

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

СИНТЕЗ НОВЫХ ИМИНИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ  
СУЛЬФОНИО-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА  $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$   
( $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{Ph}, -\text{PhCH}_3$ )

© 2023 г. А. В. Голубев<sup>a, \*</sup>, А. С. Кубасов<sup>a</sup>, А. А. Лукошкова<sup>a</sup>, Н. А. Саркисов<sup>a, b</sup>, И. В. Новиков<sup>a, b</sup>,  
П. А. Стародубец<sup>a, c</sup>, А. Ю. Быков<sup>a</sup>, А. П. Жданов<sup>a</sup>, К. Ю. Жижин<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

<sup>c</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: golalekseival@mail.ru

Поступила в редакцию 14.07.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 27.08.2023 г.

Получены новые иминиевые производные сульфо-ио-клозо-декаборатного аниона в виде тетрабутиламмониевых солей  $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$  ( $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{Ph}, -\text{PhCH}_3$ ), в которых иминиевая группа выступает в качестве защитной и позволяет проводить дальнейшую модификацию кластерного аниона без вреда для сульфонио-группы. Соединения изучены методами элементного анализа, ИК- и  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии. Строение соединений  $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{Ph}]$  подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Выход целевых соединений составляет >80%.

**Ключевые слова:** кластеры бора, клозо-декаборатный анион, сульфо-ио-декаборатные производные, иминиевые соли

DOI: 10.31857/S0044457X23601487, EDN: HEXONU

ВВЕДЕНИЕ

На данный момент кластерные анионы бора и их производные находят все большее применение [1–3]. Они могут использоваться для создания термостойких [4] или координационных полимеров [5], в качестве функциональных групп в нанокompозитах [6]. На основе кластерных анионов бора и их производных могут быть созданы ионные жидкие кристаллы [7, 8]. Лекарственные средства с включением кластеров бора могут применяться в медицине [9, 10]. Расширение разнообразия соединений, используемых в этих областях, может быть достигнуто введением нескольких одинаковых или различных функциональных групп в клозо-боратный кластер. На данный момент разработано большое число способов модификации кластерных анионов бора [11–13], которые позволяют вести как один заместитель и имеют региоселективный характер по полиэдру [14–17], так и полностью заместить атомы водорода в борном остове [18–20]. Основной методикой получения производных кластерных анионов бора с двумя различными функциональными

группами является поочередное введение иод-фенильной группы по апикальным позициям борного остова (1, 10) в клозо-декаборатном анионе с последующей их заменой [21–23].

Получение производных клозо-боратов с несколькими различными функциональными группами почти всегда базируется на проведении многостадийных синтезов. Однако очень часто реагенты, используемые для введения заместителей, могут вступать в нежелательные реакции с уже введенными функциональными группами. Одним из методов предотвращения таких взаимодействий является использование защитных групп для введенных ранее заместителей. Известно большое число различных защитных групп для  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{SH}$  [24]. Например, для защиты спиртов применяются кремнийорганические защитные группы, которые легко разрушаются в кислой среде [25, 26]. Для защиты аминогрупп [27] может быть использована фталимидная защита [28]. Для проведения реакций Сузуки тиольные группы могут быть защищены с помощью 2-метоксиизобутирильной группы [29]. Другим способом

защиты свободной SH-группы является перевод ее в тиоэфирную или окисление до симметричного дисульфида [30]. Однако условия проведения большинства таких реакций приводят и к одновременному замещению по борному остову.

В настоящей работе представлен метод получения новых иминовых производных сульфонио-клозо-декаборатного аниона в виде тетрабутиламмониевых солей  $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$  ( $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{Ph}, -\text{PhCH}_3$ ) путем взаимодействия исходного SH-производного  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  с различными нитрилами ( $\text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}, (\text{CH}_3)_2\text{CHCN}, \text{PhCN}, \text{CH}_3\text{PhCN}$ ) в присутствии трифторуксусной кислоты. Иминовая группа в подобных соединениях может рассматриваться как защитная для сульфонио-группы, и ее введение позволит проводить дальнейшую модификацию кластера, не затрагивая данную позицию борного остова. При этом иминовая группа может быть легко снята в присутствии основания.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Соль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  получали по известной методике [31] путем взаимодействия ундекагидро-клозо-декаборатного аниона с тетраметилтиомочевинной с последующим их гидрализом. Ацетонитрил ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , 99%), пропионитрил ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ , 99%), изобутиронитрил ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ , 98%), бензонитрил ( $\text{PhCN}$ , 99%), *n*-толунирил ( $\text{CH}_3\text{PhCN}$ , 99%) и трифторуксусная кислота ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ , 99.8%) были коммерчески доступны и не требовали дополнительной очистки.

**Элементный анализ** на углерод, водород, азот и серу проводили на автоматическом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba).

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ ФП “Люмекс”) в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде спрессованных с KBr таблеток.

**$^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры** растворов исследуемых веществ в  $\text{CD}_3\text{CN}$  записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 96.32, 300.3 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трифторида бора.

**Рентгеноструктурные исследования.** Набор дифракционных отражений для кристаллов соединений **1** и **4** получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture ( $\lambda\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование). Данные проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT, была применена поправка на

поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [32]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода CH- и VH-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами  $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(U_{\text{изо}})$  соответствующего неводородного атома ( $1.5U_{\text{изо}}$  для  $\text{CH}_3$ -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [33, 34]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [35].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2279168 (**1**) и 2279169 (**4**)).

