

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

### СУЛЬФОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ *клозо*-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С КАРБОНИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2024 г. А. С. Кубасов<sup>а</sup>\*, А. В. Голубев<sup>а</sup>, О. М. Степанова<sup>а</sup>,  
К. Ю. Жижин<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия  
\*e-mail: fobosax@mail.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 27.09.2024 г.

Проведен синтез сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими карбонильными группами  $[B_{10}H_9S(CH_2C(=O)R)_2]^-$  ( $R = Me, Ph, p-C_6H_4Cl, Nh$ ). Состав и строение подтверждены методами элементного анализа,  $^{11}B$ ,  $^1H$ , и  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии. Исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия монокристаллов  $Bu_4N[2-B_{10}H_9S(CH_2COMe)_2]$  и  $[Ag(PPh_3)_4][2-B_{10}H_9S(CH_2COC_6H_4Cl)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot MeCN$  методом рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда анионов.

**Ключевые слова:** кластеры бора, *клозо*-декаборатный анион, PCA, сульфониевые производные

**DOI:** 10.31857/S0044457X24120088, **EDN:** IWONSF

#### ВВЕДЕНИЕ

Использование сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона как агента доставки бора в раковые клетки для лучевой терапии злокачественных опухолей [1–3] стало предпосылкой для исследования этого класса соединений и изучения их взаимодействия с различными классами органических молекул и биомолекул [4–9] для повышения биодоступности препарата [10, 11].

Тиопроизводные *клозо*-боратных анионов являются удобным синтоном для последующей функционализации борного остова. Опубликованы методы получения сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  [12], сульфанил-*клозо*-декаборатных анионов  $[1-B_{10}H_9SH]^{2-}$  [13] и  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ , а также дисульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[1,10-B_{10}H_9SH]^{2-}$  [14]. Сульфанил-*клозо*-бораты легко вступают в реакции алкилирования первичными и вторичными алкилгалогенидами, образуя устойчивые сульфониевые производные, а также в реакции ацилирования с ангидридами карбоновых кислот [15, 16], благодаря чему можно получать соединения с различными экзо-

полиэдрическими функциональными группами. Для них характерны реакции димеризации с образованием бисульфидов [17, 18].

Полученные сульфониевые производные оказались устойчивы в водных растворах в широком диапазоне pH и к взаимодействию с нуклеофилами [19], что позволяет на их базе конструировать новые материалы, такие как ионные жидкости [20–22], ион-селективные мембраны [23, 24] и жидкие кристаллы [25, 26].

Цель настоящей работы — исследовать реакции взаимодействия сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона с хлорметилкетонами общей формулы  $ClCH_2C(=O)R$  ( $R = Me, Ph, p-C_6H_4Cl, Nh$  (2-нафтил)). Установлена структура  $Bu_4N[2-B_{10}H_9S(CH_2COMe)_2]$  и  $[Ag(PPh_3)_4][2-B_{10}H_9S(CH_2COC_6H_4Cl)_2] \cdot CH_2Cl_2 \cdot MeCN$  методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и реагенты.** Соль  $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9SH]$  получали по методике [15].  $Ag(PPh_3)_4NO_3$  готовили аналогично смешением 1 экв.  $AgNO_3$  (99.9%, Сиброект) и 4 экв. трифе-

нилфосфина (98%, Sigma-Aldrich) в ацетонитриле [27]. Коммерчески доступные хлорацетон (95%, Sigma-Aldrich), 2-бромацетофенон (98%, Sigma-Aldrich), 2-бром-4'-хлорацетофенон (98%, Sigma-Aldrich), 2-бром-2'-ацетонафтон (99%, Sigma-Aldrich),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (99%, Sigma-Aldrich) производства Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Растворители ацетонитрил, ДМФА, петролейный эфир, дихлорметан, диэтиловый эфир производства АЛЬДОСА также применяли без дополнительной очистки.

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

**$^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  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 трехфтористого бора.

**Рентгеноструктурные исследования.** Набор дифракционных отражений получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture ( $\lambda\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование). Данные индексировали и интегрировали с помощью программы SAINT [28]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [29]. Структуры расшифровывали прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточняли в анизотропном приближении. Все атомы водорода  $\text{CH}$ - и  $\text{BH}$ -групп уточняли 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 [30]. Структуру расшифровывали и уточняли с помощью программного комплекса OLEX2 [31].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1. Кристаллографические данные депонированы в Кем-

бриджском банке структурных данных (2382980 и 2382981).

**Анализ поверхности Хиршфельда** выполняли с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [32]. 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.

**Общая методика синтеза сульфанил-клозо-декаборатного аниона с кетонами.** Соль  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  и карбонат цезия  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  помещали в круглодонную колбу на 25 мл и приливали 10 мл диметилформамида. К полученному реакционному раствору добавляли 2.1 экв. соответствующего галогенкетона, после чего реакционную смесь нагревали до  $80^\circ\text{C}$  в течение 4 ч при постоянном перемешивании в атмосфере аргона. Затем реакционную массу остужали до комнатной температуры и упаривали на ротационном испарителе до полного удаления растворителей. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 5 мл петролейного эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Наблюдали образование хлопкообразного осадка, который отфильтровывали и промывали последовательно петролейным эфиром ( $2 \times 10$  мл), дистиллированной водой ( $2 \times 10$  мл) и диэтиловым эфиром ( $2 \times 10$  мл). Полученный порошок высушивали на глубоком вакууме с помощью масляного пластинчато-роторного насоса.

