a)	Bu <sub>4</sub> N(6a)
Брутто-формула	C <sub>20</sub> H <sub>53</sub> B <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>55</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
<i>M</i>	475.75	499.39
<i>T</i> , К	150	100
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	9.933(2)	9.0954(10)
<i>b</i> , Å	20.788(4)	11.7074(10)
<i>c</i> , Å	16.716(3)	15.1828(15)
$\alpha$ , град	90.00(3)	103.607(4)
$\beta$ , град	97.14(3)	106.441(4)
$\gamma$ , град	90.00(3)	96.265(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	3425.0(12)	1480.1(3)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>	0.923	1.121
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.053	0.063
<i>F</i> (000)	1040.0	544.0
Размеры кристалла, мм	0.5 × 0.25 × 0.25	0.6 × 0.5 × 0.03
Излучение, λ, Å	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Интервал углов 2 $\theta$ , град	3.918–51.998	3.644–51.998
Число отражений: измеренных независимых ( <i>N</i> ) [ <i>R</i> <sub>int</sub> ]	15844, 6536 [0.0358]	12981, 5570 [0.0431]
GOOF	1.038	1.041
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N</i> <sub>o</sub>	<i>R</i> 1 = 0.0934, <i>wR</i> 2 = 0.2567	<i>R</i> 1 = 0.0917, <i>wR</i> 2 = 0.2267
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N</i>	<i>R</i> 1 = 0.1220, <i>wR</i> 2 = 0.2793	<i>R</i> 1 = 0.1245, <i>wR</i> 2 = 0.2429

(найдено для [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], вычислено для {[A]<sup>-</sup>} 247.2450).

(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)NHCH<sub>2</sub>COO] (Bu<sub>4</sub>N(3a)) получали по аналогичной методике. Из 0.442 г (Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(NCC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N(3)) получено 0.554 г (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)NHCH<sub>2</sub>COO] (73%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3406, 3298, 3232 ν(N–H), 2470 ν(B–H), 1727 ν(C=O), 1627 ν(C=N). <sup>11</sup>B–{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 3.4 (д, 1В, В(10)), *J*<sup>B–H</sup> = 138 Гц), –4.7 (д, 1В, В(1)), *J*<sup>B–H</sup> = 137 Гц), –14.3 (с, 1В, В(2)), –23.53 (д, 3В, В(4.7.8)), *J*<sup>B–H</sup> = 92 Гц), –26.3 (д, 4В, В(3.5.6.9)), *J*<sup>B–H</sup> = 113 Гц). <sup>1</sup>H

ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): –1.01–1.55 (м, 9H, В<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 8.60 (с, 1H, NH–C=NH), 5.86 (с, 1H, NH–C=NH), 4.33 (с, 2H, NH–CH<sub>2</sub>–COO), 3.15 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.64 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.40 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.24 (с, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 1.00 (м, 24H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 174.2 (C=O), 172.5 (C=NH), 58.7 (Bu<sub>4</sub>N), 47.8 (CH<sub>2</sub>–COO), 27.1 (C–C=NH), 26.7 (C–(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 23.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.7 (Bu<sub>4</sub>N), 13.2 (Bu<sub>4</sub>N). MS(ESI) *m/z* = 275.2799 (найденно для [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], вычислено для {[A]<sup>-</sup>} 275.2763).

(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NHCH<sub>2</sub>COO] (Bu<sub>4</sub>N(4a)) получали по аналогичной методике. Из 0.465 г

(Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(NCC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N(4)) получено 0.608 г (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NHCH<sub>2</sub>COO] (78%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3399, 3295, 3243 ν(N-H), 2470 ν(B-H), 1726 ν(C=O), 1627 ν(C=N). <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 2.9 (д, 1В, В(10)), J<sup>B-H</sup> = 1410 Гц), -4.0 (д, 1В, В(1)), J<sup>B-H</sup> = 135 Гц), -14.3 (с, 1В, В(2)), -23.3 (д, 3В, В(4.7.8)), J<sup>B-H</sup> = 92 Гц), -26.8 (д, 4В, В(3.5.6.9)), J<sup>B-H</sup> = 114 Гц). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): -1.01-1.55 (м, 9H, В<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 8.73 (с, 1H, NH-C=NH), 7.63-6.83(м, 5H, NH=C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.36 (с, 1H, NH-C=NH), 3.69 (д, 2H, NH-CH<sub>2</sub>-COO, J = 3.30 Гц), 3.15 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.64 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.40 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.00 (м, 24H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 174.6 (COO), 166.2 (C=NH), 131.8 129.9, 127.5 126.5 (NH=C-Ph), 58.7 (Bu<sub>4</sub>N), 48.8 (CH<sub>2</sub>-COO), 23.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.7 (Bu<sub>4</sub>N), 13.2 (Bu<sub>4</sub>N). MS(ESI) m/z = 295.2401 (найдено для [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], вычислено для {[A]}<sup>-</sup> 295.2450).

