


На правах рукописи



Жданов Андрей Петрович

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-
ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$
С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ НИТРИЛИЕВЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

02.00.01 — Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2014

Работа выполнена в лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук **Жижин Константин Юрьевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Вацадзе Сергей Зурабович**
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

доктор химических наук, профессор **Чижевский Игорь Тимофеевич**
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования **Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева**

Защита состоится «19» марта 2014 года в 11⁰⁰ на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, ГСП–1, г. Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу: ГСП–1, г. Москва, Ленинский проспект, 31, с авторефератом - на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «19» февраля 2014 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.021.01, кандидат химических наук



Н.Б.Генералова

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. Интерес к химии кластерных анионов бора вызван, в частности, рядом важных с практической точки зрения свойств данных соединений, таких как высокая термическая и химическая устойчивость, низкая токсичность, возможности функционализации за счет существенного числа реакций экзо-полиэдрического замещения. Высшие борводородные анионы являются представителями класса пространственно-ароматических соединений (наряду с карборанами и фуллеренами), что и обуславливает описанный набор свойств¹. Реакция изотопа бора-10 с тепловыми нейтронами лежит в основе метода ¹⁰B-нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей (¹⁰B-НЗТ)². В связи с этим кластерные анионы бора [B_nH_n]²⁻ (n = 6-12) и их производные являются перспективными стартовыми соединениями для создания веществ для ¹⁰B-НЗТ, а изучение их реакционной способности и создание новых методов функционализации *клозо*-боратов является одной из актуальных задач в химии борных кластеров. При этом в последнее время наибольшее внимание уделяется методам создания замещенных производных *клозо*-боратных анионов, основанных на модификации уже введенных в кластер экзо-полиэдрических заместителей. Такой подход позволяет создавать различные борсодержащие биологически активные соединения, которые не могут быть получены непосредственным введением в кластер заместителя. Выбор органических нитрилов связан с тем, что существует хорошо проработанная методология функционализации аналогичных металлокомплексов, которая используется для получения большого ряда производных, в том числе биологически активных соединений³.

В данной работе исследована реакционная способность декагидро-*клозо*-декаборатного аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ и его производных с органическими нитрилами. Нитрилиевые производные способны вступать в реакции нуклеофильного присоединения к кратной связи азот-углерод с широким спектром нуклеофильных реагентов, в том числе с биологически активными соединениями.

¹ Кузнецов Н. Т. и др. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры (Москва, Наука, 2009)

² Boron Science: New Technologies and Applications by ed. Narayan S. Hosmane (CRC Press, 2012)

³ V. Yu. Kukushkin et. al. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, pp. 1771–1802.

Цель работы. Создание новых методов направленного синтеза функциональных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями B-N.

В задачи работы входили:

- разработка и оптимизация методов синтеза нитрилиевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, ^tC_4H_9, C_6H_5, CH_2C_6H_5, 4-Cl-C_6H_4, CH_2CN, C_2H_4CN, C_6F_5$), в том числе и их водорастворимых солей с катионами щелочных металлов;

- исследование процессов присоединения к кратной связи нитрилиевых производных первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических спиртов и воды в качестве O-нуклеофилов;

- изучение взаимодействия анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ с первичными, вторичными и третичными алифатическими и ароматическими аминами, аммиаком;

- исследование реакций нуклеофильного присоединения илидов фосфора к нитрилиевым производным аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$;

- изучение процессов восстановления нитрилиевого заместителя;

- определение состава, строения и физико-химических (спектральных) свойств полученных соединений.

Научная новизна работы. Предложены и развиты новые методы синтеза замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, базирующиеся на реакциях нуклеофильного присоединения к кратным связям нитрилиевых производных $[B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, ^tC_4H_9, C_6H_5$). Изучены особенности протекания процессов присоединения N-, O-, C-нуклеофилов к связи $C\equiv N$ нитрилиевого заместителя. Найдено, что реакционная способность нитрилиевых производных во многом схожа с реакционной способностью металлокомплексов нитрилов, однако был обнаружен ряд существенных отличий. Было установлено, что анионы $[B_{10}H_9NCR]^-$ подвергаются ступенчатому гидролизу с образованием иминолов и амидов. Альд- и кетоксимы взаимодействуют с нитрилиевыми производными как амбидентные нуклеофилы. Изучены процессы присоединения C-нуклеофилов, которые приводят к образованию новой связи углерод-углерод без перегруппировки исходного нуклеофильного фрагмента. Также было найдено, что глубина восстановления нитрилевого заместителя зависит от восстановителя.

Получено более 130 новых соединений имиждольного, имиждатного, амидиного, амидного и иминого типа, состав и строение которых охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов анализа, для 20 соединений установлена их кристаллическая структура методом РСА монокристаллов.

Практическая значимость. Разработаны методы получения нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, ^tC_4H_9, C_6H_5, CH_2C_6H_5, 4-Cl-C_6H_4, CH_2CN, C_2H_4CN$), в виде солей с алкиламмониевыми катионами и катионами щелочных металлов.

Разработана группа методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона, основанных на реакциях нуклеофильного присоединения к нитрильным производным $[B_{10}H_9NCR]^-$. Исследованные процессы отличаются регио- и стереоселективностью, а также простотой аппаратного оформления и легкостью выделения целевых продуктов. Установлено, что подобные процессы протекают в мягких условиях и с выходами целевых продуктов, по данным ЯМР, близкими к количественным. Показано, что образующиеся продукты реакций являются гидролитически стабильными и не окисляются кислородом воздуха.

Получен ряд потенциальных соединений для терапии и диагностики онкозаболеваний на основе замещенных *клозо*-декаборатов с биологически активными функциональными группами.

На защиту выносятся следующие положения:

- новые методы получения нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона, в том числе солей анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ с катионами щелочных металлов;
- новые способы получения замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона имиждатного и иминого типа при взаимодействии нитрильных производных с O-нуклеофилами;
- синтез замещенных *клозо*-декаборат-амидинов в результате реакции анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ с аминами и аммиаком;
- взаимодействие нитрильных производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с C-нуклеофилами, приводящее к образованию продуктов иминого типа;
- создание методов управления степенью восстановления нитрильного заместителя в анионах $[B_{10}H_9NCR]^-$ в зависимости от типа восстановителя.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, а также участии в постановке основных задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Санкт-Петербург, 2009; XVIII Менделеевская конференция молодых ученых, Белгород, 2008; XIX Менделеевская конференция молодых ученых, Санкт-Петербург, 2009; VII Всероссийская конференция по Химии полиядерных соединений и кластеров, Новосибирск, 2012; Международный молодежный научно-технический форум «Дорога к звездам», Москва, 2012; IV Международная молодежная школа-конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов, Туапсе, 2012; VII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии "Менделеев-2013", Санкт-Петербург, 2013; European Conferences on Boron Chemistry EuroBoron6, Radziejowice, Poland, 2013.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 5 статьях (в том числе в 1 обзоре) и 8 тезисах докладов на вышеуказанных научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем работы составляет 145 страниц и включает 34 рисунка и 35 таблиц.

Содержание работы

Глава 1. Литературный обзор

Глава 1 содержит анализ и обобщение литературных данных по темам «Процессы замещения в *клозо*-декаборатном анионе», «Синтез и реакционная способность производных органических нитрилов», в т.ч. «Свойства комплексов нитрилов с переходными металлами» и «Синтез и свойства соединений бора, содержащих нитрильные функциональные группы». В заключении к литературному обзору проводится обоснование целей и задач диссертационной работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе приводятся основные методы получения и очистки исходных реагентов и соединений, физико-химические методы анализа, использованные для полученных соединений. Описаны методы получения нитрильных производных, а также замещенных *клозо*-декаборатов имидатного, иминого, амидинового, амидного и аммониевого типов.

Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector «EuroEA 3000», содержание бора – на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific)⁴. ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ–02 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см⁻¹. ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CDCl₃ или в CD₃CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию⁵. ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в CH₃CN с записывали на спектрометре Bruker MicroTOF-Q (Bruker Daltonics, ФРГ)⁶.

Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. Поляковой И.Н. (ИОНХ РАН) и д.х.н. Григорьевым М.С. (ИФХЭ РАН).

Глава 3. Обсуждение результатов

Главной задачей исследования являлась разработка методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона. Для этого было необходимо оптимизировать известные подходы к получению нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона, а также разработать новые способы их синтеза в препаративных количествах. Для полученных соединений была изучена реакционная способность в условиях реакций нуклеофильного присоединения к кратным связям нитрильных заместителей. Были исследованы процессы присоединения O-, N-, C-нуклеофилов к анионам [B₁₀H₉NCR]⁻, а также процессы восстановления кратной связи азот-углерод *экзо*-полиэдрического заместителя.

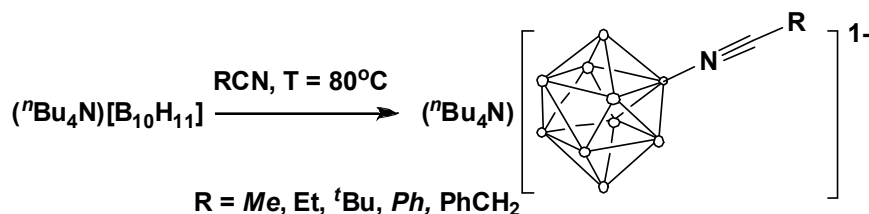
3.1. Синтез нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона.

⁴ Элементный анализ выполнен в ЦКП «Исследовательского Научно-аналитического центра ФГУП «ИРЕА»

⁵ Эксперимент ЯМР выполнен в ЦКП ИОНХ РАН

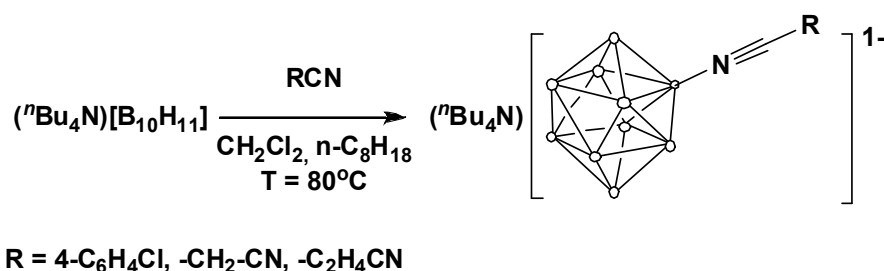
⁶ ESI-масс-спектры сняты в Ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета

Одним из наиболее удобных методов получения нитрильных производных $[B_{10}H_9NCR]^-$ является реакция солей аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с органическими нитрилами, ранее предложенная в ИОНХ РАН для получения производных *клозо*-декаборатного аниона на основе ацето- и бензонитрила^{7,8}. Используя этот подход, мы разработали метод введения других типов нитрилов, таких как пропионитрил, пивалоилнитрил, фенилацетонитрил:



Данный метод отличается высокими выходами, близкими к количественным, а также отсутствием побочных продуктов и относительной простотой выделения целевых соединений. У этого подхода есть два существенных ограничения: 1) в реакции участвуют лишь те нитрилы, которые могут выступать в роли растворителя, 2) целевые нитрильные производные нельзя получить в виде солей с катионами щелочных металлов.

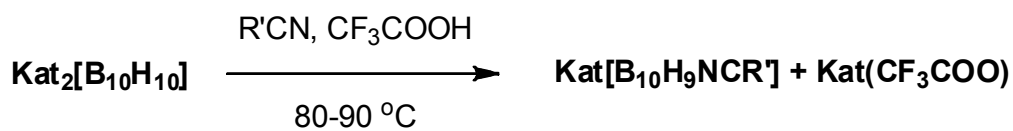
Для получения замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона на основе твердых нитрилов нами был предложен новый подход. В качестве реакционной среды использовали смесь дихлорометана и *n*-октана (1:1), компоненты которой в подобранных нами условиях (80 °С, атмосфера аргона) не вступают во взаимодействие с нитрилами или солями аниона $[B_{10}H_{11}]^-$, что позволило осуществить следующие реакции:



Соли анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ с катионами щелочных металлов были синтезированы по реакции безводных натриевой и калиевой солей *клозо*-декаборатного аниона с соответствующими нитрилами в присутствии трифторуксусной кислоты:

⁷ К.Ю.Жижин и др. *Журн. неорг. Хим.* 48 (5), 760 (2003)

⁸ Полякова И.Н.и др. *Кристаллография.* 52 (2), 287 (2007)



Kat = Na, K
R' = Me, Et, ^tBu

Контроль за протеканием описанных процессов осуществлялся на основании данных ¹¹B ЯМР спектроскопии. На рис. 1 приведен типичный вид спектров исходных соединений бора и целевых нитрильных производных.

Следует отметить, что общий вид спектра нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона не зависит от природы катиона и строения самой нитрильной группы.

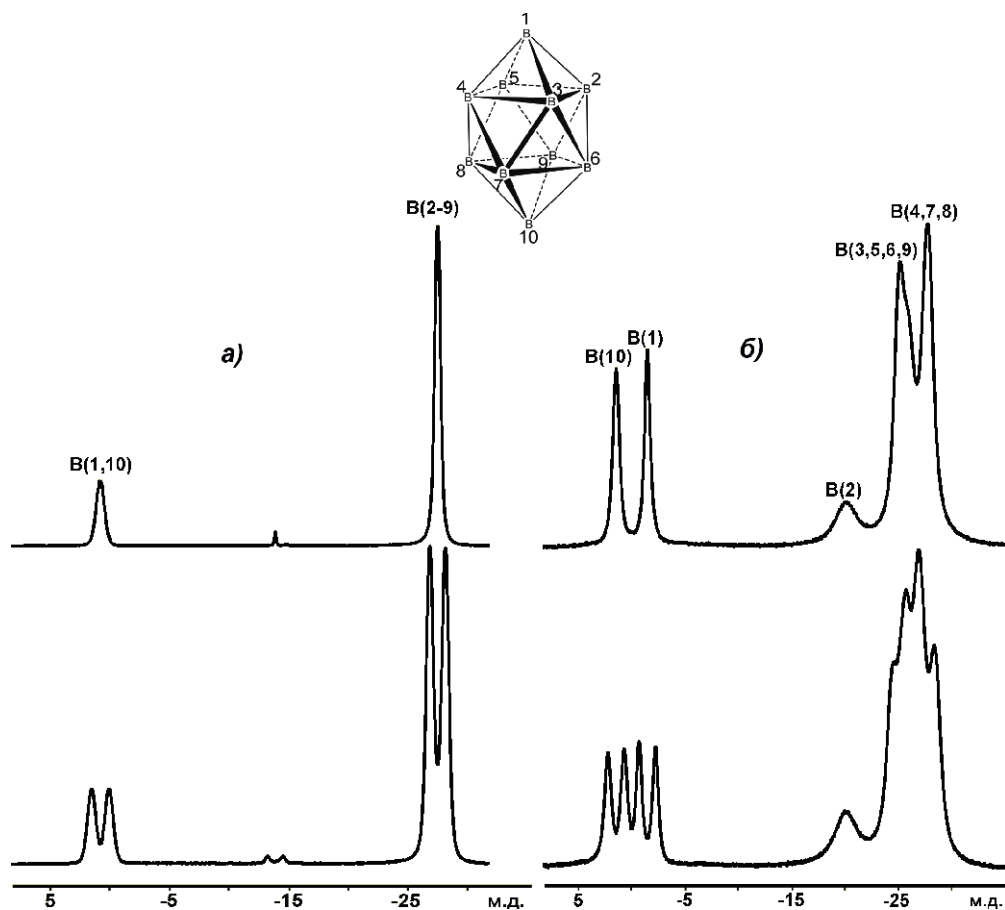
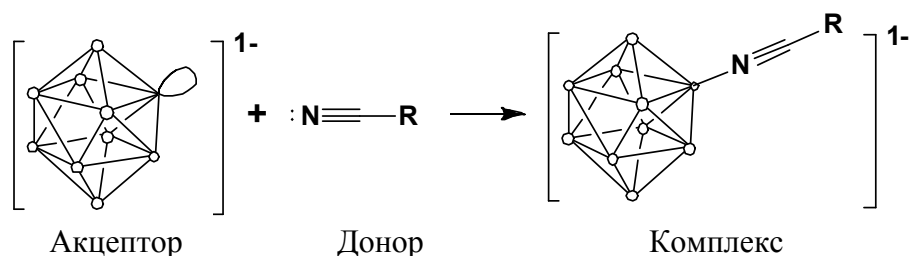


