

Том 68, Номер 6

ISSN 0044-457X

Июнь 2023



ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, Номер 6, 2023

Тема номера Химия бора

Редакторы: В.В. Авдеева, А.П. Жданов

Синтез и свойства неорганических соединений

Борсодержащие кумарины (обзор)

Ю. Н. Ласькова, А. А. Сердюков, И. Б. Сиваев 701

Механохимический синтез производных *клозо*-декаборатного аниона с пendantsными функциональными группами

Е. Ю. Матвеев, А. С. Кубасов, А. И. Ничуговский,
В. В. Авдеева, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 724

Исследование кристаллических структур аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ с имидазолиевыми катионами

А. В. Голубев, А. С. Кубасов, А. Ю. Быков, Е. Ю. Матвеев, Н. А. Саркисов,
И. В. Новиков, П. С. Стародубец, Н. А. Романов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 737

Полиморфизм в системе $Mg_3BPO_7-Ni_3BPO_7$

М. Н. Смирнова, М. А. Копьева, Г. Д. Нипан, Г. Е. Никифорова,
А. Д. Япрынцева, А. А. Архипенко, М. С. Доронина 746

Производные *клозо*-декаборатного аниона с пendantsными функциональными группами как ингибиторы репликации вирусов

Е. Ю. Матвеев, Т. М. Гараев, С. С. Новиков, А. И. Ничуговский, И. Е. Соколов,
В. Ф. Ларичев, В. В. Лебедева, Т. В. Гребенникова, В. В. Авдеева,
Е. А. Малинина, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 752

Синтез и строение трехзамещенного *клозо*-декаборана $[B_{10}H_7(1-IPh)(6(7),10-NHOCCH_3)]$: особенности взаимодействия аниона $[2-B_{10}H_9NH=C(OH)CH_3]^-$ с $PhI(OAc)_2$

В. В. Воинова, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков, А. С. Кубасов,
А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 761

Исследование процесса гидролиза нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона $(Et_4N)[B_{12}H_{11}N\equiv C-R]$, где $R = Me, Et, ^nPr, ^iPr$

А. В. Нелюбин, И. Н. Ключин, Н. А. Селиванов, А. Ю. Быков,
А. С. Кубасов, А. П. Жданов, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов 768

Координационные соединения

Спин-кроссовер в комплексах железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами и внешнесферными кластерными анионами бора (обзор)

Л. Г. Лавренова, О. Г. Шакирова 774

Синтез и структура дикарбоксилсодержащих *трис*-глиоксиматов железа(II) с линейной и угловой геометрией их молекул

А. С. Чуприн, С. В. Дудкин, А. В. Вологжанина, Я. З. Волошин 798

β -Дикетонаты дифторида бора: строение и фосфоресценция

А. Г. Мирочник, Е. В. Федоренко, А. В. Герасименко 808

Синтез конъюгатов катионных *мезо*-арилпорфиринов с замещенным производным *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9NH=C(CH_3)CH_2C\equiv CH]^-$

Ю. С. Бортневская, Н. С. Захаров, А. П. Жданов, М. С. Григорьев,
К. А. Жданова, Н. А. Брагина, К. Ю. Жижин 816

Синтез и кристаллическое строение $(HL)_2[B_{10}Cl_{10}] \cdot 3CH_3CN$ ($L = Bipy, Phen$)

В. В. Авдеева, А. В. Вологжанина, С. Е. Никифорова,
Г. А. Бузанов, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов 824

Особенности комплексообразования меди(І) с производными бензимидазола
в присутствии *клозо*-додекаборатного аниона

*С. Е. Никифорова, А. С. Кубасов, О. Н. Белоусова,
В. В. Авдеева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов*

832

Физические методы исследования

Влияние соотношения исходных компонентов в системе Ti–В на структуру
и свойства материалов, полученных методом СВС-экструзии

А. С. Константинов, А. П. Чижиков, М. С. Антипов, П. М. Бажин

842

Физико-химический анализ неорганических систем

Фазообразование в системе гексаборид кальция—иридий

В. В. Лозанов, Т. А. Гаврилова, Н. И. Бакланова

849

Неорганические материалы и наноматериалы

Получение и восстановление композита на основе оксида графена
и бората цинка как перспективного материала с антипиреновыми свойствами

А. С. Иванникова, Ю. В. Иони, И. В. Сапков, Л. О. Козлова, И. В. Козерожец

857

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271:547.1'127:547.814

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

БОРСОДЕРЖАЩИЕ КУМАРИНЫ (ОБЗОР)

© 2023 г. Ю. Н. Ласькова^а, А. А. Сердюков^{а, б}, И. Б. Сиваев^{а, с, *}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^бИнститут тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

^сРоссийский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Стремянный пер., 36, Москва, 115093 Россия

*e-mail: sivaev@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 13.01.2023 г.

После доработки 18.02.2023 г.

Принята к публикации 20.02.2023 г.

Обобщены методы синтеза, свойства и области применения различных борсодержащих производных кумарина. Особое внимание уделено производным с различными полиэдрическими борными кластерами в качестве заместителей, такими как карбораны, металлокарбораны и *клозо*-додекаборатный анион. Рассмотрены также производные кумарина с простыми борорганическими заместителями — бороновые кислоты и их эфиры.

Ключевые слова: полиэдрические гидриды бора, карбораны, *клозо*-додекаборатный анион, *бис*(ди-карболлид) кобальта, бороновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044457X23600020, EDN: UGAUJA

ВВЕДЕНИЕ

Кумарины — класс природных органических соединений, представляющих собой ненасыщенные ароматические лактоны, в основе которых лежит 5,6-бензо- α -пирон (кумарин) — лактон *цис-орто*-оксикоричной кислоты (рис. 1) [1–5]. Природные кумарины и их синтетические аналоги обладают разносторонней фармакологической активностью, проявляют спазмолитическое, противоопухолевое, антибактериальное, антивирусное, антикоагулянтное и другие виды действия [6–27]. Наряду с биологической активностью кумарины обладают уникальными флуоресцентными свойствами, что привело к их широкому использованию в медицинской химии и различных биологических исследованиях в качестве флуоресцентных зондов и меток [28].

Это обуславливает интерес к синтезу и исследованию различных борсодержащих производных кумарина, в первую очередь соединений, содержащих в своем составе борные кластеры, включая полиэдрические борводородные анионы, карбораны и металлокарбораны, которые представляют интерес для использования в бор-нейтронозахватной терапии рака [29–31], а также для ряда других направлений использования в медицине [32–40].

В предлагаемом обзоре рассматриваем различные подходы к синтезу борсодержащих производных кумарина, включая как соединения с борными кластерами, так и типичные борорганические соединения.

ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА С *КЛОЗО*-КАРБОРАНАМИ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Карборансодержащие производные кумарина были первыми из описанных борсодержащих производных кумарина, что во многом обуславливается простотой их синтеза. Благодаря сильному элект-

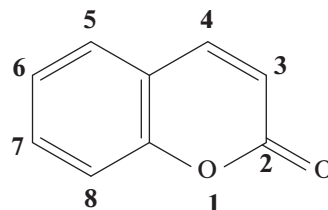


Рис. 1. Структура и порядок нумерации атомов в кумарине.

троноакцепторному эффекту карборанового остова, СН-группы в *орто*-карборане обладают кислым характером ($pK_a \sim 23$ [41]), близким к кислотности ацетиленов [42]. Это позволяет металлировать карборан и его производные сильными металлоорганическими основаниями, такими как *n*-бутиллитий или реактивы Гриньяра, с образованием соответствующих С-литиевых и С-магниевых

производных. Последние являются хорошими нуклеофилами и реагируют с карбонильной группой кумарина с образованием продуктов 1,4-присоединения. Так, реакции литиевого производного 1-изопропил-*орто*-карборана с кумарином и 6,7-бензокумарином приводят к образованию соответствующих продуктов 1,4-присоединения **1** и **2** (схема 1) [43–45].

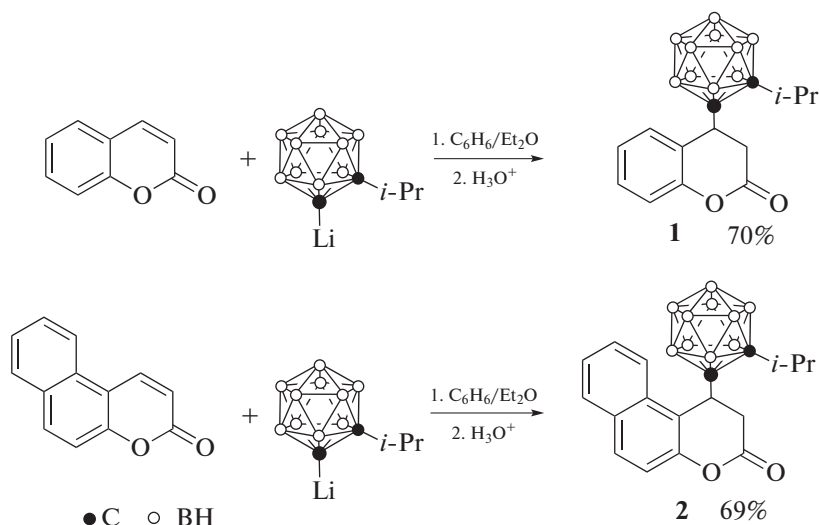


Схема 1.

Несмотря на то, что для литийорганических соединений, в отличие от реактивов Гриньяра, обычно характерны реакции 1,2-присоединения, в данных реакциях образуются только продукты 1,4-присоединения, что, по-видимому, обусловлено стерическими затруднениями со стороны изопропильной группы при соседнем атоме углерода *орто*-карборана.

Соединения **1** и **2** также могут быть получены с использованием медного производного 1-изопропил-*орто*-карборана [46]. Аналогичным образом реакция медного производного 1-фенил-*орто*-карборана с кумарином приводит к образованию соединения **3** (схема 2) [46].

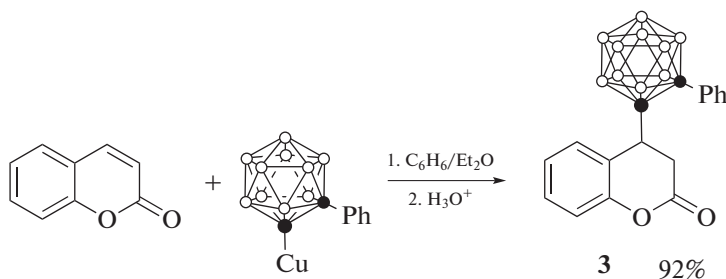


Схема 2.

Аналогичным образом реакции литиевого и магниевого производных 1-изопропил- и 1-фенил-*орто*-карборана с 3-карбэтоксикумарином и 3-карбэтокси-6,7-бензокумарином приводят к образованию соответствующих продуктов 1,4-

присоединения **4–7** (схема 3) [43–45, 47]. Соединения **5** и **6** также могут быть получены с использованием медных производных 1-фенил- и 1-изопропил-*орто*-карборана соответственно [46].

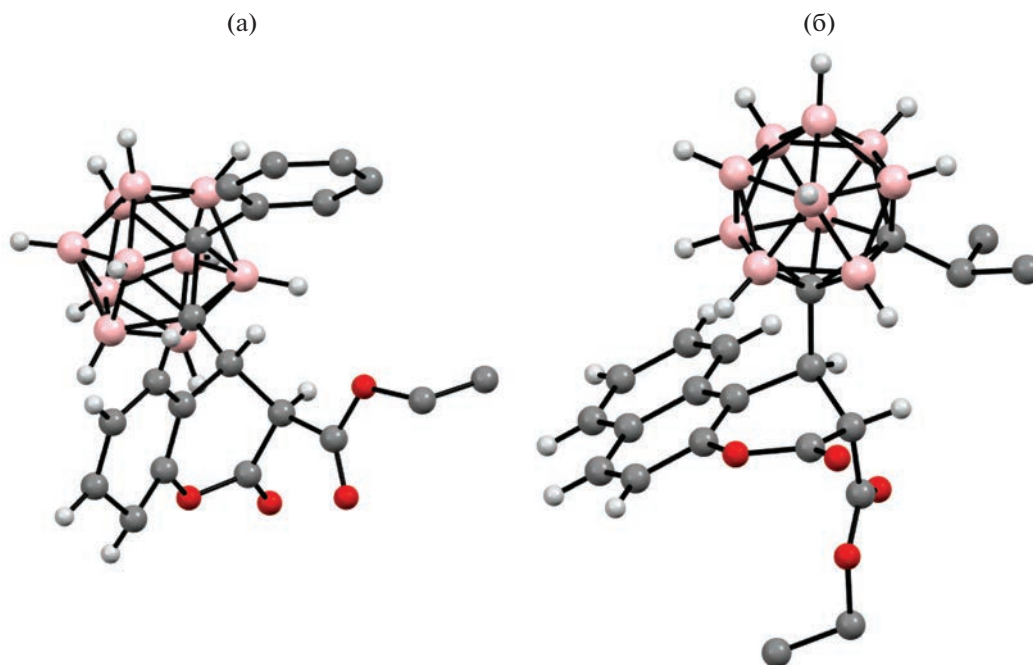


Рис. 2. Молекулярная кристаллическая структура *орто*-карборанильных производных 3-карбэтоксикумарина **5** (а) и 3-карбэтокси-6,7-бензокумарина **6** (б).