(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(CH<sub>3</sub>)NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO] (Bu<sub>4</sub>N(1b)). Получали по аналогичной методике. Из 0.400 г Bu<sub>4</sub>N(1) и 0.331 г L-фенилаланина (Phe) получено 0.363 г (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(CH<sub>3</sub>)NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO] (45%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3407, 3291, 3234 ν(N-H), 2471 ν(B-H), 1751 ν(C=O), 1635 ν(C=N). <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 3.2 (д, 1В, В(10)), J<sup>B-H</sup> = 142 Гц), -4.0 (д, 1В, В(1)), J<sup>B-H</sup> = 140 Гц), -15.0 (с, 1В, В(2)), -23.4 (д, 3В, В(4.7.8)), J<sup>B-H</sup> = 124 Гц), -26.5 (д, 4В, В(3.5.6.9)), J<sup>B-H</sup> = 115 Гц). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): -1.01-1.92 (м, 9H, В<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 8.81 (с, 1H, NH-C=NH), 7.50-7.21 (м, 5H, CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.06 (с, 1H, NH-C=NH), 4.44 (м, 1H, NH-CH-COO), 3.49 (д, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, J = 11.25 Гц), 3.14 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.65 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.50 (с, 3H, NH=C-CH<sub>3</sub>), 1.40 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.00 (м, 24H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 175.3 (COO), 165.2 (C=NH), 137.4, 130.4, 128.8, 127.1 (-CH<sub>2</sub>-Ph), 59.9 (CH-COO), 58.7 (Bu<sub>4</sub>N), 40.0 (Ph-CH<sub>2</sub>-CH), 23.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.7 (Bu<sub>4</sub>N), 18.5 (CH<sub>3</sub>-C=NH), 13.2 (Bu<sub>4</sub>N). MS(ESI) m/z = 323.2741 (найдено для [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(NHCNHCHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)CH<sub>3</sub>], вычислено для {[A]}<sup>-</sup> 323.2763).

(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO] (Bu<sub>4</sub>N(2b)) получали по аналогичной методике. Из 0.412 г Bu<sub>4</sub>N(2) и 0.332 г L-фенилаланина (Phe) получено 0.361 г (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO] (44%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3405, 3300. 3240 ν(N-H), 2470 ν(B-H), 1735 ν(C=O), 1638 ν(C=N). <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 3.7 (д, 1В, В(10)),

J<sup>B-H</sup> = 139 Гц), -3.7 (д, 1В, В(1)), J<sup>B-H</sup> = 140 Гц), -14.3 (с, 1В, В(2)), -22.9 (д, 3В, В(4.7.8)), J<sup>B-H</sup> = 99 Гц), -26.0 (д, 4В, В(3.5.6.9)), J<sup>B-H</sup> = 99 Гц); <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): -0.95-1.80 (м, 9H, В<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 8.76 (с, 1H, NH-C=NH), 7.51-7.21 (м, 5H, CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.99 (с, 1H, NH-C=NH), 4.36 (м, 1H, NH-CH-COO), 3.45 (д, 2H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, J = 10.64 Гц), 3.13 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.95-1.72 (м, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.65 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.40 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.00 (м, 24H, Bu<sub>4</sub>N), 0.70 (т, 3H, C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, J = 7.52 Гц). <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 178.9 (COO), 169.1 (C=NH), 137.2, 130.3, 128.8, 127.1 (-CH<sub>2</sub>-Ph), 59.2 (CH-COO), 58.7 (Bu<sub>4</sub>N), 39.8 (Ph-CH<sub>2</sub>-CH), 24.4 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C=NH), 23.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.7 (Bu<sub>4</sub>N), 13.2 (Bu<sub>4</sub>N), 18.5 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-C=NH). MS(ESI) m/z = 337.2987 (найдено для [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(NHCHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], вычислено для {[A]}<sup>-</sup> 337.2919).