Рис. 1. ¹¹B{¹H} (сверху) и ¹¹B (снизу) ЯМР спектры соединений (ⁿBu₄N)[B₁₀H₁₀] (а) и (ⁿBu₄N)[2-B₁₀H₉NCCCH₃] (б)

Таким образом, нам удалось существенно расширить круг вводимых в борный остов нитрильных функциональных групп, что стало отправной точкой для исследования влияния заместителя на реакционную способность нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона.

3.2. Реакционная способность нитрильных производных клатро-декаборатного аниона

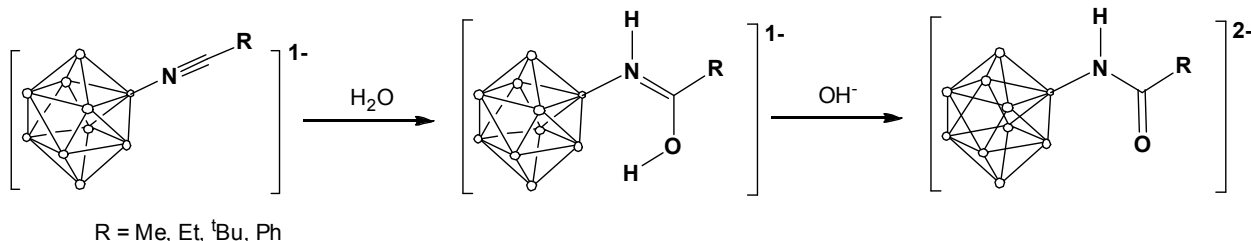
В реакциях нуклеофильного замещения, протекающих при содействии электрофилов, на первой стадии происходит отрыв гидрид-иона от кластера и образуется анион $[B_{10}H_9]^-$, который может являться акцептором пары электронов. Таким образом, процесс замещения можно рассматривать как образование комплекса аниона $[B_{10}H_9]^-$ с органическим лигандом (в частности нитрилом):



В соответствии с этим для анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ можно ожидать реакционной способности, аналогичной нитрильным комплексам переходных металлов, систематическое исследование которой являлось одной из ключевых задач данной работы⁹.

3.2.1. Взаимодействие с O-нуклеофилами

Нами было проведено подробное исследование процессов присоединения воды в качестве нуклеофила к кратным связям нитрильных производных. Хотя и имеются литературные данные по этому вопросу, наши исследования показали их неправомочность в ряде случаев. Так, в отличие от описанных в литературе данных¹⁰ было найдено, что при присоединении одной молекулы воды образуются замещенные иминолы, которые затем действием оснований могут быть переведены в соответствующие борилированные амиды:



Образующиеся на каждой из стадий продукты были выделены и охарактеризованы методами физико-химического анализа, а для некоторых

⁹ По данным рентгеноструктурного анализа кратная связь азот-углерод в этилидинаммоний-клатро-декаборате укорочена, что указывает на ее существенную поляризацию. Структуры описаны в работах К.Ю.Жижин и др. *Журн. неорг. Хим.* 48 (5), 760 (2003) и Dou D. et al. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, pp. 6432-6434.

¹⁰ Sivaev I. B. et al. *J. Organomet. Chem.*, 2002, 657, pp. 163-170.

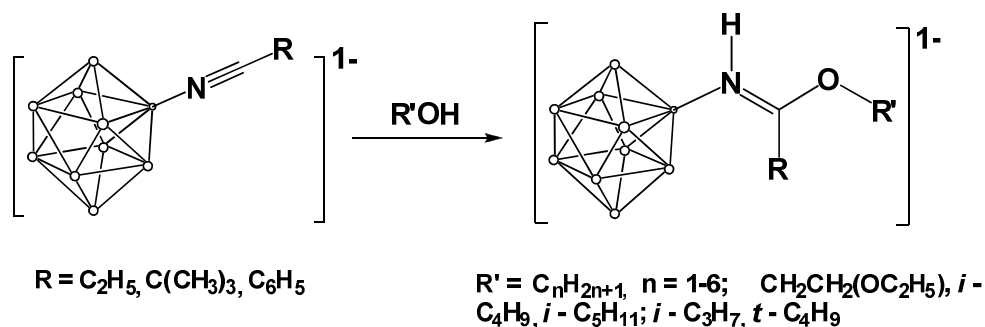
было установлено строение методом РСА. Также было найдено, что амидные производные *κ*-декаборатного аниона обладают высокой химической устойчивостью и не подвергаются гидролизу до аммоний-*κ*-декаборатного аниона даже при длительном кипячении в растворах щелочей. Иминолы при

обработке водоотнимающими реагентами (уксусный ангидрид) могут быть превращены в нитрильные производные, а амиды – в иминолы под действием растворов сильных кислот, что свидетельствует об обратимости процессов гидролиза, однако равновесие сильно смещено в сторону образования иминолов и амидов соответственно.

Рис. 2. Строение аниона $[2-B_{10}H_9\{Z-NHC(OH)C(CH_3)_3\}]^-$ по данным РСА

Аналогично нитрильным комплексам переходных металлов нитрильные производные

аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ реагируют со спиртами с образованием соответствующих имидатов. Присоединение второй молекулы нуклеофильного реагента не происходит ни при увеличении концентрации нуклеофила, ни при увеличении температуры и времени процесса. Данный процесс может быть представлен в виде схемы:



Донорные заместители снижают электрофильные свойства нитрильных производных. Так в случае аниона $[2-B_{10}H_9(NCC(CH_3)_3)]^-$ в реакционную смесь необходимо добавлять каталитические количества основания, чтобы повысить нуклеофильность соответствующего спирта.

Если в качестве нуклеофилов используются вторичные и третичные спирты, выход целевого имидата значительно снижается за счет протекания побочных процессов дегидратации спирта, в результате которых образуются иминолы (N-боранил-гидроксамовые кислоты).

Это связано с ростом стабильности карбокатионов в ряду первичные < вторичные < третичные и возможностью их отщепления от имидата.

При присоединении молекулы вторичного или третичного спирта к аниону $[2-B_{10}H_9(NCC(CH_3)_3)]^-$ выделить N-замещенный имидат не удастся, а в качестве продукта образуется исключительно анион $[2-B_{10}H_9(NH=C(OH)C(CH_3)_3)]^-$.

Сравнивая реакционную способность анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ и металлокомплексов нитрилов, стоит отметить, что в условиях металл-промотируемых реакций присоединение спиртов к кратным связям нитрилов протекает значительно быстрее, однако лишь в случае нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона удастся выделить замещенные имидаты, полученные на основе третичных спиртов. Возможность побочных процессов с образованием иминов также не была установлена для комплексов нитрилов с металлами.

