

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^{a, *}, А. С. Кубасов^a, А. А. Лукошкова^a, Н. А. Саркисов^{a, b}, И. В. Новиков^{a, b},
П. А. Стародубец^{a, c}, А. Ю. Быков^a, А. П. Жданов^a, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

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

^cРоссийский 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 сульфонио-клозо-декаборатного аниона в виде тетрабутиламмониевых солей $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}]$ ($\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{Ph}, -\text{PhCH}_3$), в которых иминиевая группа выступает в качестве защитной и позволяет проводить дальнейшую модификацию кластерного аниона без вреда для сульфониевой группы. Соединения изучены методами элементного анализа, ИК- и ^{11}B , ^1H , ^{13}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, сульфониевые 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 ввести 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 иодфенильной 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 иминиевых производных сульфо-нио-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 $(\text{CH}_3\text{CN}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, PhCN , CH_3PhCN) в присутствии трифторуксусной кислоты. Иминиевая группа в подобных соединениях может рассматриваться как защитная для сульфониевой группы, и ее введение позволит проводить дальнейшую модификацию кластера, не затрагивая данную позицию борного остова. При этом иминиевая 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 гидразиолизом. Ацетонитрил (CH_3CN , 99%), пропионитрил ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, 99%), изобутиронитрил ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$, 98%), бензонитрил (PhCN , 99%), *n*-толунирил (CH_3PhCN , 99%) и трифторуксусная кислота (CF_3COOH , 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 $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде спрессованных с KBr таблеток.

^{11}B , ^1H , ^{13}C ЯМР-спектры растворов исследуемых веществ в CD_3CN 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 (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -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 BH-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 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 $d_{\text{ном}}$: поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

Стабильность иминиевых солей сульфо-нио-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 CH_3COOH и трифторуксусной CF_3COOH кислот и гидроксидов калия KOH и аммония NH_4OH . За процессом гидролиза следили с помощью ^{11}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°C и оставляли при постоянном перемешивании в течение 6 ч в атмосфере аргона, после чего раствор упаривали на ротационном 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 SiO_2 с использованием элюента дихлор-

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

Соединение	1	4
Брутто-формула	$C_{18}H_{50}B_{10}N_2S$	$C_{23}H_{52}B_{10}N_2S$
<i>M</i>	434.76	496.82
<i>T</i> , К	150	150
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pna2</i> ₁	<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 ³	2779.7(11)	3088.4(10)
<i>Z</i>	4	4
ρ _{расч} , г/см ³	1.039	1.068
μ, мм ⁻¹	0.126	0.121
<i>F</i> (000)	952.0	1080.0
Излучение (λ, нм)	MoK _α (λ = 0.71073)	MoK _α (λ = 0.71073)
Отражений всего	17 138	13 932
Независимых отражений	6183 [<i>R</i> _{int} = 0.0432, <i>R</i> _{sigma} = 0.0539]	6726 [<i>R</i> _{int} = 0.0212, <i>R</i> _{sigma} = 0.0336]
GOF по <i>F</i> ²	1.031	1.071
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	0.0787, 0.2041	0.0407, 0.1054
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	0.1002, 0.2227	0.0430, 0.1071

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

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH₃] (1). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и ацетонитрила (CH₃CN) получено соединение (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH₃] (60.9 мг, 0.14 ммоль). Выход составил 89%. Ниже приведены данные элементного анализа для C₁₈H₅₀B₁₀N₂S. 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. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, 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)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 10.14 (bs, 1H, NH₂), 9.11 (bs, 1H, NH₂), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 2.38 (s, 3H, CH₃), 1.60 (m, 8H, Bu₄N), 1.34 (m, 8H, Bu₄N), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 199.0 (SC), 59.3 (Bu₄N), 26.8 (CH₃), 24.3 (Bu₄N), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N). ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 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.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH₂CH₃] (2). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и пропионитрила (CH₃CH₂CN) получено соедине-