(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO] (Bu<sub>4</sub>N(3b)) получали по аналогичной методике. Из 0.440 г Bu<sub>4</sub>N(3) и 0.335 г L-фенилаланина (Phe) получено 0.295 г (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO] (35%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3408, 3290, 3231 ν(N-H), 2470 ν(B-H), 1735 ν(C=O), 1637 ν(C=N). <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 3.4 (д, 1В, В(10)), J<sup>B-H</sup> = 144 Гц), -4.3 (д, 1В, В(1)), J<sup>B-H</sup> = 142 Гц), -14.5 (с, 1В, В(2)), -23.3 (д, 3В, В(4.7.8)), J<sup>B-H</sup> = 104 Гц), -26.2 (д, 4В, В(3.5.6.9)), J<sup>B-H</sup> = 123 Гц); <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): -0.95-1.80 (м, 9H, В<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 8.81 (с, 1H, NH-C=NH), 7.651-7.21 (м, 5H, CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.73 (с, 1H, NH-C=NH), 4.71 (м, 1H, NH-CH-COO), 3.54-3.44 (м, 2H, CH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.13 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.65 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.40 (м, 16H, Bu<sub>4</sub>N), 1.00 (м, 24H, Bu<sub>4</sub>N), 0.92 (с, 9H, C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 172.3 (COO), 166.4 (C=NH), 137.4, 130.5, 128.6, 127.1 (-CH<sub>2</sub>-Ph), 60.6 (CH-COO), 58.7 (Bu<sub>4</sub>N), 40.0 (Ph-CH<sub>2</sub>-CH), 36.4 (NH=C-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 26.8 (NH=C-C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.7 (Bu<sub>4</sub>N), 19.0 (C-C=NH), 13.2 (Bu<sub>4</sub>N). MS(ESI) m/z = 365.3189 (найдено для [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOH)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], вычислено для {[A]}<sup>-</sup> 365.3232).

(Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)HNCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO] (Bu<sub>4</sub>N(4b)) получали по аналогичной методике. Из 0.460 г Bu<sub>4</sub>N(4) и 0.331 г L-фенилаланина (Phe) получено 0.363 г (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)HNCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO] (42%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3407, 3295, 3238 ν(N-H), 2470 ν(B-H), 1732 ν(C=O), 1632 ν(C=N). <sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 3.4 (д, 1В, В(10)), J<sup>B-H</sup> = 142 Гц), -3.9 (д, 1В, В(1)), J<sup>B-H</sup> = 139 Гц),