**Синтез  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$  (I).** Из  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  (200 мг, 0.3 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (51.3 мг, 0.15 ммоль) и хлорацетона (52.6 мкл, 0.66 ммоль) было получено  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$  (139 мг, 0.27 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 52.20; H 10.89; N 2.71; S 6.28. Вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{55}\text{B}_{10}\text{NO}_2\text{S}$ : C 52.24; H 10.96; N 2.77; S 6.34.  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 2.0 (d, 1B, B10),  $-5.1$  (d, 1B, B1),  $-17.5$  (s, 1B, B2),  $-26.5$  (d, 2B),  $-27.2$  (d, 3B),  $-30.6$  (d, 2B).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 3.76 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.09 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 2.18 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.60 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.34 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 0.96 (t, 12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,

Таблица 1. Основные кристаллографические данные структур соединений I и IIIa

Соединение	I	IIIa
Брутто-формула	C <sub>22</sub> H <sub>55</sub> B <sub>10</sub> NO <sub>2</sub> S	C <sub>91</sub> H <sub>86</sub> AgB <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>4</sub> S
<i>M</i>	505.83	1739.31
<i>T</i> , К	100.00	100.0
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	10.8049(7)	13.7937(13)
<i>b</i> , Å	12.7658(8)	14.2620(15)
<i>c</i> , Å	13.6708(8)	22.069(2)
$\alpha$ , град	111.367(2)	78.425(4)
$\beta$ , град	104.179(2)	89.300(4)
$\gamma$ , град	105.819(2)	87.973(4)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1559.84(17)	4250.5(7)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{расч}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.077	1.359
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.124	0.513
<i>F</i> (000)	552.0	1792.0
Излучение	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)
Интервал углов 2 $\theta$ , град	3.744–56.62	2.954–52
Отражений собрано	12055	32310
Число независимых отражений	7573 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0206]	16385 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0529]
GooF	1.040	1.137
<i>R</i> 1, <i>wR</i> <sub>2</sub> по N	<i>R</i> 1 = 0.0430, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0973	<i>R</i> 1 = 0.0808, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2125
<i>R</i> 1, <i>wR</i> <sub>2</sub> по N	<i>R</i> 1 = 0.0556, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1042	<i>R</i> 1 = 0.0889, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2174

ppm): 201.3 (CO), 62.1 (SCH<sub>2</sub>), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 25.1 (SCH<sub>2</sub>), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N).

Монокристаллы



пригодные для PCA, были получены изотермическим упариванием раствора соли в смеси гексанол–ацетонитрил (1 : 1).

**Синтез (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>C(O)Ph)<sub>2</sub>] (II).** Из (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (200 мг, 0.3 ммоль), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (51.3 мг, 0.15 ммоль) и 2-бромацетифенона (131.6 мг, 0.66 ммоль) получено (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>C(O)Ph)<sub>2</sub>] (161 мг, 0.26 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 60.83; H 9.49; N 5.01. Вычислено для C<sub>32</sub>H<sub>60</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>S: C 60.91; H 9.58; N 2.22; S 5.08. S 5.01. <sup>11</sup>B NMR (CD<sub>3</sub>CN, ppm): 2.0 (d, 1B, B10), –5.1 (d, 1B, B1), –17.5 (s, 1B, B2), –26.5 (d, 2B), –27.2 (d, 3B), –30.6 (d, 2B). <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, ppm): 7.90 (d, 2H, Ph), 7.68 (t, <sup>1</sup>H, Ph), 7.54 (t, 2H, Ph), 4.51 (s, SCH<sub>2</sub>), 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), 0.96 (t, 12H, Bu<sub>4</sub>N). <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN, ppm): 192.0 (CO), 136.0 (Ph), 135.1 (Ph), 129.8 (Ph), 129.2 (Ph), 59.3 (Bu<sub>4</sub>N), 51.8 (SCH<sub>2</sub>), 24.3 (Bu<sub>4</sub>N), 20.3 (Bu<sub>4</sub>N), 13.8 (Bu<sub>4</sub>N).

**Синтез (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>C(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] (III).** Из (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (200 мг,

0.3 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (51.3 мг, 0.15 ммоль) и 2-бром-4'-хлорацетофенона (154 мг, 0.66 ммоль) получено  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{PhCl})_2]$  (185 мг, 0.26 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 54.64; H 8.53; N 1.91; S 4.48. Вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{B}_{10}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{S}$ : C 54.76; H 8.62; N 1.99; S 4.57;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 2.0 (d, 1B, B10), -5.1 (d, 1B, B1), -17.5 (s, 1B, B2), -26.5 (d, 2B), -27.2 (d, 3B), -30.6 (d, 2B).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 7.87 (d, 2H, Ph), 7.56 (d, 2H, Ph), 4.46 (s, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.09 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.60 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.34 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 0.96 (t, 12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 191.2 (CO), 140.9 (Ph), 134.7 (Ph), 131.1 (Ph), 130.1 (Ph), 59.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 51.7 ( $\text{SCH}_2$ ), 24.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13.8 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ).

**Синтез  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeCN}$  (IIIa).** 10 мг (0.014 ммоль)  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$ , растворенного в 1 мл ацетонитрила, смешивали с заранее приготовленным раствором  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]\text{NO}_3$  (0.014 ммоль) в дихлорметане и изотермически упаривали при пониженной температуре в течение 5 сут до образования кристаллов  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{MeCN}$ . Выход 48%. Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 62.62; H 4.73; N 0.75; S 1.65; вычислено для  $\text{P}_4\text{C}_{91}\text{H}_{86}\text{O}_2\text{Cl}_4\text{AgB}_{10}\text{NS}$ , %: C 62.84; H 4.98; N 0.81; S 1.84.