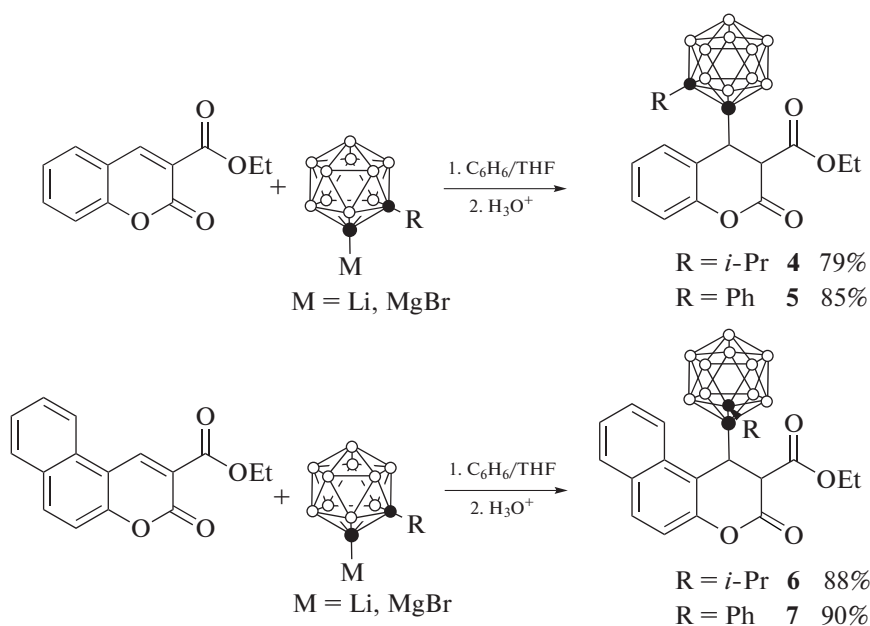


Схема 3.

Строение *орто*-карборанильных производных 3-карбэтоксикумарина **5** [43] и 3-карбэтокси-6,7-бензокумарина **6** [44] подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

Аналогичным образом взаимодействие литиевого производного 1-изопропил-*орто*-карборана с 3-фенил-карбамоилкумарином и 3-(6'-метилпирид-2'-ил)карбамоилкумарином приводит к обра-

зованию соответствующих продуктов 1,4-присоединения **8** и **9** (схема 4) [49].

Атом водорода в α -положении к карбонильным группам производных **4** и **5** (положение 3 кумарина) обладает выраженным кислым характером и легко обратимо депротонируется в присутствии оснований (KOH, EtONa, MeNH₂, Me₂NH, Et₃N, пиперидин, морфолин, пиридин,

Кипячение *орто*-карборанильного производного 3-карбэтоксикумарина **5** в ледяной уксусной кислоте приводит к гидролизу сложного эфира с образованием соответствующей кислоты **14**, тогда как его нагревание в пирофосфорной кислоте при 250–300°C или кипячение в смеси уксусной и соляной или бромистоводородной кислот приводит к полной потере заместителя с образованием соединения **3** (схема 6) [43].

Полученные карборанильные производные кумарина могут быть подвержены дальнейшей модификации. Так, аминотилирование 3,4-дигидрокумарина **1** с использованием гидрохлорида метиламина и формальдегида приводит к амину **15** (схема 7) [51].

Реакция 3,4-дигидрокумарина **3** с хлоридом фенилдиазония дает гидразон **16**, в то время как реакция 3-карбэтокси-3,4-дигидрокумарина **4** приводит к образованию 4-фенилдиазопроизводного **17** (схема 8) [51, 52].

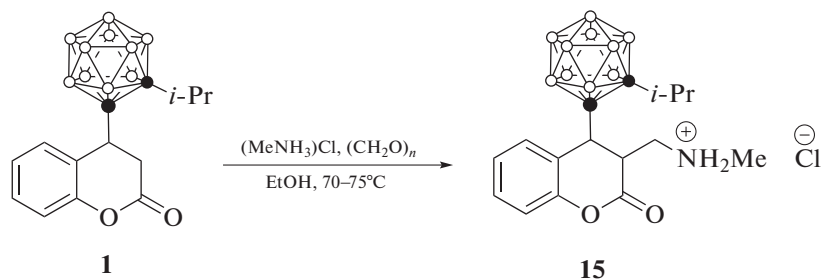


Схема 7.

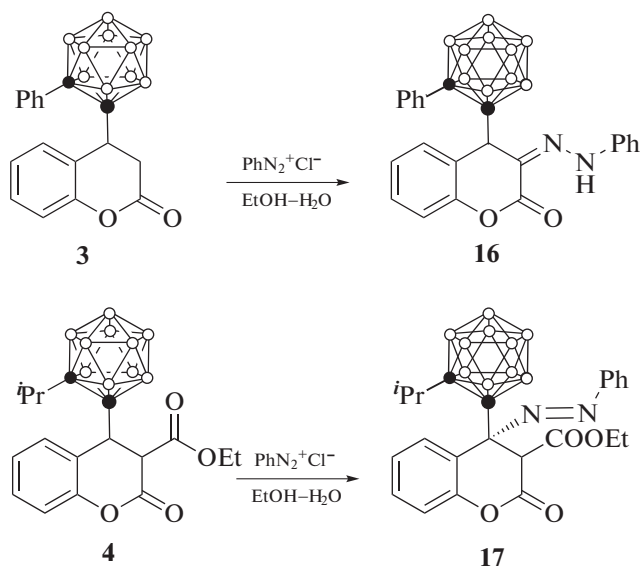


Схема 8.

Реакция 3-бромацетилкумарина с 1 экв литиевого производного 1-изопропил-*орто*-карборана протекает с заменой атома брома карборанильной группой с образованием **18**, в то время как реакция с 2 экв литиевого производного 1-изопропил-*орто*-карборана приводит к 1,4-присоединению с образованием соответствующего производного **19** с двумя карборанильными группами (схема 9) [49].

В отличие от литий- и магнийорганических производных 1-изопропил-*орто*-карборана, аналогичные производные 1-изопропил-*мета*-карборана реагируют с 3-карбэтоксикумарином с образованием продукта двойного присоединения

карборана (1,2- и 1,4-присоединения) **20**, а реакция литиевого производного 1-изопропил-*мета*-карборана с 3-карбэтокси-6,7-бензокумарином приводит к образованию смеси продукта 1,4-присоединения **21** и продукта двойного присоединения (1,2- и 1,4-присоединение) **22**, которые образуются в ходе параллельных реакций (схема 10) [43–45]. В то же время реакция менее активного медного производного 1-изопропил-*мета*-карборана с 3-карбэтокси-6,7-бензокумарином приводит исключительно к образованию продукта 1,4-присоединения **21** [46].

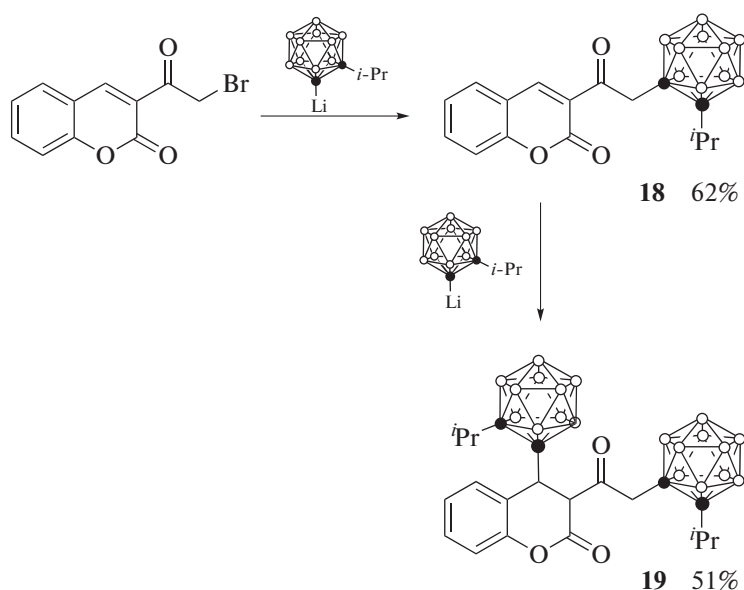


Схема 9.

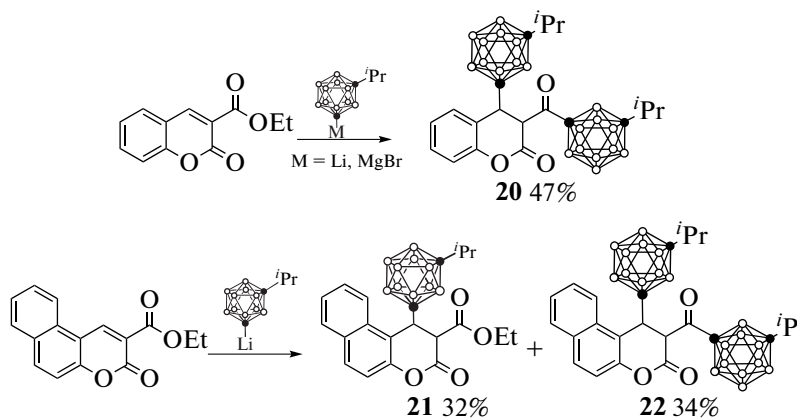


Схема 10.

Строение *мета*-карборанильных производных 3-карбоэтокси-6,7-бензокумарина **21** и **22** подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (рис. 3) [44].

Следует отметить, что во всех рассмотренных выше примерах (за исключением соединения **18**) введение карборанильной группы приводит к нарушению электронной системы лактонного кольца, что приводит к значительным изменениям фотофизических характеристик по-

лученных производных по сравнению с исходным кумарином. Поэтому было разработано несколько подходов к получению карборанильных производных кумарина с сохранением двойной связи в лактонном кольце. Так, 3-(*орто*-карборан-1-ил)-7-диэтиламинкумарин **23** был получен реакцией соответствующего ацетиленового производного кумарина с декабораном в толуоле в присутствии ацетонитрила (схема 11) [53].

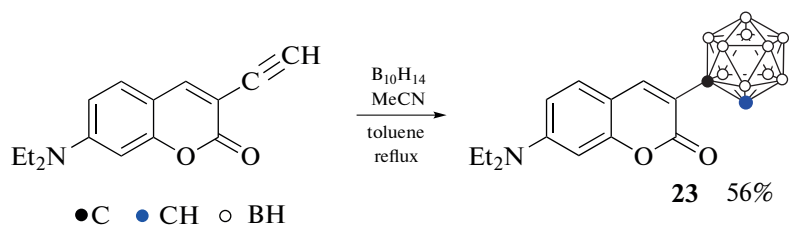


Схема 11.

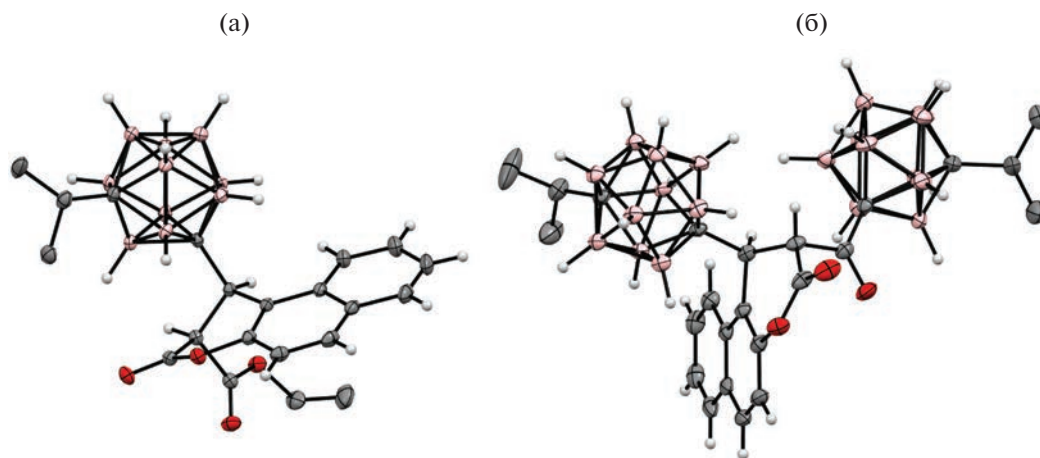


Рис. 3. Молекулярная кристаллическая структура *мета*-карборанильных 3-карбэтокси-6,7-бензокумарина **21** (а) и **22** (б).