–14.0 (с, 1В, В(2)), –23.3 (д, 3В, В(4.7.8)),  $J^{B-H} = 76$  Гц), –26.4 (д, 4В, В(3.5.6.9)),  $J^{B-H} = 117$  Гц).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): –0.95–1.80 (м, 9Н, В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>), 9.11 (с, 1Н,  $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ ), 7.42–6.58 (м, 10, Ph), 6.15 (с, 1Н,  $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ ), 4.04 (м, 1Н,  $\text{NH}-\text{CH}-\text{COO}$ ), 3.22–2.90 (м, 2Н,  $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ) 3.13 (м, 16Н, В<sub>4</sub>Н), 1.65 (м, 16Н, В<sub>4</sub>Н), 1.40 (м, 16Н, В<sub>4</sub>Н), 1.00 (м, 24Н, В<sub>4</sub>Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 179.7 ( $\text{COO}$ ), 166.3 ( $\text{C}=\text{NH}$ ), 137.4, 130.8, 128.9, 127.4 ( $-\text{CH}_2-\text{Ph}$ ), 131.1, 130.4, 128.8, 126.9 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{Ph}$ ), 62.1 ( $\text{CH}-\text{COO}$ ), 58.7 (В<sub>4</sub>Н), 40.3 ( $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}$ ), 23.7 (В<sub>4</sub>Н), 19.7 (В<sub>4</sub>Н), 13.2 (В<sub>4</sub>Н). MS(ESI)  $m/z = 385.2887$  (найдено для  $[\text{V}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{NHCHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})\text{C}_6\text{H}_5]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  385.2919).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N(5a)).** В колбу помещали 0.424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCCCH<sub>3</sub>] (Bu<sub>4</sub>N(5)), 0.016 г (0.15 ммоль) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.300 г (4 ммоль) глицина, 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0.5 н соляной кислотой до pH 2 и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на ротонном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме. Выход 0.270 г (54%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3534 ν(O–H), 3418, 3314, 3249 ν(N–H), 2490 ν(B–H), 1746 ν(C=O), 1641 ν(C=N).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): –6.7 (с, 1В, В–N), –15.6 (с, 11В, В–H(B2–12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.5–0.0 (м, 11Н, В–H), 8.09 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 6.60 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 3.94 (д, 2Н,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J = 5.49$  Гц), 3.15 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 1.92 (с, 3Н, С–CH<sub>3</sub>), 1.61 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 1.45 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 1.01 (12Н, В<sub>4</sub>Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): 170.6 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 164.7 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 59.4 (В<sub>4</sub>Н), 45.7 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 24.4 (В<sub>4</sub>Н), 20.4 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 20.2 (В<sub>4</sub>Н), 13.9 (В<sub>4</sub>Н). MS(ESI)  $m/z = 259.2565$  (найдено для  $[\text{V}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  259.2579).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N(6a))** получали по аналогичной методике. Из 0.438 г (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] (Bu<sub>4</sub>N(6)) получено 0.251 г (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (49%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3552 ν(O–H), 3418, 3331, 3256 ν(N–H), 2490 ν(B–H), 1746 ν(C=O), 1645 ν(C=N).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): –6.7 (с, 1В, В–N), –15.6 (с, 11В, В–H(B2–12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.5–0.0 (м, 11Н, В–H), 8.30 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 6.15 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 4.14 (д, 2Н,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ),  $J = 5.73$  Гц), 3.15 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 2.39 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.4$  Гц), 1.61 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 1.45 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 1.16 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>,  $J = 7.47$  Гц),

1.01 (12Н, В<sub>4</sub>Н).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): 169.3 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 168.2 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 59.4 (В<sub>4</sub>Н), 44.4 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 25.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.4 (В<sub>4</sub>Н), 20.2 (В<sub>4</sub>Н), 13.9 (В<sub>4</sub>Н), 9.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). MS(ESI)  $m/z = 273.2747$  (найдено для  $[\text{V}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})\text{C}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  273.2738).

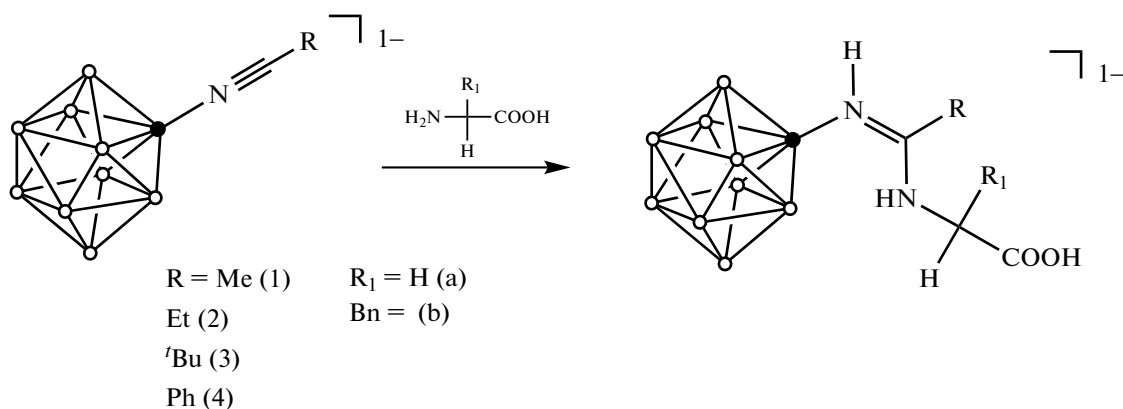
**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOH)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N(5b)).** В колбу помещали 0.424 г (1 ммоль) В<sub>4</sub>Н(5) 0.016 г (0.15 ммоль) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.660 г (4 ммоль) фенилаланина, 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0.5 н соляной кислотой до pH 2 и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на ротонном испарителе. Выход 0.389 г (66%).

ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3506 ν(O–H), 3405, 3310, 3254 ν(N–H), 2490 ν(B–H), 1739 ν(C=O), 1644 ν(C=N).  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): –6.8 (с, 1В, В–N), –15.5 (с, 11В, В–H(B2–12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.5–0.0 (м, 11Н, В–H), 3.15 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 1.61 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 1.45 (8Н, В<sub>4</sub>Н), 1.01 (12Н, В<sub>4</sub>Н), 8.25 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 7.38–7.25 (м, 5Н,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.56 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 4.36 (тд, 1Н  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J = 9.7$ , 4.1 Гц), 3.27 (дд, 1Н,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J = 13.7$ , 4.2 Гц), 2.93 (дд, 1Н,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J = 13.7$ , 9.7 Гц), 1.57 (с, 3Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\delta$ , м.д.): 59.4 (В<sub>4</sub>Н), 24.4 (В<sub>4</sub>Н), 20.2 (В<sub>4</sub>Н), 13.9 (В<sub>4</sub>Н), 171.9 ( $\text{CH}-\text{COOH}$ ), 165.2 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 137.3, 130.9, 129.6, 128.0 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 55.1 ( $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 40.3 ( $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 45.7 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 18.9 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). MS(ESI)  $m/z = 257.2641$  (найдено для  $[\text{V}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  257.2636).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенный в работе метод получения борированных аминокислот основан на модификации свободных аминокислот, что позволяет проводить процесс в одну стадию и существенно повысить выход целевых продуктов.

Как указано ранее, нитрильные производные *клозо*-декаборатного аниона проявляют весьма высокую реакционную способность к органическим аминам. Природные аминокислоты также содержат функциональную аминогруппу, поэтому нами были предложены методы получения конъюгатов *клозо*-декаборатного аниона и аминокислот, не содержащих функциональные группы в боковых цепях (глицин, *L*-фенилаланин). Реакция протекает по схеме.



Аминокислоты плохо растворимы в органических растворителях, поэтому на первом этапе синтеза был проведен подбор подходящего растворителя. Использование в качестве растворителя этилового спирта привело к получению продуктов присоединения спирта и не дало препаративно значимых количеств целевых соединений. Это связано с тем, что в цвиттер-ионной форме нуклеофильный характер аминогруппы очень мал. Для предотвращения протонирования аминогруппы был предложено использовать в качестве растворителя буферные растворы, обеспечивающие поддержание pH изоэлектрической точки соответствующих аминокислот. Для повышения растворимости *n*-тетрабутиламмониевых солей нитрилиевых производных реакцию проводили в смеси ацетонитрил–ацетатный буфер (pH 6 для глицина, pH 5.5 для фенилаланина). Процесс протекания реакции контролировали с помощью  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии. Установлено, что в результате реакции образуется смесь целевого амидина и незначительного количества продукта гидролиза нитрилиевого производного.

Для выделения целевого продукта применяли флэш-хроматографию. Полученные таким способом продукты вида  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NHCH}(\text{R}')\text{COOH}]$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, Bu}^t, \text{Ph}$ ;  $\text{R}' = \text{H, Bn}$ ), по данным ESI-масс-спектрометрии и ЯМР-спектроскопии, обладали чистотой >98%.

Строение полученных продуктов определяли методами мультиядерной ЯМР-спектроскопии. В  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$  ЯМР-спектрах полученных продуктов сигналы от апикальных атомов бора проявляются в диапазонах 3.5–2.5 м.д. [ $\text{B}(10)$ ,  $I = 1$ ] и –4.0...–5.0 м.д. [ $\text{B}(1)$ ,  $I = 1$ ], что характерно для монозамещенных амидинов [30]. Значительное смещение сигнала  $\text{B}(1)$  в сильное поле по сравнению с сигналом в спектре исходных нитрилиевых производных связано с наличием в продукте внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия. Сигнал от замещенного атома бора  $\text{B}(2)$  наблюдается при –14.3...–15.1 м.д., сигналы от

незамещенных экваториальных вершин борного кластера – при –23.0...–24.0; –26.5...–27.5 м.д.

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР полученных соединений амидиновый фрагмент представлен двумя сигналами: от протона иминогруппы в области 6.36–5.80 м.д. и протона аминогруппы при 8.70–8.30 м.д.