ние (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH₂CH₃] (62.8 мг, 0.14 ммоль). Выход 87%. Ниже приведены данные элементного анализа для C₁₉H₅₂B₁₀N₂S. 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. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, 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)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 10.13 (bs, 1H, NH₂), 9.04 (bs, 1H, NH₂), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 2.62 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.60 (m, 8H, Bu₄N), 1.34 (m, 8H, Bu₄N), 1.18 (t, 3H, CH₂CH₃), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 204.4 (SC), 59.3 (Bu₄N), 34.0 (CH₂CH₃), 24.3 (Bu₄N), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N), 12.6 (CH₂CH₃). ИК-спектр (KBr, ν, см⁻¹): 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.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH(CH₃)₂] (3). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и изобутиронитрила ((CH₃)₂CHCN) получено соединение (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)CH(CH₃)₂] (64.1 мг, 0.14 ммоль). Выход 88%. Согласно результатам элементного анализа, для C₂₀H₅₄B₁₀N₂S 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. ¹¹B ЯМР-спектр

(CD₃CN, 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)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м.д.): 10.15 (bs, 1H, NH₂), 9.01 (bs, 1H, NH₂), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 2.91 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 1.61 (m, 8H, Bu₄N), 1.35 (m, 8H, Bu₄N), 1.18 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 208.6 (SC), 59.3 (Bu₄N), 39.9 (CH(CH₃)₂), 24.3 (Bu₄N), 21.5 (CH(CH₃)₂), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N). ИК-спектр (KBr, ν , см⁻¹): 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.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)Ph] (4). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и бензонитрила (PhCN) получено соединение (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)Ph] (66.5 мг, 0.13 ммоль). Выход 85%. Ниже представлены данные элементного анализа для C₂₃H₅₂B₁₀N₂S. Найдено, %: C 55.51; H 10.51; N 5.57; S 6.32. Вычислено, %: C 55.60; H 10.55; N 5.64; S 6.45. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, 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)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м.д.): 10.35 (bs, 1H, NH₂), 9.91 (bs, 1H, NH₂), 7.78 (m, 2H, Ph), 7.66 (m, 1H, Ph), 7.50 (m, 2H, Ph), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 1.60 (m, 8H, Bu₄N), 1.34 (m, 8H, Bu₄N), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 194.9 (SC), 135.0 (Ph), 134.6 (Ph), 130.0 (Ph), 128.3 (Ph), 59.3 (Bu₄N), 24.3 (Bu₄N), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N). ИК-спектр (KBr, ν , см⁻¹): 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.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)PhCH₃] (5). Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (100 мг, 0.16 ммоль) и *n*-толуонитрила (MePhCN) получено (Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NH₂)PhCH₃] (68.5 мг, 0.13 ммоль). Выход 84%. По результатам элементного анализа для C₂₄H₅₅B₁₀N₂S, найдено, %: C 56.27; H 10.80; N 5.39; S 6.18; вычислено, %: C 56.31; H 10.83; N 5.47; S 6.26. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, 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)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м.д.): 10.27 (bs, 1H, NH₂), 9.88 (bs, 1H, NH₂), 7.70 (m, 2H, Ph), 7.32 (m, 2H, Ph), 3.09 (m, 8H, Bu₄N), 2.39 (s, 3H, PhCH₃), 1.60 (m, 8H, Bu₄N), 1.34 (m, 8H, Bu₄N), 0.97 (t, 12H, Bu₄N). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN): 194.2 (SC), 146.4 (Ph), 131.7 (Ph), 130.6 (Ph), 128.3 (Ph), 59.3 (Bu₄N), 24.3 (Bu₄N), 21.6 (PhCH₃), 20.3 (Bu₄N), 13.8 (Bu₄N). ИК-спектр (KBr, ν , см⁻¹): 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).