Исследование внутриклеточного накопления кумарина **23** в клетках рака легкого A549 с помощью конфокальной микроскопии продемонстрировало его высокую локализацию в липидных каплях (адипосомах). Помимо этого в неполярных растворителях, полярность которых сравнима с полярностью липидной среды, кумарин демонстрирует квантовый выход флуоресценции на два порядка больше, чем в водных растворителях, увеличивая селективность визуализации липидных капель. Таким образом, кумарин **23** может окрашивать липидные капли в адипоцитах *ex vivo*, а также в культивируемых клетках и может ис-

пользоваться в проточной цитометрии, а также в конфокальной микроскопии [53].

С целью изучения влияния природы спейсера между кумариновым скелетом и карборановым остовом на фотохимические характеристики соединений, взаимодействием 1-формил-*орто*-карборана с 3-карбогидразид-7-диэтиламинкумарином в этаноле получен карборанилгидразон **24**, а реакция 1-амино-*орто*-карборана с 3-формил-7-диэтиламинкумарином дала соответствующее основание Шиффа **25** (схема 12) [54].

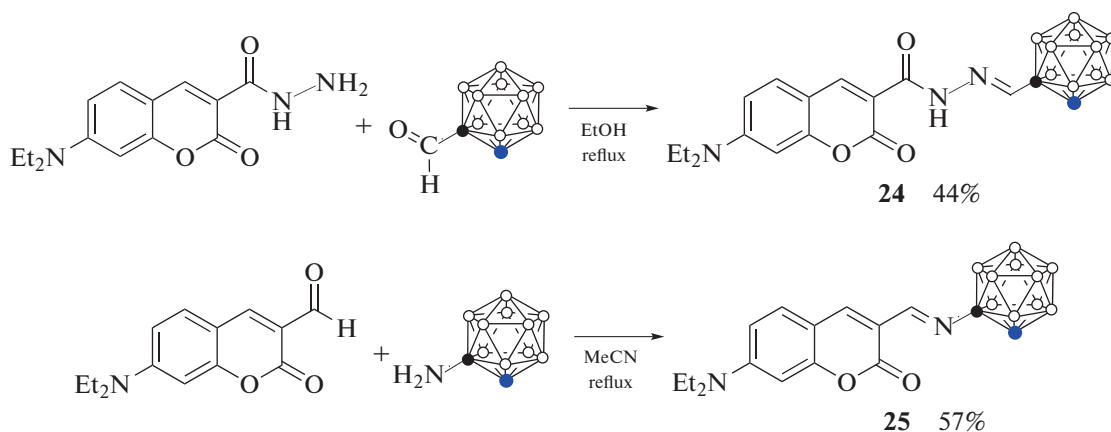


Схема 12.

Полученные производные демонстрируют значительный bathochromный сдвиг по сравнению с 7-диэтиламинкумарином, особенно в случае карборанилкумарина **25**. Исследования внутриклеточного накопления соединений в клетках аденокарциномы A549 с помощью конфокальной микроскопии показали, что полученные карборанил-

кумарины **24** и **25** локализованы в липидных каплях (адипосомах), это свидетельствует о потенциале их использования в качестве красителей для наблюдения липидных капель с помощью конфокальной микроскопии [54].

Для получения карборанильных производных кумарина могут быть использованы реакции мо-

дификации бензольного кольца. Так, взаимодействием 7-гидроксикумарина и 7-гидрокси-4-метилкумарина с хлорангидридом *орто*-карборан-

1-ил карбоновой кислоты были получены соответствующие сложные эфиры **26** и **27** соответственно (схема 13) [44].

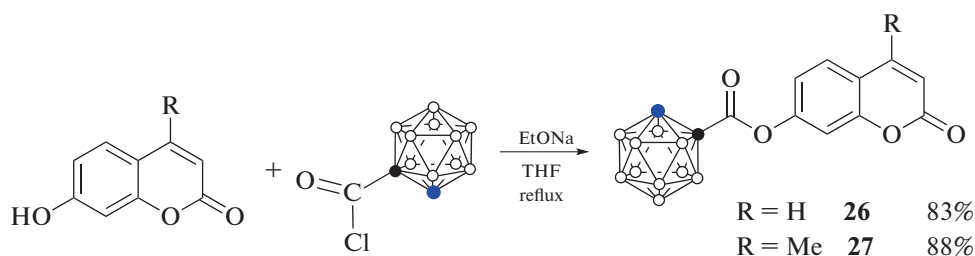


Схема 13.

ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА С КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Первые борсодержащие производные кумарина, в которых в качестве борной составляющей выступает *клозо*-додекаборатный анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, были получены на основе меркаптопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона, которое находит применение в клинической бор-нейтронозахватной терапии рака [55], а также широко используется для

синтеза целого ряда биологически активных соединений на его основе [56–62]. Так, взаимодействием натриевой соли меркаптопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона $Na_2[B_{12}H_{11}SH]$ с 7-(2'-бромэтоксигруппой)-4-метилкумарином в ацетонитриле и последующим осаждением в виде тетраметиламмониевой соли при добавлении $(Me_4N)I$ получено содержащее два кумариновых фрагмента сульфониевое производное **28** (схема 14) [44].

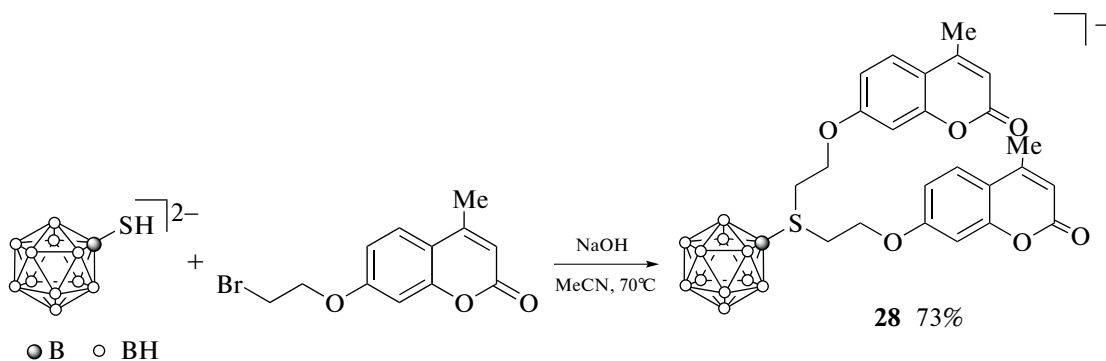


Схема 14.

Производные с одним кумариновым фрагментом **29** и **30** были получены реакцией тетраметиламмониевой соли 2-цианоэтилтиопроизводного *клозо*-додекаборатного аниона $(Me_4N)_2[B_{12}H_{11}SCH_2CH_2CN]$ с 7-(2'-бромэтоксигруппой)-4-метилкумарином и 7-(2'-бромэтоксигруппой)-4-метилкумарином соответственно и последующей элиминацией акрилонитрила при обработке образующихся сульфониевых производных $(Me_4N)OH$ (схема 15) [44].

Ряд борсодержащих производных кумарина был получен раскрытием циклических оксоний-

евых производных *клозо*-додекаборатного аниона [63, 64] 7-гидроксигруппой производных кумарина. Так, взаимодействием тетрабутиламмониевых солей тетрагидрофуранового и 1,4-диоксанового производных *клозо*-додекаборатного анионов $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]$ и $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}O(CH_2CH_2)_2O]$ с 7-гидроксикумарином и 7-гидрокси-4-метилкумарином в ацетонитриле в присутствии K_2CO_3 получены соответствующие борсодержащие производные кумаринов **31–34**, выделенные в виде цезиевых солей (схема 16) [44].

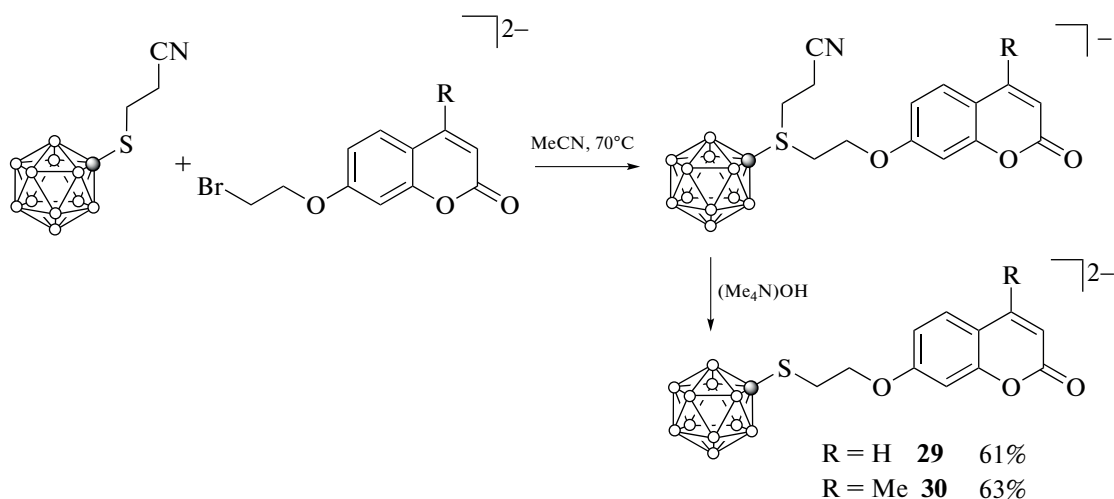


Схема 15.

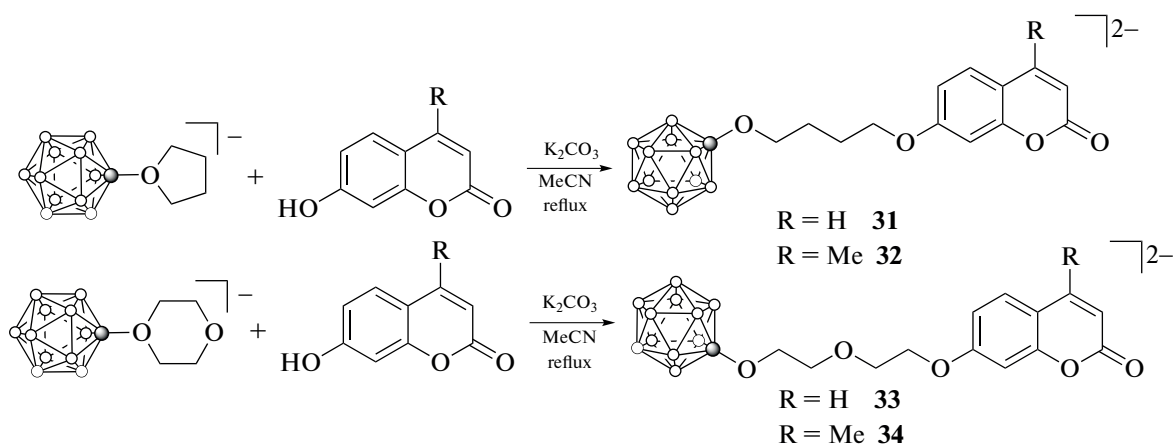


Схема 16.