Аминокислотный остаток представлен сигналами от протонов при  $\alpha$ -атоме углерода в области 4.40–3.70 м.д. и сигналами заместителей при  $\alpha$ -атоме. Для анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{COO}]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, Bu}^t, \text{Ph}$ ) сигналы протонов метиленовой группы лежат в области 3.50–3.20 м.д., сигналы протонов фенильной группы – в области 7.50–7.00 м.д.

Сигналы протонов от заместителя нитрилиевой группы для производных на основе соединения **1** лежат в области 2.05–2.00 м.д.; для **2** сигналы метиленовой группы лежат в области 2.35–2.30, сигналы метильной – в области 1.05–1.00 м.д.; для **3** сигналы протонов метильных групп лежат в области 1.00 м.д.; для **4** сигналы протонов фенильной группы лежат в области 7.70–7.25 м.д. Стоит отметить, что в целевых продуктах, по данным спектров  $^1\text{H}$  ЯМР, соотношение замещенный анион бора/катион  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  не соответствует теоретическому (1/1 или 1/2). Это связано с тем, что у выделенных конъюгатов карбоксильная группа аминокислоты частично существует в депротонированной форме, а также возможен ионный обмен между солью амидин-*клозо*-декабората и буферным раствором ( $\text{Na}^+$ ).

В спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР аминокислотный фрагмент представлен сигналами от карбоксильного атома углерода при 178.0–170.0 м.д. В спектрах анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NHCH}_2\text{COO}]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, Bu}^t, \text{Ph}$ ) сигналы  $\alpha$ -атома углерода лежат в области 49.0–46.0 м.д. В спектрах анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{COO}]^{2-}$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, Bu}^t, \text{Ph}$ ) сигналы  $\alpha$ -атома углерода лежат в области 62.0–59.0 м.д., сигнал атома углерода метиленовой группы – при 40.5–39.5 м.д., сиг-

