

УДК 546.271

СИНТЕЗ 1,10-ДИСУЛЬФАНИЛ-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА И ЕГО ТЕТРААЦЕТИЛАМИДНОГО ДИСУЛЬФОНИЕВОГО ПРОИЗВОДНОГО

© 2024 г. А. В. Голубев^{a,*}, Д. В. Балтовская^{a,b}, А. С. Кубасов^a, А. Ю. Быков^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

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9,
Москва, 125047 Россия

*e-mail: golalekseival@mail.ru

Поступила в редакцию 30.10.2023 г.

После доработки 06.01.2024 г.

Принята к публикации 09.01.2024 г.

Предложен способ получения 1,10-дисульфанил-клозо-декаборатного аниона $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SH})_2]^{2-}$ (**3**). Это соединение может быть легко получено в несколько этапов. Первый этап заключается в селективном введении цвиттер-иона йода по апикальным вершинам в клозо-декаборатный анион $(1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{IPh})_2)$ (**1**). На втором этапе проводится замена данной группы на тиодиметилформамидную $(1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SCHNMe}_2)_2)$ (**2**). На третьем этапе полученное производное подвергается гидразинолизу по замещенной позиции с образованием 1,10-дисульфанил-клозо-декаборатного аниона. Данное соединение по своим реакционным свойствам очень близко к замещенному по экваториальной позиции 2-сульфанил-клозо-декаборатному аниону $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{SH})]^{2-}$, который может легко вступать в реакцию алкилирования в присутствии основания. В качестве примера использовали бромацетамид, что позволило получить тетраацетиламидное дисульфониевое производное клозо-декаборатного аниона $(1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)_2)_2)$ (**4**). Полученные соединения охарактеризованы при помощи мультядерной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{11}B , ^1H , ^{13}C , ИК-спектроскопии и элементного анализа. Структуры соединений **2**, **3**, **4** определены методом рентгеноструктурного анализа. На основании данных рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия в соединении **4**.

Ключевые слова: бороводороды, клозо-декаборатный анион, цвиттер-ион, РСА

DOI: 10.31857/S0044457X24050052, **EDN:** YFLVVM

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора являются удобной платформой для получения большого числа соединений с одной или несколькими функциональными группами путем введения экзополлиэдрического заместителя. Благодаря этой возможности данные соединения находят широкое практическое применение: в медицине [1–6], нанокomпозитах [7–9], в комплексообразовании [10–12], как жидкие кристаллы или ионные жидкости [13–16], как самостоятельные неорганические полимеры или в качестве включений в органические полимеры [7, 17], в потенциометрии и сенсорике [18–21], в качестве основы для создания нанометаллических катализаторов [22, 23].

Известно большое число соединений кластерных анионов бора, содержащих один экзополлиэдрический заместитель. В литературе имеется множество публикаций о методах получения таких соединений [24–27], например $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCCCH}_3]^-$ или $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3]^-$. Несмотря на снижение заряда борного кластера, происходящее при образовании подобных производных кластерных анионов бора, соединения представляют собой однозарядные соли. Нейтральные соединения на основе борных полиэдров могут быть получены путем введения двух экзополлиэдрических заместителей, снижающих общий заряд системы. Одна из первых попыток получения таких соединений взаимодействием нитрита натрия и клозо-декаборатного аниона, сделанная Knoth, завершилась получением $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{N}_2)_2$ [28]. Дальнейшие исследования по син-

тезу $B_{12}H_{10}(S(CH_3)_2)_2$ были выполнены Hoffmann и Lipscomb [29]. Однако данные соединения не могут быть модифицированы по заместителю. Интересный подход был найден группой исследователей под руководством Kaszynski. Они предложили использовать в качестве промежуточного соединения *клозо*-декаборатный анион с цвиттер-ионом йода, который в дальнейшем можно заменить на любой другой интересующий заместитель [30]. В результате была проведена большая работа по развитию данного подхода. Получены функционализированные дизамещенные производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов с одинаковыми и различными группами [31–35], а также проведено исследование с карборанами и его замещенными производными [31, 36]. Указанные соединения нашли широкое применение, например, на их основе получены ионные жидкие кристаллы [30, 31, 37, 38], комплексы с металлами [39] и др. [40].

В настоящей работе представлена методика синтеза тетразамещенных производных *S,S*-*клозо*-декаборатного аниона $1,10-B_{10}H_8(S(R)_2)_2$, основанная на получении дизамещенного *клозо*-декаборатного аниона с цвиттер-ионом йода по двум апикальным вершинам борного полиэдра $1,10-B_{10}H_8(I\text{Ph})_2$, которые могут быть легко заменены на тиодиметилформамидную группу $1,10-B_{10}H_8(SCHNMe_2)_2$. В дальнейшем эта группа может быть подвергнута гидразинолизу с получением $[1,10-B_{10}H_8(SH)_2]^{2-}$. Данное соединение может быть легко подвергнуто алкилированию с помощью любых алкилгалогенидов или их аналогов, например бромацетамида $1,10-B_{10}H_8(S(CH_2C(O)NH_2)_2)_2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. $K_2[B_{10}H_{10}]$ был получен по известной методике [41]. $PhI(OAc)_2$ (Sigma-Aldrich, 98%), $BrCH_2CONH_2$ (Sigma-Aldrich, 98%), Cs_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99%), уксусная кислота (Merck, 98%), петролейный эфир 40–70°C (Aldosa, х. ч.), дихлорметан (Aldosa, х. ч.) и ацетонитрил (Aldosa, х. ч.) 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 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . Образцы готовили в виде

спрессованных таблеток исследуемого вещества в КВг.