**Анализ поверхности Хиршфельда** был выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [36]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности и  $d_{\text{норм}}$ : поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от  $-0.640$  (красный) до  $0.986$  (голубой) а.е.

**Стабильность иминовых солей сульфонио-клозо-декаборатного аниона  $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$**  ( $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{Ph}, -\text{PhCH}_3$ ) изучали, растворяя соответствующие соли (20 мг) в смеси ацетонитрил/вода (2/1). Исследуемые растворы доводили до pH 2, 3.5, 5, 6.5, 7, 7.5, 9, 10.5, 12 с помощью уксусной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и трифторуксусной  $\text{CF}_3\text{COOH}$  кислот и гидроксидов калия KOH и аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . За процессом гидролиза следили с помощью  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии, сравнивая сигналы исходного и конечного продуктов в спектрах. Спектры для анализа были получены спустя 2, 5, 10, 30 мин, 1, 2, 4, 12, 24 ч.

**Методика синтеза  $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$**  ( $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{Ph}, -\text{PhCH}_3$ ). В колбе на 25 мл растворяли соль  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  (100 мг, 0.16 ммоль) в 10 мл смеси соответствующего нитрила (RCN) и трифторуксусной кислоты в соотношении 1 : 1. Полученный реакционный раствор нагревали до  $60^\circ\text{C}$  и оставляли при постоянном перемешивании в течение 6 ч в атмосфере аргона, после чего раствор упаривали на роторном испарителе до полного удаления жидкости. К полученному остатку добавляли 10 мл воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин до образования осадка. Полученный осадок отфильтровывали и промывали последовательно дистиллированной водой ( $2 \times 10\text{ мл}$ ) и диэтиловым эфиром ( $2 \times 10\text{ мл}$ ). Окончательную очистку проводили с помощью флэш-хроматографии на силикагеле  $\text{SiO}_2$  с использованием элюента дихлор-

**Таблица 1.** Основные кристаллографические данные для структур **1** и **4**

Соединение	<b>1</b>	<b>4</b>
Брутто-формула	C <sub>18</sub> H <sub>50</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S	C <sub>23</sub> H <sub>52</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S
<i>M</i>	434.76	496.82
<i>T</i> , К	150	150
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pna2</i> <sub>1</sub>	<i>Cc</i>
<i>a</i> , Å	20.821(6)	11.0055(18)
<i>b</i> , Å	13.485(3)	17.003(4)
<i>c</i> , Å	9.9001(17)	16.5707(19)
β, град	90	95.105(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2779.7(11)	3088.4(10)
<i>Z</i>	4	4
ρ <sub>расч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.039	1.068
μ, мм <sup>-1</sup>	0.126	0.121
<i>F</i> (000)	952.0	1080.0
Излучение (λ, нм)	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71073)	MoK <sub>α</sub> (λ = 0.71073)
Отражений всего	17 138	13 932
Независимых отражений	6183 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0432, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0539]	6726 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0212, <i>R</i> <sub>sigma</sub> = 0.0336]
GOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.031	1.071
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i> <sub>0</sub>	0.0787, 0.2041	0.0407, 0.1054
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> по <i>N</i>	0.1002, 0.2227	0.0430, 0.1071

метан|дихлорметан/ацетонитрил (1/1). Полученную вторую органическую фракцию упаривали на роторном испарителе и высушивали в глубоком вакууме с помощью пластинчато-роторного насоса.

**(Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>] (1).** Из (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и ацетонитрила (CH<sub>3</sub>CN) получено соединение (Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>] (60.9 мг, 0.14 ммоль). Выход составил 89%. Ниже приведены данные элементного анализа для C<sub>18</sub>H<sub>50</sub>B<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S. Найдено, %: C 49.63; H 11.61; N 6.29; S 7.21. Вычислено, %: C 49.72; H 11.59; N 6.44; S 7.37. <sup>11</sup>B ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 2.8 (d, 2B, B(10)), -5.0 (d, 2B, B(1)), -20.5 (s, 1B, B(2)), -26.6 (d, 5B, B(3-5, 6, 9)), -28.5 (d, 2B, B(7, 8)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 10.14 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 9.11 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.09 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 2.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.60 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.34 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 0.97 (t, 12H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN): 199.0 (SC), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 26.8 (CH<sub>3</sub>), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3294, 3178, 2958, 2934, 2874, 2507, 2474, 1638, 1483, 1474, 1420, 1383, 1303, 1150, 1105, 1053, 1027, 998, 967, 947, 883, 822, 790, 737, 703, 683, 509, 493, 463.

**(Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>] (2).** Из (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и пропионитрила (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN) получено соедине-

ние (Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>] (62.8 мг, 0.14 ммоль). Выход 87%. Ниже приведены данные элементного анализа для C<sub>19</sub>H<sub>52</sub>B<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S. Найдено, %: C 50.72; H 11.59; N 6.13; S 7.02. Вычислено, %: C 50.85; H 11.68; N 6.24; S 7.14. <sup>11</sup>B ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 2.8 (d, 2B, B(10)), -4.9 (d, 2B, B(1)), -20.5 (s, 1B, B(2)), -26.6 (d, 5B, B(3-5, 6, 9)), -28.4 (d, 2B, B(7, 8)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 10.13 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 9.04 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.09 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 2.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.60 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.34 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.18 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.97 (t, 12H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN): 204.4 (SC), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 34.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N), 12.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3292, 3175, 2953, 2936, 2875, 2502, 2474, 1640, 1479, 1471, 1423, 1385, 1305, 1145, 1102, 1049, 1031, 1001, 966, 943, 886, 823, 791, 736, 702, 681, 511, 491, 460.