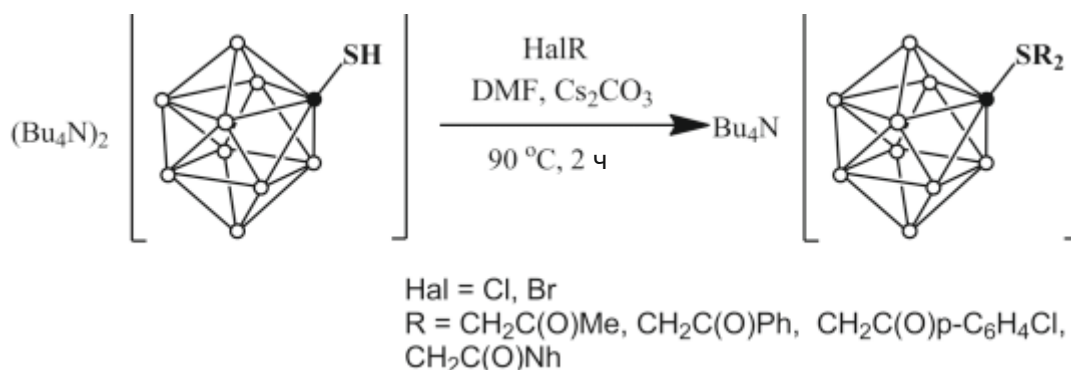
**Синтез  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Nh})_2]$  (IV).** Из  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$  (200 мг, 0.3 ммоль),  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (51.3 мг, 0.15 ммоль) и 2-бром-2'-ацетонафтона (164 мг, 0.66 ммоль) получено  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Nh})_2]$  (182 мг, 0.25 ммоль). Выход 83%.

Данные элементного анализа CHNS. Найдено, %: C 65.72; H 8.61; N 1.83; S 4.32. Вычислено для  $\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{B}_{10}\text{NO}_2\text{S}$ : C 65.80; H 8.70; N 1.92; S 4.39;  $^{11}\text{B}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 2.0 (d, 1B, B10), -5.1 (d, 1B, B1), -17.5 (s, 1B, B2), -26.5 (d, 2B), -27.2 (d, 3B), -30.6 (d, 2B).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 8.52 (s,  $^1\text{H}$ , Nh), 8.05 (d,  $^1\text{H}$ , Nh), 7.96 (m, 3H, Nh), 7.63 (m, 2H, Nh), 4.66 (m, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 3.09 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.60 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1.34 (m, 8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 0.96 (t, 12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , ppm): 191.9 (CO), 136.2 (Nh), 132.8 (Nh), 131.7 (Nh), 131.2 (Nh), 129.9 (Nh), 129.1 (Nh), 128.9 (Nh), 128.0 (Nh), 127.3 (Nh), 124.4 (Nh), 51.7 ( $\text{SCH}_2$ ), 24.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20.3 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13.8 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  с алкилгалогенидами в молярном соотношении 1 : 2 приводит к образованию соответствующих сульфониевых производных  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$  (схема 1). Наиболее удобным растворителем при проведении реакции с хлор(бром)метилкетонами оказался диметилформамид: в данном случае в присутствии основания реакция протекает полностью в течение 2 ч без образования побочных продуктов. Целевые продукты выделяли упариванием растворителя и последующей обработкой смеси смесью дистиллированной воды и петролейного эфира на УЗ-ванне до образования хлопьевидного осадка, который отфильтровывали, промывали и сушили на глубоком вакууме масляного насоса.

Первичная информация о ходе процессов алкилирования была получена из спектров  $^{11}\text{B}$  ЯМР синтезированных соединений (рис. 1), ко-