ЯМР-спектры ^{11}B , 1H , ^{13}C растворов исследуемых веществ в DMSO-d₆ записывали в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН 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 получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture (λMoK_{α} , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [42]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [43]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{изо} = 1.2U_{экр}(U_{изо})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{изо}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [44]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [45].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (2310260–2310263).

Анализ поверхности Хиршфельда был выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [46]. Донорно-акцепторные пары визуализировали при помощи стандартного (высокого) разрешения поверхности и d_{norm} : поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от –0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

Синтез $1,10-B_{10}H_8(I\text{Ph})_2$ (1) проводили по описанной в литературе методике [32]. Исходную соль $K_2B_{10}H_{10}$ (225 мг, 1.146 ммоль) растворяли в 10 мл 70%-ного водного раствора уксусной кислоты в колбе на 25 мл и охлаждали на ледяной бане до 0°C, после чего к реакционному раствору при постоянном перемешивании небольшими

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для соединений 2, 3 и 4а, 4б

Параметр	2	3	4а	4б
Брутто-формула	C ₆ H ₂₂ B ₁₀ N ₂ S ₂	C ₅₀ H ₅₃ B ₁₀ NP ₂ S ₂	C ₈ H ₂₄ B ₁₀ N ₄ O ₄ S ₂	C ₄ H ₁₂ B ₅ N ₂ O ₂ S
<i>M</i>	294.47	902.09	412.53	206.27
<i>T</i> , К	150	100	150	150
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pna</i> 2 ₁
<i>a</i> , Å	6.9833(2)	10.854(3)	7.7440(3)	24.61(2)
<i>b</i> , Å	14.2471(5)	12.353(2)	10.2096(4)	8.478(5)
<i>c</i> , Å	16.9394(5)	20.182(3)	13.7716(4)	9.617(6)
α , град	95.1730(10)	90.926(6)	82.6770(10)	90
β , град	98.9950(10)	105.346(11)	89.0600(10)	90
γ , град	98.0830(10)	108.256(11)	69.3430(10)	90
<i>V</i> , Å ³	1637.19(9)	2463.7(9)	1010.04(6)	2007(2)
<i>Z</i>	4	2	2	8
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.195	1.216	1.356	1.366
μ , мм ⁻¹	0.306	0.209	0.286	0.288
<i>F</i> (000)	616	944	428	856
Излучение MoK α , λ, нм	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Интервал углов 2 θ , град	2.906–60.274	3.492–60.124	2.984–60	3.31–59.92
Всего отражений	17667	20498	11184	14023
Число независимых отражений	9467	13996	5810	5576
	[<i>R</i> _{int} = 0.0224, <i>R</i> _{sigma} = 0.0413]	[<i>R</i> _{int} = 0.0239, <i>R</i> _{sigma} = 0.0646]	[<i>R</i> _{int} = 0.0265, <i>R</i> _{sigma} = 0.0490]	[<i>R</i> _{int} = 0.0475, <i>R</i> _{sigma} = 0.0647]
GOOF	1.018	1.046	1.026	1.022
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	0.0436, 0.1039	0.0637, 0.1416	0.0403, 0.0895	0.0388, 0.0823
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	0.0614, 0.1141	0.0905, 0.1555	0.0571, 0.0966	0.0474, 0.0862

порциями (раз в 2 мин) присыпали твердый PhI(OAc)₂ (812 мг, 2.52 ммоль). После полного добавления реагента реакционный раствор оставляли перемешиваться в течение 1 ч при 0°C, затем нагревали до комнатной температуры и перемешивали еще 1 ч. Полученный белый мелкодисперсный осадок отфильтровывали на фильтре Шотта и промывали последовательно дистиллированной водой (2 × 20 мл), метанолом (2 × 20 мл) и петролейным эфиром (2 × 20 мл), затем полностью высушивали в глубоком вакууме с помощью пластинчато-роторного масляного насоса методом липофильной сушки. Окончательную очистку осуществляли методом флэш-хроматографии. Полученное вещество после сушки смешивали с силикагелем в ацетоне, после чего осторожно упаривали на роторном испарителе. Смесь силикагеля с веществом наносили на колонку с таким же количеством силикагеля, затем промы-

вали дихлорметаном. Полученную органическую фракцию упаривали и сушили в глубоком вакууме. Получено 468 мг (0.894 ммоль) 1,10-В₁₀Н₈(IPh)₂. Выход 78%. Ниже представлены данные элементного анализа для C₁₂H₁₈B₁₀I₂.

	С	Н
Найдено, %:	27.25;	3.37.
Для C ₁₂ H ₁₈ B ₁₀ I ₂ вычислено, %:	27.49;	3.46.

ЯМР-спектр ¹¹B {¹H} (DMSO-d₆, δ , м.д.): 7.7 (s, 2В, В1, В10), –22.9 (d, 8В, В2–В9). ЯМР-спектр ¹H (DMSO-d₆, δ , м.д.): 8.09 (dd, 4Н, Ph), 7.53 (t, 2Н, Ph), 7.38 (t, 4Н, Ph), 1.50–0.20 (br, 8Н, В10Н8). ЯМР-спектр ¹³C (CD₃CN, δ , м.д.): 135.9 (Ph), 132.0 (Ph), 131.3 (Ph), 105.4 (Ph). ИК-спектр (KBr): 3055, 2924, 2855, 2540, 2497, 1580, 1563, 1468, 1441, 1383, 1324, 1265, 1173, 1109, 1065, 1010, 991, 823, 732, 703, 677, 652, 449 см⁻¹.