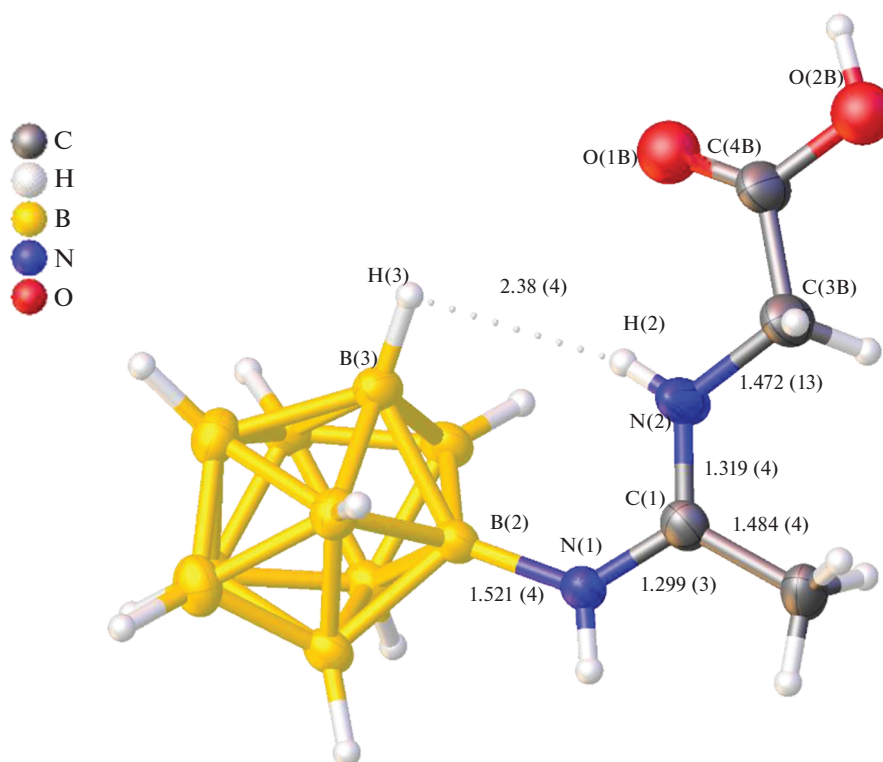


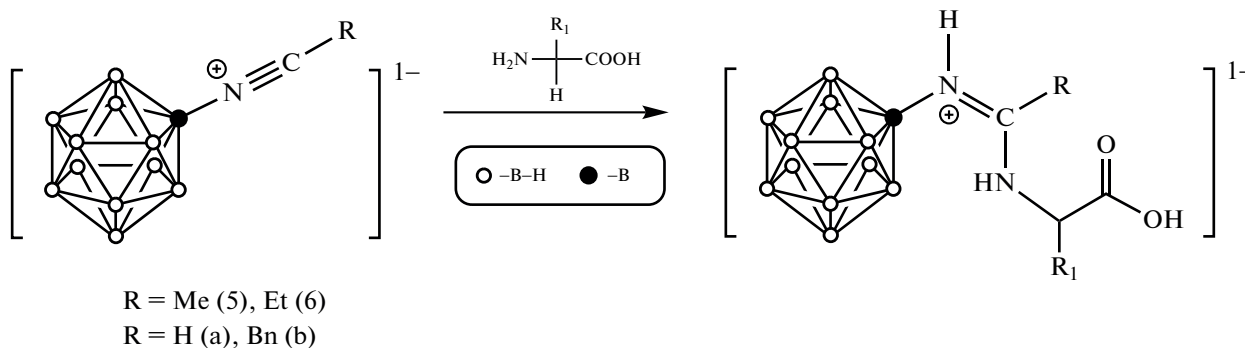
Рис. 1. Строение аниона  $[2-B_{10}H_9(NHC(CH_3)HNCH_2COOH)]^-$  по данным РСА.

налы атомов углерода бензольного кольца – в области 140.0–125.0 м.д.

Амидиновая функциональная группа представлена сигналами атома углерода, связанного с азотом иминогруппы, при 169.0–160.0 м.д. и сигналами заместителей. Для производных **1** сигналы атома углерода метильной группы лежат в области 19.5–18.5 м.д.; для производных **2** сигналы метиленовой группы лежат в области 25.0–24.5 м.д.,

сигналы метильной группы – при 10.0–9.5 м.д.; для **3** сигналы метильных групп лежат в области 27.0–26.00 м.д.; для **4** сигналы фенильной группы лежат в области 140.0–125.0 м.д.

Процесс взаимодействия аминокислот с нитрилевыми производными *клозо*-додекаборатного аниона отличается от аналогичной реакции нитрилевых производных *клозо*-декаборатного аниона:



Установлено, что исходные нитрилевые производные проявляют меньшую реакционную способность по отношению к O-нуклеофилам, таким как вода и спирты. Таким образом, реак-

цию нуклеофильного присоединения можно проводить в водно-спиртовом растворе, а для предотвращения протонирования аминогруппы использовать каталитические количества карбо-

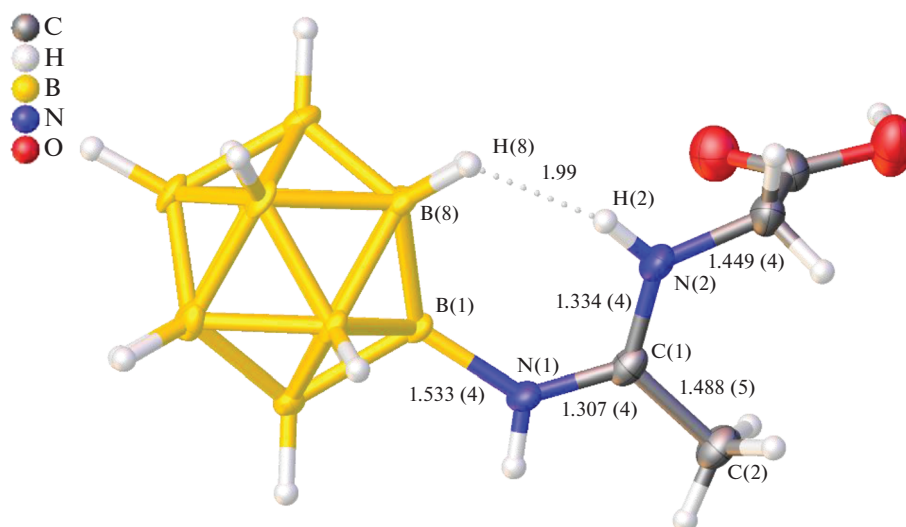


Рис. 2. Строение аниона  $[B_{12}H_{11}(NHC(CH_3)HNCH_2COOH)]^-$  по данным РСА.