**Схема 1.** Синтез сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с эксаполиэдрическими карбонильными группами.

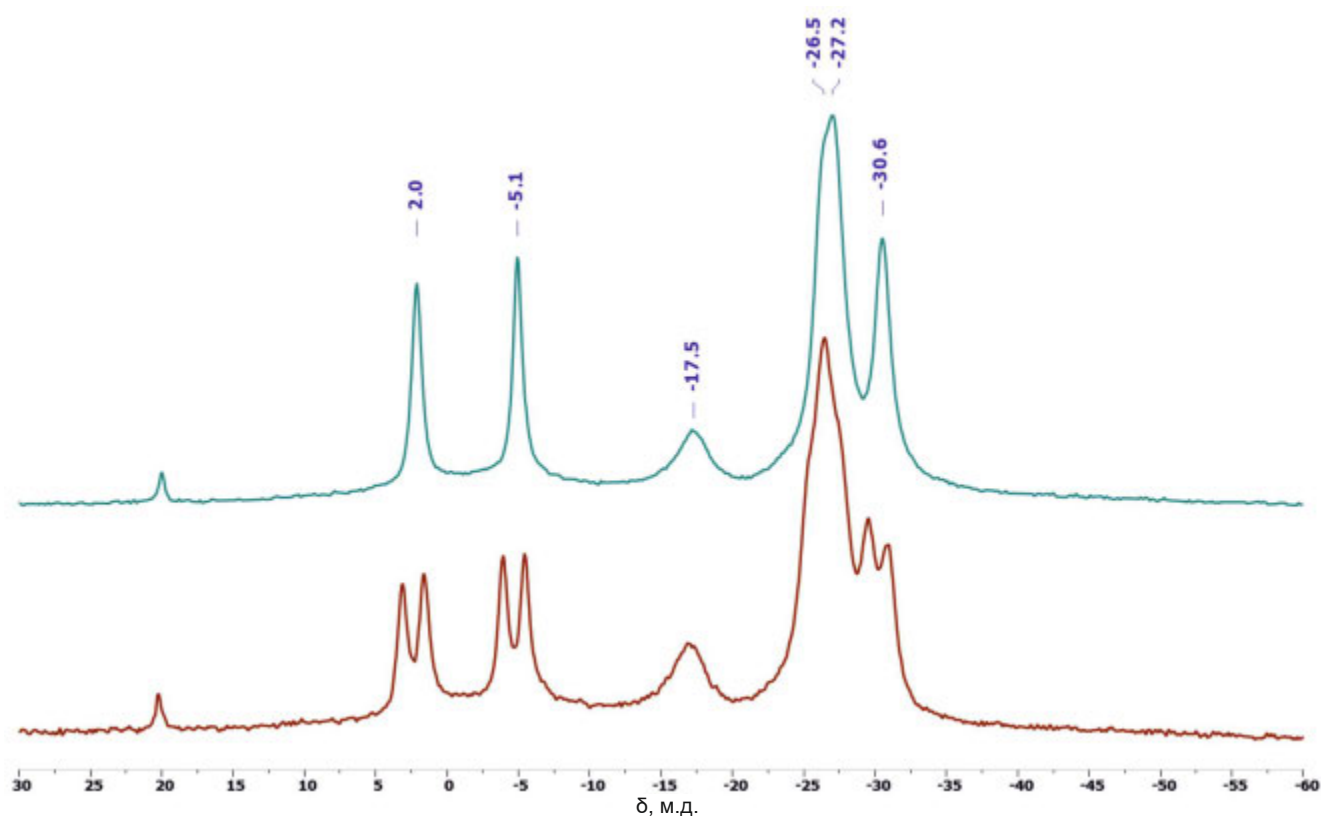


Рис. 1.  $^{11}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}^1\text{H}$  ЯМР-спектр соли  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

которые имеют схожий вид, так как природа заместителя R в полученных производных  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$  лишь незначительно влияет на химические сдвиги в ЯМР-спектрах. На спектре  $^{11}\text{B}$  ЯМР наблюдается шесть сигналов при 2.0,  $-5.1$ ,  $-17.5$ ,  $-26.5$ ,  $27.2$ ,  $-30.6$  м.д. с интегральным соотношением 1 : 1 : 1 : 5 ( $-26.5$ ,  $-27.2$ ): 2. Первые два сигнала при 2.0 и  $-5.1$  м.д. относятся к двум апикальным вершинам B10 и B1 в полиэдрическом остове. Сигнал при  $-17.2$  м.д. относится к *ипсо*-атому бора. Два близких сигнала при  $-26.5$  и  $-27.2$  м.д. можно отнести к двум парам атомов в экваториальном поясе борного остова и атому бора, лежащих в позиции 4. Оставшаяся пара атомов бора в полиэдре относится к сигналу при  $-30.5$  м.д.

Исследование полученных соединений с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  (рис. 2) и  $^{13}\text{C}$  (рис. 3) показало (табл. 2), что в случае использования хлорацетона в спектре конечного соединения относительно исходного галогенкетона наблюдается смещение сигнала от метиленовых групп в область сильного поля на 0.36 м.д., тогда как при использовании кетонов, содержащих ароматическую группу, данный сигнал сме-

щается в слабое поле в диапазоне 0.05–0.09 м.д. Остальные сигналы от атомов водорода в соединении также смещаются, но данные изменения незначительны. Подобные изменения можно наблюдать и в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах конечных соединений. Во всех соединениях наблюдается существенное смещение сигнала от метиленовых групп в область слабого поля. В случае хлорацетона данный химический сдвиг составляет 15.2 м.д., тогда как с ароматическими группами его значение составляет 20.2–20.8 м.д. Сигналы от остальных атомов углерода смещаются незначительно.

Соединения I и IIIa (рис. 4) кристаллизуются в триклинных элементарных ячейках. Длины связи S–C составляют 1.8079(13) и 1.8028(13) Å в соединении I: 1.800(6) и 1.803(6) Å, а длины связи S–B 1.8880(15) и 1.916(6) Å соответственно, что соответствует ранее описанным сульфанил-*клозо*-боратам [19, 33, 34]. Атом серы в соединениях имеет пирамидальное строение. Длины связи C=O в соединении I составляют 1.209(2) и 1.205(2) Å, в то время как в соединении IIIa они заметно больше и составляют 1.221(7) и 1.214(7) Å, что, вероятно, связано с акцепторным характером хлорбензильной