Синтез 1,10- $B_{10}H_8(SCHNMe_2)_2$ (2) проводили по методике [30]. Соль 1,10- $B_{10}H_8(I\text{Ph})_2$ (400 мг, 0.763 ммоль) растворяли в 5 мл тиодиметилформамида в колбе на 25 мл и нагревали до 80°C в атмосфере аргона при постоянном перемешивании в течение 48 ч. Полученный реакционный раствор упаривали в глубоком вакууме с двумя ловушками (ледяная и пустая). Затем к оставшемуся твердому остатку приливали 15 мл диэтилового эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 20 мин. Полученный оранжевый осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром (2 × 10 мл) и досушивали в глубоком вакууме. Получено 198 мг (0.672 ммоль) 1,10- $B_{10}H_8(SCHNMe_2)_2$. Выход 88%. Результаты элементного анализа для $C_6H_{22}B_{10}N_2S_2$ представлены ниже.

	C	H	N	S
Найдено, %:	24.35;	7.40;	9.33;	21.58.
Для $C_6H_{22}B_{10}N_2S_2$ вычислено, %:	24.47;	7.53;	9.51;	21.77.

ЯМР-спектр $^{11}B\{^1H\}$ (CD_3CN , δ , м.д.): 7.9 (s, 2B, B1, B10), -24.3 (d, 8B, B2–B9). ЯМР-спектр 1H (CD_3CN , δ , м.д.): 9.70 (s, 1H, SCH), 3.52 (s, 3H, NCH_3), 3.46 (s, 3H, NCH_3), 1.20–0.20 (br, 8H, $B_{10}H_8$). ЯМР-спектр ^{13}C (CD_3CN , δ , м.д.): 188.0 (SCH), 48.9 (NCH_3), 41.9 (NCH_3). ИК-спектр (KBr): 3023, 2935, 2856, 2484, 1594, 1459, 1439, 1415, 1362, 1136, 1045, 990, 930, 871, 850, 813, 733, 703, 520, 412 cm^{-1} . Монокристаллы, пригодные для рентгенструктурного анализа, получали медленным изотермическим упариванием ацетонитрильного раствора целевого соединения.

Синтез $(Bu_4N)_2[1,10-B_{10}H_8(SH)_2]$ (3). Соль 1,10- $B_{10}H_8(SCHNMe_2)_2$ (150 мг, 0.509 ммоль) растворяли в 10 мл ацетонитрила в колбе на 25 мл и приливали 2 мл концентрированного водного раствора гидразина, после чего реакционную смесь нагревали до 60°C до полного растворения и выдерживали при данной температуре в течение 2 ч в атмосфере аргона при постоянном перемешивании. Затем раствор охлаждали до комнатной температуры, приливали 2 экв. 40%-ного водного раствора (660 мкл) $(Bu_4N)OH$ (264 мг, 1.018 ммоль), и раствор приобретал темно-желтую окраску. Далее раствор упаривали на ротормном испарителе, к полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин. После этого воду убирали декантированием, приливали 10 мл новой дистиллированной воды и 10 мл петролейного эфира и еще 10 мин обрабатывали на ультразвуковой

ванне. Полученный светло-желтый осадок отфильтровывали, промывали последовательно дистиллированной водой (2 × 20 мл), петролейным (2 × 20 мл) и диэтиловым эфиром (2 × 20 мл) и досушивали в глубоком вакууме. Получено 289 мг (0.433 ммоль) $(Bu_4N)_2[1,10-B_{10}H_8(SH)_2]$. Выход 85%. Данные элементного анализа $C_{32}H_{82}B_{10}N_2S_2$ представлены ниже.

	C	H	N	S
Найдено, %:	57.51;	12.30;	4.08;	9.49.
Для $C_{32}H_{82}B_{10}N_2S_2$ вычислено, %:	57.60;	12.39;	4.20;	9.61.

ЯМР-спектр $^{11}B\{^1H\}$ ($(CD_3)_2CO$, δ , м.д.): 4.5 (s, 2B, B1, B10), -25.0 (d, 8B, B2–B9). ЯМР-спектр 1H ($(CD_3)_2CO$, δ , м.д.): 3.41 (m, 8H, NCH_2), 1.78 (m, 8H, NCH_2CH_2), 1.43 (m, 8H, CH_2CH_3), 0.97 (m, 8H, CH_3), 1.20–0.20 (br, 8H, $B_{10}H_8$). 0.28 (s, 2H, SH). ЯМР-спектр $^{13}C\{^1H\}$ (DMSO-d6, δ , м.д.): 57.5 (Bu_4N^+), 23.1 (Bu_4N^+), 19.2 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+). ИК-спектр (KBr): 2961, 2935, 2874, 2460, 1481, 1380, 1151, 1122, 1069, 1027, 990, 868, 740 cm^{-1} . Монокристаллы, пригодные для рентгенструктурного анализа, получали парофазным насыщением ацетонитрильного раствора соли с 2 экв. $(Ph_4P)Cl$ диэтиловым эфиром.

Синтез 1,10- $B_{10}H_8(S(CH_2C(O)NH_2)_2)_2$ (4). Соль $(Bu_4N)_2[1,10-B_{10}H_8(SH)_2]$ (250 мг, 0.375 ммоль), бромацетамид $BrCH_2C(O)NH_2$ (207 мг, 1.5 ммоль) и Cs_2CO_3 (122 мг, 0.375 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 10 мл диметилформамида. Полученный реакционный раствор кипятили при температуре 80°C в атмосфере аргона в течение 3 ч, после чего смесь оставляли остывать до комнатной температуры и упаривали на ротормном испарителе. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне. Полученный мелкодисперсный порошок отфильтровывали и промывали последовательно дистиллированной водой (2 × 10 мл) и диэтиловым эфиром (2 × 10 мл). Целевое соединение досушивали в глубоком вакууме. Получено 136 мг (0.33 ммоль) соединения 1,10- $B_{10}H_8(S(CH_2C(O)NH_2)_2)_2$. Выход 88%. Данные элементного анализа для $C_8H_{24}B_{10}N_4O_4S_2$ приведены ниже.

