

На правах рукописи



Кубасов Алексей Сергеевич

**Синтез и реакционная способность замещенных
производных *клозо*-декаборатного аниона с экзо-
полиэдрическими связями бор-сера**

02.00.01 — Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2018

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: **Жижин Константин Юрьевич**, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

Официальные оппоненты: **Корлюков Александр Александрович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Гришин Иван Дмитриевич, доктор химических наук, заведующий Лабораторией органического синтеза и радикальных процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

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

Защита состоится **20 июня 2018 года в 11 часов 00 минут** на заседании Диссертационного совета Д 002.021.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по адресу 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН и на сайте www.igic.ras.ru

Автореферат разослан « » 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.021.01, кандидат химических наук



А.Ю.Быков

Общая характеристика работы

Ключевое звено современной химии бора - класс высших полиэдрических бороводородных соединений, имеющих уникальную молекулярную архитектуру и свойства. Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=6-12$) и их гетероаналоги – карбораны, азабораны, обширный класс металлоборанов, а так же фуллерены, являются примерами «неметаллических» кластеров. Факт существования указанных систем и их физико-химические свойства во многом определяются пространственно-ароматическим характером химической связи в подобных соединениях¹. Для большинства соединений этого класса характерны такие свойства, как высокая термостойкость и кинетическая стабильность остовной борной системы, пониженная токсичность и ярко выраженная тенденция к реакциям замещения, отличающие их от большинства гидридных соединений бора^{2,3}.

Применение бороводородных анионов и их производных в настоящее время не ограничивается получением термо-⁴ и нейтронозащитных покрытий⁵ и ¹⁰B-нейтронозахватной терапией (БНЗТ, BNCT) злокачественных опухолей². Бурное развитие в области химии бороводородов позволило создавать на их основе фотолюминесцентные системы, в которых люминесцентные свойства можно изменять в зависимости от типа заместителя и их взаимного расположения⁶. Соли анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с органическими катионами используются для создания мембран для полимерных электродов и ионных жидкостей⁶. В медицине

¹ Кузнецов Н.Т. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры / Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев. — М. : Наука, 2009. — 486 с;

² Hawthorne M. F. The Role of Chemistry in the Development of Boron Neutron Capture Therapy of Cancer / M. F. Hawthorne // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1993. — V. 32. P. 950-955;

³ Kuznetsov N.T. Reactivity of Polyhedral Cluster Anions B_nH_n ($n = 10, 12$) as Spatial Aromatic Systems / N.T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* — 2002. — V. 47. — P. 68–104;

⁴ Lipscomb W.N. Boron hydrides. New York: W.H.Benjamin Inc., 1963. 275 p;

⁵ Plesek J. Potential applications of the boron cluster compounds / J. Plesek // *Chem. Rev.* — 1992. — V. 92. — P. 269–278;

производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ нашли свое применение для биологического транспорта изотопов при проведении радиотерапии, для липосомной доставки, а не так давно обнаруженная способность производных *клозо*-боратов к ингибированию протеазы ВИЧ послужила толчком к конструированию веществ с активностью против вируса иммунодефицита человека⁶.

В последнее время исследования в химии кластерных соединений бора направлены на разработку методов конструирования производных с различными органическими и металлоорганическими фрагментами⁷. Наибольшие успехи в этой области связаны с использованием в качестве молекулярных платформ таких функциональных производных, как *клозо*-декаборатный⁸ $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и *клозо*-додекаборатный⁹ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ анионы.

При этом анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ имеет ряд существенных отличий от аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, так как в отличие от последнего имеет два типа атомов бора с координационными числами 5 (апикальные вершины) и 6 (атомы бора экваториального пояса), благодаря чему образование позиционных изомеров в реакциях замещения наблюдается уже на первых стадиях реакций.

За десятилетия изучения *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с момента его открытия были получены разнообразные производные с экзополиэдрическими функциональными группами, такими как -ОН, -ОСОР, -OR₂, -Hal, -N₃, -СООН, -NO₂, -NH₃, и другими⁸. При этом серосодержащие производные *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n=6-12), а в частности, *клозо*-декаборатного, всегда имели для исследователей в данной области особое

⁶ Narayan S.H. Boron Science: New Technologies and Applications / S.H. Narayan — Boca Raton: CRC Press, 2012. — 850 p;

⁷ Zhizhin K.Yu. Derivatives of closo-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with exo-polyhedral substituents / K.Yu. Zhizhin, A.P. Zhdanov, and N.T. Kuznetsov // Russ. J. Inorg. Chem. — 2010. — V. 55. — P. 2089;

⁸ Sivaev I. B. Fifty years of the closo-decaborate anion chemistry / I. B. Sivaev, A. V. Prikaznov, D. Naoufal // Collect. Czech. Chem. Commun. — 2010. — V. 75. — P. 1149;

⁹ Sivaev I.B. Chemistry of closo-Dodecaborate Anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: A Review / I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, S. Sjöberg // Collect. Czech. Chem. Commun. — 2002. — V. 67. — P. 679.

значение. Прежде всего это связано с тем, что натриевая соль сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]$ (BSH) успешно используется в клинической практике лечения злокачественных опухолей головного мозга^{10,11}.

В тоже время описанные ранее в литературе методы получения серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона отличаются малой селективностью и не позволяют получать с хорошими выходами сульфанил-*клозо*-декаборатный анион $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$. Таким образом, **целью данной работы** стала разработка методов синтеза серосодержащих *клозо*-декаборатов: сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ и его тиоалкилированных и тиоацилированных производных.

Для достижения основной цели работы было необходимо решить ряд **задач**:

-изучение взаимодействия анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с различными классами серосодержащих соединений, в частности, с тиоэфирами, тиомочевинами и тиоамидами;

-разработка методов получения сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона;

-изучение реакционной способности аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$, в частности, реакций с ангидридами карбоновых кислот и алкилгалогенидами.