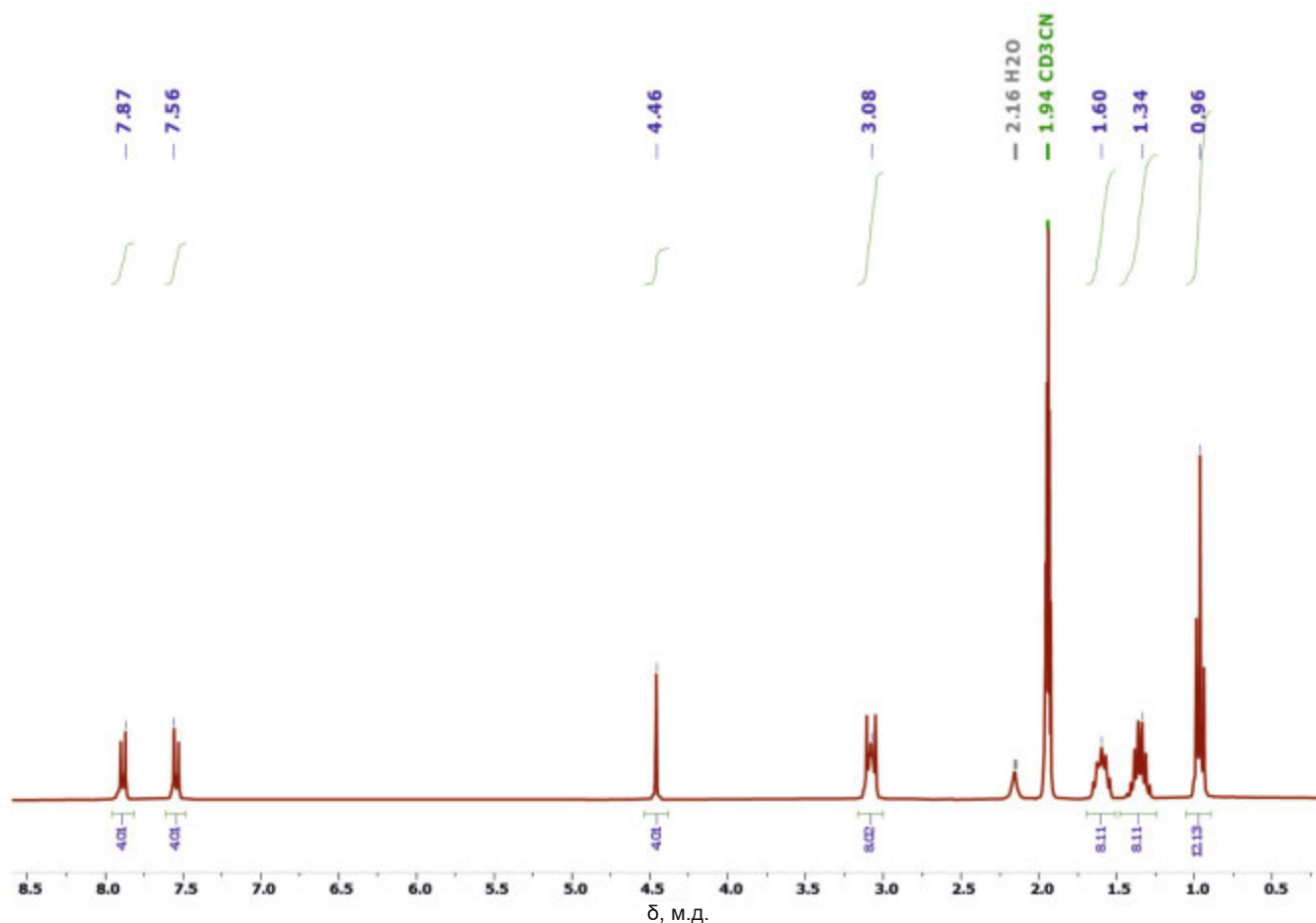


Рис. 2.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр соли  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Таблица 2. Значения химических сдвигов в  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектрах исходных и конечных соединений

Анион	R	Кетон		Соединение		Сдвиг	
		$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^-$	$\text{SCH}_2/\text{ClCH}_2$	4.12	46.9	3.76	62.1	-0.36	15.2
	CO		200.3		201.3		1.0
	$\text{CH}_3$	2.30	27.1	2.18	25.1	-0.12	-2.0
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph})_2]^-$	$\text{SCH}_2/\text{BrCH}_2$	4.45	31.1	4.51	51.8	0.06	20.7
	CO		191.2		192.0		0.8
	Ph	7.55–7.97	128.8–133.9	7.54–7.90	129.2–136.0	0.01–0.07	0.4–2.1
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]^-$	$\text{SCH}_2/\text{BrCH}_2$	4.41	30.5	4.46	50.7	0.05	20.2
	CO		129.2–140.5		190.3		0.1
	$\text{C}_6\text{H}_4$	7.47–7.92	129.2–140.5	7.56–7.87	129.2–139.1	0.09–(-0.05)	0–(-1.4)
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Nh})_2]^-$	$\text{SCH}_2/\text{BrCH}_2$	4.57	30.9	4.66	51.7	0.09	20.8
	CO		191.2		191.9		0.7
	Nh	7.57–8.01	127.0–135.9	7.96–8.52	124.4–136.2	0.39–0.51	-2.6–0.3