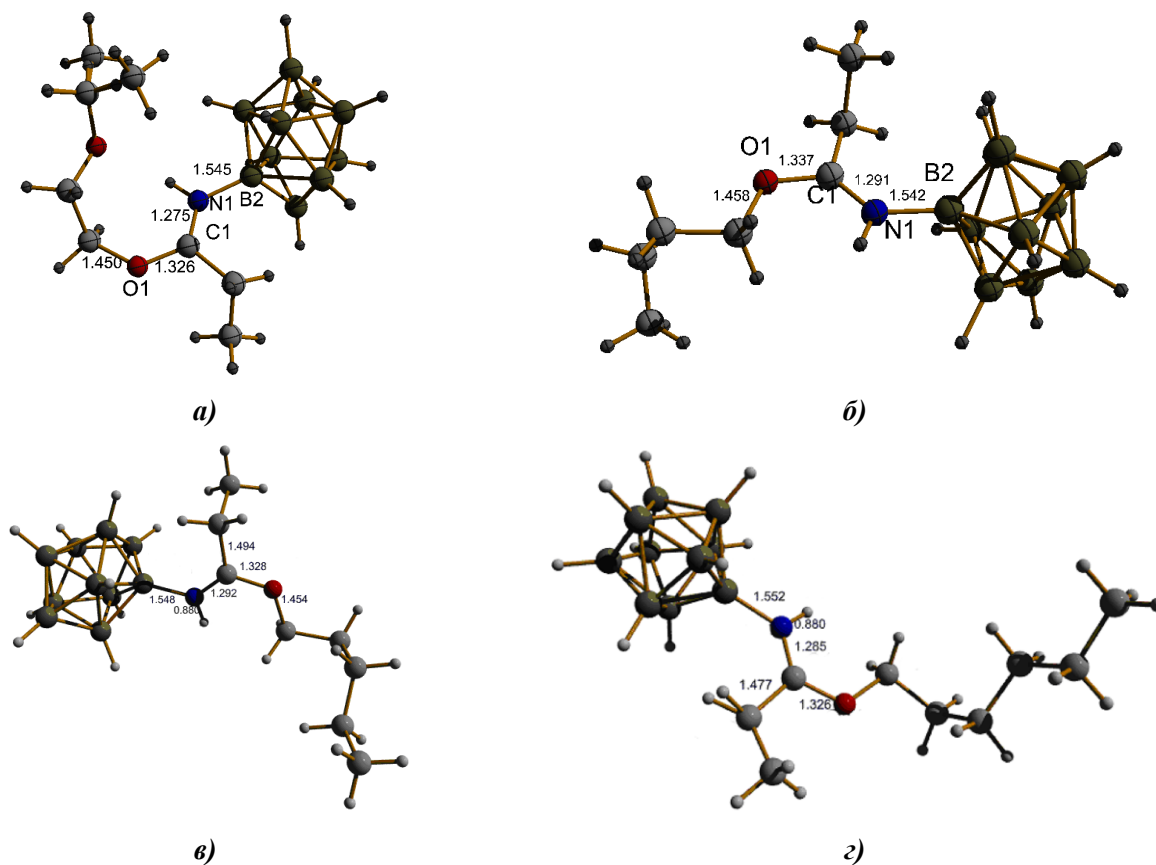


Рис. 3. Структура анионов $[2-B_{10}H_9\{E-NHC(OC_2H_4OC_2H_5)C_2H_5\}]^-$ (а), $[2-B_{10}H_9\{E-NHC(O^nC_4H_9)C_2H_5\}]^-$ (б), $[2-B_{10}H_9\{E-NHC(O^nC_5H_{11})C_2H_5\}]^-$ (в), $[2-B_{10}H_9\{E-NHC(O^nC_6H_{13})C_2H_5\}]^-$ (г) по данным РСА

Методом РСА было установлено строение ряда синтезированных имидатов (рис. 3). В полученных соединениях заместитель образует связь В-Н с экваториальным атомом бора. Фрагменты N(1)C(1)C(2)O(1) в разных соединениях имеют сходные параметры длин связей и валентных углов,

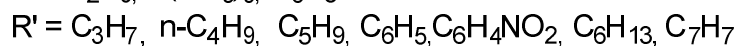
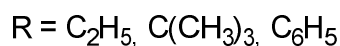
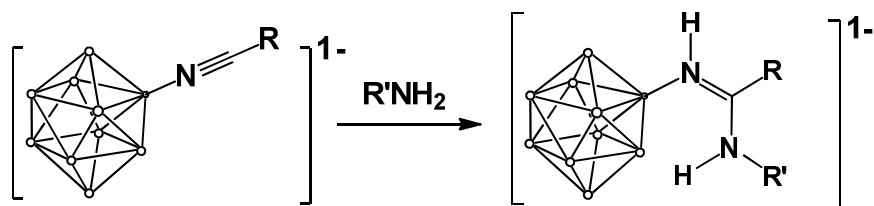
согласующиеся с данными для соединений подобного типа. Имидатный фрагмент имеет плоское строение (среднее отклонение атомов от плоскости составляет 0,0046 Å), а длины связей C(1)O(1) лежат в интервале 1,314-1,327 Å (одинарная связь кислород-углерод 1,454 Å). Эти данные свидетельствуют о наличии сопряжения в фрагменте N(1)C(1)C(2)O(1) и частичной делокализации положительного заряда на атомах N(1), C(1) и O(1).

Стоит отметить также стереохимическую селективность процессов присоединения O-нуклеофилов к кратным связям нитрильных производных. Так, продукты присоединения одной молекулы воды существуют исключительно в виде *Z*-изомеров, что может объясняться дополнительной стабилизацией продуктов за счет внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия. Замещенные имидааты реализуются в виде *E*-изомеров, так как в них отсутствуют внутримолекулярные водородные взаимодействия. В случае металлокомплексов нитрилов образуются смеси геометрических изомеров.

3.2.2. Взаимодействие с N-нуклеофилами

Многие природные вещества содержат аминокетильные группы разного строения и природы (биогенные амины, аминокетильные сахара, аминокетильные кислоты и т.д.), поэтому разработка новых методов функционализации биологически активных аминов очень важна для создания на основе кластерных анионов бора соединений для ¹⁰B-НЗТ. Такие подходы могут стать основой для создания конъюгатов *κ*-декаборатного аниона с белками, что в свою очередь позволит проводить мечение белков, а также использование высокоэффективных белковых транспортных фрагментов.

Нитрильные производные *κ*-декаборатного аниона проявляют существенную реакционную способность по отношению к ароматическим и алифатическим аминам. Образование N-замещенных имидаатов при присоединении одной молекулы **первичного амина** протекает по следующей схеме:



Показано, что на время протекания реакции значительное влияние оказывает нуклеофильность реагента. Например, для завершения реакции анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ с *para*-нитроанилином требуется при комнатной температуре более 4 часов, в то время как взаимодействие анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ с анилином приводит к полному превращению в $[B_{10}H_9NH=C(NHC_6H_5)R]^-$ уже за 1 час. Строение ряда полученных амидинов было подтверждено рентгеноструктурным анализом (рис. 4).