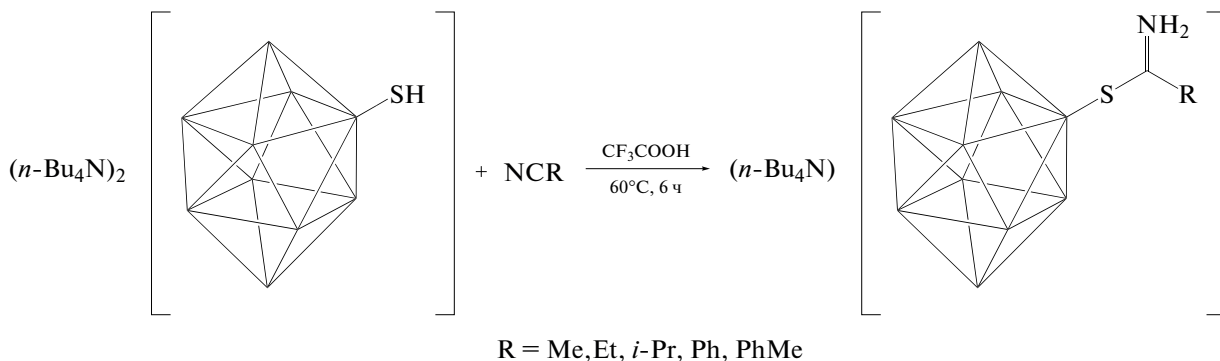


Схема 1. Схема синтеза иминиевых производных сульфо-*клозо*-декаборатного аниона.

По данным ¹¹B 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.

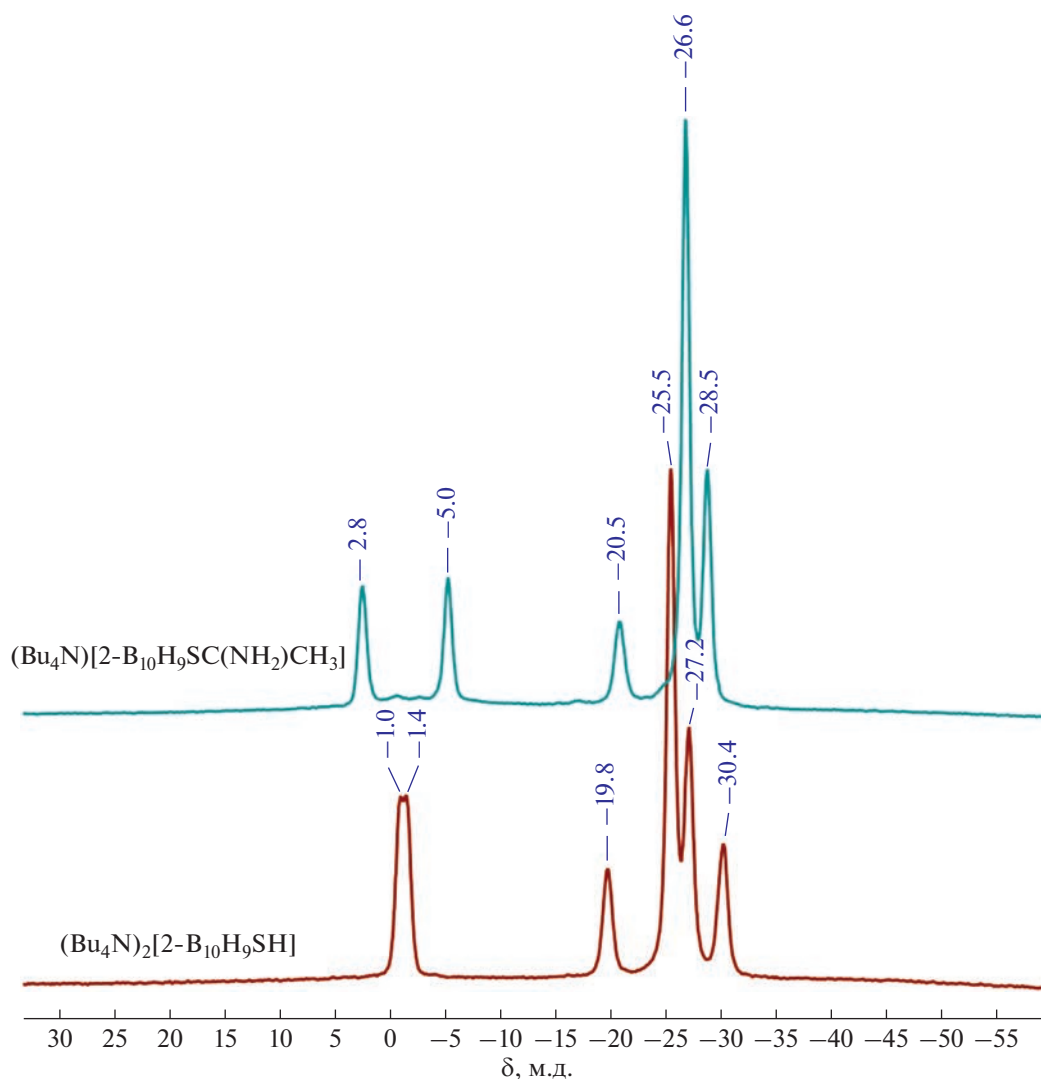


Рис. 1. ^{11}B ЯМР-спектры $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]$.