**(Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3).** Из (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и изобутиронитрила ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCN) получено соединение (Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (64.1 мг, 0.14 ммоль). Выход 88%. Согласно результатам элементного анализа, для C<sub>20</sub>H<sub>54</sub>B<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S найдено, %: C 51.75; H 11.70; N 5.97; S 6.83; вычислено, %: C 51.90; H 11.76; N 6.05; S 6.93. <sup>11</sup>B ЯМР-спектр

(CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 2.7 (d, 2B, B(10)), -5.0 (d, 2B, B(1)), -20.6 (s, 1B, B(2)), -26.6 (d, 5B, B(3-5, 6, 9)), -28.4 (d, 2B, B(7, 8)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 10.15 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 9.01 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 3.09 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 2.91 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.61 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.35 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.18 (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0.97 (t, 12H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN): 208.6 (SC), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 39.9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 21.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3292, 3179, 2953, 2936, 2872, 2504, 2476, 1636, 1483, 1473, 1419, 1386, 1303, 1149, 1101, 1043, 1031, 966, 943, 880, 825, 786, 741, 702, 679, 511, 489, 460.

**(Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)Ph] (4).** Из (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и бензонитрила (PhCN) получено соединение (Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)Ph] (66.5 мг, 0.13 ммоль). Выход 85%. Ниже представлены данные элементного анализа для C<sub>23</sub>H<sub>52</sub>B<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S. Найдено, %: С 55.51; Н 10.51; N 5.57; S 6.32. Вычислено, %: С 55.60; Н 10.55; N 5.64; S 6.45. <sup>11</sup>B ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 2.7 (d, 2B, B(10)), -5.1 (d, 2B, B(1)), -20.6 (s, 1B, B(2)), -26.6 (d, 5B, B(3-5, 6, 9)), -28.6 (d, 2B, B(7, 8)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 10.35 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 9.91 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 7.78 (m, 2H, Ph), 7.66 (m, 1H, Ph), 7.50 (m, 2H, Ph), 3.09 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.60 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.34 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 0.97 (t, 12H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN): 194.9 (SC), 135.0 (Ph), 134.6 (Ph), 130.0 (Ph), 128.3 (Ph), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3323, 3177, 2961, 2934, 2874, 2510, 2477, 1624, 1472, 1419, 1388, 1324, 1306,

1272, 1191, 1131, 1067, 1031, 995, 943, 877, 824, 790, 737, 719, 660, 637.

**(Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)PhCH<sub>3</sub>] (5).** Из (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и *n*-толуонитрила (MePhCN) получено (Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SC(NH<sub>2</sub>)PhCH<sub>3</sub>] (68.5 мг, 0.13 ммоль). Выход 84%. По результатам элементного анализа для C<sub>24</sub>H<sub>55</sub>B<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S, найдено, %: С 56.27; Н 10.80; N 5.39; S 6.18; вычислено, %: С 56.31; Н 10.83; N 5.47; S 6.26. <sup>11</sup>B ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 2.7 (d, 2B, B(10)), -5.1 (d, 2B, B(1)), -20.6 (s, 1B, B(2)), -26.6 (d, 5B, B(3-5, 6, 9)), -28.6 (d, 2B, B(7, 8)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 10.27 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 9.88 (bs, 1H, NH<sub>2</sub>), 7.70 (m, 2H, Ph), 7.32 (m, 2H, Ph), 3.09 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 2.39 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 1.60 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 1.34 (m, 8H, Bu<sub>4</sub>N), 0.97 (t, 12H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN): 194.2 (SC), 146.4 (Ph), 131.7 (Ph), 130.6 (Ph), 128.3 (Ph), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 21.6 (PhCH<sub>3</sub>), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N). ИК-спектр (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3319, 3178, 2958, 2935, 2876, 2505, 2476, 1628, 1470, 1420, 1386, 1320, 1302, 1270, 1189, 1130, 1068, 1030, 1000, 939, 878, 825, 790, 741, 720, 659, 641.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез.** Введение защитной группы для сульфанильной группы в производном *клозо*-декаборатного аниона было проведено путем взаимодействия между сульфанил-*клозо*-декаборатным анионом в виде тетрабутиламмониевой соли с соответствующим нитрилом в присутствии трифторуксусной кислоты (схема 1).