	C	H	N	S
Найдено, %:	23.15;	5.75;	13.47;	15.39.
Для $C_8H_{24}B_{10}N_4O_4S_2$ вычислено, %:	23.29;	5.86;	13.58;	15.54.

ЯМР-спектр $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 9.9 (s, 2B, B1, B10), -24.3 (d, 8B, B2–B9). ЯМР-спектр ^1H (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 7.92 (s, 4H, NH_2), 7.54 (s, 4H, NH_2), 4.41, 4.18 (dd, 8H, SCH_2), 1.20–0.20 (br, 8H, B_{10}H_8). ЯМР-спектр $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 165.9 (CO), 48.0 (SCH_2). ИК-спектр (KBr): 3454, 3425, 3317, 3208, 2927, 2926, 2909, 2525, 2510, 2489, 1657, 1615, 1592, 1389, 1231, 1147, 997, 918, 885, 866, 846, 762, 690, 602, 551, 518 cm^{-1} . Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены медленным изотермическим упариванием водно-ацетонитрильного раствора целевого соединения при комнатной температуре (25°C) и при температуре 4°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удобным методом селективного введения заместителя в борный полиэдр является описанный ранее метод функционализации через цвиттер-ион йода с последующей заменой данной группы на тиодиметилформамидную [30]. Дальнейший процесс получения тетразамещенных производных ди-S,S-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с функциональными группами по апикальным позициям $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SR}_2)_2]^{2-}$ можно проводить по методикам, аналогичным описанным для сульфонио-*клозо*-декаборатного аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$. Для этого можно использовать реакцию гидразинолиза тиодиметилформамидной группы до тиольной группы с последующим ее алкилированием (схема 1).

Контроль за процессом на всех стадиях можно осуществлять с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии (рис. 1). В результате гидразинолиза тио-диметилформамидной группы в соединении **3** сигналы от апикальных и экваториальных атомов бора смещаются в область сильного поля на 3.4 и 0.7 м.д. соответственно, тогда как последующее алкилирование полученного дисульфониевого *клозо*-

декаборатного аниона $[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SH})_2]^{2-}$ бромацетамидом $\text{BrCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ в присутствии основания приводит к обратному смещению сигналов в слабое поле на 5.4 и 0.7 м.д. соответственно для апикальных и экваториальных атомов бора в соединении **4**. При этом сигнал от замещенной позиции атома бора в полиэдре существенно уширяется.

По данным ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, в спектрах соединения **3** наблюдаются сигналы от тетрабутиламмониевого катиона и сигнал в ^1H ЯМР-спектре при 0.28 м.д., соответствующий протонам при атоме серы в сульфониевой группе. В ^1H ЯМР-спектре соединения **4** наблюдается исчезновение сигналов от катиона и появление сигналов от органической части в замещенных позициях, при этом сигналы от атомов водорода в амидных группах находятся при 7.92 и 7.54 м.д. Сигналы от CH_2 -групп представляют собой сигнал в виде дублета дублетов с “эффектом крыши”, что связано с химической неэквивалентностью данных атомов водорода, поскольку они являются энантиомерными (диастереотопными) вокруг прохерального S-центра. В ^{13}C ЯМР-спектре наблюдаются сигналы при 165.9 и 48.0 м.д., принадлежащие карбамидной и CH_2 -группе соответственно.

В ИК-спектре соединения **3** наблюдается картина, аналогичная таковой для монозамещенного сульфонил-*клозо*-декаборатного аниона $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ [47]. Более интересную информацию, согласно результатам ИК-спектроскопии, дает соединение **4** (рис. 2). Однако вследствие большого количества возможных водородных связей, что приводит к уширению полос в ИК-спектре, объектом исследования служил образец целевого соединения, перекристаллизованного из смеси ацетонитрила и воды (5 : 2). В ИК-спектре присутствует группа полос в интервале 3454–3208 cm^{-1} , характерных для водородных связей

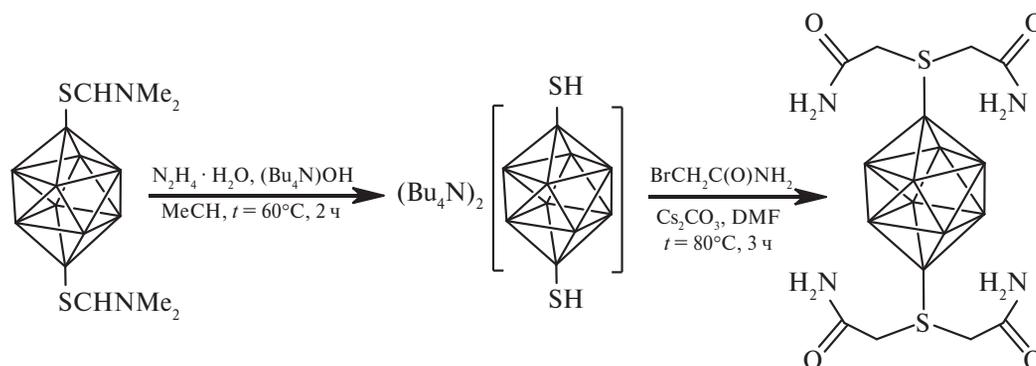


Схема 1. Схема синтеза тетразамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона

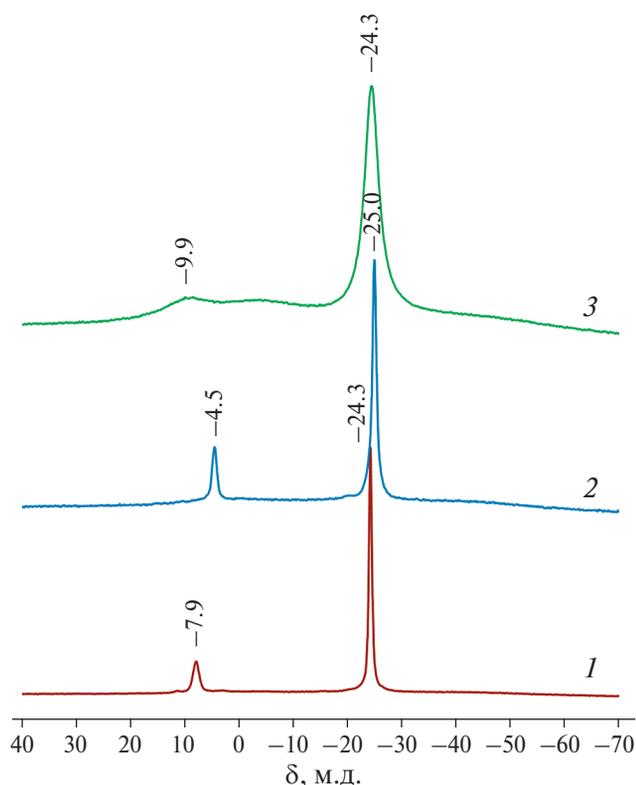


Рис. 1. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры соединений $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SCHNMe}_2)_2$ (1), $(\text{Bu}_4\text{N})_2[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SH})_2]$ (2) и $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)_2)_2$ (3).

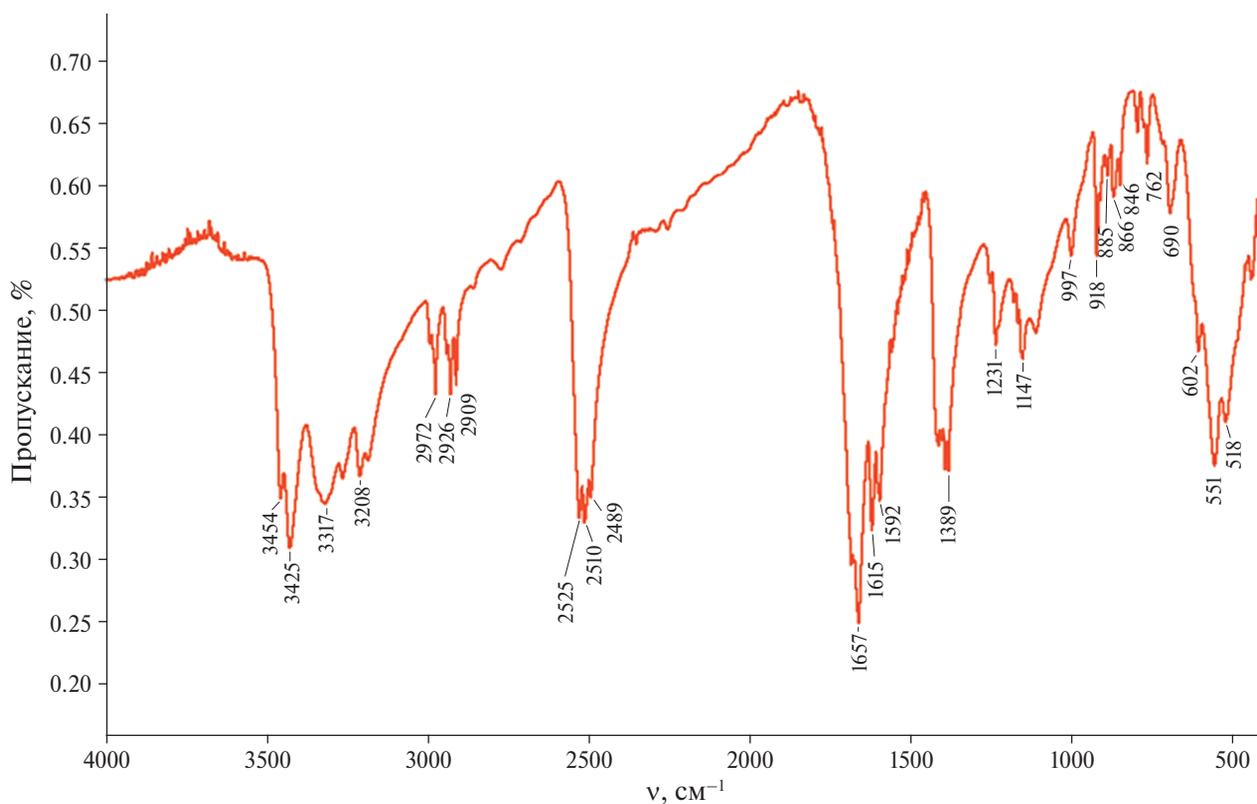


Рис. 2. ИК-спектр соединения $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2)_2)_2$.

N–H...O–C и валентных колебаний N–H. Валентные колебания C–H CH_2 -группы регистрируются при 2972, 2926 и 2909 cm^{-1} . В области 2500–2450 cm^{-1} наблюдается расщепление характеристичной полосы валентных колебаний B–H из-за образования водородных связей между борным остовом и NH_2 -группой по типу N–H...H–B.

Кристаллы соединения **2**, полученные изотермическим упариванием ацетонитрильного раствора при комнатной температуре, кристаллизуются в триклинной элементарной ячейке ($P\bar{1}$), кристаллографически независимая часть которой содержит по две молекулы $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SCHNMe}_2)_2$, различающиеся поворотом двух фрагментов тиомочевины друг относительно друга (17.8° и 15.9°) (рис. 3). Кристаллы соединения **3** получены парофазным насыщением ацетонитрильного раствора соли диэтиловым эфиром. Соединение кристаллизуется в триклинной элементарной ячейке ($P\bar{1}$) в виде сольвата $(\text{Ph}_4\text{P})_2[1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SH})_2] \cdot \text{MeCN}$. Строение отдельного аниона представлено на рис. 3.