В ^1H и ^{13}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 ^1H 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}C ЯМР-спектрах для атома углерода в иминиевой группе.

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

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

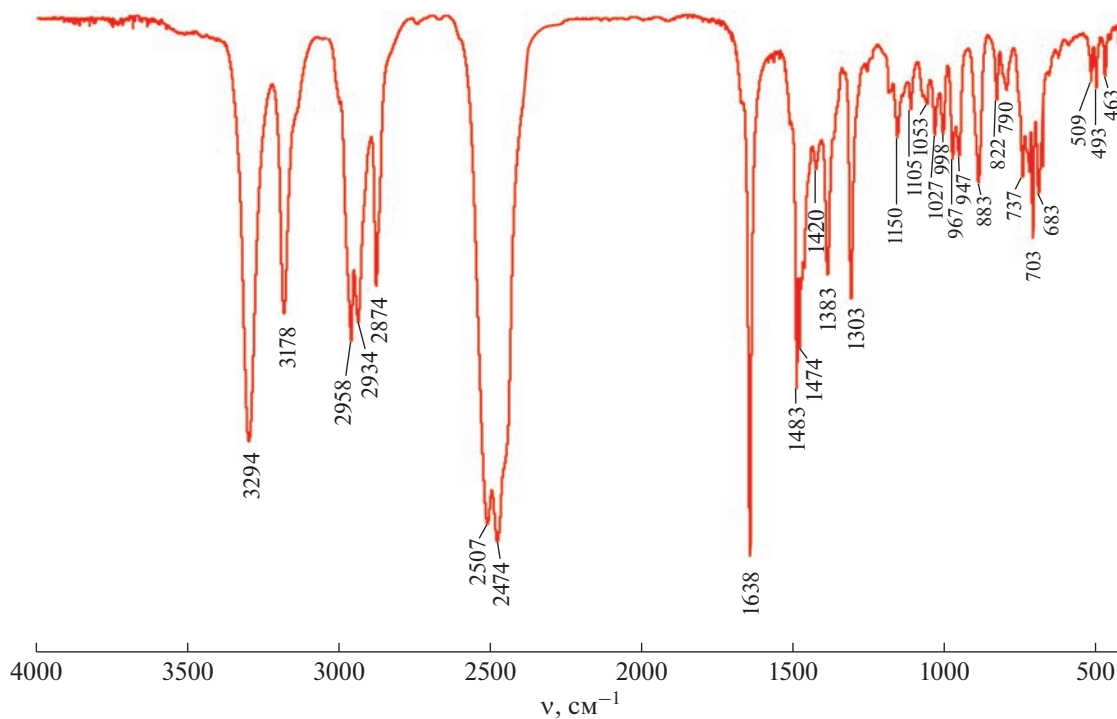
Исследование стабильности полученных целевых соединений в растворе ацетонитрил/вода (2/1) проводили с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии. По данным ^{11}B ЯМР-спектроскопии, соединения $((\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}_2)\text{R}])$ ($\text{R} = -\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{Ph}$, $-\text{PhCH}_3$) устойчивы при нормальных условиях и в присутствии органических кислот (уксусная и трифторуксусная, $\text{pH} < 7$), тогда как добавление небольших количеств основания (KOH , NH_4OH , $\text{pH} > 7.5$) приводит к снятию иминиевой группы с обратным получением сульфанил-клезо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$.