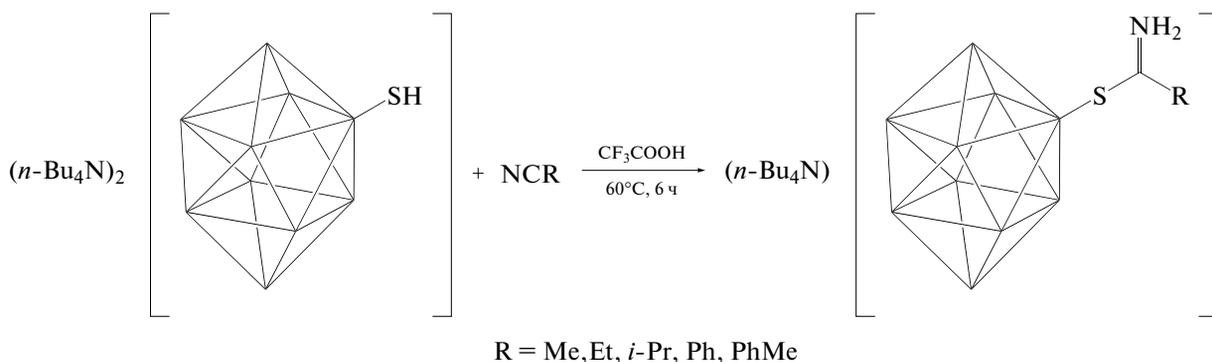


Схема 1. Схема синтеза иминиевых производных сульфо-*клозо*-декаборатного аниона.

По данным <sup>11</sup>B ЯМР-спектроскопии (рис. 1), в полученном соединении после реакции взаимодействия сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона и нитрила наблюдается следующая картина. Сигналы от апикальных вершин, в отличие от исходного сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона, расходятся в сильное и слабое поле на 7.8 м.д. и находятся при 2.8 и -5.0 м.д. Сигнал от *ипсо*-ато-

ма бора в полиэдре смещается в сильное поле на 0.7 до -20.5 м.д. Сигналы от остальных экваториальных атомов бора перераспределяются с интегральным соотношением 5 : 2 и находятся при -26.6 и -28.5 м.д. соответственно, тогда как в исходном сульфанил-*клозо*-декаборатном анионе данные сигналы находятся при -25.5, -27.2 и -30.4 м.д. с интегральным соотношением 4 : 2 : 1.

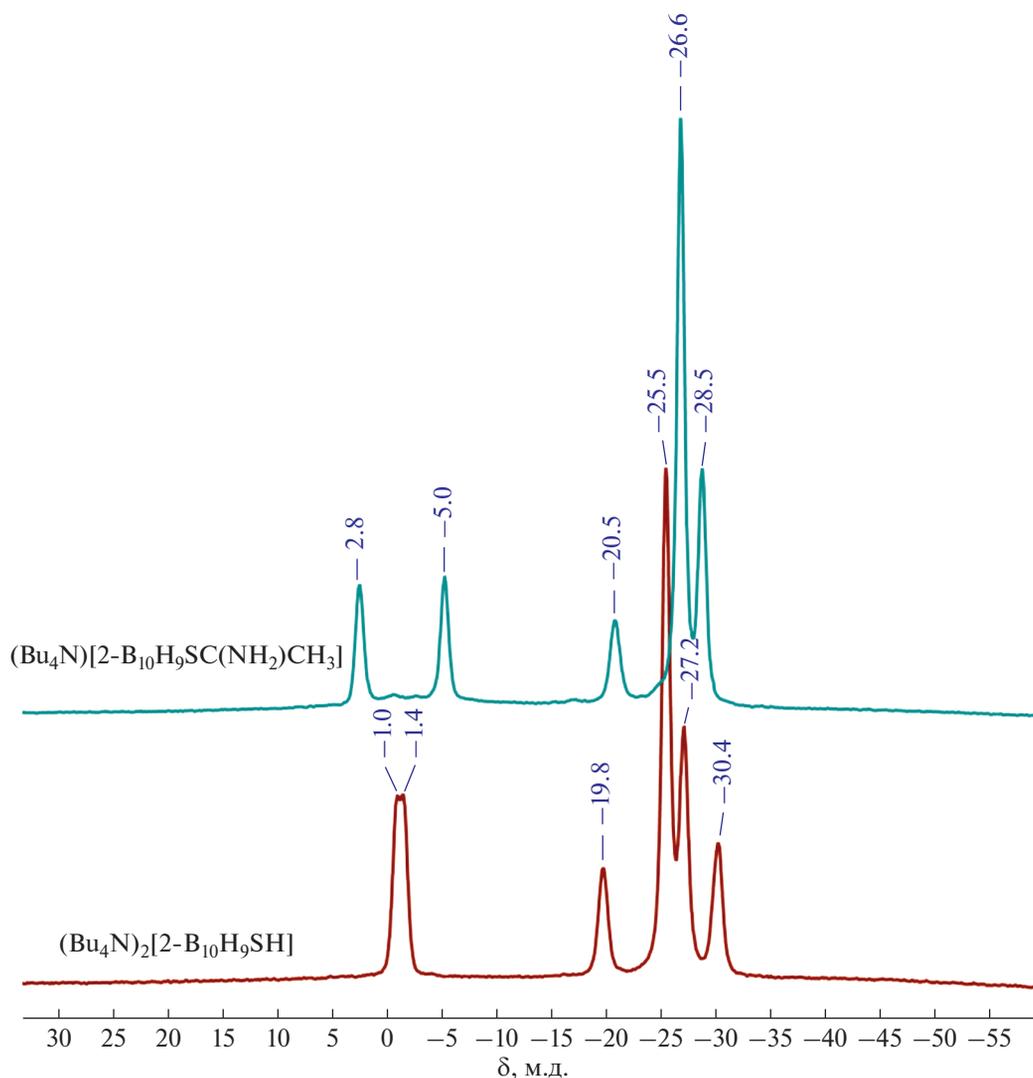


Рис. 1.  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектры  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  и  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]$ .