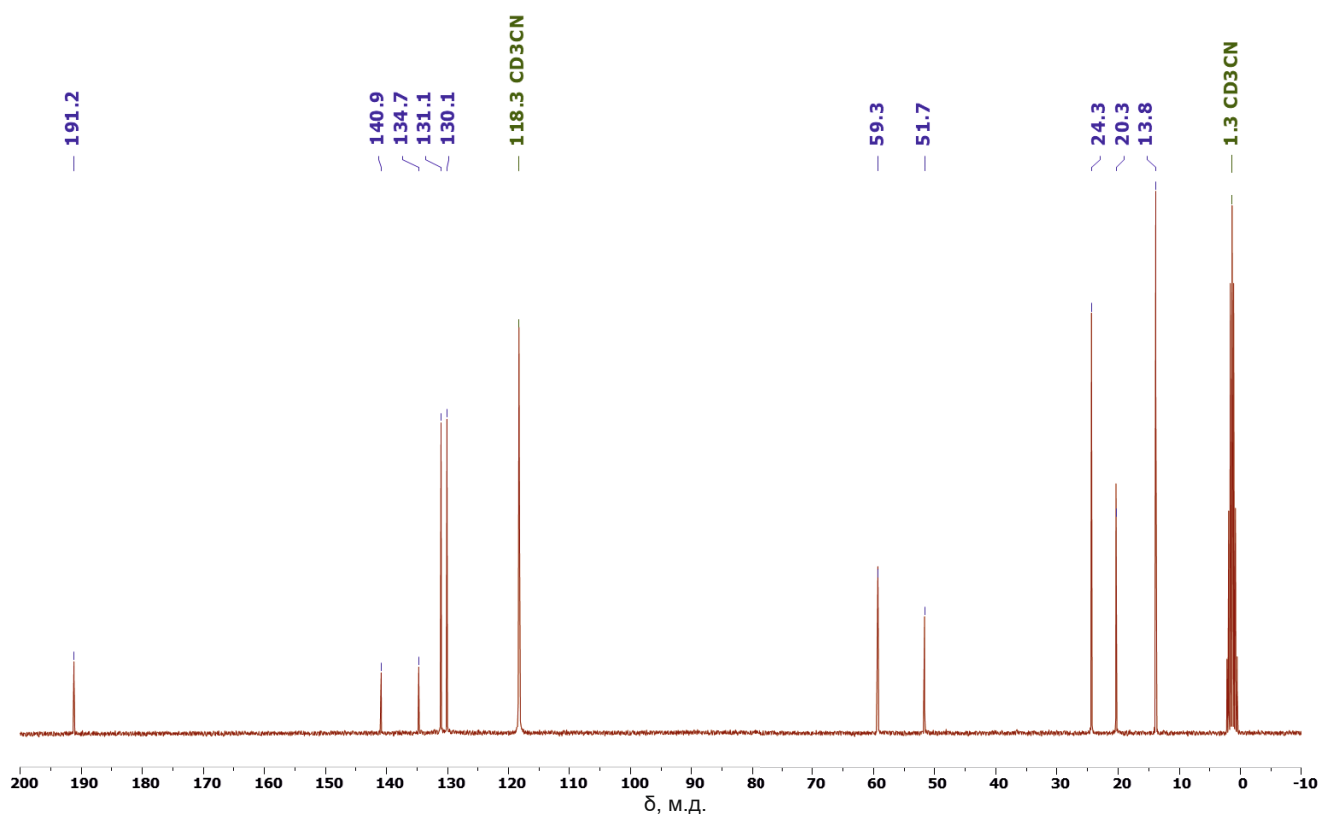


Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр соли  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]$  в  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

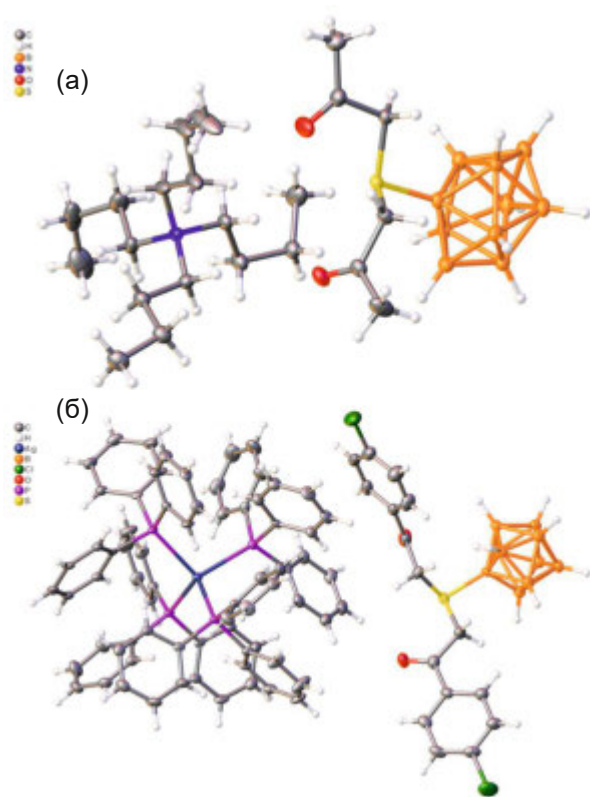


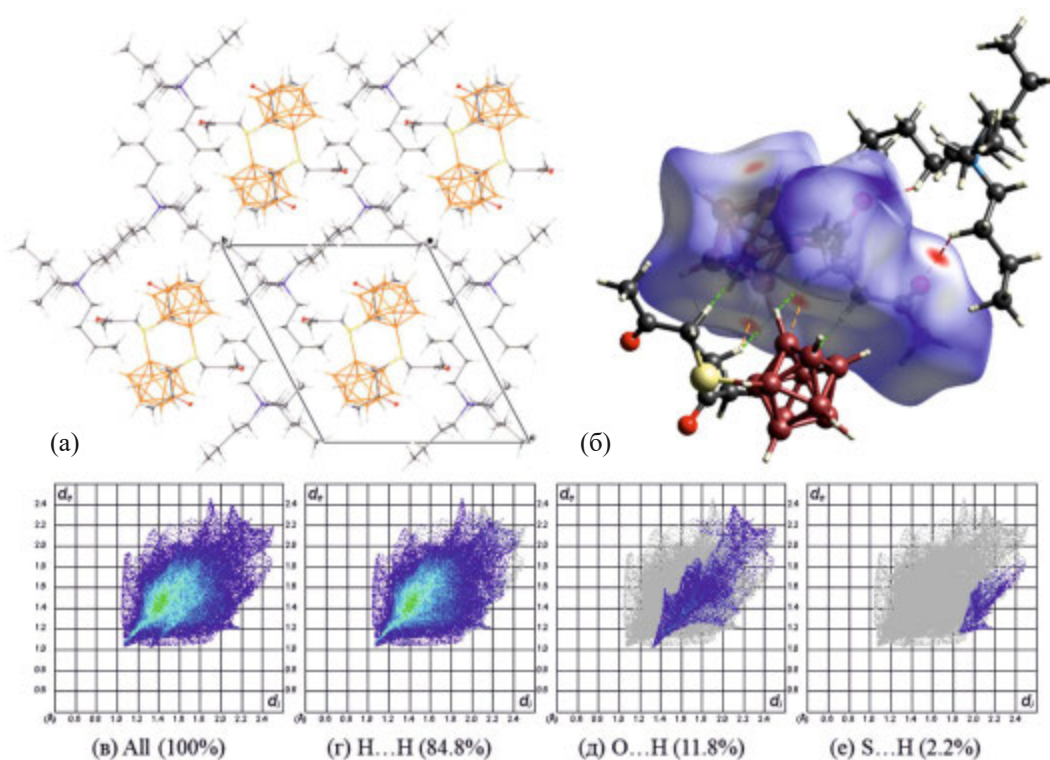
Рис. 4. Строение солей I (а) и IIIa (б).

группы. Окружение серебра в комплексном катионе  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  слегка отклонено от идеального тетраэдра. Длины связи  $\text{Ag}-\text{P}$  лежат в диапазоне  $2.5964(14) - 2.6426(14)$  Å, а углы  $\text{PAgP}$  в диапазоне  $108.13(5)^\circ - 110.20(4)^\circ$  и аналогичны ранее описанным катионам [35, 36].