ната натрия в качестве мягкого основания. По данным  $^{11}B$  ЯМР-спектроскопии, целевой продукт образуется с количественным выходом, а снижение выхода изолированного вещества связано с потерями при экстракции. Выделенные в чистом виде продукты являются индивидуальными веществами и не требуют дополнительной очистки.

Строение полученных продуктов определяли методами мультитядерной ЯМР-спектроскопии. В  $^{11}B$ - $\{^1H\}$  ЯМР-спектрах полученных продуктов сигналы от замещенных атомов бора лежат в области  $-6.8\dots-6.7$  м.д. Сигналы от незамещенных атомов бора представляют собой синглет в области  $-15.6$  м.д.  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР-спектры амидинов на основе *клозо*-додекаборатного аниона схожи с аналогичными продуктами на основе *клозо*-декаборатного аниона.

Строение двух полученных производных было дополнительно подтверждено методом РСА. В структуре продукта  $Bu_4N(1a)$  (рис. 1) амидиновый фрагмент плоский и длины связей  $N-C$  составляют 1.299 и 1.313 Å, что указывает на наличие сопряжения. *Z*-конфигурация амидинового фрагмента стабилизирована внутримолекулярной связью между атомом водорода аминогруппы аминокислоты и гидридным атомом водорода, связанным с атомом  $B(3)$ . Длины связей  $C-O$  в карбоксильной группе составляют 1.325 и 1.174 Å. Значения согласуются с литературными данными для длин связей в карбоновых кислотах [31]. В структуре продукта  $Bu_4N(6a)$  (рис. 2) амидиновый фрагмент также плоский, *Z*-конфигурация в нем стабилизирована внутримолекулярным протон-гидридным взаимодействием.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения *N*-борилированных аминокислот на основе *клозо*-додекаборатного и *клозо*-декаборатного аниона. Показано, что для данных кластерных анионов процесс присоединения аминокислот к нитриллиевым производным протекает с незначительными отличиями. Все продукты охарактеризованы методами мультитядерной ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии поглощения, ESI-масс-спектрометрии, для двух полученных продуктов структура установлена методом РСА.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 21-73-10292).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

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

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kirchmann M., Wesemann L. // Dalton Trans. 2008. № 4. P. 444. <https://doi.org/10.1039/B715305H>
- Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. № 42. P. 13783. <https://doi.org/10.1002/chem.201403625>



3. Zhang Y., Liu J., Duttwyler S. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 2015. № 31. P. 5158.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501009>
4. Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 38–39. P. 4552.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700620>
5. Messina M.S., Axtell J.C., Wang Y. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 22. P. 6952.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b03568>
6. Wegener M., Huber F., Bolli C. et al. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. № 3. P. 1328.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201404487>
7. Li Y.-T., Zhang S.-H., Zheng G.-P. et al. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 595. P. 117511.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117511>
8. Derdziuk J., Malinowski P.J., Jaroni T. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 49. P. 27030.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.158>
9. Rao M.H., Muralidharan K. // *Polyhedron.* 2016. V. 115. P. 105.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.062>
10. Hagemann H. // *Molecules.* 2021. V. 26. № 24. P. 7425.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26247425>
11. Sharon P., Afri M., Mitlin S. et al. // *Polyhedron.* 2019. V. 157. P. 71.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055>
12. Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10364.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
13. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // *J. Biol. Inorg. Chem.* 2022.  
<https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
14. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 1. P. 28.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
15. Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikhedov A.S. et al. // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 11. P. 8693.  
<https://doi.org/10.1039/c8nj01018h>
16. Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 838.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038>
17. Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al. // *Polyhedron.* 2017. V. 123. C. 176.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
18. Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 7. C. 841.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070180>
19. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1750.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
20. 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>
21. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 12. P. 1499.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361912012X>
22. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 139.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020133>
23. 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>
24. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 8. P. 3051.  
<https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
25. Bruker, SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
26. 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>
27. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
28. 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>
29. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // *Molecules.* 2021. V. 26. № 1. P. 248.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
30. Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyayeva G.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 6. P. 847.  
<https://doi.org/10.1134/S003602361106026X>
31. 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>