В  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах наблюдаются две группы сигналов от тетрабутиламмониевого катиона и органической части в замещенной позиции борного остова (табл. 2). В области слабого поля в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах в диапазоне 10.2–9.0 м.д. присутствуют два сигнала, относящихся к протонам атома азота в иминиевой группе. При наличии ароматического кольца в остатке R сигналы от этих протонов смещаются в область слабого поля и находятся в диапазоне 10.4–9.8 м.д. Данный эффект наблюдается и в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах для атома углерода в иминиевой группе.

В ИК-спектрах (рис. 2) полученных соединений можно наблюдать полосы при 3294 и 3178  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний N–H. Полосы в диапазоне 2958–2874  $\text{cm}^{-1}$  характерны для валентных колебаний C–H, полосы при 2507 и 2474  $\text{cm}^{-1}$  – для валентных колебаний B–H. Ин-

тенсивная узкая полоса при 1638  $\text{cm}^{-1}$  отвечает колебаниям связи C=N. Остальные полосы в области малых волновых чисел (<1500  $\text{cm}^{-1}$ ) соответствуют деформационным колебаниям в соединении  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$ .

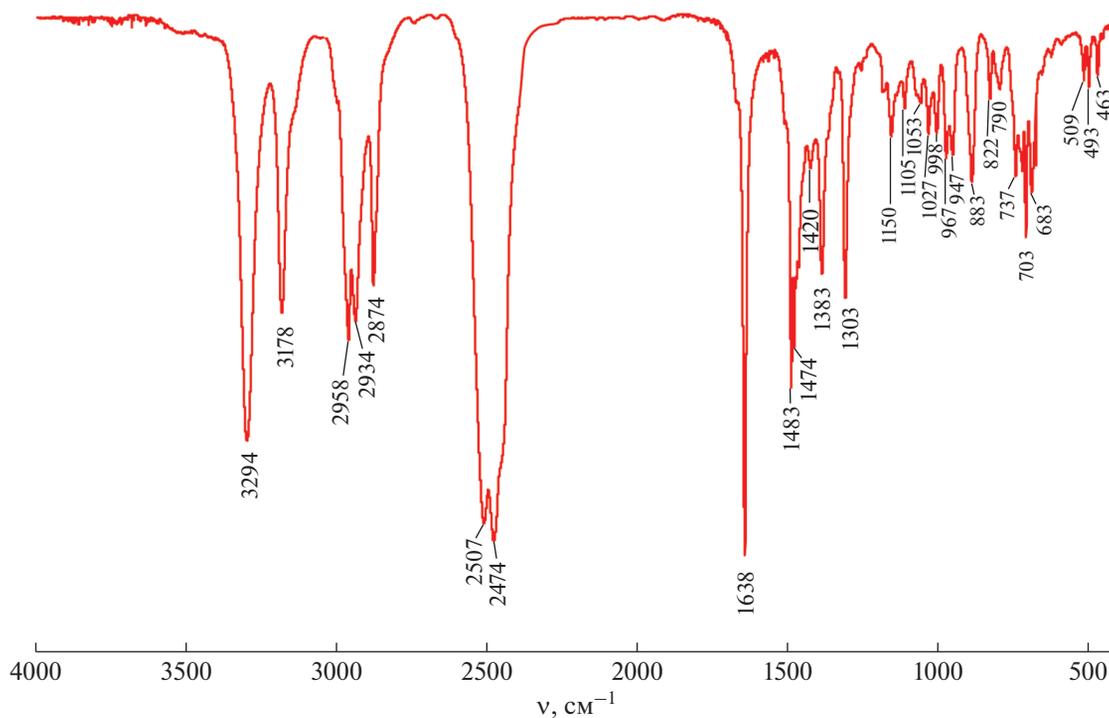
**Исследование стабильности** полученных целевых соединений в растворе ацетонитрил/вода (2/1) проводили с помощью  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии. По данным  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии, соединения  $((\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$  (R =  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{Ph}$ ,  $-\text{PhCH}_3$ ) устойчивы при нормальных условиях и в присутствии органических кислот (уксусная и трифторуксусная, pH < 7), тогда как добавление небольших количеств основания (KOH,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , pH > 7.5) приводит к снятию иминиевой группы с обратным получением сульфанил-κлозо-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ .

**Таблица 2.** Данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии для замещенных позиций в соединениях **1–5**

Группа	Me	Et	<i>i</i> -Pr	Ph	MePh
$^1\text{H}$					
$\text{NH}_2$	10.14	10.13	10.15	10.35	10.27
	9.11	9.04	9.01	9.91	9.88
R		2.62 ( $\text{CH}_2$ )	2.91 ( $\text{CH}$ )	7.78 (Ph)	7.70 (Ph)
	2.38 ( $\text{CH}_3$ )	1.18 ( $\text{CH}_3$ )	1.18 ( $\text{CH}_3$ )	7.66 (Ph)	7.32 (Ph)
				7.50 (Ph)	2.39 ( $\text{CH}_3$ )
$^{13}\text{C}$					
SC	199.0	204.4	208.6	194.9	194.2
R				135.0 (Ph)	146.4 (Ph)
	26.8 ( $\text{CH}_3$ )	34.0 ( $\text{CH}_2$ )	39.9 ( $\text{CH}$ )	134.6 (Ph)	131.7 (Ph)
		12.6 ( $\text{CH}_3$ )	24.4 ( $\text{CH}_3$ )	130.0 (Ph)	130.6 (Ph)
				128.3 (Ph)	128.3 (Ph)
				21.6 ( $\text{CH}_3$ )	