Кристаллы **4a** получены изотермическим упариванием водно-ацетонитрильного раствора соединения при комнатной температуре (25°C) (триклинная элементарная ячейка, пр. гр. $P\bar{1}$), в то время как кристаллизация при температуре 4°C

приводит к образованию кристаллов **4b** (орторомбическая элементарная ячейка, пр. гр. $Pna2_1$). Соединения **4a** и **4b** (рис. 4) являются конформационными изомерами и различаются значением двугранного угла $C1S1S2C5$ (17.8° и 76.4°).

В кристаллической ячейке соединений **4a** и **4b** две из четырех ацетамидных групп образуют сетку сильных водородных связей $NH...OC$, в первом случае образуются “ступеньки” из молекул $1,10-B_{10}H_8(S(CH_2CONH_2)_2)_2$, во втором — 3D-сетка. Две другие ацетамидные группы связывают эти каркасы между собой благодаря связям $NH...NB$ (рис. 5).

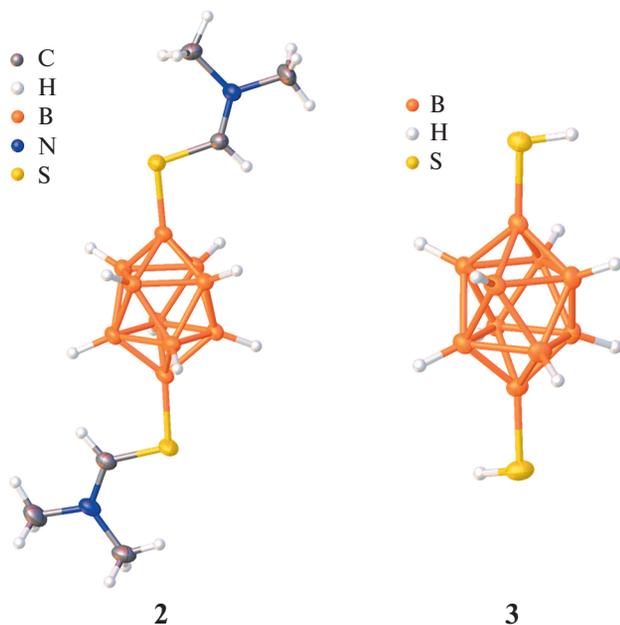


Рис. 3. Строение соединения **2** и аниона в соединении **3**.

Длины связи $B-S$ в полученных соединениях лежат в диапазоне $1.856(2)–1.879(3)$ Å и соответствуют аналогичным связям для экваториально замещенных производных [48] (табл. 2).

Подтверждение данных ИК-спектроскопии о наличии возможных как классических, так и неклассических водородных взаимодействий можно получить с помощью анализа поверхности Хиршфельда. Анализ тонкой структуры в соединении **4**, закристаллизованном в двух кристаллических формах, показал два основных типа межмолекулярных взаимодействий ($BH...HN$ и $NH...O$), представленных в виде красных пятен и пунктирных зеленых и синих линий для кристаллических упаковок **4a** и **4b** соответственно (рис. 6, 7). В обоих конформациях кристаллических решеток соединения **4** средние значения d_e и d_i практически

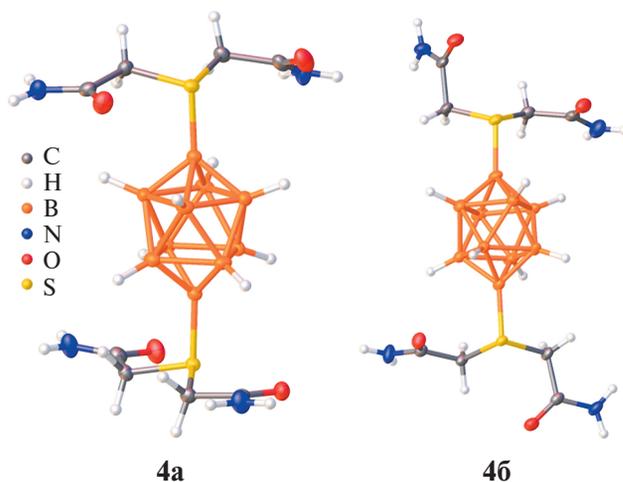


Рис. 4. Строение соединений **4a** и **4b**.

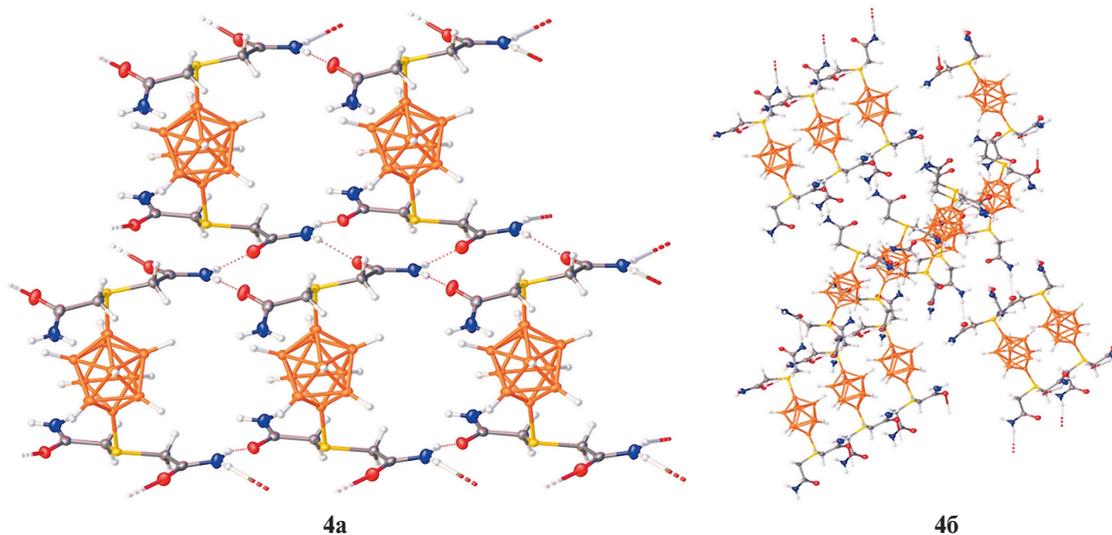


Рис. 5. Строение пространственных конформеров в кристаллических решетках **4a** и **4b**.