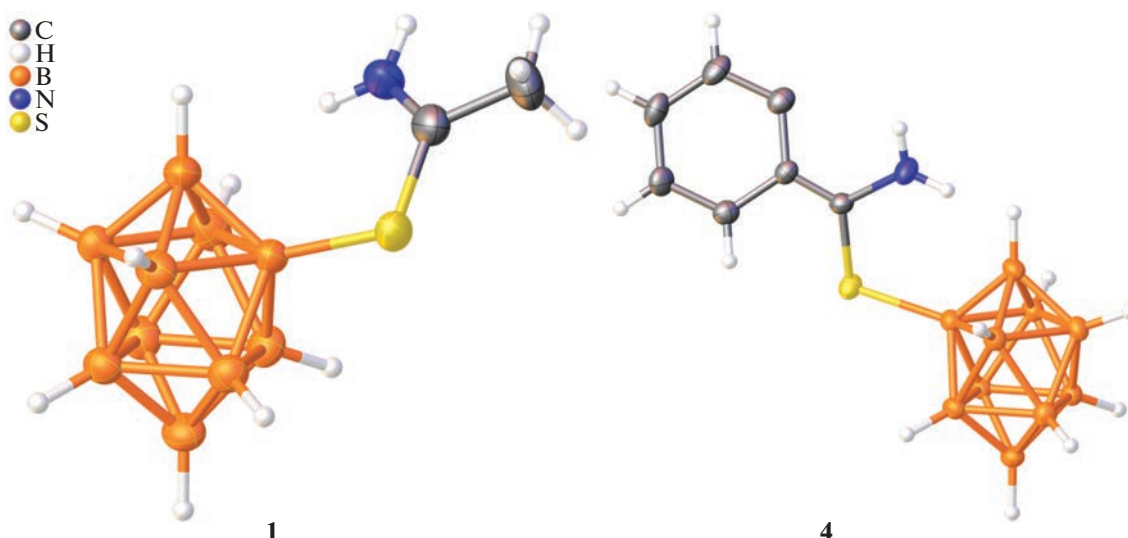
Таблица 2. Данные ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии для замещенных позиций в соединениях **1–5**

Группа	Me	Et	<i>i</i> -Pr	Ph	MePh
^1H					
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 (CH_2)	2.91 (CH)	7.78 (Ph)	7.70 (Ph)
	2.38 (CH_3)	1.18 (CH_3)	1.18 (CH_3)	7.66 (Ph)	7.32 (Ph)
				7.50 (Ph)	2.39 (CH_3)
^{13}C					
SC	199.0	204.4	208.6	194.9	194.2
R					146.4 (Ph)
				135.0 (Ph)	131.7 (Ph)
	26.8 (CH_3)	34.0 (CH_2)	39.9 (CH)	134.6 (Ph)	130.6 (Ph)
		12.6 (CH_3)	24.4 (CH_3)	130.0 (Ph)	128.3 (Ph)
				128.3 (Ph)	21.6 (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*₁), а соединение **4** — в моноклинной (пр. гр. *Cc*). Длины связи B–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** соответственно.

**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 PCA монокристаллов.

но, что также соотносится со значениями, полученными для тиюиминиевых 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, PCA) 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.)
1	2.2406(3)	2.487(6)	2.2031(3)	2.589(6)
4	2.2829(5)	2.455(3)	2.3461(2)	2.723(3)