-исследование стабильности сульфониевых производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона;

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

¹⁰ Barth R.F. Current status of boron neutron capture therapy of high grade gliomas and recurrent head and neck cancer / R.F. Barth, M. Graca, H. Vicente, O.K. Harling, W.S. Kiger III, K.J. Riley, P.J. Binns, F.M. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato, Sh Kawabata // Radiat. Oncol. — 2012. — V. 7. — P. 146.

¹¹ Kageji T. Optimal timing of neutron irradiation for boron neutron capture therapy after intravenous infusion of sodium borocaptate in patients with glioblastoma / T. Kageji, S. Nagahiro, K. Kitamura, Y. Nakagawa, H. Hatanaka, D. Haritz, F. Grochulla, K. Haselsberger, D. Gabel // Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys. — 2001. — V.51. — P. 120.

Научная новизна работы. В результате работы были разработаны методы получения производных *клозо*-декаборатного аниона с экзополлиэдрической связью бор-сера.

Установлено, что взаимодействие анионов $[B_{10}H_{11}]^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в присутствии кислот с тиоэфирами, тиомочевинами и тиоамидами приводят к замещению атома водорода в экваториальном положении.

Созданы новые методы получения сульфанильного производного *клозо*-декаборатного аниона, позволяющие с высокими выходами получать целевое соединение: одностадийный метод на основе реакции аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с 2-имидазолидинтионом и двухстадийный метод, основанный на взаимодействии аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с тетраметилтиомочевинной или тиодиметилформаидом и последующим восстановлением гидразином.

При изучении реакционной способности аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ установлено, что в случае взаимодействия с первичными алкилгалогенидами происходит образование ди-S,S-замещенных сульфониевых производных состава $[B_{10}H_9SR_2]^-$, в то время как при взаимодействии с вторичными и третичными алкилгалогенидами образуются моно-S-замещенные тиоэфиры состава $[B_{10}H_9SR]^{2-}$.

Было обнаружено, что при взаимодействии сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона с йодалканами во время реакции происходит частичное йодирование кластерного остова, не имеющее ярко выраженного селективного характера, в то время как подобные побочные процессы не наблюдаются в случае с хлор- и бромалканами.

Сульфониевые производные *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SR_2]^-$ обладают высокой химической стабильностью, что, видимо, связано с сильными электронодонорными свойствами *клозо*-декаборатного аниона. Большинство производных данного типа устойчивы к щелочному и кислотному гидролизу по связям B-S и C-S.

При взаимодействии аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот образуются сложные тиоэфиры

сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона соответствующей кислоты $[B_{10}H_9SC(O)R]^{2-}$. Устойчивость к щелочному и кислотному гидролизу данного типа соединений сильно зависит от заместителя R: при увеличении его акцепторных свойств устойчивость данных соединений значительно падает.

Практическая значимость. Разработаны методы синтеза различных синтонов, которые в дальнейшем можно использовать для получения различных типов неорганических и бионеорганических систем, в том числе новые подходы к получению производных *клозо*-декаборатного аниона со связью B-S, в частности методы получения сульфониевого производного *клозо*-декаборатного аниона, позволяющие с высокими выходами получать целевой продукт.

Созданы методы синтеза хелатирующих лигандов для получения координационных соединений с различными классами центральных атомов на основе реакций получения сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с различными функциональными группами, такими как аллильная, амидная, гидроксильная, карбоксильная, карбонильная и др.

Созданы компоненты катионообменных мембран на ионы лития и уранила, на основе сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона состава $Cs[B_{10}H_9SR_2]$ с длинными неполярными органическими радикалами ($R = -C_{12}H_{25}, -C_{16}H_{33}, -C_{18}H_{37}$).

На защиту выносятся следующие положения:

- методы получения производных *клозо*-декаборатного аниона с мочевинами и тиоамидами;
- разработка новых подходов к получению сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона;
- разработка методов получения сульфониевых производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона;
- изучение стабильности сульфониевых производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона;

-разработка методов получения компонентов для катионообменных мембран на ионы лития и уранила.

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

Разработка общих стратегий к получению серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона со связью B-S выполнены совместно с д.х.н., академиком РАН, профессором Кузнецовым Н.Т. (ИОНХ РАН) и д.х.н., чл-корр. РАН, профессором Жижиним К.Ю. (ИОНХ РАН). Синтез производных тиюфана общего вида $B_{10}H_{10-n}(S(CH_2)_4)_n]^{(2-n)-}$, $n=1,2$ выполнен совместно с к.х.н. Матвеевым Е.Ю. (МИРЭА). Рентгеноструктурный анализ выполнен совместно с к.х.н. Поляковой И.Н. (ИОНХ РАН). Эксперименты ЯМР выполнены к.ф.-м.н. Приваловым В.И. (ИОНХ РАН), Разгоняевой Г.А. (ИОНХ РАН) и Ничуговским А.И. (МИРЭА). Элементный анализ и ESI-масс-спектрометрические эксперименты выполнены к.х.н. Ретивовым В.М. (ИРЕА). Мембраны на основе сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона разрабатывались и тестировались д.х.н. Копытиным А.В (ИОНХ РАН).

Апробация работы. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, 2014; VI Всероссийская молодежная научно-техническая конференция «Научоемкие химические технологии-2015», Москва, 2015; VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2016; VIII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, 2016; 7th European Conferences on Boron Chemistry, Суздаль, Россия; XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists, Москва, 2016; VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2017; 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, Нижний

Новгород, 2017; V Международная конференция «Химия и химическая технология», Ереван, 2017.

Публикации. Основные материалы диссертации представлены в 4 статьях и 14 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 125 страниц и включает 66 рисунков и 8 таблиц.

Содержание работы

Глава 1. Литературный обзор

Глава содержит анализ и обобщение литературных данных по темам: «Строение *клозо*-бороводородных анионов», «Процессы замещения в *клозо*-декаборатном анионе» и «Методы получения бороводородов со связью B-S», «Методы модификации серосодержащих производных *клозо*-боратов», «Реакции комплексообразования». 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 сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона, его сульфониевых производных и сложных тиоэфиров.

Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector «EuroEA 3000»¹². ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ–08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см⁻¹. ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CD₃CN записывали на импульсном фурье-

¹² Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН

спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию.

3 Обсуждение результатов

Главной задачей исследования являлась разработка методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона с целью получения соединений, содержащих связь бор-сера. Для этого было необходимо оптимизировать известные подходы к получению серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона, а также разработать новые способы их синтеза в препаративных количествах. Для полученных соединений были изучены реакции нуклеофильного замещения в присутствии протонных кислот или с использованием ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона с диметилтиоформамидом, N,N'-дифенилтиомочевинной, 2-имидазолидинтионом и тетраметилтиомочевинной. Разработаны новые методы получения сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона. Изучены реакции взаимодействия аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с различными классами алкил- и ацетилгалогенидов. Исследована гидролитическая стабильность полученных производных.

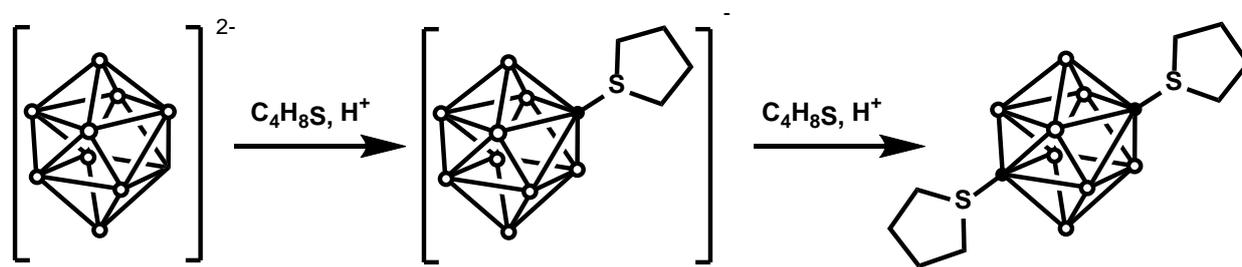
3.1 Методы получения производных со связью B-S

Нами были предложены новые и оптимизированы существующие методы получения производных *клозо*-декаборатного аниона на основе реакций анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^-$ с тетрагидротиофеном, тиомочевинами и диметилтиоформамидом.

3.1.1 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^-$ с тетрагидротиофеном

Взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона в присутствии двух эквивалентов кислоты Льюиса и ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона с тиоэфирами приводит к замещению гидрид-иона экваториального пояса и присоединению тиоэфира к кластерному остову с образованием связи B-S.

Данная реакция, как и в случае с простыми эфирами, протекает дальше и при увеличении количества кислоты Льюиса приводит к образованию 2,7(8) замещенного производного:



3.1.2 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с тиокарбонильными соединениями и методы получения сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона

В отличие от предложенного в работе Комура¹³ метода получения производного *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9SC(NMe_2)_2]^{-}$ взаимодействие аниона $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]^{-}$ с тетраметилтиомочевинной протекает без применения электрофильных индукторов при нагревании за два часа практически количественно. В тоже время взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с тиодиметилформамидом в тех же условиях протекает примерно на 70% и в качестве побочного продукта образуется анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Вероятно, это связано с тем, что реакция с участием тетраметилтиомочевина протекает при спекании, что исключает возможность протонирования нуклеофила. При этом взаимодействие с диметилтиоформамидом проходит в жидкой фазе и сопровождается частичным протонированием реагента, что приводит к превращению аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ в *клозо*-декаборатный анион. Добавление к реакционной смеси дополнительно двух эквивалентов безводной трифторуксусной кислоты позволяет провести реакцию до конца с образованием аниона $[2-B_{10}H_9SCH(NMe_2)]^{-}$.

¹³ Komura M. Regioselective Synthesis of $[1-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$ and $[2-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$: Potential Agents for Boron-Neutron Capture Therapy of Brain Tumours / M. Komura, H. Nakai and M. Shiro // J. Chem. Soc. Dalton trans. — 1987. — P. 1953-1956;

При проведении таких реакций в ^{11}B -ЯМР спектрах пропадает характерный для аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ сигнал атома бора одной из апикальных вершин при 26.5 м.д. (рис. 30). В спектре присутствуют три сигнала от апикальных вершин (один сигнал от 2-х атомов бора аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ при 0.5 м.д. и два от неэквивалентных вершин аниона $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}(\text{NMe}_2)]^-$ при 1.5 м.д. и -1.6 м.д. соответственно). Сигнал от *ипсо*-атома бора находится при -16.2 м.д., а сигналы от экваториальных атомов бора замещенного производного и *клозо*-декаборатного аниона частично сливаются.