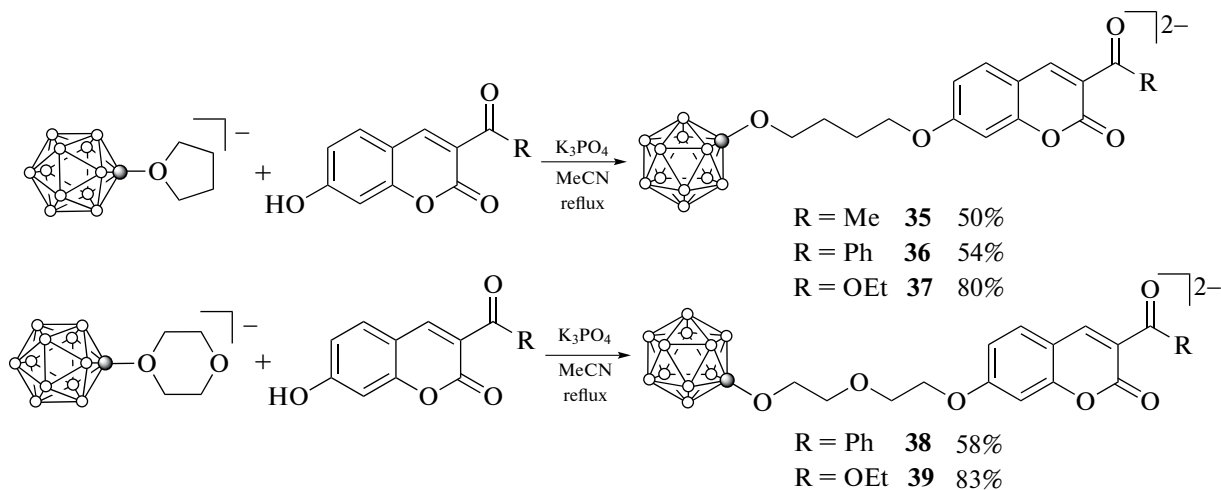


Схема 17.

Этот подход также был использован для синтеза борсодержащих производных кумарина, содержащих различные электроноакцепторные заместители в положении 3 кумаринового скелета, введение которых способствует

улучшению фотофизических характеристик [65]. Взаимодействием $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$ с 7-гидрокси-3-ацетилкумарином, 7-гидрокси-3-бензоилкумарином и 7-гидрокси-3-карбоэтоксикумарином в аце-

тонитриле в присутствии K_3PO_4 получены соответствующие борсодержащие производные кумаринов **35–39**, выделенные в виде цезиевых солей (схема 17) [66].

Циклические оксониевые производные *клозо*-додекаборатного аниона были использованы также

для модификации кумарина со стороны лактонного кольца. Так, реакцией $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]$ и $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}O(CH_2CH_2)_2O]$ с 7-диэтиламино-4-гидроксикумарином были получены соответствующие производные **40** и **41**, выделенные в виде цезиевых солей (схема 18) [67].

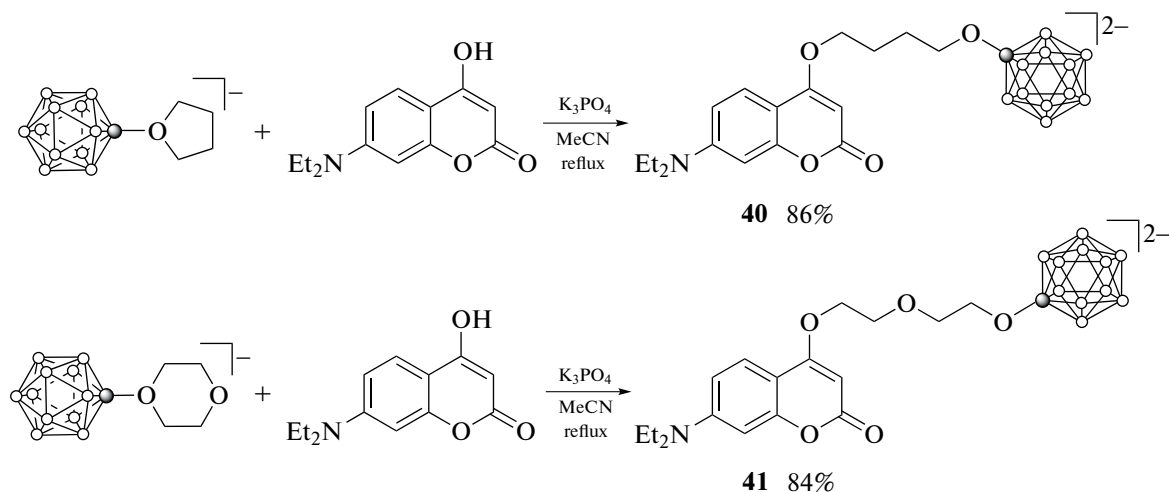


Схема 18.

Оценка липофильности производных **40** и **41** с помощью эксперимента по их распределению в системе *n*-октанол–вода (pH 7.4) показала, что она на два порядка ниже, чем у исходного 7-диэтиламино-4-гидроксикумарина. Это указывает на их неспособность проникать через клеточную мембрану путем пассивной диффузии [67].

Это вызвало интерес к синтезу соединений с общим меньшим зарядом. Так, с помощью клик-реакции ацетилена $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}OCH_2CH_2OCH_2CH_2NMe_2CH_2C\equiv CH]$, в котором заряд *клозо*-додекаборатного аниона частично скомпенсирован внутримолекулярным аммониевым центром, с 7-метокси- и 7-диэтиламино-3-(2'-азидоэтил-карбамоил)кумаринами были получены борсодержащие кумарины **42** и **43** (схема 19) [68].

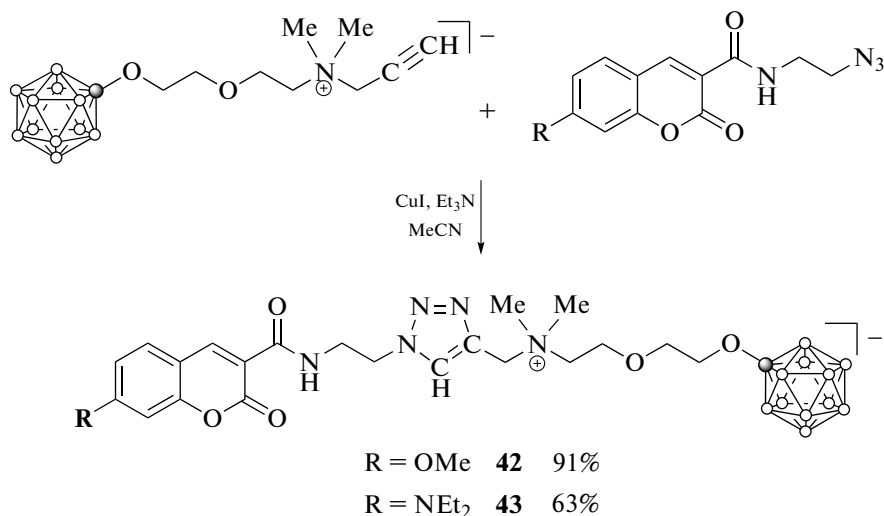


Схема 19.

Производные **42** и **43** не проявляют токсичности против различных линий как здоровых, так и раковых клеток, однако уровень их клеточного накопления недостаточен для эффективной бор-нейтронозахватной терапии рака [68].

ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА С ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТНЫМ АНИОНОМ В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Одним из путей увеличения липофильности борсодержащих кумаринов является замена двухза-

рядного *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ однозарядным дикарба-*нидо*-ундекаборатным анионом $[7,8-C_2B_9H_{12}]^-$ (*нидо*-карбораном) или металлокомплексами на его основе. *Нидо*-карборан образуется при удалении одной из связанных с обоими атомами углерода борных вершин [69]. Поэтому неудивительно, что первое производное кумарина с *нидо*-карбораном в качестве заместителя **44** было получено селективным деборированием *орто*-карборанового производного **23** фторидом цезия в этаноле (схема 20) [53].

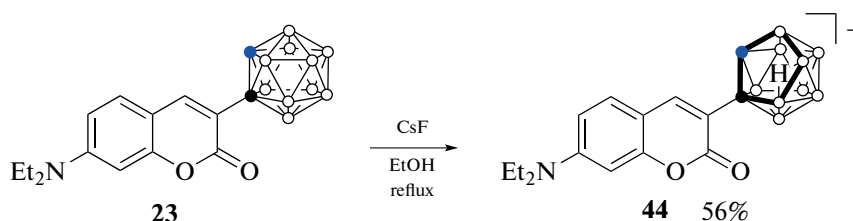


Схема 20.

Сравнительная оценка липофильности производных **23** и **44** по их распределению в системе *n*-октанол–вода (pH 7.4) показала, что деборирование *орто*-карборана приводит к снижению липофильности полученного кумарина на два порядка [53].

Подобно *клозо*-додекаборатному аниону, раскрытие циклических оксониевых производных

нидо-карборана является удобным способом синтеза его разнообразных производных, в том числе обладающих биологической активностью [70]. Борсодержащие кумарины **45** и **46** были получены взаимодействием 10- $O(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ -7,8- $C_2B_9H_{11}$ и 10- $(\text{CH}_2)_5\text{O}$ -7,8- $C_2B_9H_{11}$ с 7-диэтиламино-4-гидроксикумарином (схема 21) [67].

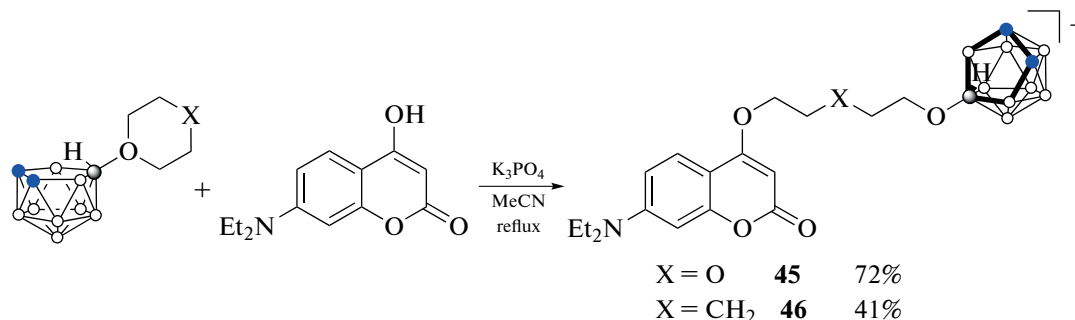


Схема 21.

Оценка липофильности борсодержащих кумаринов **45** и **46** по распределению в системе *n*-октанол–вода (pH 7.4) показала, что их липофильность близка липофильности исходного 7-диэтиламино-4-гидроксикумарина [67].

ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА С БИС(ДИКАРБОЛЛИД)АМИ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА В КАЧЕСТВЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Бис(дикарболлид)ные комплексы кобальта и железа $[3,3'-M(1,2-C_2B_9H_{11})_2]^-$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) привлекают внимание исследователей, работающих в

области бор-нейтронозахватной терапии рака благодаря своей замечательной устойчивости, высокому содержанию бора, хорошей биологической совместимости и практически неограниченным возможностям их модификации [71–73]. Как и в случае *клозо*-додекаборатного аниона, для присоединения бис(дикарболлид)ов кобальта и железа к различным биологически активным молекулам широко используются реакции раскрытия их циклических оксониевых производных [74]. Взаимодействием 1,4-диоксанового и тетрагидропиранового производных бис(дикарболлид)а кобальта с 7-гидрокси-3-ацетилкумарином, 7-гидрокси-3-

бензоилкумарином, 7-гидрокси-3-карбоксикумарином и 7-гидрокси-3-карбоэтоксикумарином в

ацетонитриле в присутствии K_3PO_4 получен ряд борсодержащих кумаринов **47–54** (схема 22) [66].

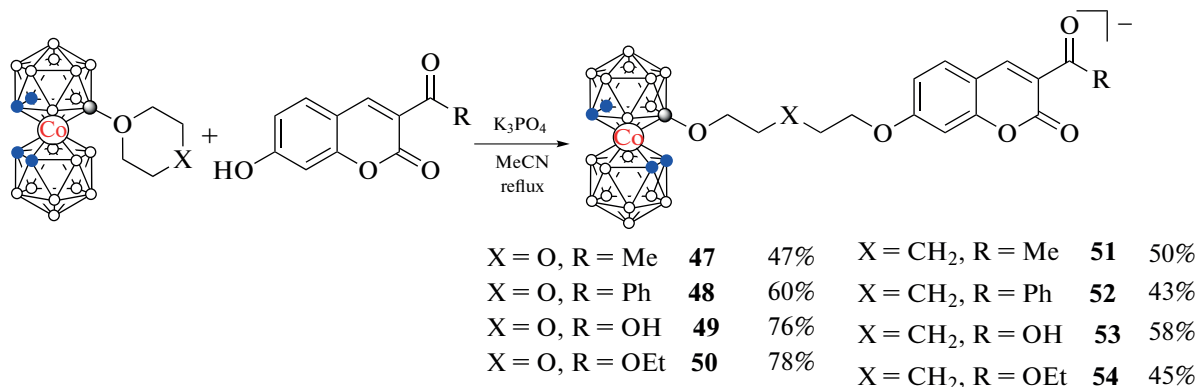


Схема 22.