идентичны и составляют ~1.88 и 1.85 Å. Общий процент поверхности в конформере **4a**, приходящийся на контакты Н...Н и Н...О, составляет 59.7 и 28.7% соответственно. Тогда как в конформере **4б** он существенно отличается и составляет 53.9 и 33.4%.

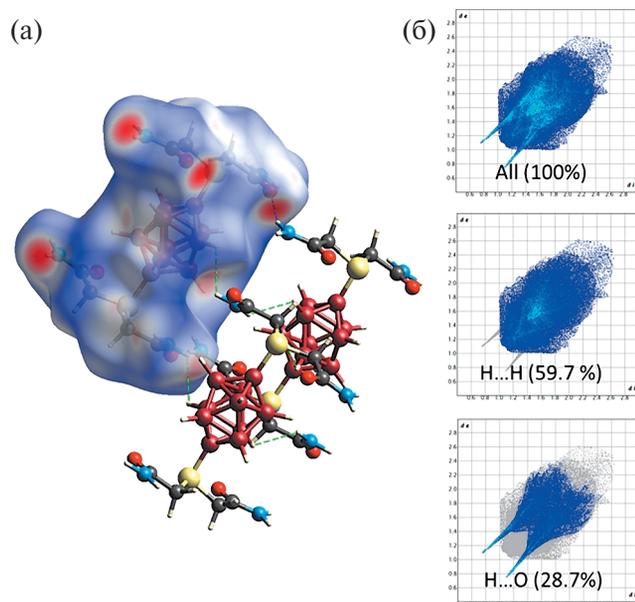


Рис. 6. а) $d_{\text{ном}}$ -Поверхность Хиршфельда соединения **4** в пространственной упаковке конформера **4a**, б) 2D-развертка поверхности Хиршфельда и границы контактов Н...О и Н...Н.

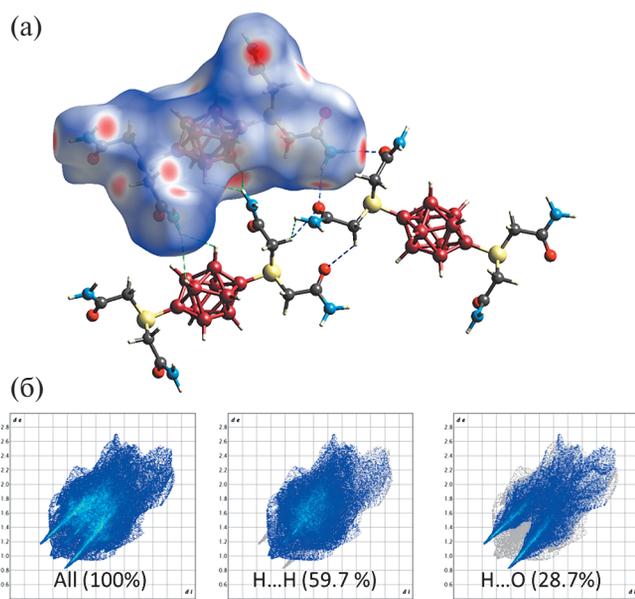


Рис. 7. а) $d_{\text{ном}}$ -Поверхность Хиршфельда соединения **4** в пространственной упаковке **4б**, б) 2D-развертка поверхности Хиршфельда и границы контактов Н...О и Н...Н.

Таблица 2. Длины связи В–S в соединениях 2–4

Соединение	В–S, Å
2	1.856(2)
	1.869(2)
3	1.879(3)
	1.877(3)
4a	1.870(2)
	1.866(2)
4б	1.860(3)
	1.873(3)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения 1,10-дисульфанил-клозо-декаборатного аниона через селективное введение цвиттер-иона йода по апикальным положениям борного остова с последующей функционализацией тиодиметилформамидом и дальнейшим гидразиолизом указанной группы. Данное производное по своим реакционным свойствам очень близко к 2-сульфанил-клозо-декаборатному аниону и аналогично ему может вступать в реакции алкилирования. В зависимости от условий кристаллизации тетраацетиламидное производное дисульфанил-клозо-декаборатного аниона способно образовывать несколько различных пространственных конформаций, что связано с наличием большого числа межмолекулярных водородных взаимодействий (НН...О, НН...НВ) в соединении.