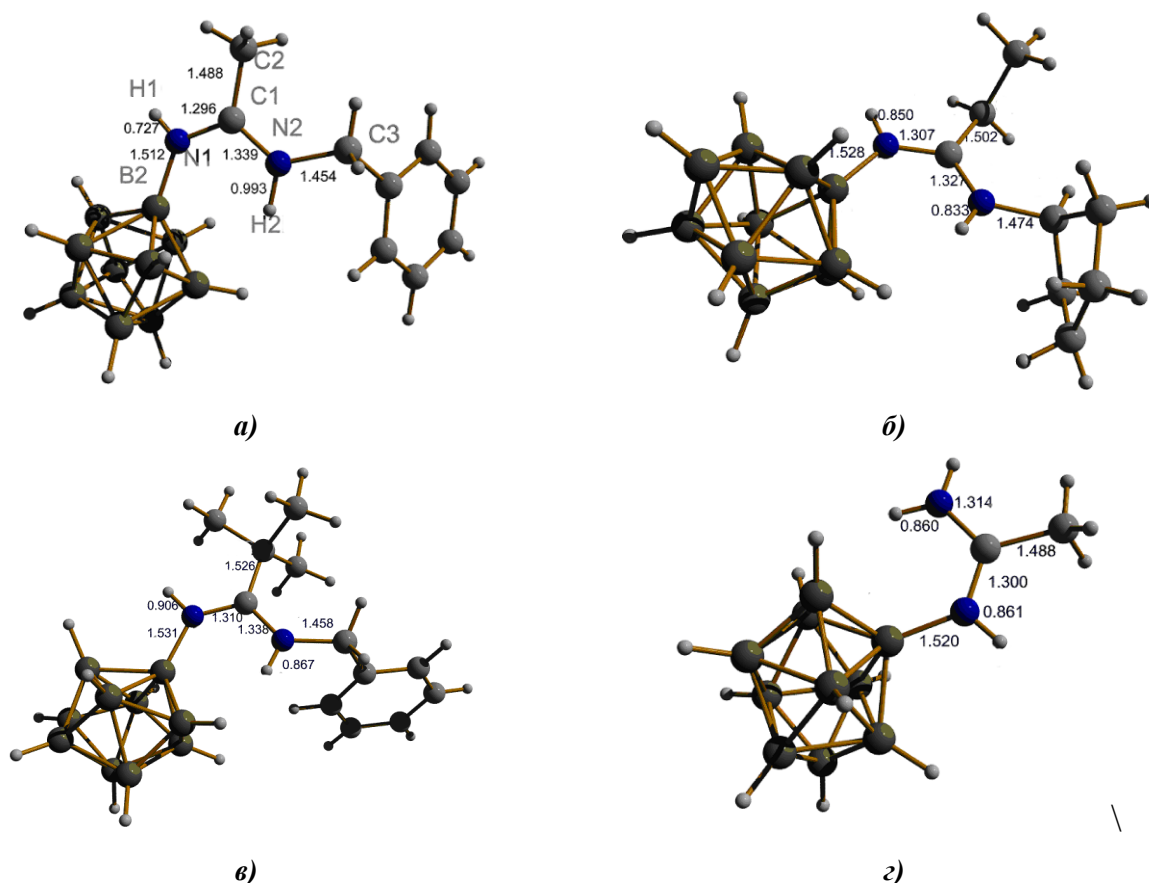
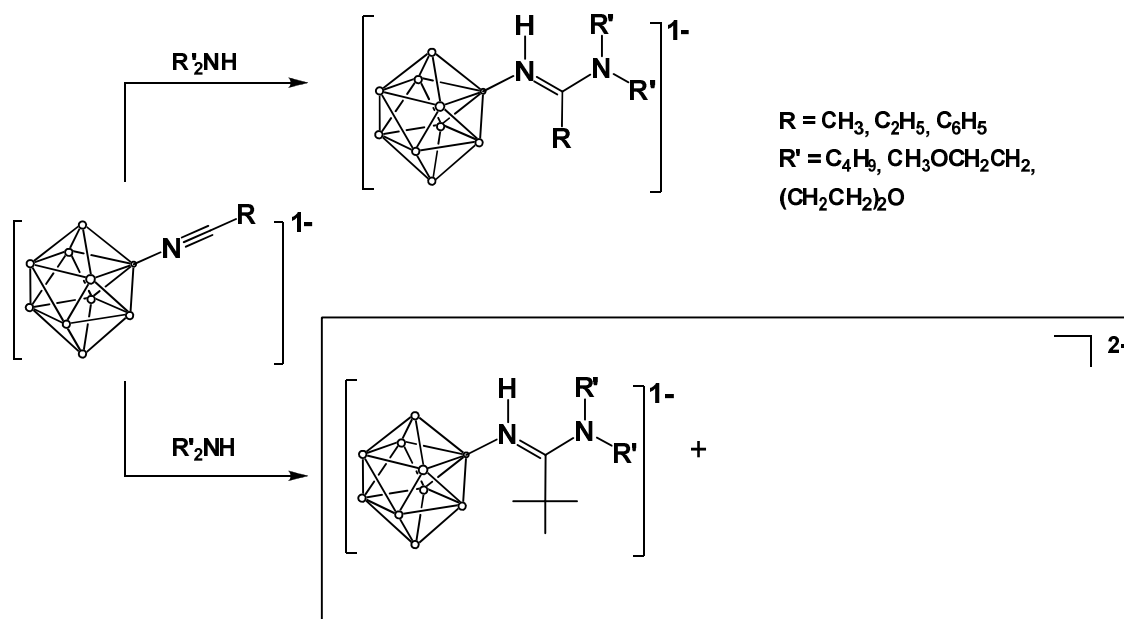


Рис. 4. Строение анионов $[2-B_{10}H_9\{Z-NHC(NHCH_2C_6H_5)CH_3\}]^-$ (а), $[2-B_{10}H_9\{Z-NHC(NH^{cyclo}C_5H_9)-C_2H_5\}]^-$ (б), $[2-B_{10}H_9\{Z-NHC(NHCH_2C_6H_5)C(CH_3)_3\}]^-$ (в), $[2-B_{10}H_9\{Z-NHC(NH_2)CH_3\}]^-$ (г) по данным РСА

В структурах амидинов, полученных на основе аммиака и первичных аминов, заместитель находится в *Z*-конфигурации и располагается в экваториальном поясе *клозо*-декаборатного аниона. Амидиновый фрагмент N(1)C(1)C(2)N(2) - плоский (стандартное отклонение атомов от плоскости составляет 0,0026 Å), а связи C(1)N(2) существенно укорочены, что указывает на наличие сопряжения и частичной делокализации положительного заряда на атомах N(1)C(1)N(2). Конфигурация заместителя стабилизирована во всех случаях внутримолекулярным протон-гидридным взаимодействием между

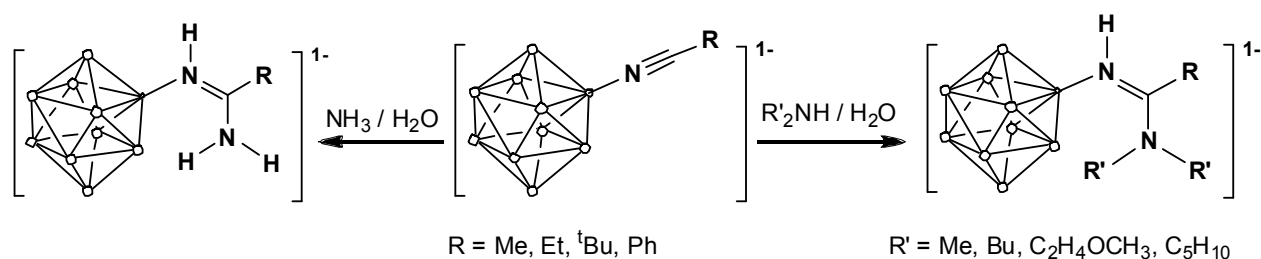
атомом водорода аминогруппы (N(2)H(2)) и одним из экваториальных атомов водорода кластера (длина водородной связи в данных амидах 2,05-2,30 Å).

При присоединении к кратной связи нитрильных производных **вторичных аминов** образуются N,N-дизамещенные амидины:



В случае 2,2-диметилпропилиденаммонио-*клозо*-декаборатного аниона выход целевого продукта снижается за счет образования аниона $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC(=O)C(CH}_3)_3]^-$, что вероятно связано со стерическими затруднениями.