Для получения борсодержащих кумарина также могут быть использованы реакции модификации лактонного кольца. Так, взаимодействием 1,4-диоксанового и тетрагидропиранового производных бис(дикарболлида) кобальта с 7-метокси-4-(4'-гидроксibenzoил)кумарином в ацетонитриле в присутствии K_3PO_4 были получены борсодержащие кумарины **55** и **56** (схе-

ма 23) [66], а реакции 1,4-диоксанового производного бис(дикарболлида) кобальта и тетрагидропиранового производного бис(дикарболлида) железа с 7-диэтиламино-4-гидроксикумарином в аналогичных условиях привели к кумаринам **57** и **58** соответственно (последний был выделен в виде цезиевой соли) (схема 24) [67].

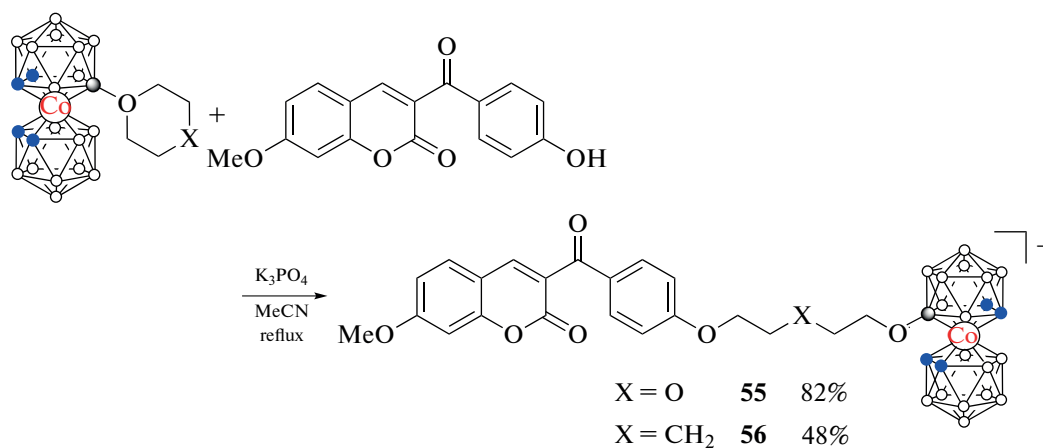


Схема 23.

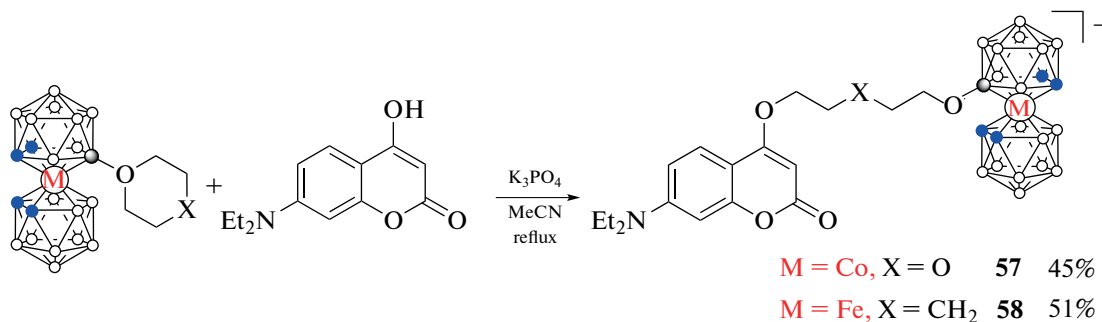


Схема 24.

Оценка липофильности производных **57** и **58** с помощью эксперимента по распределению в системе *n*-октанол–вода показала, что по сравнению с их *клозо*-додекаборатными (**40** и **41**) и *нидо*-карборановыми (**45** и **46**) аналогами металлокарборансодержащие кумарины обладают гораздо большей липофильностью, приближающейся к липофильности *орто*-карборансодержащего кумарина **23** [67].

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА

В отличие от рассмотренных выше производных кумарина с полиэдрическими гидродами бора, в качестве заместителей интерес к бороновым кислотам на основе кумарина изначально связан не с перспективой их использования в бор-нейтронозахватной терапии рака, а с их использованием в качестве индикаторов активных форм кислорода (reactive oxygen species, ROS), таких как гидроксил-радикал $\text{HO}^\bullet$, пероксинитрит ONOO^- , супероксид $\text{O}_2^{\bullet-}$, перекись водорода H_2O_2 , которые часто вырабатываются во время окислительного стресса и могут повреждать липиды, белки и

ДНК, что способствует старению и развитию многих заболеваний человека, включая рак, воспаление, сердечно-сосудистые и нейродегенеративные заболевания. В частности, коммерчески доступная кумарин-7-бороновая кислота **59** (рис. 4) известна как селективный и чувствительный индикатор на пероксинитрит и гидропероксиды [75].

Это вызвало интерес к синтезу и исследованию свойств подобных производных кумарина. Так, 7-пинаколборат-4-метилкумарин **60** был получен Pd-катализируемым кросс-сочетанием 7-трифлат-4-метилкумарина с *бис*(пинаколато)дибором. Последующая реакция пинаколбората **60** с метилбороновой кислотой в дихлорметане в присутствии трифторуксусной кислоты дала 4-метил-7-кумаринбороновую кислоту **61** (схема 25). В свою очередь, реакция пинаколбората **60** с фениллитием в тетрагидрофуране привела к соответствующей фенилбороиновой кислоте **62** (схема 25). Фенилбороиновая кислота **62** продемонстрировала беспрецедентно короткий отклик на перекись водорода, причем эта повышенная реактивность сохраняется и в тех случаях, когда H_2O_2 эндогенно вырабатывается клетками [76].

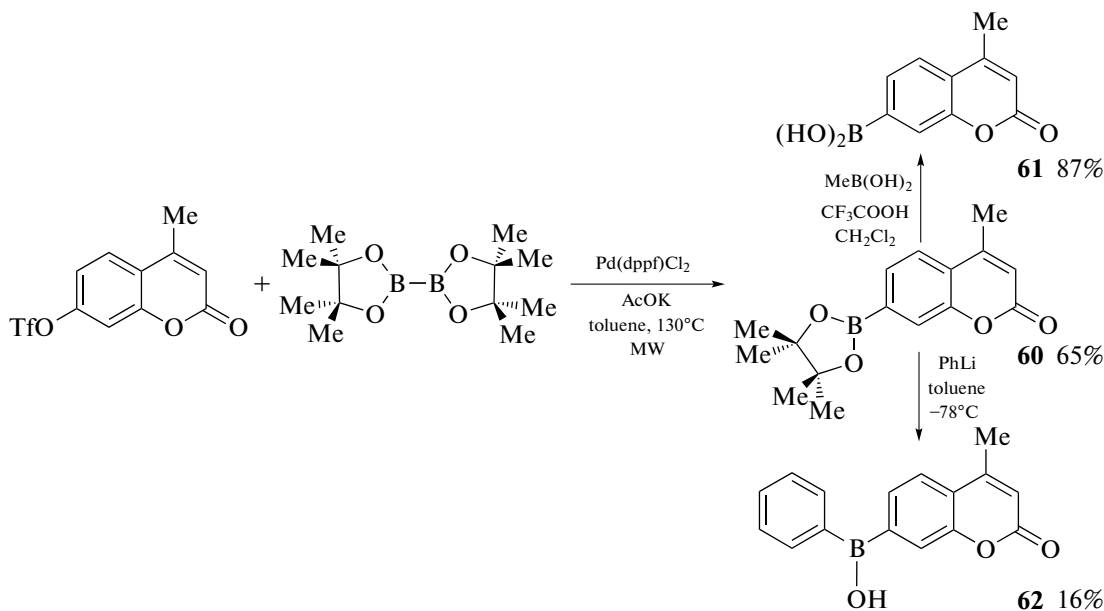


Схема 25.

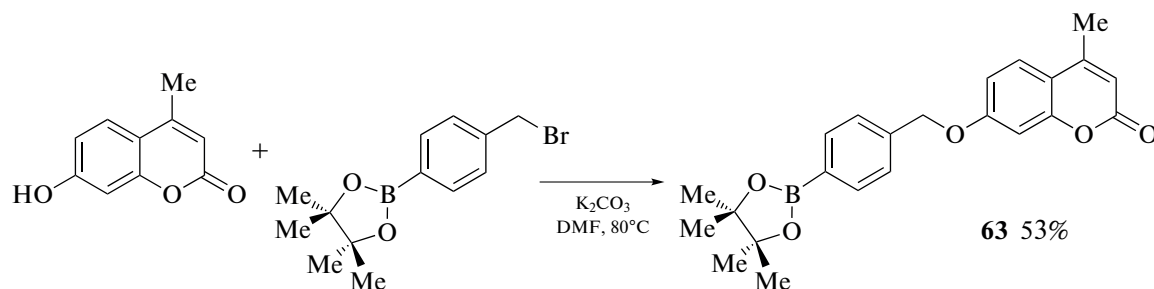
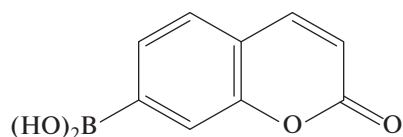


Схема 26.

Рис. 4. Кумарин-7-бороновая кислота **59** (СВА).

Пинаколборатное производное **63** было получено алкилированием 7-гидрокси-4-метилкумарина *para*-пинаколборатобензилбромидом (схе-

ма 26). Полученное соединение продемонстрировало высокую чувствительность как к экзогенной, так и к эндогенной H_2O_2 в клетках [77].

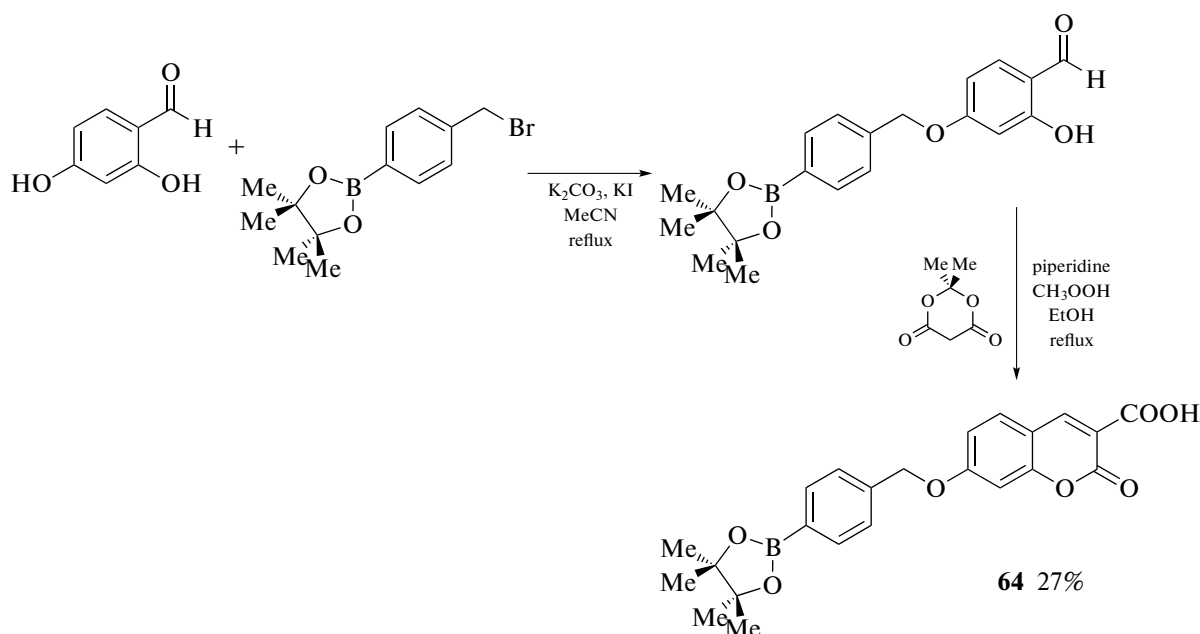


Схема 27.