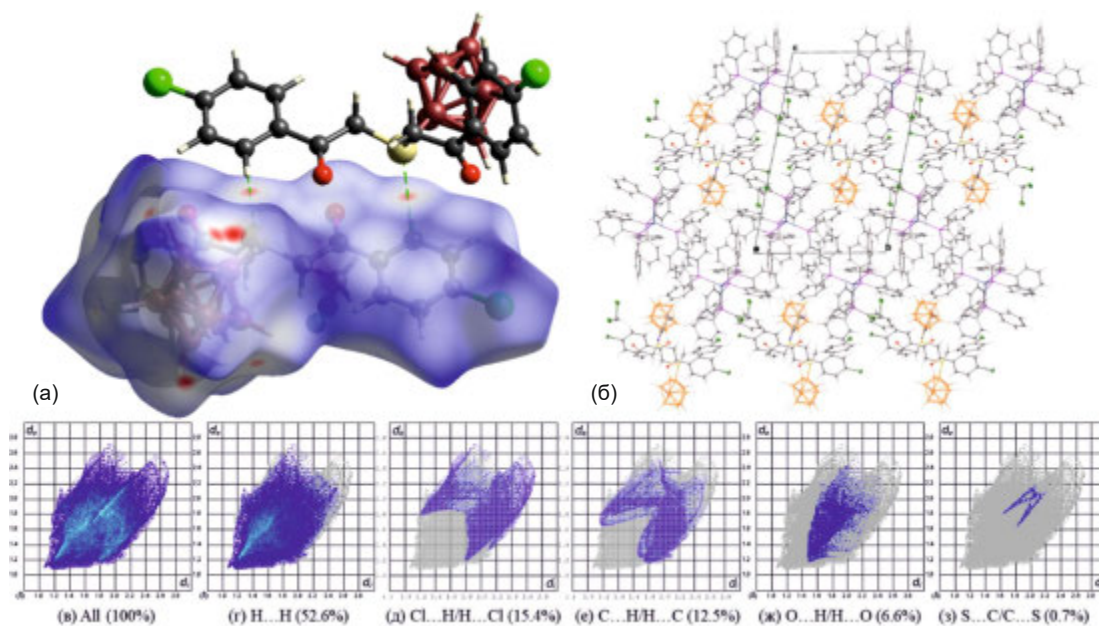
В кристалле соединения I анионы располагаются друг над другом вдоль оси  $a$ , располагаясь последовательно борный остов к заместителю (рис. 5а). В результате чего соседние анионы связаны контактами  $\text{ВН} \dots \text{СН}$  [37], которые представлены на поверхности Хиршфельда аниона (рис. 5б) пунктирными зелеными (контакты  $\text{Н} \dots \text{Н}$ ) и оранжевыми (контакты  $\text{В} \dots \text{Н}$ ) линиями. Карбонильные группы  $\text{C}=\text{O}$  образуют водородные связи с соседними катионами тетрабутиламмония. Анализ 2D-развертки [38, 39] объемной поверхности Хиршфельда аниона показал, что на контакты  $\text{Н} \dots \text{Н}$  приходится 84.8% поверхности, в то время как на контакты  $\text{О} \dots \text{Н}$  и  $\text{S} \dots \text{Н}$  по 11.8 и 2.2% соответственно (рис. 5в–5е).

В кристалле соединения IIIa анионы  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]^-$  образуют димерные пары, связанные  $\pi-\pi$ -контактами между атомом серы экзополлиэдрического заместителя





**Рис. 5.** Фрагмент кристаллической упаковки (а) и б)  $d_{\text{norm}}$ -поверхность Хиршфельда аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^-$  в соединении I, в) 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона и границы контактов г) H...H, д) O...H и е) S...H.



**Рис. 6.** а)  $d_{\text{norm}}$ -поверхность Хиршфельда аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^-$  и б) фрагмент кристаллической упаковки соединения I, в) 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона и границы контактов г) H...H, д) Cl...H/H...Cl и е) C...H/H...C, ж) O...H/H...O и з) S...C/C...S.



одного аниона и хлорбензильным фрагментом второго аниона (рис. 6а). Димерные пары расположены стопками друг над другом вдоль оси *a* и отделены друг от друга молекулами растворителя (рис. 6б). Соседние стопки расположены друг за другом, образуя анионные плоскости, параллельные кристаллографической плоскости *ab*, в то время как катионы  $[\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4]^+$  расположены между этими плоскостями и связаны с анионами помимо кулоновских взаимодействий  $\text{CH}\dots\text{NV}$  контактами. Анализ 2D-развертки объемной поверхности Хиршфельда аниона показал, что на контакты  $\text{H}\dots\text{N}$  приходится 52.6% поверхности аниона, в то время как на контакты  $\text{Cl}\dots\text{H}$ ,  $\text{S}\dots\text{H}$  и  $\text{O}\dots\text{H}$  по 15.4, 12.5 и 6.6% (рис. 6в–6ж) соответственно. Как видно из рис. 6з, контакты  $\text{S}\dots\text{S}$  носят направленный характер и на них приходится 0.7% поверхности. Также каждый атом хлора экзополієдрического заместителя связан связью  $\text{Cl}\dots\text{Cl}$  с соседними молекулами дихлорметана с расстоянием между атомами галогена 3.426 и 3.562 Å. На данный тип контактов приходится 2.0% поверхности аниона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие сульфанил *клозо*-декаборатного аниона с хлор(бром)метилкетонами протекает количественно в соотношении 1 : 2 в диметилформамиде с образованием соответствующих сульфониевых производных. Анализ данных  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии показал, что в случае использования хлорацетона в спектре конечного соединения происходит смещение сигнала от метиленовых групп в область сильного поля на 0.36 м.д., тогда как при использовании бензил- и нафтилкетонов данный сигнал смещается в слабое поле на 0.05–0.09 м.д. В кристалле соединения I анионы располагаются друг над другом вдоль оси *a*, располагаясь последовательно борный остов к заместителю за счет  $\text{VN}\dots\text{CH}$  контактов. В кристалле соединения IIIа анионы  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{Cl})_2]^-$  образуют димерные пары, связанные  $\pi$ – $\pi$ -контактами между атомом серы экзополієдрического заместителя одного аниона и хлорбензильным фрагментом второго аниона.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования (запись ЯМР-спектров, РСА) выполнены в Центре коллектив-