**Исследование структур.** Структура анионов в соединениях **1** и **4** представлена на рис. 3. Соединение **1** кристаллизуется в орторомбической элементарной ячейке (пр. гр. *Pna2*<sub>1</sub>), а соединение **4** – в моноклинной (пр. гр. *Cc*). Длины связи В–S составляют 1.903(5) и 1.896(3) Å для **1** и **4** соответственно и типичны для большинства S-замещенных *клозо*-боратов [31, 37–39]. Длины связи S–C

составляют 1.708(6) Å в анионе соединения **1** и 1.705(2) Å в анионе соединения **4**, что существенно короче среднего значения для одинарных связей S–C (1.819 Å) и близко к длине связи в других иминиевых солях, доступных в Кембриджской базе структурных данных [40, 41], что говорит о сопряжении связей S–C=N. Длины связи N=C составляют 1.276(7) и 1.308(3) Å для **1** и **4** соответствен-

**Рис. 2.** ИК-спектр соединения  $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]$  в KBr.

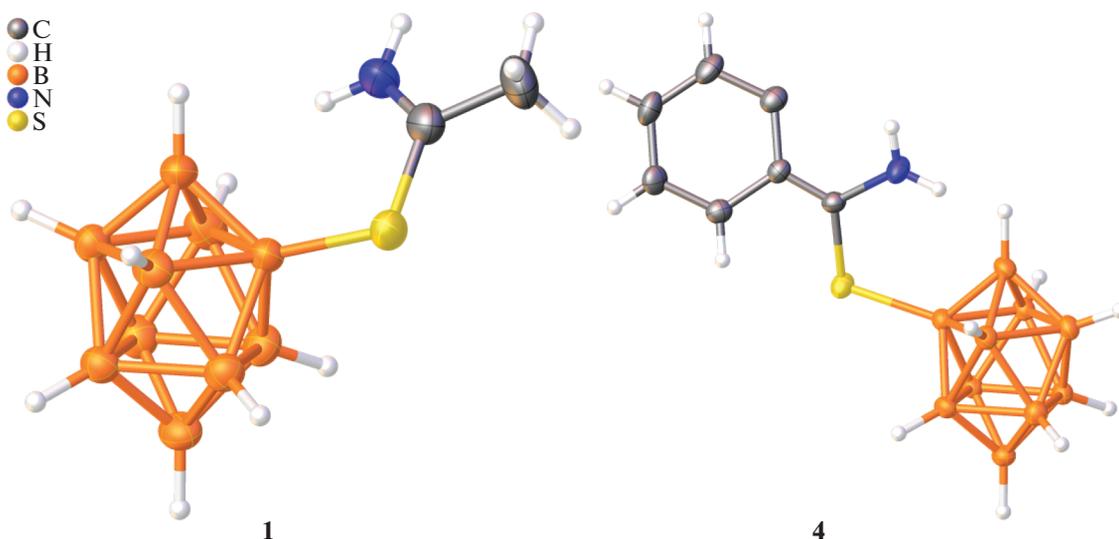


Рис. 3. Строение анионов **1** и **4** по данным РСА монокристаллов.

но, что также соотносится со значениями, полученными для тиоимминиевых производных. Углы SCN составляют  $123.2(4)^\circ$  (**1**) и  $122.5(2)^\circ$  (**4**).

Анализ поверхности Хиршфельда борных остовов  $B_{10}H_9$  в анионах соединений **1** и **4** показывает наличие внутри- и межмолекулярных коротких контактов  $NH...H(B)$  и  $NH...B$ , где расстояния между атомами меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов (рис. 4). Расстояния  $H...H$  и  $H...B$  приведены в табл. 3. Подобные взаимодействия с производными *клозо*-боратных анионов наблюдались также для катиона  $Et_3NH^+$  [37]. Белые пятна на поверхности борных остовов соответствуют контактам  $CH...H/B$ .

Связанные водородными связями  $NH...H/B$  в зигзагообразные цепочки анионы соединений **1** и **4** расположены в каналах, состоящих из катионов тетрабутиламмония, параллельно оси *c* (рис. 5). Как показывает анализ поверхности Хиршфельда анионов, катионы тетрабутиламмония связаны с борными остовами за счет большого числа слабых контактов  $CH...H/B$ , на что указывает также упорядоченная структура склонного к разупорядоченности катиона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика введения защитной группы для сульфанильной группы в *клозо*-декаборат-

ном анионе  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  на основе получения иминиевых солей через взаимодействие исходного производного с различными нитрилами ( $CH_3CN$ ,  $CH_3CH_2CN$ ,  $(CH_3)_2CHCN$ ,  $PhCN$ ,  $MePhCN$ ) в присутствии трифторуксусной кислоты. Исследование стабильности этих соединений показало, что данная защитная группа устойчива при нормальных условиях и в присутствии таких кислот, как уксусная и трифторуксусная, но является легко уходящей в присутствии оснований с обратным получением сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования (запись ЯМР-спектров, РСА) выполнены в центре коллективного пользования физическими методами исследования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00082).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Таблица 3. Длины внутри- (вн.) и межмолекулярных (меж.) водородных связей  $NH...H/B$  в соединениях **1** и **4** (Å)