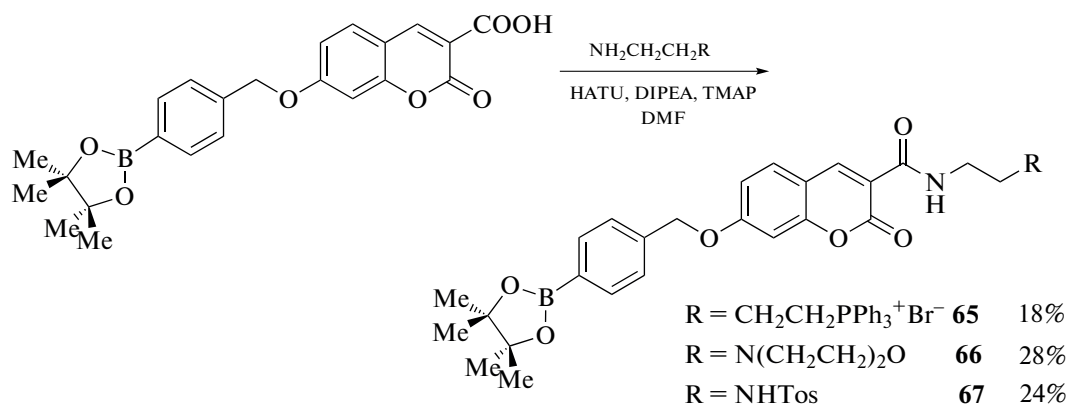


Схема 28.

Пинаколборатное производное **64** было получено алкилированием 2,4-дигидробензальдегида *para*-пинаколборатобензилбромидом в ацетонитриле с последующей конденсацией образующегося эфира с кислотой Мельдрума в этаноле в при-

сутствии пиперидина и уксусной кислоты (схема 27). Взаимодействием кислоты **64** с аминами $[Ph_3P(CH_2)_4NH_2]Br$, $O(CH_2CH_2)_2NCH_2CH_2NH_2$ и $TosNHCH_2CH_2NH_2$ в *N,N*-диметилформамиде были получены соответствующие амиды **65–67**

(схема 28). Проведена оценка полученных соединений для обнаружения эндо- и экзогенного пероксинитрита ONOO^- в мышинных макрофагах RAW264.7 [78].

Пинаколборатное производное **68** было получено ацилированием 7-амино-4-метилкумарина *пара*-пинаколборатобензилоксикарбонил хлоридом в тетрагидрофуране (схема 29) [79].

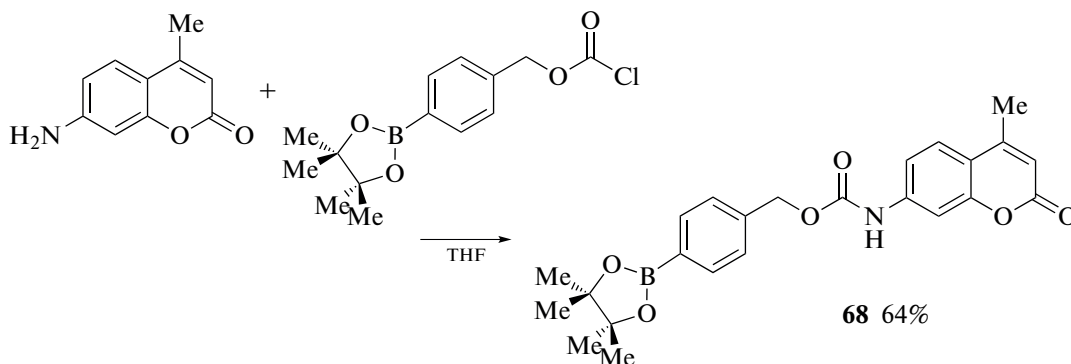


Схема 29.

Пинаколборатное производное **69** было синтезировано Pd-катализируемым кросс-сочетанием

бис(пинаколато)дибора B_2pin_2 с 7-трифлат-3-(4'-фенилтриазол-1'-ил)-кумарином (схема 30) [80].

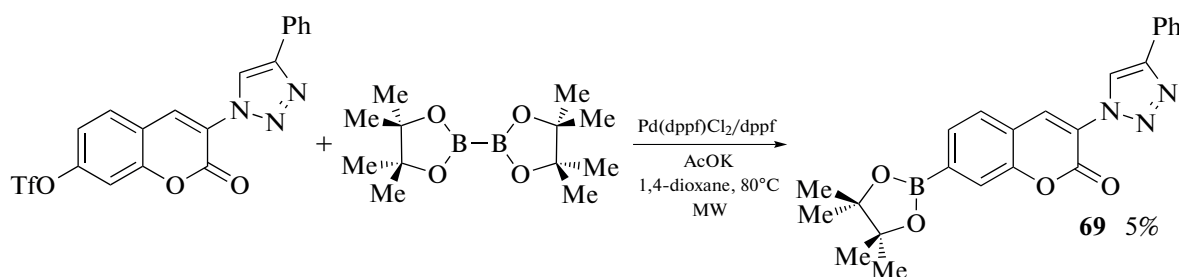


Схема 30.

Пинаколовый эфир 3-(бензотиазол-2'-ил)-7-кумаринбороновой кислоты **70** был получен Pd-катализируемым кросс-сочетанием 7-трифлат-3-(бензотиазол-2'-ил)-кумарина с *бис*(пинакола-

то)дибором (схема 31). Полученное производное является флуоресцентным индикатором с быстрым откликом для обнаружения пероксинитрита ONOO^- [81].

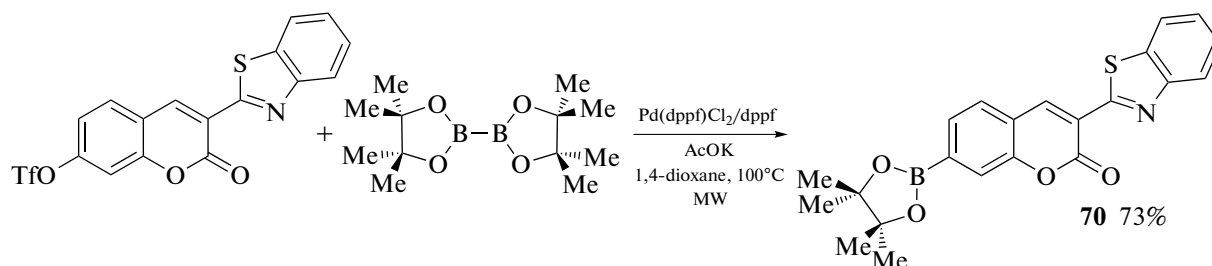


Схема 31.

Пинаколборатное производное **71** было получено алкилированием хлорида 1-этил-3-(4'-метил-7-гидроксикумарин)имидазолия *пара*-пинаколборатобензилбромидом (схема 32). Полученное

производное обладает хорошей растворимостью в воде и может быть использовано для обнаружения и количественного анализа ONOO^- в биологических системах [82].

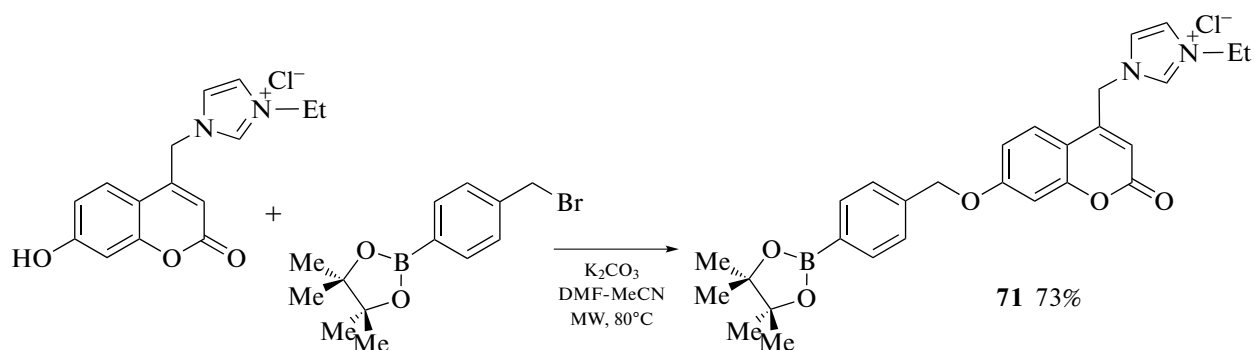


Схема 32.

Более редкими являются примеры введения пинаколборатного заместителя в лактонное кольцо. Так, соединение **72** было получено реакцией

7-диэтиламино-3-(2'-аминоэтил)карбамоилкумарина с 3-фторметил-4-пинаколборатбензойной кислотой (схема 33) [83].

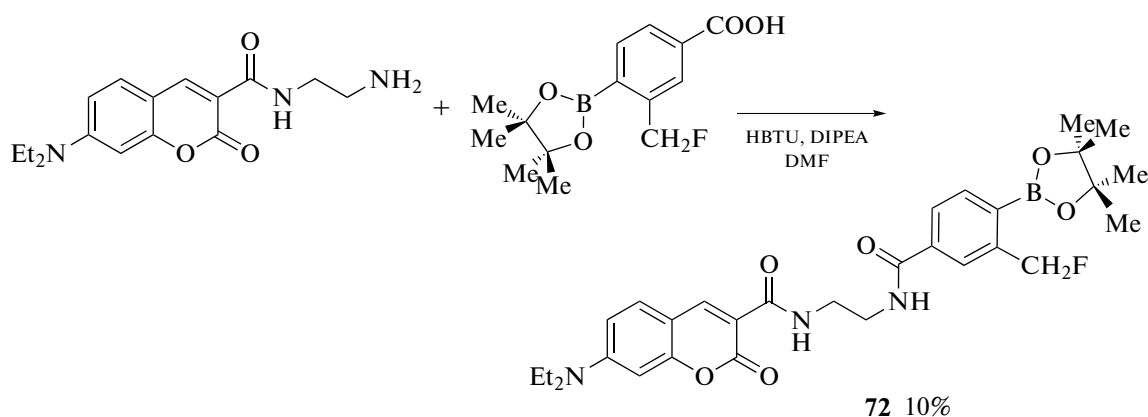


Схема 33.

Катионное производное кумарина с пинаколборатной группой **73** было получено алкилированием пиридинового заместителя, присоединен-

ного к 3-му положению 7-диэтиламинкумарина, *para*-пинаколборатобензилбромидом (схема 34) [84].

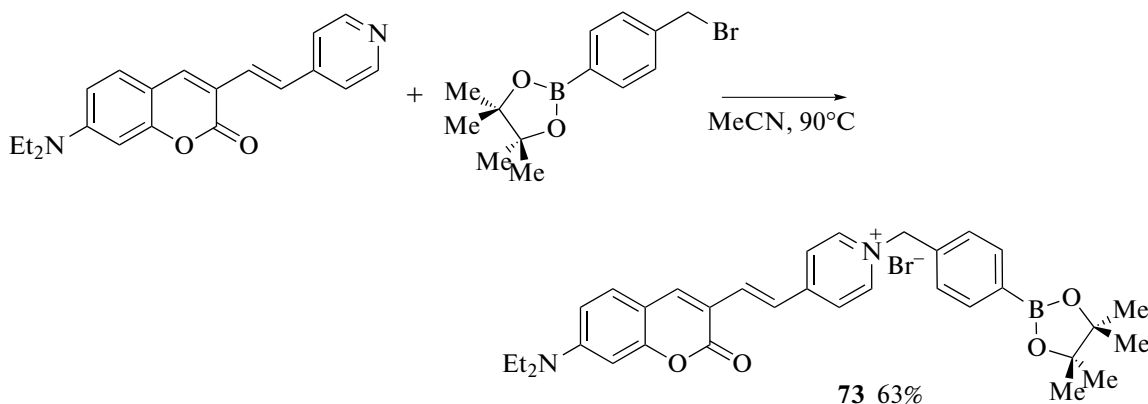


Схема 34.

Помимо этого получен ряд соединений, содержащих в своем составе два различных флюо-

рофора — кумарин и флуоресцеин **74** (рис. 5) [85], кумарин и нафталимид **75** и **76** (рис. 6) [86, 87] и

другие [88], в которых пинаколборатная группа находится во втором флуорофоре.

Реакцией комплекса иридия(III) с циклометаллированным 3-(бензотиазол-2'-ил)-7-кумари-

новым лигандом с *para*-пинаколборатобензилбромидом получен комплекс **77**, который может служить фосфоресцентной пробой на H_2O_2 (схема 35) [89].