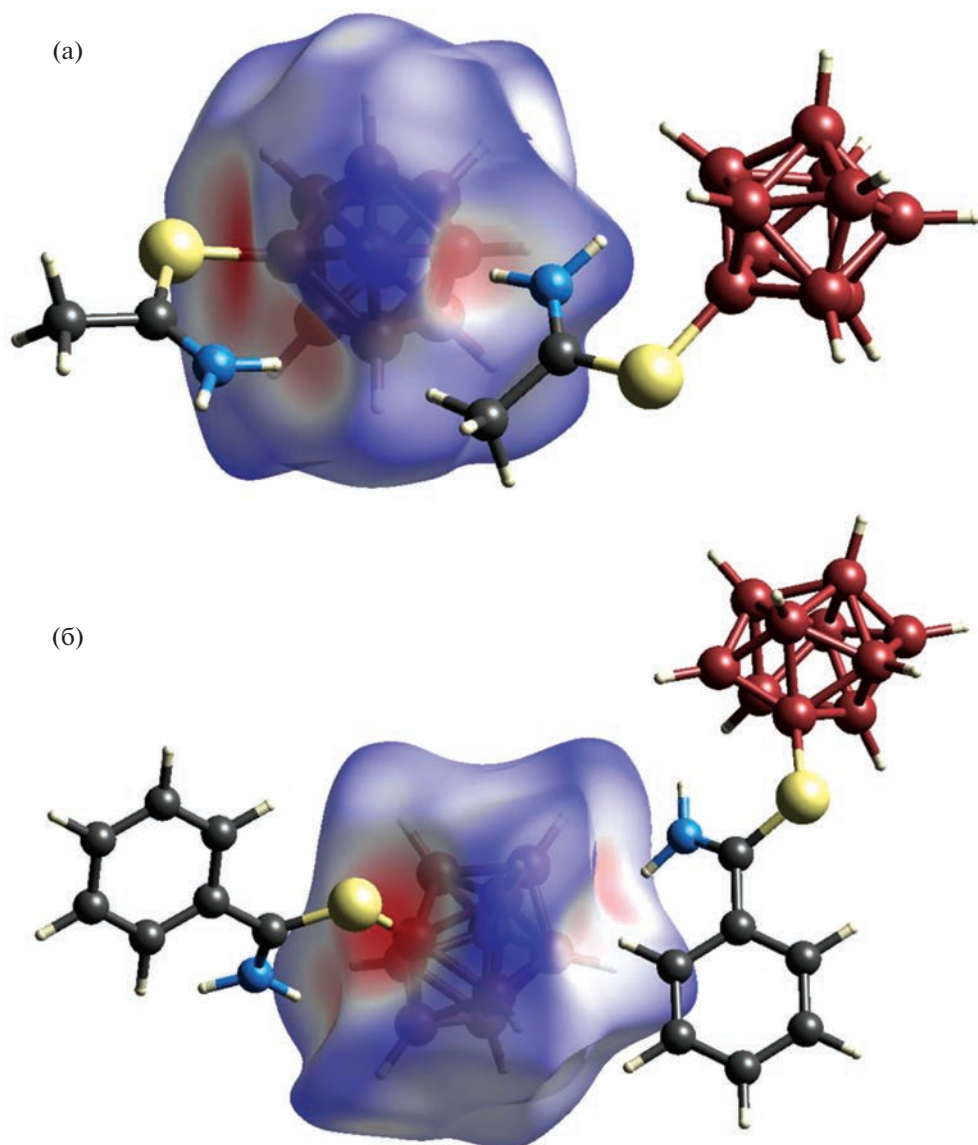


Рис. 4. Поверхности Хиршфеля борных остовов $B_{10}H_9$ в анионах соединений **1** (a) и **4** (б).

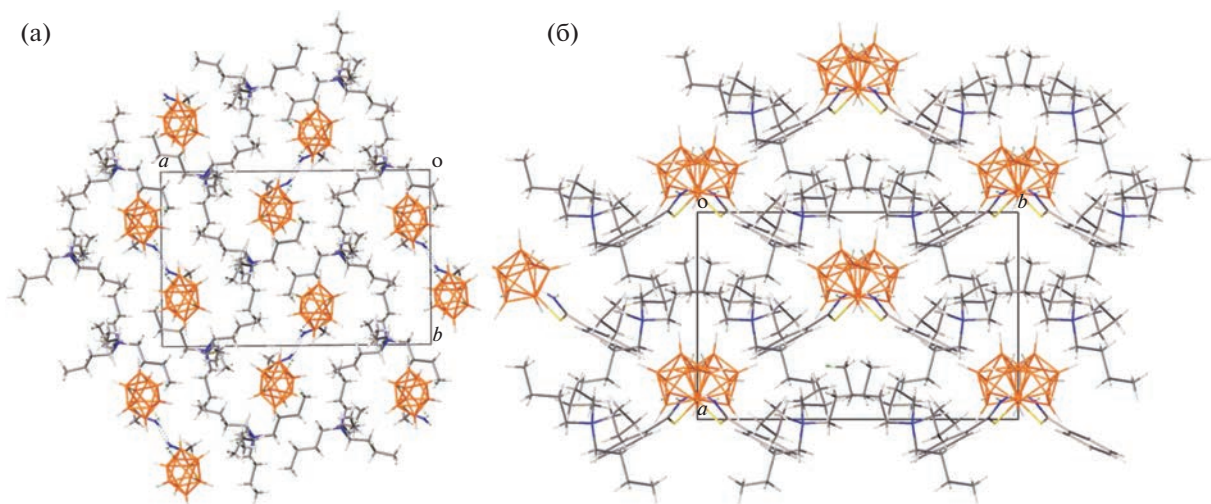


Рис. 5. Проекция структур **1** (a) и **4** (б) на плоскость ab .

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., Razgonyeva 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/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>