Кинетические исследования зависимости процессов присоединения нуклеофильных реагентов к кратным связям нитрильных производных на примере первичных спиртов и аминов показали, что скорость образования замещенных амидинов (продуктов присоединения аминов) существенно превышает скорость образования продуктов присоединения спиртов даже при низких степенях конверсии исходных нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона. Данный аспект рассматриваемых процессов позволил создать метод синтеза замещенных амидинов в водных средах, где в качестве нуклеофилов выступают аммиак, первичные и вторичные амины:



Строение ряда полученных производных установлено методом РСА:

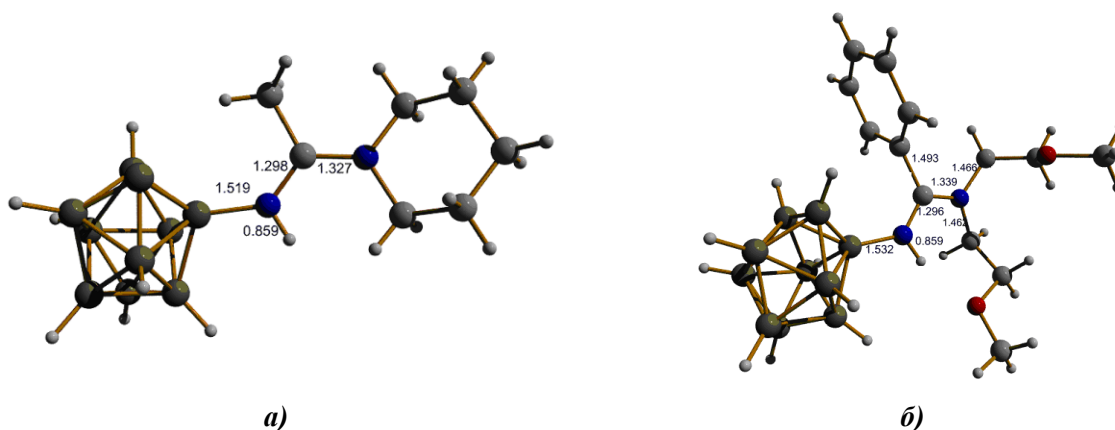


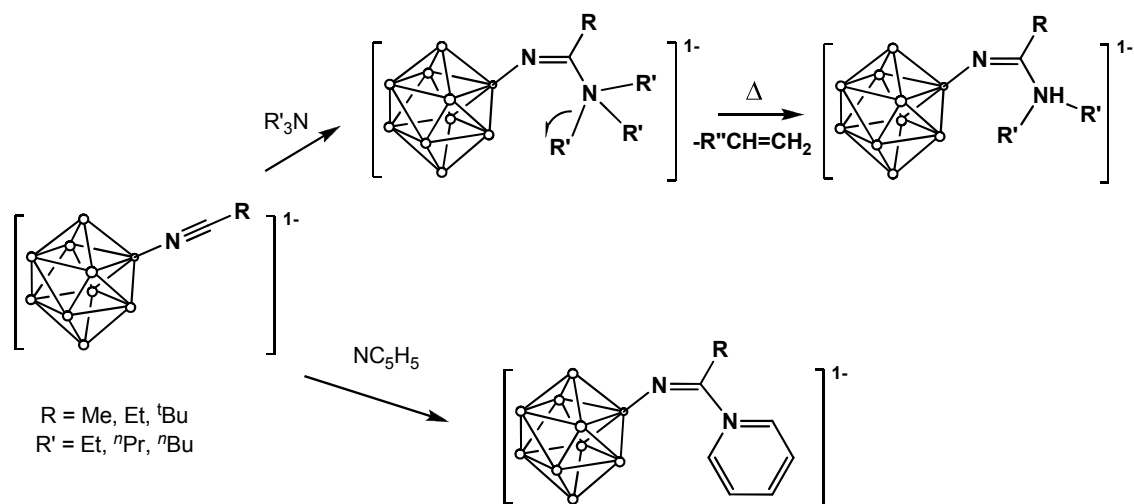
Рис. 5. Строение анионов $[2-B_{10}H_9\{E-NHC(N(CH_2)_5)CH_3\}]^-$ (а), $[2-B_{10}H_9\{E-NHC(N(C_2H_4OCH_3)_2)C_6H_5\}]^-$ (б) по данным РСА

Дизамещенные амидины существуют в виде E-изомеров, а фрагмент N(1)C(1)N(2) плоский и сопряжен, как и для продуктов присоединения первичных аминов.

Процессы образования замещенных *клозо*-декаборатов амидинового типа протекают стереоселективно. Так, если продукт реакции содержит аминогруппу, содержащую достаточно кислый протон, и дополнительно стабилизирован за счет образования внутримолекулярной водородной связи, то данный амидин существует в виде Z-изомера (на примере продуктов присоединения аммиака и первичных аминов), если подобная стабилизация отсутствует – в виде E-изомера (продукты присоединения вторичных аминов).

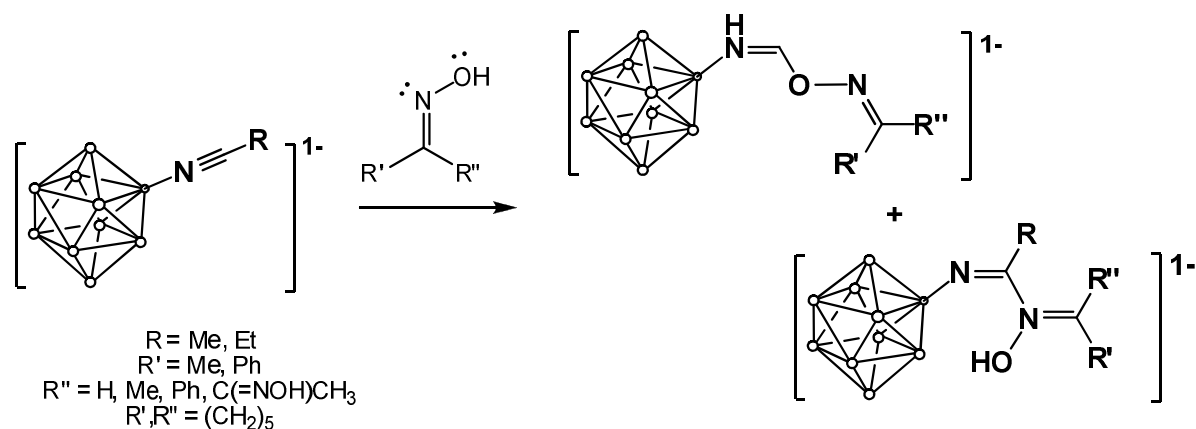
Описанная реакционная способность и стереоселективность процессов в *клозо*-декаборатах согласуется с реакциями, известными для металлокомплексов нитрилов. Однако, следует отметить, что процессы образования амидинов в водной среде в случае металло-промотируемых реакций не могут быть реализованы в силу лабильности исходных комплексов.

Также существенным отличием реакционной способности нитрилиевых производных *клозо*-декаборатов является взаимодействие с **третичными аминами**, которое протекает согласно схеме:



В ИК спектрах продуктов присоединения третичных аминов проявляются полосы поглощения валентных колебаний связей $\nu(\text{B-H})$ при 2460 см^{-1} и $\nu(\text{N-H})$ при $3394\text{-}3369 \text{ см}^{-1}$. Также наличие полосы поглощения при 2200 см^{-1} указывает на наличие в полученных соединений кетеновой группы $\text{N}=\text{C}-\text{N}^+$.