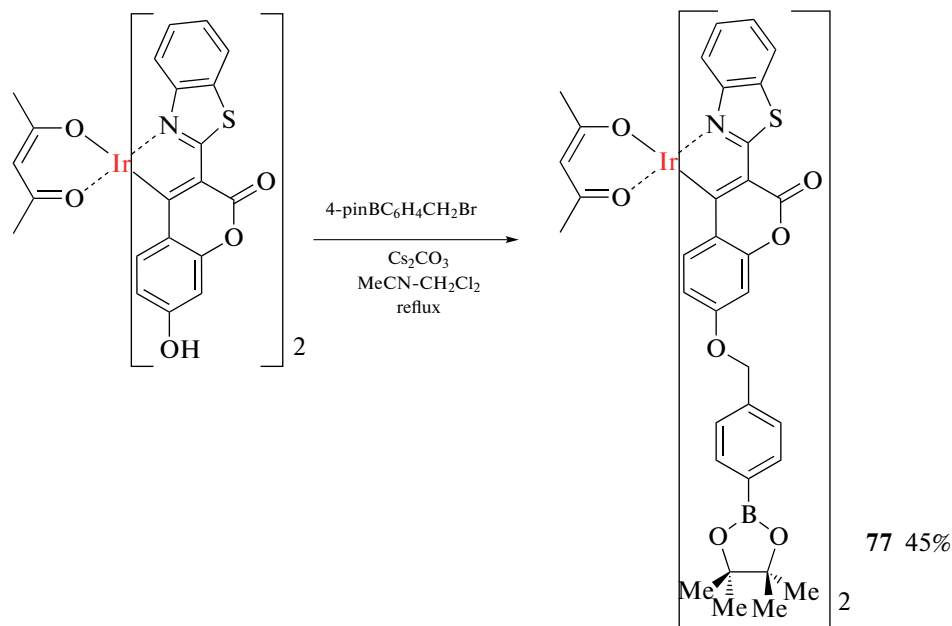


Схема 35.

Стоит отметить, что борный фрагмент (бороновая кислота или ее эфир) в полученных индикаторах активных форм кислорода играет роль распознающей группы, окислительный гидролиз которой приводит к образованию соответствующего гидроксильного производного [90–92]. Таким образом, здесь можно отметить аналогию с бор-нейтронозахватной терапией рака, где роль борного фрагмента также заключается в распознавании и захвате тепловых нейтронов, что приводит к разрушению самого фрагмента.

Существуют и примеры использования борсо-державших производных кумарина в качестве сенсоров с сохранением борного фрагмента. Так, ку-

марин **78**, полученный реакцией 7-диэтиламино-3-формилкумарина с *para*-пинаколборат-анилином (схема 36), исследовался в качестве селективного сенсора на катион ртути Hg^{2+} и может найти применение для ее обнаружения как во внешней среде, так и на клеточном уровне [93].

В качестве другого примера можно привести кумарин **79**, полученный алкилированием *орто*-(метиламино)метилфенилбороновой кислоты 7-диэтиламино-3-формил-4-(5'-иодпентил)кумарином (схема 37), который является селективным сенсором на допамин и норэпинефрин [94].

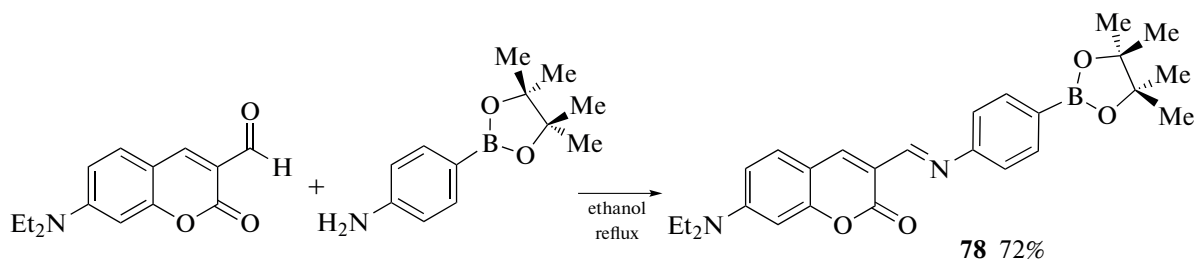


Схема 36.

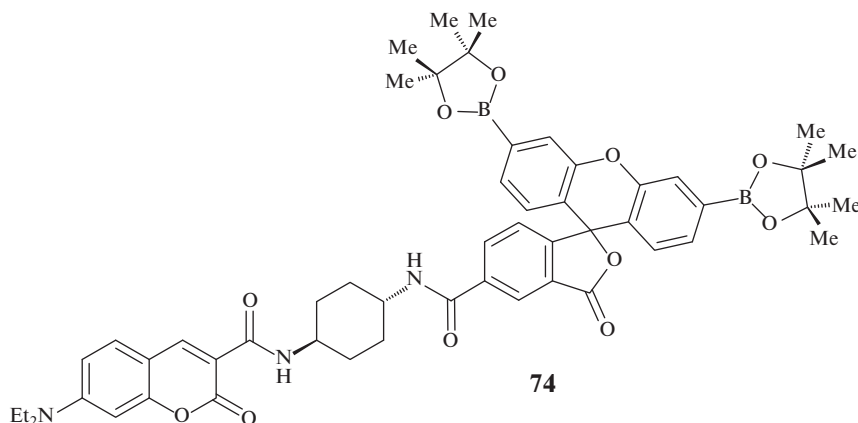


Рис. 5. Борсодержащий кумарин-флуоресцеиновый индикатор на перекись водорода.

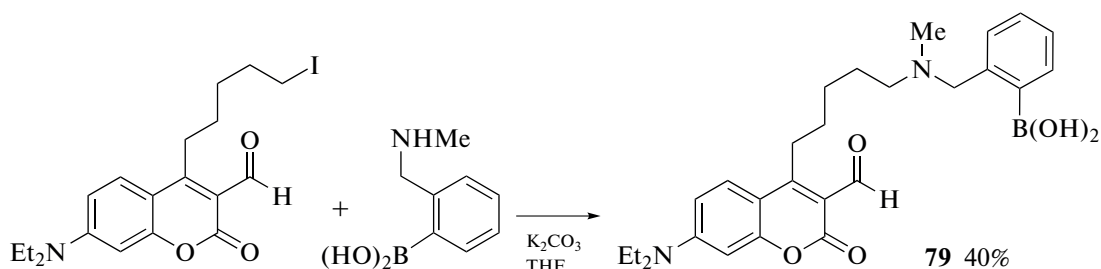


Схема 37.

Кумарин **80**, полученный Pd-катализируемым кросс-сочетанием 7-диэтиламино-3-(4'-метокси-5'-фтор-2'-хлорфенил)кумарина с *бис*(пинаколато)дибором с последующим введением формильной группы реакцией с POCl_3 в *N,N*-диметилформамиде (схема 38), является селективным сенсором на глюкозамин [95].

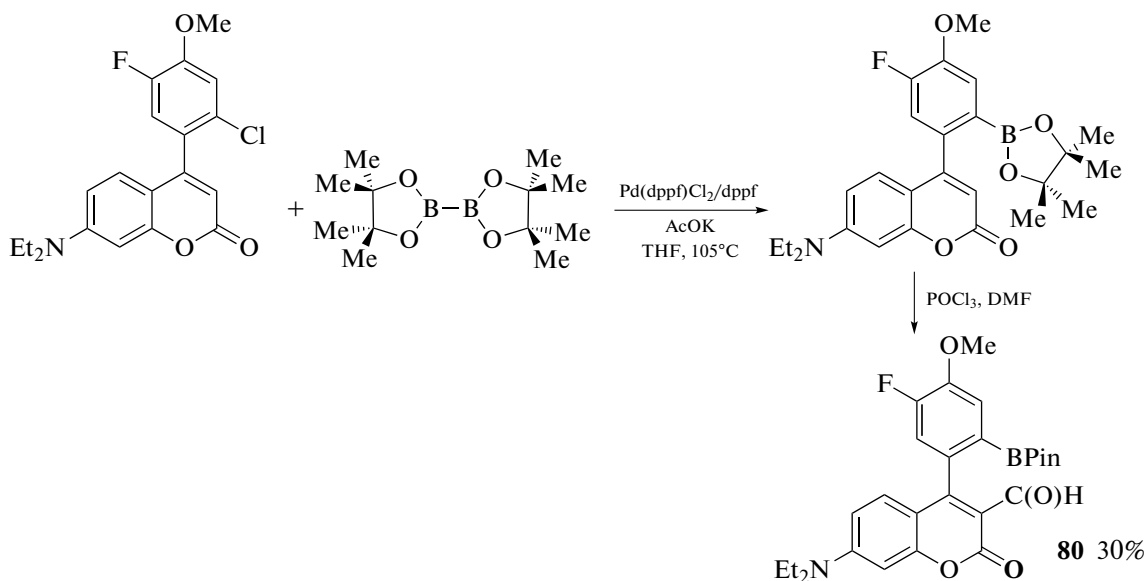


Схема 38.

Пинаколатные производные кумарина **81** и **82** получены Pd-катализируемым кросс-сочетанием соответствующих трифлатов с *бис*(пинаколато)дибором. Обработка **81** и **82** диэтиламино в тетрагидрофуране привела к бороновым кислотам **83** и **84** (схема 39). Полученные кумаринбороновые кислоты быстро связываются с семикарбазидом с образованием диазaborинов, обладающих повышенной флуоресценцией, что делает их удобными инструментами для изучения бактериальной вирулентности *in vitro* [96].

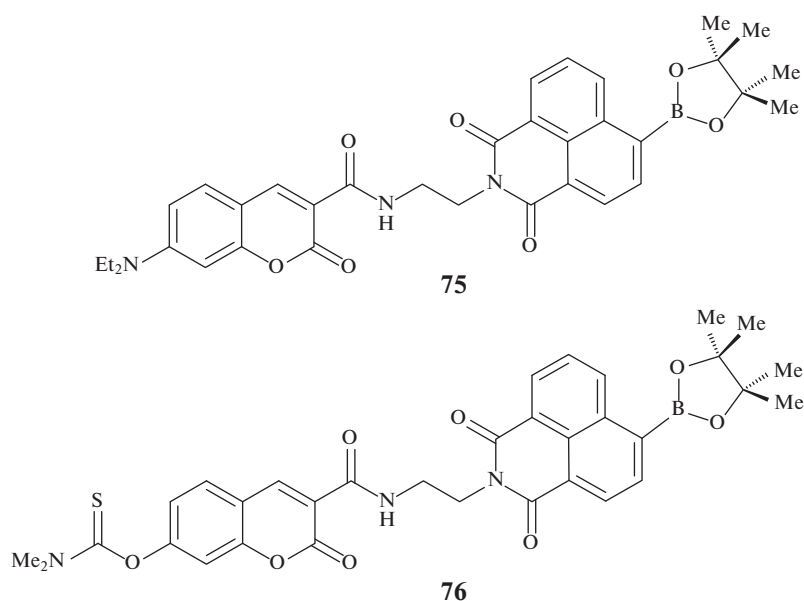


Рис. 6. Борсодержащие кумарин-нафтилимидные индикаторы на перекись водорода.

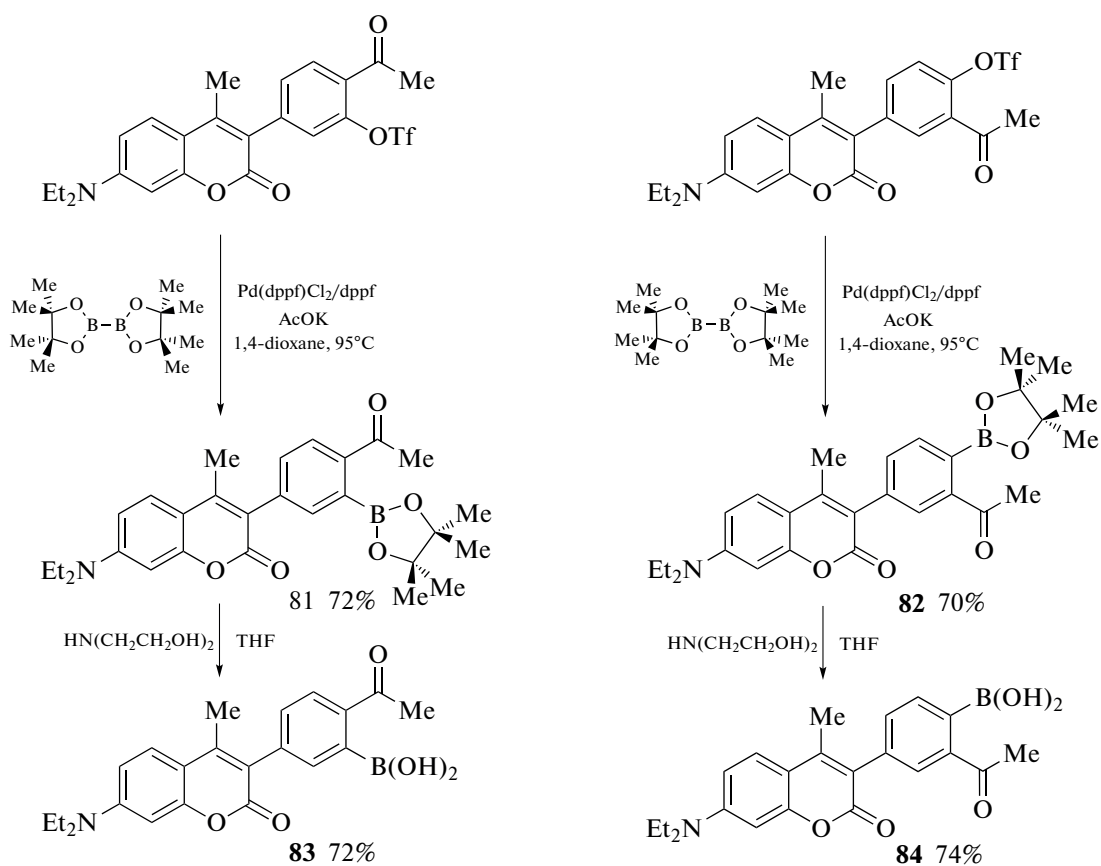


Схема 39.