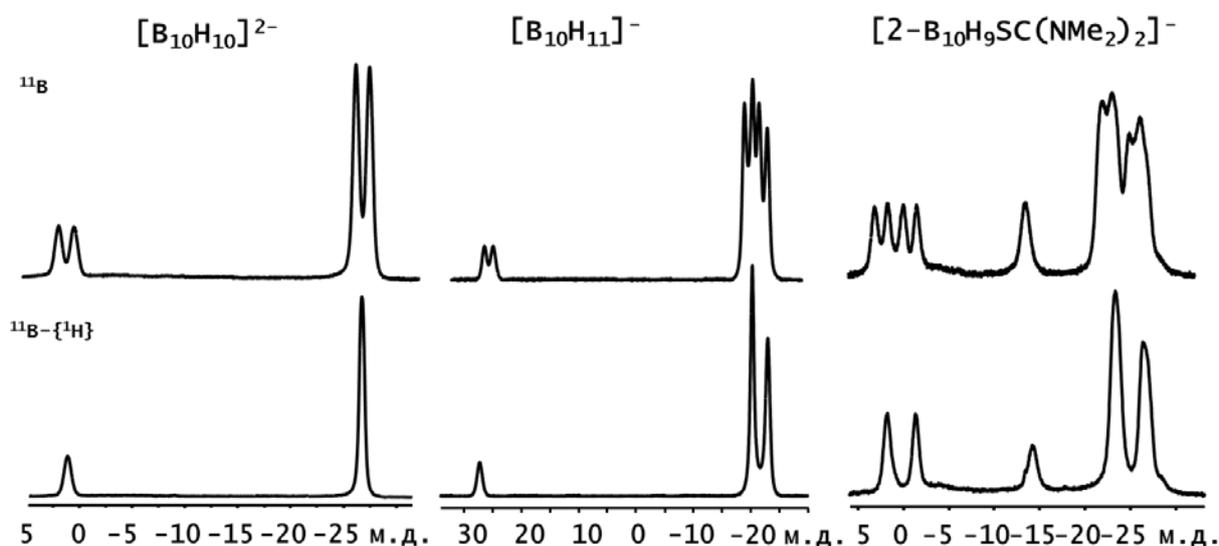


Рис. 1. ^{11}B ЯМР спектры анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ и $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]^-$ без подавления (сверху) и с подавлением (снизу) спин-спинового взаимодействия атомов В-Н.

Несколько иначе протекают реакции *клозо*-декаборатного аниона с $\text{N,N}'$ -дизамещенными тиомочевинами: так, в конечном счете они приводят не к ожидаемому продукту, в котором в качестве заместителя выступает $\text{N,N}'$ -замещенная тиомочевина, а к сульфанильному производному $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$.

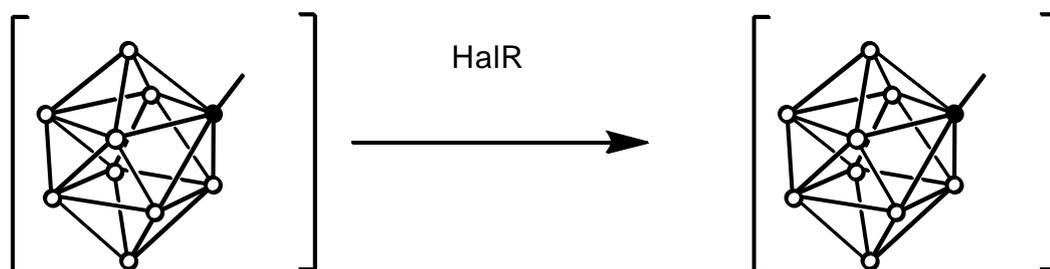
В реакции $\text{N,N}'$ -этилентиомочевины с одним эквивалентом (*n*- Bu_4N) $\text{B}_{10}\text{H}_{11}$ в дихлорметане образуется анион $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ примерно с 50% выходом. Прибавление 2-х эквивалентов трифторуксусной кислоты приводит к полному превращению в сульфанильное производное. По-видимому, изначально образующееся производное $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH})_2\text{C}_2\text{H}_4]^-$ быстро

подвергается дальнейшим превращениям в присутствии катионов H^+ , в качестве которого может выступать как сам анион $[B_{10}H_{11}]^-$, так и кислота Бренстеда. Донируя протон, ундекагидро-*клозо*-декаборатный анион превращается в *клозо*-декаборатный анион и частично выводится из сферы основной реакции. Возможно именно поэтому выход реакции не превышает 50%. Добавление в систему протонной кислоты, такой как трифторуксусная, позволяет избежать участия аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ в реакции гидролиза и значительно повышает выход.

Реакции *клозо*-декаборатного аниона с N,N'-дифенилтиомочевинной протекают в растворах по тому же пути, но, вероятно, производное с заместителем данной тиомочевинны более устойчиво, чем в вышеописанном случае и его удастся выделить.

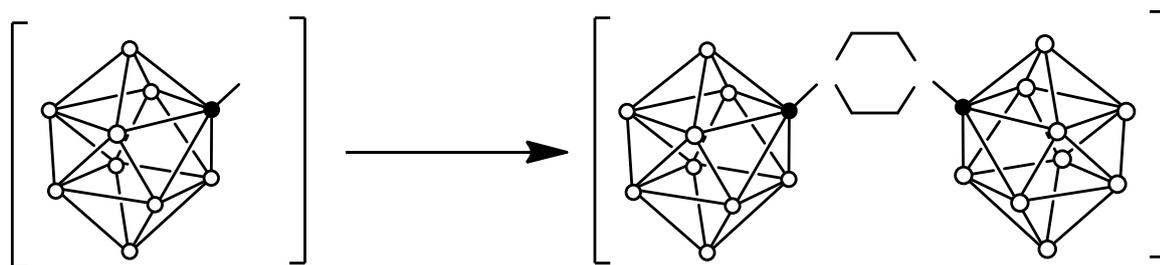
3.1.3 Реакции алкилирования аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

Реакции алкилирования аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ первичными бром- и хлоралканами в соотношении 1:1 приводят к образованию смеси S-моно- и S-дизамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона. Подобрать условия для селективного получения моно-S-замещенного производного *клозо*-декаборатного аниона не удалось. В тоже время в присутствии более чем 2-х кратного избытка первичного галогеналкана реакция протекает с образованием дизамещенного производного с высокими выходами:



Интересной особенностью в реакция данного типа является взаимодействие аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с 1,2-дибромэтаном. В этом случае

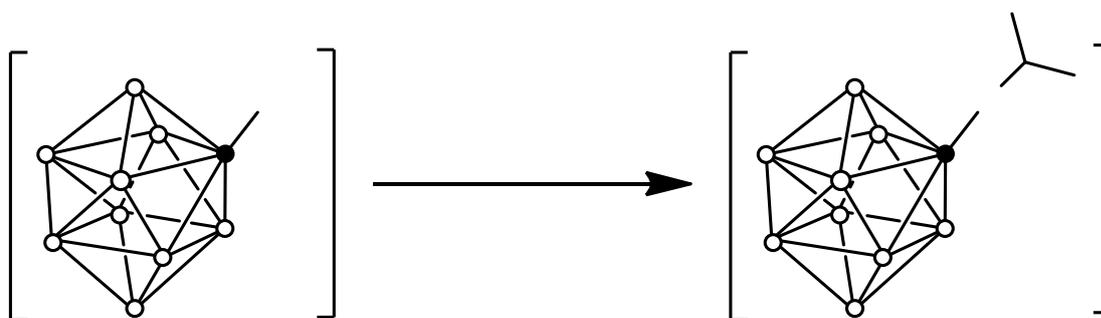
происходит «сшивка» двух кластерных анионов с образованием дитиоксаниевого производного:



В ^1H ЯМР спектрах сульфониевых производных-клозо-декаборатного аниона наблюдаются следующие особенности (на примере ^1H ЯМР спектра соединения $[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]^{2-}$): в спектре от двух протонов α -метиленовой группы присутствуют два дублета при 3.80 м.д и 3.66 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $J=15.96$ Гц. Вторая метиленовая группа образует квартет дублетов при 4.23 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия $J_1=7.15$ Гц и $J_2=1.28$ Гц. Метильная группа образует триплет с химическим сдвигом 1.30 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия $J=7.15$ Гц.

Реакции алкилирования аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ йодацетамидом идут в более мягких условиях (комнатная температура), но при этом протекают нежелательные побочные реакции йодирования борного кластера, что подтверждается сигналами в ^{11}B ЯМР-спектрах полученных смесей. Эти реакции, по-видимому, протекают по радикальному механизму, что связано с легкостью гомолитического разрыва связи I-C. При этом данные изменения никак не отражаются в ЯМР-спектрах на ядрах ^1H и ^{13}C . Полная светоизоляция реакционной системы не позволяет полностью избежать данных процессов. Однако, введение в систему антиоксидантов, таких как гидрохинон или аскорбиновая кислота, позволили существенно снизить количество побочных продуктов.

Взаимодействие сульфанил-клозо-декаборатного аниона с изопропилбромидом приводит к образованию моно-S-замещенного производного $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCHMe}_2]^{2-}$:

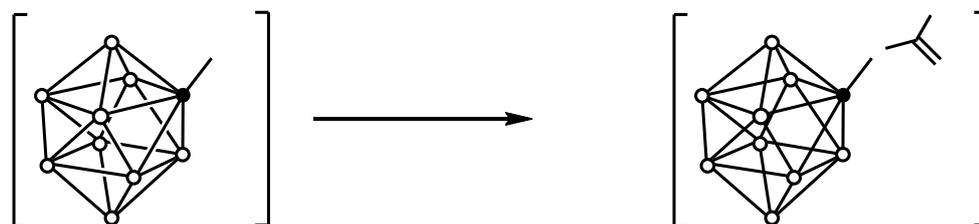


Невозможность введения второго заместителя в этом случае можно объяснить стерическими эффектами, в виду большего объема вторичных алкильных групп.

Сульфониевые производные $[B_{10}H_9SR_2]^-$ обладают очень высокой устойчивостью к действию кислот и оснований. Так, щелочной и кислотный гидролиз аниона $[B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ при большом избытке кислоты или основания приводит лишь к гидролизу по группе сложного эфира до аниона $[B_{10}H_9S(CH_2COO)_2]^{3-}$, совершенно не затрагивая сульфониевую группу, что говорит об очень высокой устойчивости производных *клозо*-декаборатного аниона данного типа.

3.1.4 Реакции ацилирования аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

Реакции ацилирования аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ протекают как с ангидридами, так и с хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии основания (пиридина или триэтиламина):



Нами была исследована гидролитическая стабильность натриевых солей сложных тиоэфиров аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ уксусной, бензойной и трифторуксусной кислот $[B_{10}H_9SCOCH_3]^{2-}$, $[B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$ и $[B_{10}H_9SCOC_6H_5]^{2-}$ в водных растворах при pH = 2, 3.5, 5, 6.5, 8, 9.5, 11 и 12.5.

За процессом гидролиза следили по данным ^{11}B ЯМР, контролируя время полураспада тиоэфира по аналогии с работой ¹⁴.

Все тиоэфиры показали наибольшую устойчивость при $\text{pH}=5$, со временем полураспада 17 ч для $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCF}_3]^{2-}$, 168 часов для $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOC}_6\text{H}_5]^{2-}$ и 600 часов для $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCH}_3]^{2-}$ (табл. 1), что хорошо согласуется с данными, полученными Габелем¹⁴ для аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCOCH}_3]^{2-}$.

Таблица 1. Время полураспада анионов $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{O})\text{CF}_3]^{2-}$, $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{O})\text{Ph}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3]^{2-}$ в водных растворах в зависимости от pH .

pH	Время полураспада аниона, ч		
	$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCF}_3]^{2-}$	$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOPh}]^{2-}$	$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOMe}]^{2-}$
2	8	100	240
3.5	12	150	480
5	17	168	600
6.5	12	150	480
8	8	110	360
9.5	5	48	168
11	3	18	72
12.5	0	0.5	1

3.2 Данные рентгеноструктурного анализа

По данным РСА монокристаллов полученных нами соединений длина связей В-S лежит в диапазоне 1.867-1.910 Å. Эти значения очень близки к длинам связей В-S в различных замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона (1.828-1.913 Å) и *клозо*-додекаборатного аниона (1.872-1.924 Å), опубликованных в литературе соединений.

Анализ длин связей В-S в полученных соединениях и соединениях, опубликованных в литературе, показывает, что нет четкой градации между длинами связей в сульфониевых и сульфидных группах. Сравнение же между

¹⁴ Gabel D. Synthesis of SAlkyl and SAcyI Derivatives of Mercaptoundecahydrododecaborate, a Possible Boron Carrier for Neutron Capture Therapy / D. Gabel, D. Moller, S. Harfst, J. Roesler, H. Ketz // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 2276.