Альд- и кетоксимы являются амбидентными нуклеофилами. В отношении металлокомплексов нитрилов оксимы проявляют реакционную способность исключительно как O-нуклеофилы. В противоположность этому, электрофильная атака нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона на оксимы происходит как по атому кислорода, так и по атому азота:



По данным ^{11}B ЯМР спектроскопии при взаимодействии нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона с оксимами образуется смесь продуктов двух типов, которые можно разделить колоночной хроматографией. Так, в спектрах ^{11}B ЯМР продуктах O-присоединения оксимов сигналы от апикальных вершин проявляются при $0,6 \dots -0,7$ м.д. м.д. [B(10), $I = 1$] и $-2,9 \dots -3,2$ м.д. [B(1), $I = 1$], а сигнал от замещенного атома бора наблюдается при $-13,9 \dots -14,5$ м.д. [B(2), $I = 1$]. А в ^{11}B ЯМР спектрах продуктов N-присоединения оксимов к нитрильным производным аналогичные сигналы проявляются при

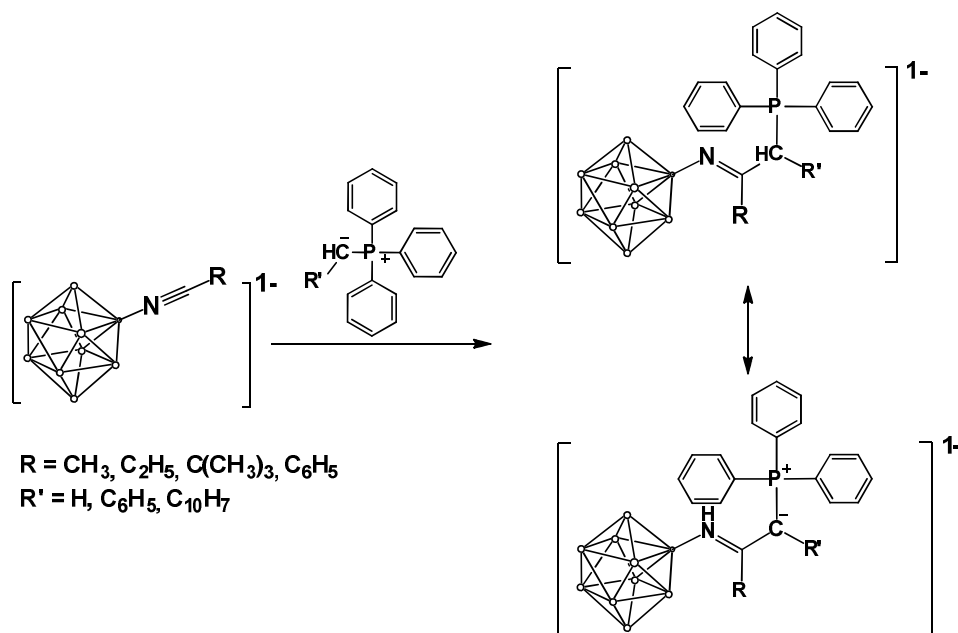
2,0...1,2 м.д. [B(10), I = 1], -5,3...-5,6 м.д. [B(1), I = 1] и -15,6...-16,5 м.д. [B(2), I = 1]. Сигналы от незамещенных экваториальных атомов бора смещаются незначительно. Сдвиг сигнала B(1) в сильное поле, очевидно, указывает на наличие внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия, как в продуктах присоединения воды и первичных аминов.

В ^1H ЯМР спектрах продуктах O-присоединения наряду с сигналами от заместителей оксима и иминного фрагмента наблюдается сигнал иминогруппы $\text{NH}=\text{C}$ в виде уширенного синглета при 6,40...5,86 м.д., в спектрах продуктов N-иминоацилирования оксимов данный сигнал отсутствует. Однако наблюдается сигнал от протона гидроксигруппы N-OH при 9,01...8,11 м.д.

3.2.3. Взаимодействие с C-нуклеофилами

Создание связи C-C представляет собой одну из центральных задач как органической, так и в элементоорганической химии. Сильно поляризованный нитрильный фрагмент анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ содержит электрофильный атом углерода и способен вступать в реакции с широким кругом соединений, содержащих нуклеофильный углеродный атом. В данной работе в качестве C-нуклеофилов были исследованы илиды фосфора.

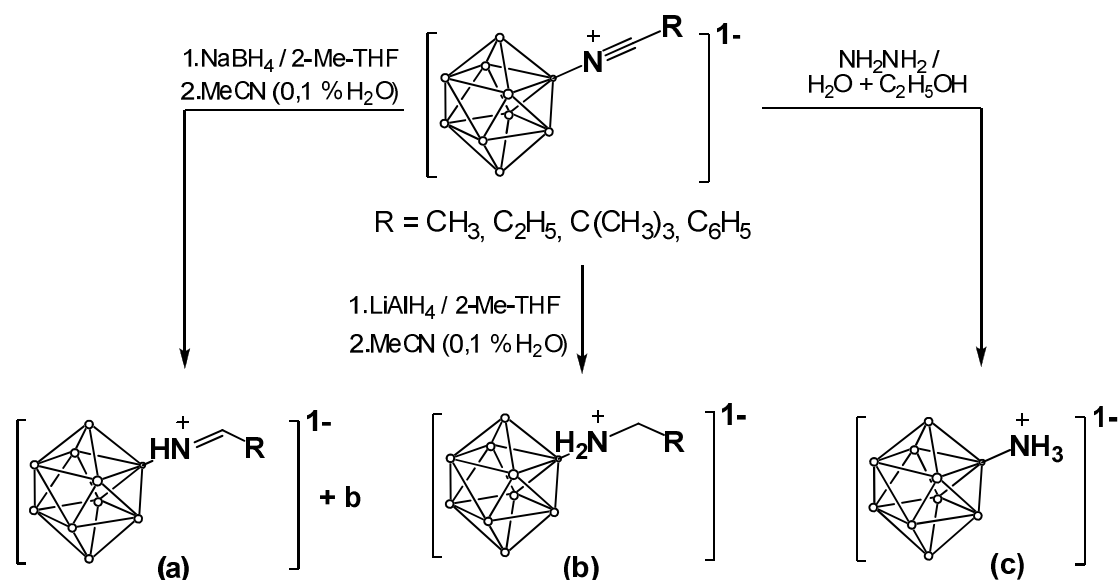
Процесс присоединения илидов фосфора к анионам $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Bu}, \text{Ph}$) протекает в мягких условиях (перемешивание при комнатной температуре в течение 4 часов) и с высокими выходами. Данные мультядерной спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии указывают на образование новой углерод-углеродной связи с сохранением строения вводимого илидного фрагмента:



Стоит отметить, что аналогичные процессы с участием комплексов платиновых металлов с органическими нитрилами протекают через циклические переходные состояния¹¹, при этом к атому иминного азота мигрирует трифенилфосфиновый фрагмент. В случае нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона подобный механизм, очевидно, не реализуется, в силу зарядового и стерического факторов.¹²

3.2.4. Восстановление нитрильного заместителя в анионах $[B_{10}H_9NCR]^-$

Реакции восстановления нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона представляют как фундаментальный интерес - установление строения и состава продуктов в зависимости от условий процесса, так и практический – создание новых методов направленного синтеза замещенных *клозо*-декаборатов.



Как видно из представленной схемы, строение конечных продуктов зависит от восстановителя. Например, кипячение нитрильных производных в водно-спиртовом растворе гидрата гидразина приводит к образованию аммоний-*клозо*-декабората. Данный метод отличается высокими выходами и простотой выделения конечного продукта, что позволяет его рассматривать как новый удобный способ хемо- и региоселективного введения в *клозо*-декаборатный анион аминогруппы. Строение продукта реакции было установлено методом рентгеноструктурного анализа.

¹¹ Vicente, J. et al. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, pp. 6592-6598.

¹² Вне поля зрения настоящей работы остаются реакционная способность анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ в отношении 1,3-диполей и процессы [2+3]-циклоприсоединения, которые описана в цикле совместных работ, проведенных в группе чл.-корр. РАН, проф. В. Ю. Кукушкина аспирантом Миндичем А. Л.

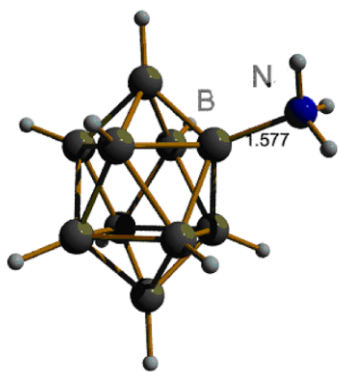


Рис. 6. Строение аниона $[B_{10}H_9NH_3]^-$ по данным РСА

Восстановление нитрильных производных комплексными гидридами в неводных средах позволяет избежать разрушения связи азот-углерод. Взаимодействие анионов $[B_{10}H_9NCR]^-$ с алюмогидридом лития приводит к образованию N-алкилированных аммоний-клатро-декаборатов. Данные ^{11}B ЯМР спектров указывают на образование наряду с целевыми соединениями также продуктов деструкции кластера, что существенно снижает выход замещенных аммоний-клатро-декаборатов.