Соединение	$NH...H$ (вн.)	$NH...B$ (вн.)	$NH...H$ (меж.)	$NH...B$ (меж.)
<b>1</b>	2.2406(3)	2.487(6)	2.2031(3)	2.589(6)
<b>4</b>	2.2829(5)	2.455(3)	2.3461(2)	2.723(3)

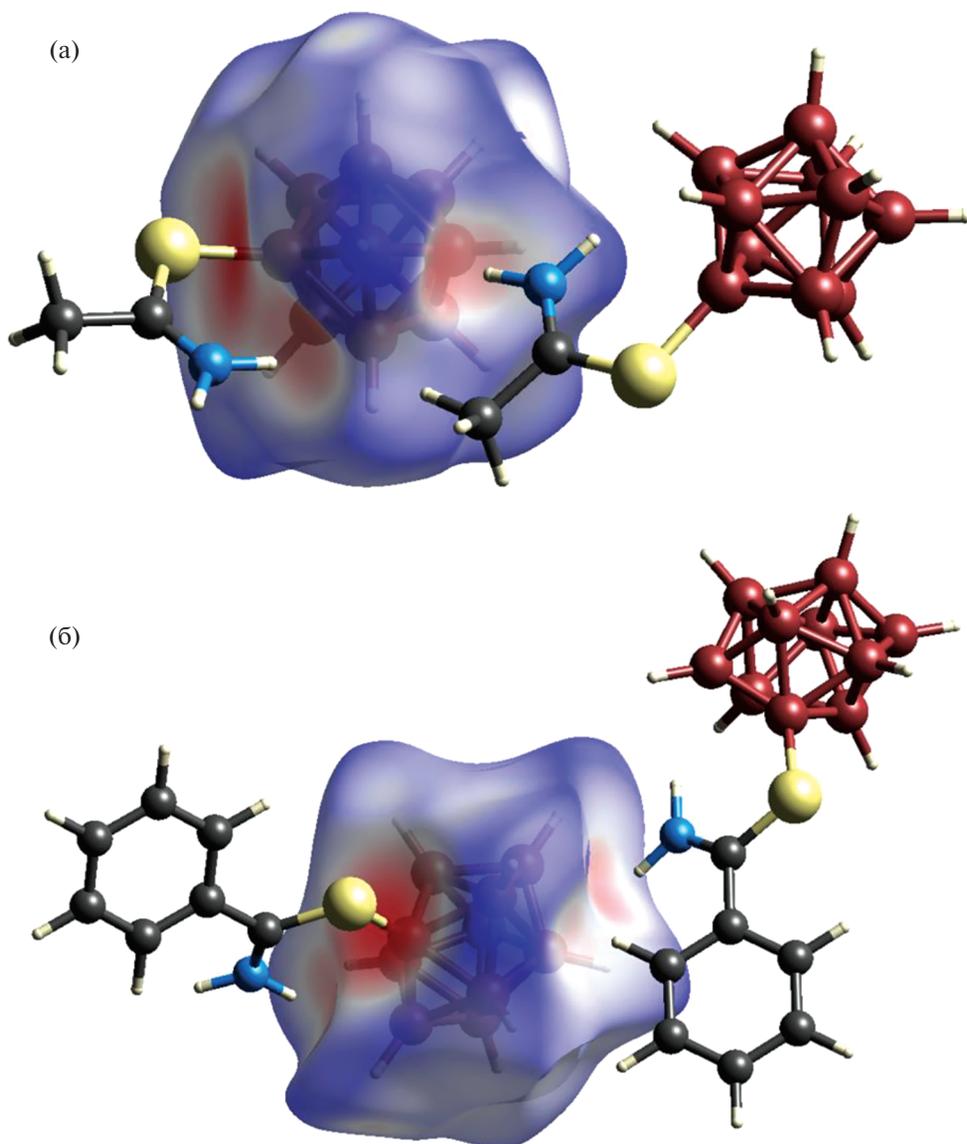


Рис. 4. Поверхности Хиршфельда борных остовов  $B_{10}H_9$  в анионах соединений **1** (а) и **4** (б).