производными анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ показывает, что в целом связи B-S в *клозо*-декаборатных анионах короче, чем в *клозо*-додекаборатных анионах, что хорошо согласуется с данными о том, что анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обладает большими электронодонорными свойствами, чем анион $[B_{12}H_{12}]^{2-15}$.

3.3 Супрамолекулярные системы с ионной проводимостью на основе $CsB_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2$

Синтезированные соединения состава $CsB_{10}H_9S(C_nH_{2n+1})_2$ нашли практическое применение при разработке новых мембранных систем для ионоселективных сенсоров (ионоселективных электродов). Наличие в составе таких молекул полярного фрагмента (кластер бора) и длинноцепного алкильного заместителя при атоме серы, обеспечивающего хорошую смешиваемость таких производных с полимерной основой с одновременным введением групп, отвечающих за ионную проводимость, позволило нам создать новые супрамолекулярные системы с ионной избирательностью по отношению к уранил-иону и иону лития. Было сделано предположение, что по аналогии с катионообменными мембранами на основе солей тетрафенилбората и их аналогов синтезированные соединения будут обладать катионообменными свойствами за счет диссоциации солей $CsB_{10}H_9S(C_nH_{2n+1})_2$ в органических растворителях которые не смешиваются с водой. На основе полученных таким образом жидких ионитов были изготовлены полимерные мембраны. В качестве растворителя пластификатора использовали трис(2-этилгексил)фосфат. Изготовленные ионоселективные электроды были исследованы с точки зрения их основных электроаналитических характеристик.

На рис. 2 представлена зависимость потенциала Li^+ -селективного электрода в растворах сульфата лития. Разработанный электрод обладал линейной зависимостью потенциала в диапазоне $pLi^+ = 2 - 4$, при этом

¹⁵ Sivaev I.B. On relative electronic effects of polyhedral boron hydrides / I.B.Sivaev, A.V.Prikaznov, S.A.Anyfrieв // J. Organomet. Chem. — 2013. — V. 747. — P. 254.

предел обнаружения ионов лития составил $C_{Li^+} = 2.1 \cdot 10^{-5}$ М (0.147 мг/л). Измеренные коэффициенты селективности приведены в таблице 7 и рис 64. Как следует из значений коэффициентов селективности, разработанный электрод показал относительно высокую избирательность по отношению к ионам лития в присутствии щелочных и основных щелочноземельных катионов и может быть рекомендован к применению для анализа водных растворов на содержание Li^+ .

Таблица 2. Измеренные коэффициенты селективности Li^+ -селективного электрода.

Анион	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$K_{сел}$	$2.56 \cdot 10^{-2}$	$4.74 \cdot 10^{-2}$	$2.58 \cdot 10^{-2}$	$9.78 \cdot 10^{-2}$	$2.86 \cdot 10^{-2}$	$9.55 \cdot 10^{-5}$

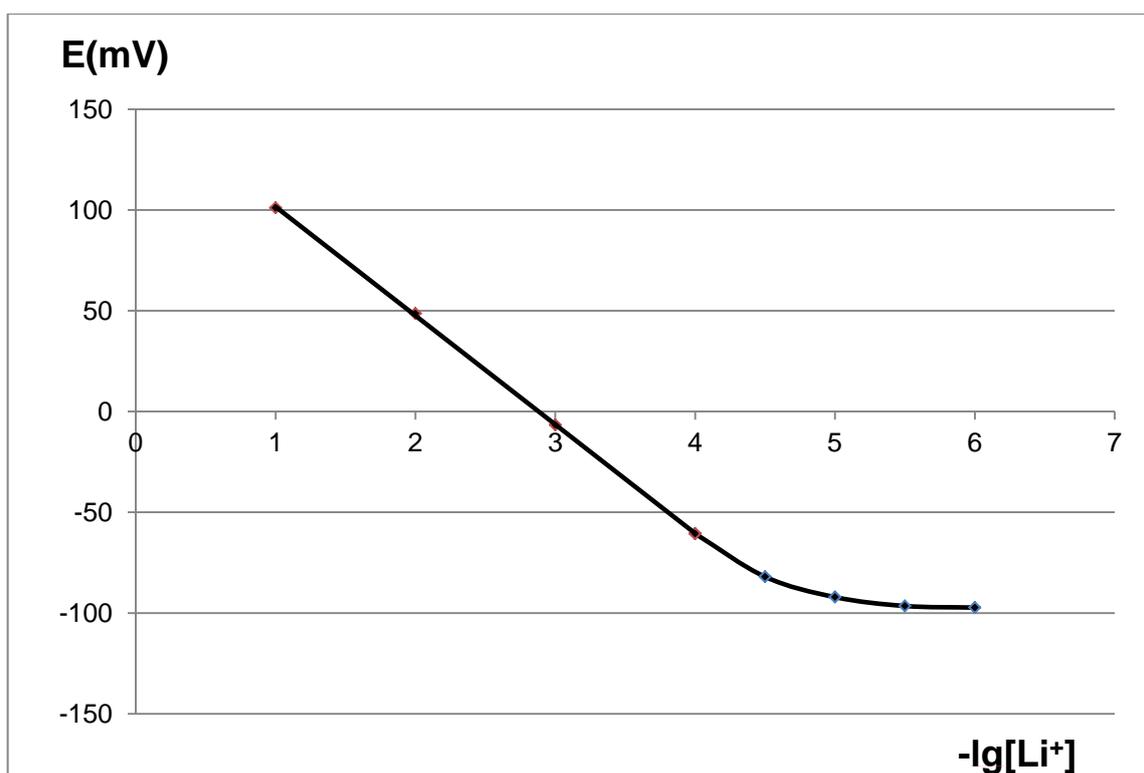


Рис. 2. Мембрана ионоселективного электрода для определения катиона лития

На рис. 3 представлена зависимость потенциала UO_2^{2+} -селективного электрода в растворах ацетата уранила. Разработанный электрод обладал линейной зависимостью потенциала в диапазоне $pUO_2^{2+} = 2 - 6$, при этом предел обнаружения ионов лития составил $C_{UO_2^{2+}} = 1.6 \times 10^{-7}$ М. Измеренные

коэффициенты селективности приведены в табл. 8 и рис 65. Как следует из значений коэффициентов селективности, разработанный электрод показал очень высокую избирательность по отношению к ионам уранила в присутствии щелочных и основных щелочноземельных катионов.