При использовании в качестве восстановителя борогидрида натрия образуется смесь соответствующих алкиламмоний- и имино-клатро-декаборатов, данные ^{11}B ЯМР спектров свидетельствуют о преобладании иминной формы. При обработке полученных иминов соляной кислотой удается выделить конечный продукт вида $[B_{10}H_9NH_2CH_2R]^-$.

Таким образом, нам удалось разработать новый подход к синтезу замещенных производных клатро-декаборатного аниона, основанный на контролируемом восстановлении нитрильных производных. Изменение типа восстановителя позволяет контролировать глубину восстановления нитрильной группы: от продуктов иминного типа до восстановительного гидролиза тройной связи с образованием аммоний-клатро-декабората.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые подходы к направленному синтезу замещенных производных клатро-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью B-N, заключающиеся в модификации экзо-полиэдрических нитрильных групп за счет присоединения к ним нуклеофильных реагентов. Предложенные методы позволяют с высокими выходами и селективностью создавать соединения с различным типом заместителей, содержащих кратные связи азот-углерод.
2. Показано, что присоединение N- и O-нуклеофилов к нитрильным производным клатро-декаборатного аниона протекает аналогично известным реакциям нитрильных комплексов металлов. Найдено, что при взаимодействии с первичными и вторичными спиртами образуются имидаты вида $[B_{10}H_9NHC(OR')R]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, ^tC_4H_9, C_6H_5$; $R' = C_nH_{2n+1}, n = 1-6$; $CH_2CH_2(OC_2H_5), i-C_4H_9, i-C_5H_{11}; i-C_3H_7$). Присоединения аммиака и аминов к

нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона приводит к образованию амидинов состава $[B_{10}H_9NHC(NR'R'')R]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, ^tC_4H_9, C_6H_5$; $R' = H, Alk, Ar, R'' = H, Alk, Ar$). Установлено, что подобные процессы протекают регио- и стереоселективно: *Z*-конфигурация характерна для продуктов реакции нуклеофильного присоединения, стабилизированных за счет внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия (продукты присоединения воды, аммиака и первичных аминов), *E*-изомеры образуются в случае присоединения спиртов и вторичных аминов.

3. Найдено, что в отличие от металлокомплексов нитрилов, процесс гидролиза нитрилевыми производными протекает ступенчато, при этом могут быть выделены иминолы и амиды состава $[B_{10}H_9NHC(OH)R]^-$ и $[B_{10}H_9NHC(O)R]^{2-}$ ($R = CH_3, C_2H_5, ^tC_4H_9, C_6H_5$) соответственно. Разработаны новые подходы к синтезу замещенных *клозо*-декаборатов, в основе которых лежат установленные закономерности процессов гидролиза и восстановления *экзо*-полиэдрических азотсодержащих заместителей.

4. Показаны принципиальные отличия в ходе процессов присоединения оксимов и некоторых *C*-нуклеофилов к анионам $[B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = CH_3, C_2H_5, ^tC_4H_9, C_6H_5$) по сравнению с известными реакциями нитрилевыми солей и металлокомплексов. Так, в условиях реакции нуклеофильного присоединения альд- и кетоксимы ведут себя как амбидентные нуклеофилы, а илиды фосфора присоединяются без существенного изменения фосфониевого фрагмента.

5. Разработаны методы синтеза и получено более 130 новых соединений, которые охарактеризованных методами ИК- и мультядерной ЯМР спектроскопии, ESI и ICP масс-спектрометрии, элементного анализа. Методом РСА монокристаллов установлены кристаллические структуры 20 новых производных *клозо*-декаборатного аниона.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

1. А.П. Жданов, М.В. Лисовский, Л.В. Гоева, Г.А. Разгоняева, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. Нуклеофильное присоединение спиртов к кратным связям нитрилевого заместителя в анионе $[2-B_{10}H_9(N\equiv CCH_3)]^-$ // *Изв. АН, сер. Хим.*, **2009**, 8, с 1643-1649.
2. К. Yu. Zhizhin, A. P. Zhdanov, and N. T. Kuznetsov. Derivatives of closo-Decaborate Anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with exo Polyhedral Substituents // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, Vol. 55, No. 14, p. 2089-2127

3. А.П. Жданов, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. Реакции нуклеофильного присоединения первичных аминов к нитриллиевому производному *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9(N\equiv CCH_3)]^-$ // *Журнал неорганической химии*, **2011**, 56(6), с. 903-911.
4. Aleksey L. Mindich, Nadezhda A. Bokach, Fedor M. Dolgushin, Matti Haukka, Leonid A. Lisitsyn, Andrey P. Zhdanov, Konstantin Yu. Zhizhin, Serguei A. Miltsov, Nikolay T. Kuznetsov, and Vadim Yu. Kukushkin 1,3-Dipolar Cycloaddition of Nitrones to a Nitrile Functionality in *closo*-Decaborate Clusters: A Novel Reactivity Mode for the Borylated $C\equiv N$ Group // *Organometallics* **2012**, 31 1716-1724.
5. Жданова К.А., Жданов А.П., Ежов А.В., Брагина Н.А., Жижин К.Ю., Ушакова И.П., Миронов А.Ф., Кузнецов Н.Т. Синтез аминоксодержащих мезо-арилзамещенных порфиринов и создание на их основе ансамблей с *клозо*-декаборатным анионом // *Изв. АН. Сер. хим.*, **2014**, 1, с. 194-200.
6. А.П. Жданов, К.Ю. Жижин. Взаимодействие нитриллиевого производного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9NCCH_3]^-$ с нейтральными нуклеофилами // Тез. докл. XVIII Менделеевского конкурса студентов-химиков (Белгород, **2008**), с. 18.
7. А.П. Жданов, Г.А. Разгоняева, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. Новый метод направленного синтеза кластерных анионов бора для целей ^{10}B -нейтронозахватной терапии // Тез. докл. XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, **2009**), с. 524.
8. А.П. Жданов, К.Ю. Жижин. Новые методы направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ // Тез. докл. XIX Менделеевской конференции молодых ученых. (Санкт-Петербург, **2009**), с. 68.
9. Жданов А.П., Жижин К.Ю. Синтез новых замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ // Тез. докл. VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2012» (Новосибирск, **2012**), с. 109.
10. Жданов А.П. Создание новых наноразмерных борсодержащих молекулярных ансамблей // Международный молодежный научно-технический форум «Дорога к звездам» (Москва, **2012**)
11. Жданов А.П., Жданова К.А., Брагина Н.А., Жижин К.Ю., Миронов А.Ф. Синтез новых донорно-акцепторных систем на основе *мезо*-арилзамещенных

порфиринов и *клозо*-декаборатов // Тез. докл. IV Международной молодежной школы-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, **2012**), с. 79

12. Жданов А.П., Жижин К.Ю. Некоторые аспекты процессов присоединения протоногенных нуклеофилов к нитрилиевым производным *клозо*-декаборатного аниона // VII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии "Менделеев-2013" (Санкт-Петербург, **2013**), с. 39-40

13. Andrey Zhdanov, Konstantin Zhizhin. New methods for the functionalization of $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ anion // European Conferences on Boron Chemistry EuroBoron6 (Radziejowice, Poland, **2013**), p.166.

Жданов Андрей Петрович

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ *КЛОЗО-*
ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$
С *ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ НИТРИЛИЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ*

Формат 60×90/16 Тираж 100 экз.

Подписано в печать 18.02.2014. Заказ № 154
Типография ООО «Генезис» 8 (495) 434-83-55
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86