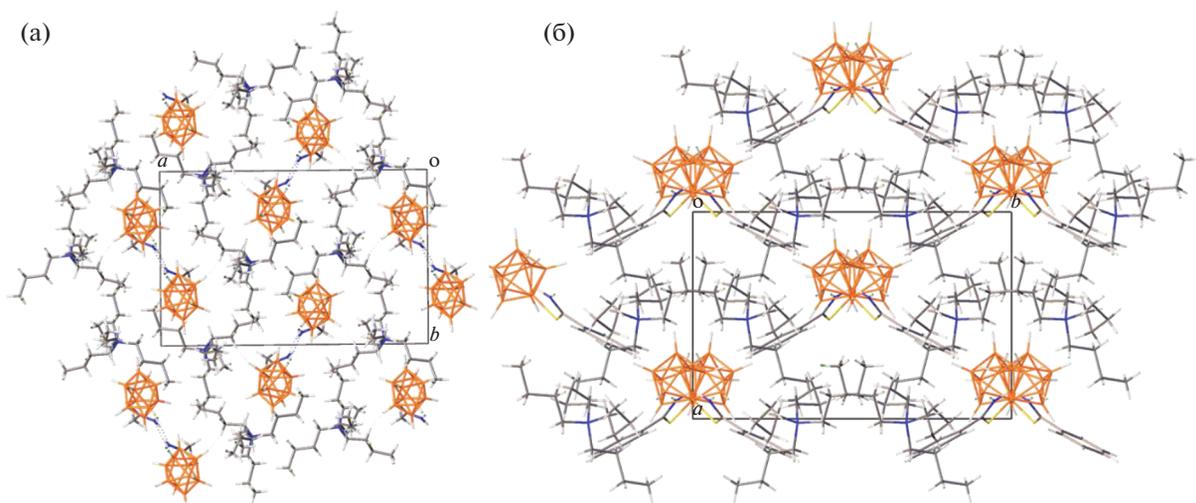


Рис. 5. Проекция структур **1** (а) и **4** (б) на плоскость  $ab$ .

## ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительная информация для этой статьи доступна по <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601487>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dash B.P., Satapathy R., Maguire J.A. et al. // *New J. Chem.* 2011. V. 35. № 10. P. 1955. <https://doi.org/10.1039/c1nj20228f>
2. Axtell J.C., Saleh L.M.A., Qian E.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 5. P. 2333. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02912>
3. Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1537. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600848>
4. Dash B.P., Satapathy R., Gaillard E.R. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. № 18. P. 6578. <https://doi.org/10.1021/ja101845m>
5. Bae Y.S., Spokoyny A.M., Farha O.K. et al. // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. № 20. P. 3478. <https://doi.org/10.1039/b927499e>
6. Gao S., Zhu Y., Hosmane N. // *Boron-Based Compd. Potential Emerg. Appl. Med.* 2018. P. 371. <https://doi.org/10.1002/9781119275602.ch3.4>
7. Jankowiak A., Kanazawa J., Kaszynski P. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 747. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.05.034>
8. Goossens K., Lava K., Bielawski C.W. et al. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 8. P. 4643. <https://doi.org/10.1021/cr400334b>
9. Ali F., S Hosmane N., Zhu Y. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
10. Matveev E.Y., Garaev T.M., Novikov S.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 670. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600533>
11. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
12. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Selivanov N.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 658. <https://doi.org/10.1134/S003602362360048X>
13. Voinova V.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 3. P. 295. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030190>
14. Matveev E.Y., Retivov V.M., Razgonyayeva G.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 10. P. 1549. <https://doi.org/10.1134/S0036023611100160>
15. Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2020. V. 507. № March. P. 119589. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
16. Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al. // *Chempluschem.* 2012. V. 77. № 12. P. 1075. <https://doi.org/10.1002/cplu.201200257>
17. Neumolotov N.K., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1583. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600861>
18. Ivanov S.V., Miller S.M., Anderson O.P. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 16. P. 4694. <https://doi.org/10.1021/ja0296374>
19. Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 38. P. 4552. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700620>
20. Warneke J., Konieczka S.Z., Hou G.L. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 11. P. 5903. <https://doi.org/10.1039/c8cp05313h>
21. Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. № 6. P. 1144. <https://doi.org/10.1039/c2tc00547f>
22. Kaszynski P., Ringstrand B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 22. P. 6576. <https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
23. Voinova V.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 678. <https://doi.org/10.1134/S003602362360017X>
24. Schelhaas M., Waldmann H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996. V. 35. № 18. P. 2056. <https://doi.org/10.1002/anie.199620561>
25. Bols M., Pedersen C.M. // *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. V. 13. P. 93. <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.12>
26. Davies J.S., Higginbotham C.L., Tremeer E.J. et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1992. № 22. P. 3043. <https://doi.org/10.1039/p19920003043>
27. Dangerfield E.M., Plunkett C.H., Win-Mason A.L. et al. // *J. Org. Chem.* 2010. V. 75. № 16. P. 5470. <https://doi.org/10.1021/jo100004c>
28. Reddy P.Y., Kondo S., Toru T. // *J. Org. Chem.* 1997. V. 62. № 8. P. 2652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jo962202c>
29. Zeysing B., Gosch C., Terfort A. // *Org. Lett.* 2000. V. 2. № 13. P. 1843. <https://doi.org/10.1021/ol0058902>
30. Greene T.W., Wuts P.G.M. // *Protection for the Thiol Group*, in: *Prot. Groups Org. Synth.*, John Wiley, 1999: pp. 454–493. <https://doi.org/10.1002/0471220574>
31. 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>
32. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA 2018 // n.d.
33. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
34. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
35. 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>
36. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2021. V. 54. P. 1006. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
37. Kubasov A.S., Golubev A.V., Bykov A.Y. et al. // *J. Mol. Struct.* 2021. V. 1241. P. 130591. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130591>
38. Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al. // *Chem. – A Eur. J.* 2019. V. 25. № 10. P. 2616. <https://doi.org/10.1002/chem.201805392>
39. Kultyshev R.G., Liu J., Meyers E.A. et al. // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 15. P. 3333. <https://doi.org/10.1021/ic000198o>
40. Axhausen J., Ritter C., Lux K. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013. V. 639. № 1. P. 65. <https://doi.org/10.1002/zaac.201200419>
41. Chang H.C., Hsu Y.C., Chen C.H. et al. // *Dalton Trans.* 2015. V. 44. № 48. P. 20808. <https://doi.org/10.1039/c5dt03316k>