ного пользования физическими методами исследования Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки в рамках государственного задания ИОНХ 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. Nakagawa Y., Pooh K., Kobayashi T. et al. // J. Neurooncol. 2003. V. 62. № 1. P. 87. <https://doi.org/10.1023/A:1023234902479>
2. Sweet W.H. // J. Neurooncol. 1997. V. 33. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1023/A:1005752827194>
3. Hiratsuka J., Kamitani N., Tanaka R. et al. // J. Radiat. Res. 2020. V. 61. № 6. P. 945. <https://doi.org/10.1093/jrr/rraa068>
4. Warneke J., Wang X.-B. // J. Phys. Chem. A. 2021. V. 125. № 31. P. 6653. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c04618>
5. Zelenetskii A.N., Uspenskii S., Zaboronok A. et al. // Polymers (Basel). 2018. V. 10. № 2. P. 181.
6. Yoneoka S., Park K.C., Nakagawa Y. et al. // Polymers (Basel). 2018. V. 11. № 1. P. 42.
7. Ruan Z., Liu L., Fu L. et al. // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 26. P. 4411.
8. Sumitani S., Oishi M., Yaguchi T. et al. // Biomaterials. 2012. V. 33. № 13. P. 3568.
9. Wu G., Barth R.F., Yang W. et al. // Bioconjug. Chem. 2004. V. 15. № 1. P. 185.
10. Barba-Bon A., Salluce G., Lostale-Seijo I. et al. // Nature. 2022. V. 603. № 7902. P. 637. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04413-w>
11. Alberti D., Michelotti A., Lanfranco A. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 19274.
12. Tolpin E.I., Wellum G.R., Berley S.A. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 10. P. 2867. <https://doi.org/10.1021/ic50188a037>
13. Kaszynski P., Ringstrand B. // Angew. Chem. 2015. V. 127. № 22. P. 6676.
14. Golubev A.V., Baltovskaya D.V., Kubasov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. V. 69. P. 1.
15. 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>
16. Gabel D., Moller D., Harfst S. et al. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 11. P. 2276. <https://doi.org/10.1021/ic00063a014>

17. *Ikeuchi I., Amano T.* // J. Chromatogr. A. 1987. V. 396. P. 273.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94064-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94064-6)
18. *Nagasawa K., Ikenishi Y., Nakagawa Y.* // J. Organomet. Chem. 1990. V. 391. № 2. P. 139.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-328X\(90\)80168-Y](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0022-328X(90)80168-Y)
19. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
20. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Y. et al.* // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 12. P. 8592.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00516>
21. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Bykov A.Y. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 19. P. 12022.
22. *Knapp C.* // Compr. Inorg. Chem. II. 2013. P. 651.
23. *Turyshev E.S., Kopytin A.V., Zhizhin K.Y. et al.* // Talanta. 2022. V. 241.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239>
24. *Turyshev E.S., Kubasov A.S., Golubev A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 12. P. 1841.
25. *Li S., Qiu P., Kang J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. № 15. P. 17554.
26. *Pecyna J., Kaszynski P., Ringstrand B. et al.* // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 8. P. 4016.  
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00319>
27. *Zhdanov A.P., Voinova V.V., Klyukin I.N. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 8. P. 563.  
<https://doi.org/10.1134/S1070328419080098>
28. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA 2018.
29. *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>
30. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № Md. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
31. *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>
32. *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>
33. *Kultyshev R.G., Liu J., Meyers E.A. et al.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 15. P. 3333.  
<https://doi.org/10.1021/ic000198o>
34. *Kultyshev R.G., Liu S., Shore S.G.* // Inorg. Chem. 2000. V. 39. № 26. P. 6094.  
<https://doi.org/10.1021/ic0011011>
35. *Cotton F.A., Luck R.L.* // Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1989. V. 45. № 8. P. 1222.
36. *Bardaji M., Crespo O., Laguna A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2000. V. 304. № 1. P. 7.
37. *Kubasov A.S., Avdeeva V.V.* // Inorganics. 2024. V. 12. № 3. P. 79.
38. *Keikha M., Pourayoubi M., Tarahhomi A. et al.* // Z. Kristallogr. Mater. 2017. V. 232. № 6. P. 453.
39. *Spackman M.A., Jayatilaka D.* // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 1. P. 19.

## SULFONIUM DERIVATIVES OF *closo*-DECABORATE ANION WITH CARBONYL GROUPS

A. S. Kubasov<sup>a, \*</sup>, A. V. Golubev<sup>a</sup>, O. M. Stepanova<sup>a</sup>, K. Yu. Zhizhin<sup>a</sup>, N. T. Kuznetsov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: fobosax@mail.ru

The paper presents the synthesis of sulfonium derivatives of the *closo*-decaborate anion with *exo*-polyhedral carbonyl groups  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{R})_2]^-$  (R=Me, Ph, p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl, Nh. The composition and structure are confirmed by elemental analysis, <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H, and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. Crystal packings and intermolecular interactions for the compounds Bu<sub>4</sub>N[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COMe)<sub>2</sub>] and [Ag(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>] are studied using X-ray structural analysis and Hirschfeld surface analysis of the anions.

**Keywords:** boron clusters, *closo*-decaborate anion, X-ray diffraction, sulfonium derivatives