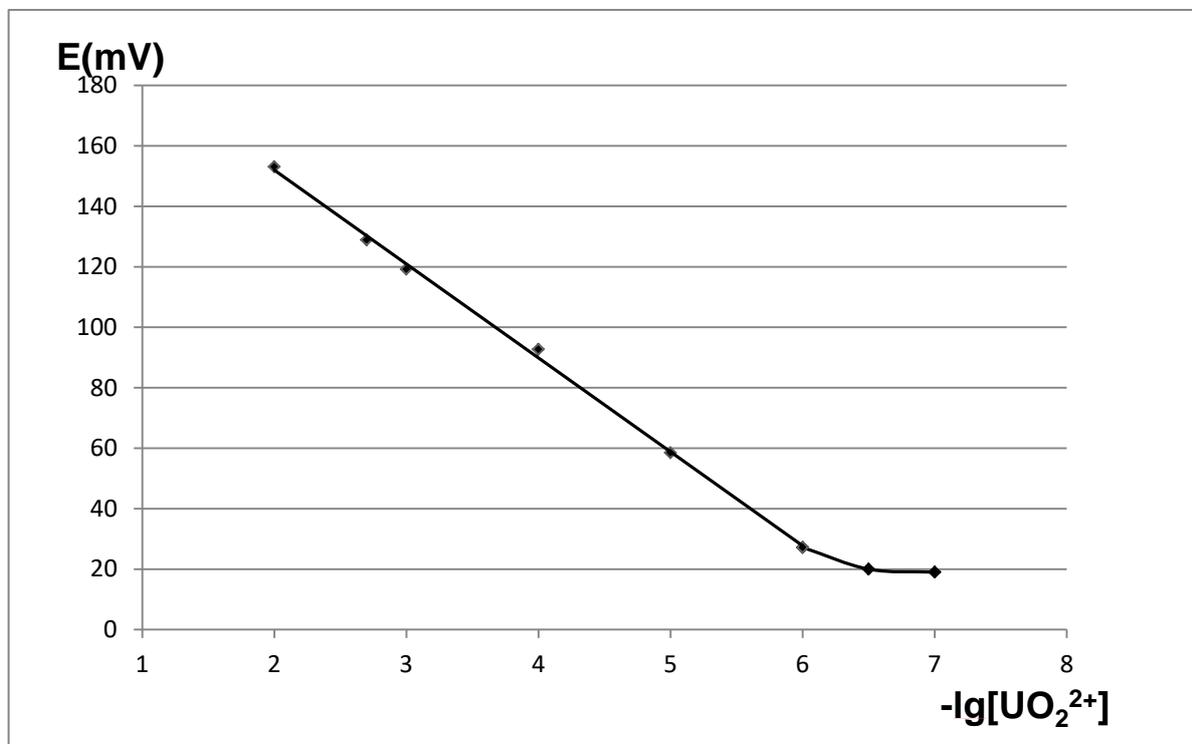


Рис. 2. Мембрана ионоселективного электрода для определения уранил-катиона

Таблица 3. Измеренные коэффициенты селективности UO_2^{2+} -селективного электрода.

Анион	Cs^+	Rb^+	K^+	Na^+	Li^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$K_{сел}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

Из анализа данных по селективности, следует отметить anomальное поведение предложенной супрамолекулярной системы, нарушение ряда Гофмейстера [97]. Следуя этому ряду, селективность по отношению к уранил-катиону должна быть значительно ниже, чем к щелочным металлам, таким как Cs^+ или Rb^+ . Однако из значений коэффициентов селективности следует, что даже 10^4 – кратные избытки основных ионов щелочных и щелочноземельных металлов не оказывают существенного влияния на

потенциал мембраны. Ряд селективности в нашем случае выглядит следующим образом: $\text{UO}_2^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

Разработанный электрод после дополнительных исследований может быть рекомендован для анализа водных растворов сложного солевого состава, содержащих уранил-катионы.

ВЫВОДЫ

- 1) Предложены и реализованы новые подходы к получению соединений *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера. В основе методов лежат реакции нуклеофильного замещения в анионах $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, протекающие при содействии кислот Бренстеда, и $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$. Изучены особенности взаимодействия солей этих анионов с тиоэфирами, тиоамидами и тиомочевинами. Показано, что реакции с данными классами органических соединений, как правило, приводят к замещению атома водорода на серосодержащий нуклеофил. По данным методикам получены замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона: $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}_4\text{H}_8]^-$, $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}_4\text{H}_8]$, $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^-$, $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5))_2]^-$, $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)]^-$.
- 2) Разработаны два новых подхода к получению сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона: первый основан на взаимодействии аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с *N,N'*-этилентиомочевинной в присутствии трифторуксусной кислоты, второй – на восстановлении производных $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2]^-$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)]^-$ гидразином в водно-спиртовом растворе. Данные методы характеризуются высокими выходами, существенно превышающими описанные в литературе.
- 3) Показано, что в реакциях первичных галогеналканов с анионом $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ образуются сульфониевые соли *клозо*-декаборатного аниона состава $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$ ($\text{R} = -n\text{-C}_4\text{H}_9$, $-n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $-n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $-n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$, $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2$, $-\text{CH}_2\text{CCH}$, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, $-\text{CH}_2(4\text{-PhNO}_2)$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $-\text{CH}_2\text{COOEt}$), в то время как при взаимодействии с

изопропилбромидом образуется монозамещенное производное $[2-B_{10}H_9SCHMe_2]^{2-}$. Полученные сульфониевые производные устойчивы к действию различных нуклеофилов, а также щелочному и кислотному гидролизу в очень широком диапазоне концентраций кислот и оснований. Данный факт позволяет проводить дальнейшую модификацию органического заместителя. Так, гидролизом аниона $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ было получено производное $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOH)_2]^-$.