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 РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00082). <https://rscf.ru/project/23-73-00082/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawthorne M.F. // *Angew. Chem. Int. Ed. English*. 1993. V. 32. № 7. P. 950. <https://doi.org/10.1002/anie.199309501>

2. *Sivaev I.B., Bregadze V.V.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009. № 11. P. 1433.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>
3. *Ali F., S Hosmane N., Zhu Y.* // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828.
<https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
4. *Zhao X., Yang Z., Chen H. et al.* // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 444. P. 214042.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
5. *Gao S., Zhu Y., Hosmane N.* // *Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine* / Eds. Hey-Hawkins E., Teixidor C.V. Hoboken: Wiley, 2018. P. 371.
<https://doi.org/10.1002/9781119275602.ch3.4>
6. *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>
7. *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>
8. *Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A. et al.* // *Molecules.* 2023. V. 28. № 1. P. 453.
<https://doi.org/10.3390/molecules28010453>
9. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 9. P. 1125.
<https://doi.org/10.1134/S0036023616090023>
10. *Shakirova O.G., Daletskii V.A., Lavrenova L.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 6. P. 650.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613060211>
11. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 13. P. 1673.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
12. *Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 628.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
13. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Y. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 657.
<https://doi.org/10.1134/S0036023623600314>
14. *Knapp C.* // *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications* / Eds. Reedijk J., Poepelmeier K.R. Elsevier, 2013. P. 651.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
15. *Justus E., Vöge A., Gabel D.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. № 33. P. 5245.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200800770>
16. *Nieuwenhuyzen M., Seddon K.R., Teixidor F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. № 3. P. 889.
<https://doi.org/10.1021/ic801448w>
17. *Green M.D., Long T.E.* // *Polym. Rev.* 2009. V. 49. № 4. P. 291.
<https://doi.org/10.1080/15583720903288914>
18. *Kopytin A.V., Zhizhin K.Y., Urusov Y.I. et al.* // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 7. P. 666.
<https://doi.org/10.1134/s1061934811070070>
19. *Spokoyny A.M.* // *Pure Appl. Chem.* 2013. V. 85. № 5. P. 903.
<https://doi.org/10.1351/PAC-CON-13-01-13>
20. *Turyshv E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y. et al.* // *Talanta.* 2022. V. 241. P. 123239.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239>
21. *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>
22. *Dziedzic R.M., Waddington M.A., Lee S.E. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 8. P. 6825.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b19302>
23. *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>
24. *Matveev E.Y., Levitskaya V.Y., Novikov S.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1928.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601532>
25. *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>
26. *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>
27. *Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 11. P. 1639.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
28. *Knott W.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. V. 88. № 5. P. 935.
<https://doi.org/10.1021/ja00957a013>
29. *Wright J., Kaczmarczyk A.* // *Inorg. Chem.* 1973. V. 12. № 6. P. 1972.
30. *Kaszynski P., Huang J., Jenkins G.S. et al.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A: Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1995. V. 260. № 1. P. 315.
<https://doi.org/10.1080/10587259508038705>
31. *Ringstrand B., Kaszyński P.* // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. № 2. P. 214.
32. *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>
33. *Kaszyński P., Ringstrand B.* // *Angew. Chem.* 2015. V. 54. № 22. P. 6576.
<https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
34. *Hietsoi O., Kapuściński S.P., Friedli A.C. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2023. V. 1284. P. 135324.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135324>
35. *Kapuściński S., Hietsoi O., Pietrzak A. et al.* // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. № 6. P. 851.
<https://doi.org/10.1039/d1cc06485a>
36. *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>
37. *Ali M.O., Lasseter J.C., Żurawiński R. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2019. V. 25. № 10. P. 2616.
<https://doi.org/10.1002/chem.201805392>
38. *Ringstrand B., Jankowiak A., Johnson L.E. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 11. P. 4874.
<https://doi.org/10.1039/c2jm15448j>

39. Guschlbauer J., Shaughnessy K.H., Pietrzak A. et al. // *Organometallics*. 2021. V. 40. № 15. P. 2504. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00269>
40. 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>
41. Muetterties E.L., Balthis J.H., Chia Y.T. et al. // *Inorg. Chem.* 1964. V. 3. № 3. P. 444. <https://doi.org/10.1021/ic50013a030>
42. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison, 2018.
43. 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>
44. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
45. 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>
46. 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>
47. Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. V. 507. P. 119589. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
48. 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>

SYNTHESIS OF 1,10-DISULFANYL-*CLOSO*-DECABORATE ANION AND ITS TETRAACETYLAMIDEDISULFONIUM DERIVATIVE

A. V. Golubev^{a,*}, D. V. Baltovskaya^{a,b}, A. S. Kubasov^a, A. Yu. Bykov^a,
K. Yu. Zhizhin^a, N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, 119991 Russia

^bMendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia

*e-mail: golalekseival@mail.ru

A method has been proposed for the preparation of 1,10-disulfanyl-*closo*-decaborate anion [1,10-B₁₀H₈(SH)₂]²⁻(**3**). This compound can be easily prepared in several steps. The first stage consists of selective introduction of the zwitterion of iodine at the apical vertices into the *closo*-decaborate anion (1,10-B₁₀H₈(IPh)₂(**1**)). At the second stage, this group is replaced by thiodimethylformamide (1,10-B₁₀H₈(SCHNMe₂)₂(**2**)). At the last third stage, the resulting derivative undergoes hydrazinolysis at the substituted position with the formation of 1,10-disulfanyl-*closo*-decaborate anion. This compound in its reaction properties is very close to the substituted 2-sulfanyl-*closo*-decaborate anion at the equatorial position [2-B₁₀H₉(SH)]²⁻, which can easily undergo an alkylation reaction in the presence of a base. Bromoacetamide was used as an example, which made it possible to obtain a tetraacetylamide di-sulfonium derivative of the *closo*-decaborate anion (1,10-B₁₀H₈(S(CH₂C(O)NH₂)₂)₂(**4**)). The resulting compounds were characterized using multinuclear NMR spectroscopy on ¹¹B, ¹H, ¹³C nuclei, IR spectroscopy and elemental analysis. The structures of compounds **2**, **3**, **4** were determined by X-ray diffraction analysis. Based on X-ray diffraction data and Hirschfeld surface analysis, crystal packing and intermolecular interactions in compound **4** were studied.

Keywords: borohydrides, *closo*-decaborate anion, zwitterion, X-ray diffraction