- 4) Взаимодействие аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот приводит к образованию тиоэфиров состава $[2-B_{10}H_9SCOR]^{2-}$ (где R=Me, Ph, CF₃). Была изучена устойчивость данных анионов к щелочному и кислотному гидролизу в водных растворах. Все тиоэфиры показали наибольшую устойчивость при pH=5, со временем полураспада 17 ч для $[B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$, 168 часов для $[B_{10}H_9SCOC_6H_5]^{2-}$ и 600 часов для $[B_{10}H_9SCOCH_3]^{2-}$.
- 5) Разработаны и протестированы Li⁺ и UO₂²⁺ - селективные электроды с полимерными мембранами на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил)фосфатом, содержащие в качестве активного компонента соль Cs[2-B₁₀H₉S(C₁₈H₃₇)₂]. Диапазоны линейности для литий и уранил - селективных электродов составляют 10⁻² – 10⁻⁴ и 10⁻² – 10⁻⁶ М, вычисленные пределы обнаружения 2.1×10⁻⁵ и 1.6×10⁻⁷, соответственно.

Основные результаты диссертации представлены в работах:

- 1) Кубасов А.С. Новый метод получения сульфанилпроизводного клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ / А.С. Кубасов, Е.Ю. Матвеев, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. — 2015. — Т. 60. — №2. — С. 238–242;
- 2) Матвеев Е.Ю. Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с нуклеофилами в присутствии галогенидов элементов IIIA и IVB групп / Е.Ю. Матвеев, А.С. Кубасов, Г.А. Разгоняева,

И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. — 2015.— Т. 60. — №7. С. 858–868;

3) **Kubasov A.S.** The method for synthesis of 2-sulfanyl closo-decaborate anion and its S-alkyl and S-acyl derivatives / A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu. Matveev, K.Yu. Zhizhin, and N.T. Kuznetsov // J. Organomet. Chem. — 2017. — V. 828. — P. 106-115;

4) **Kubasov A.S.** Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-closo-decaborate anion $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ / A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, E.S. Turyshev, I.N. Polyakova, A.I. Nichugovskiy, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Inorganica Chimica Acta. — 2018. — DOI 10.1016/j.ica.2018.03.013

5) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый метод получения сульфанилпроизводного *клозо*-декаборатного аниона. XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Тезисы докладов. Казань. — 2014. — С. 393;

б) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е. Ю., Полякова И. Н., Жижин К. Ю., Кузнецов Н. Т. Синтез и реакционная способность производных *клозо*-декаборатного аниона с тиомочевинами и тиоамидами. Сборник тезисов VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2015». М.: Изд. МИТХТ. — 2015. — С. 95;

7) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Методы получения замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона со связью В-S. Сборник тезисов VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, М: ИОНХ РАН. — 2016. — С.133;

8) Турышев Е.С., **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Методы направленной функционализации сульфанильного производного *клозо*-декаборатного аниона. Сборник тезисов VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, М: ИОНХ РАН. — 2016. — С. 217;

9) И.Н. Полякова, А.С. **Кубасов**, Е.Ю. Матвеев, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов. Получение и кристаллическое строение солей 2-сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона и его s-замещенных производных. Программа и тезисы VIII Национальной кристаллохимической конференции. Суздаль. — 2016. — С. 199;

10) **A.S. Kubasov**, E.Yu. Matveev, I.N. Polyakova, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov. Methods of obtaining closo-decaborate anion sulfanyl derivative and its reactivity study. 7th European Conferences on Boron Chemistry Book of Abstracts. Suzdal, Russia. — 2016. — P. 117;

11) Turishev E.S., **Kubasov A.S.**, Matveev E.Y. Methods of directed functionalization of closo-decaborate anion sulfanyl derivative. High-Tech in Chemical Engineering – 2016:

Abstracts of XVI International Scientific Conference with elements of school of young scientists, Moscow. — 2016. — P.197;

12) Анисимов А.А., Турышев Е.С., **Кубасов А.С.** Изучение стабильности алкильных и ацильных производных сульфозамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. М: ИОНХ РАН. — 2017. С. 4;

13) Короленко С.Е., **Кубасов А.С.**, Полякова И.Н., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез координационных соединений мягких кислот Ag(I), Pb(II) со слабокоординирующими лигандами – серосодержащими производными *клозо*-декаборатного аниона. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. М: ИОНХ РАН. — 2017. С. 110;

14) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Изучение реакционной способности серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. М: ИОНХ РАН. — 2017. С. 120;

15) Турышев Е.С., **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Ди-(S,S)-замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона с карбонильными группами. VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Тезисы докладов. М: ИОНХ РАН. — 2017. С. 203;

16) **A.S. Kubasov**, E.Yu. Matveev, O.S. Erofeeva, I. A. Efimenko, I.N. Polyakova, K.Yu.Zhizhin Coordination compounds of palladium(II) with sulfurcontaining substitute d derivatives of closo - decaborate anion. Book OF abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, Nizhny Novgorod. 2017. — P. 81;

17) **Кубасов А.С.**, Матвеев Е. Ю, Полякова И.Н., Жижин К.Ю. Кузнецов Н.Т. Изучение реакционной способности сульфанильного производного *клозо* – декаборатного аниона [B₁₀H₉SH] Сборник материалов V Международной конференции «Химия и химическая технология», Армения, г. Ереван. 2017. С. 93;

18) Турышев Е.С., **Кубасов А.С.**, Матвеев Е.Ю. Карбонильные производные ди - (S,S) - замещенного сульфанил-*клозо* - декабората [2-B₁₀H₉SH]₂ - Сборник материалов V Международной конференции «Химия и химическая технология», Армения, г. Ереван. 2017. С. 159.