С целью изучения влияния природы борного компонента на внутриклеточное накопление борсодержащих кумаринов взаимодействием 3-карбо-

гидразид-7-диэтиламинокумарина с альдегидами фенилбороновых кислот в этаноле получен ряд кумаринов **85–87**, являющихся структурными анало-

гами карборанилсодержащего кумарина **24** (схема 40). В отличие от карборанилкумаринов, бороновые

кислоты **85–87** локализуются не в липидных каплях, а в эндоплазматическом ретикулуме [54].

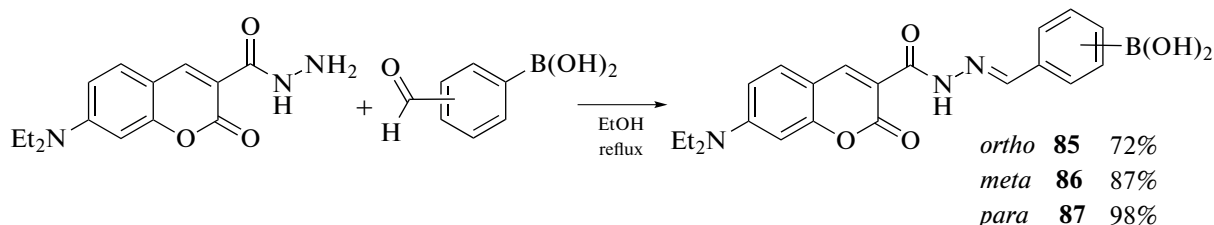


Схема 40.

Бороновые кислоты и их эфиры широко используются в органическом синтезе для получения диарильных соединений по реакции Сузуки. Так, пинаколборатные производные **88** и **89** были получены Pd-катализируемым кросс-сочетанием 3-(4'-бромфенил)кумарина и 7-диэтиламино-3-

(4'-бромфенил)кумарина с бис(пинаколато)дибором B_2pin_2 (схема 41). Полученные пинаколборатные производные были задействованы для синтеза бифенилкумаринов, проявляющих свойства перспективных люминесцентных материалов [97].

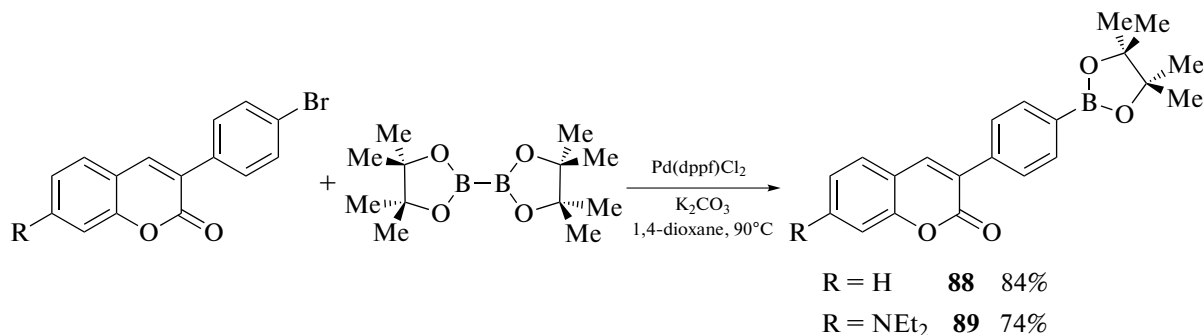


Схема 41.

ПРОЧИЕ БОРСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУМАРИНА

Еще одной группой борсодержащих производных кумарина, которую из-за отсутствия связи бор–углерод нельзя отнести к борорганическим производным, являются бордипиририновые (BODIPY) производные. К настоящему времени синтезировано большое количество таких производных самого разнообразного строе-

ния, объединяющих в своем составе две флюорофорные системы. Эта область химии кумаринов была недавно подробно рассмотрена в обзоре [98] и выходит за пределы данной работы.

Помимо производных, в которых различные борные фрагменты связаны со скелетом кумарина ковалентной связью, недавно была описана аммониевая соль 7-амино-4-метилкумарина с *клозо*-декаборатным анионом [99].

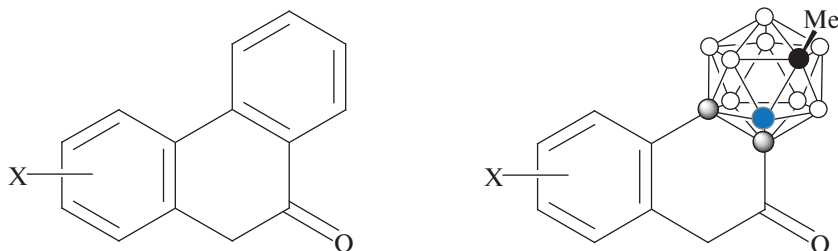


Рис. 7. Бензо[с]кумарин и его карборановые аналоги.

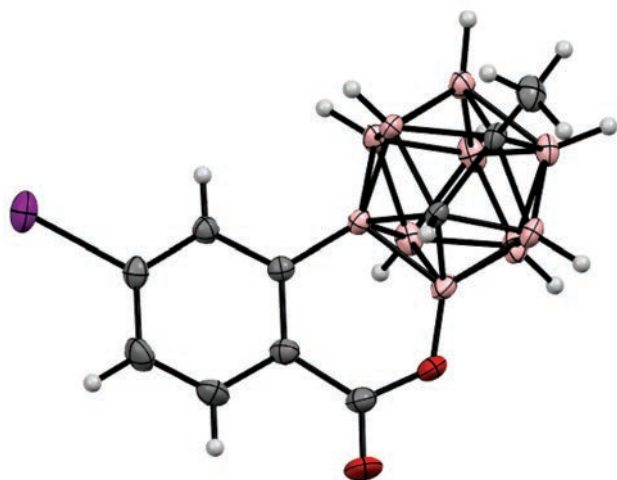


Рис. 8. Молекулярная кристаллическая структура *орто*-карборанового аналога кумарина.

Еще одну группу соединений представляют производные *орто*-карборана, в которых он заменяет собой одно из ароматических колец бензо[*c*]кумарина (рис. 7, 8), образующиеся в ходе Ir-катализируемого кросс-сочетания карборанилкарбоновых кислот с бензойными кислотами [100].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены методы синтеза различных борсодержащих производных кумарина, включая производные, содержащие в качестве заместителей полиэдрические борные кластеры (карбораны, металлокарбораны, *клозо*-додекаборатный анион), а также производные с дигидроксидоборильной ($-\text{B}(\text{OH})_2$) и пинаколборильной ($-\text{Bpin}$) группами. При этом основными местами модификации являются положения 3 и 7 кумаринового скелета. Обсуждаются свойства и потенциальные области применения различных борсодержащих производных кумарина. О неослабевающем интересе исследователей к борсодержащим производным кумарина свидетельствуют новые статьи [101, 102], опубликованные в течение месяца после отправки данного обзора в редакцию журнала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания по фундаментальным исследованиям Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-03-2023-642.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Терпеноиды и кумарины / Под ред. Ред. Пигулевский Г.В. Л.: Наука, 1965. 196 с.
2. Murray R.D.H., Mendez J. The Natural Coumarins: Occurrence Chemistry and Biochemistry. Chichester: John Wiley and Sons, 1982. 702 p.
3. Murray R.D.H. Naturally occurring coumarins. In: Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, V. 72, Springer-Verlag, Wien, 1997. P. 1–119. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6527-0_1
4. Murray R.D.H. The naturally occurring coumarins // Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. V. 83. Wien: Springer-Verlag, 2002. P. 1. <https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6172-2>
5. Sarker S.D., Nahar L. Progress in the chemistry of naturally occurring coumarins // Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. V. 106. Cham: Springer Int. Publ. AG, 2017. P. 241. https://doi.org/10.1007/978-3-319-59542-9_3
6. Hoult J.R.S., Payá M. // Gen. Pharmacol.: The Vascular System. 1996. V. 27. № 4. P. 713. [https://doi.org/10.1016/0306-3623\(95\)02112-4](https://doi.org/10.1016/0306-3623(95)02112-4)
7. Lacy A., O'Kennedy R. // Curr. Pharm. Design. 2004. V. 10. № 30. P. 3797. <https://doi.org/10.2174/1381612043382693>
8. Borges F., Roleira F., Milhazes N. et al. // Curr. Med. Chem. 2005. V. 12. № 8. P. 887. <https://doi.org/10.2174/0929867053507315>
9. Musa M.A., Cooperwood J.S., Khan M.O.F. // Curr. Med. Chem. 2008. V. 15. № 26. P. 2664. <https://doi.org/10.2174/092986708786242877>
10. Borges M.F.M., Roleira F.M.F., da Silva Pereira Milhazes N.J. et al. // Front. Med. Chem. 2009. V. 4. P. 23. <https://doi.org/10.2174/978160805207310904010023>
11. Kostova I., Bhatia S., Grigorov P. et al. // Curr. Med. Chem. 2011. V. 18. № 25. P. 3929. <https://doi.org/10.2174/092986711803414395>
12. Peng X.-M., Damu G.L.V., Zhou C.-H. // Curr. Pharm. Design. 2013. V. 19. № 21. P. 3884. <https://doi.org/10.2174/1381612811319210013>
13. Bansal Y., Sethi P., Bansal G. // Med. Chem. Res. 2013. V. 22. № 7. P. 3049. <https://doi.org/10.1007/s00044-012-0321-6>
14. Sandhu S., Bansal Y., Silakari O., Bansal G. // Bioorg. Med. Chem. 2014. V. 22. № 15. P. 3806. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.05.032>
15. Thakur A., Singla R., Jaitak V. // Eur. J. Med. Chem. 2015. V. 101. P. 476. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2015.07.010>
16. Grovera J., Jachak S.M. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 49. P. 38892. <https://doi.org/10.1039/C5RA05643H>
17. Hassan M.Z., Osman H., Ali M.A., Ahsan M.J. // Eur. J. Med. Chem. 2016. V. 123. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2016.07.056>
18. Fotopoulos I., Hadjipavlou-Litina D. // Med. Chem. 2020. V. 16. № 3. P. 272. <https://doi.org/10.2174/1573406415666190416121448>
19. Qin H.-L., Zhang Z.-W., Ravindar L., Rakesh K.P. // Eur. J. Med. Chem. 2020. V. 207. 112832. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112832>

20. Feng D., Zhang A., Yang Y., Yang P. // Arch. Pharm. 2020. V. 353. e1900380.
<https://doi.org/10.1002/ardp.201900380>
21. Mishra S., Pandey A., Manvati S. // Heliyon. 2020. V. 6. № 1. e03217.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03217>
22. Dorababu A. // Eur. J. Med. Chem. Rep. 2021. V. 2. 100006.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmcr.2021.100006>
23. Sharifi-Rad J., Cruz-Martins N., López-Jornet P. et al. // Oxidative Medicine and Cellular Longevity. 2021. V. 2021. 6492346.
<https://doi.org/10.1155/2021/6492346>
24. Sahoo C.R., Sahoo J., Mahapatra M. et al. // Arab. J. Chem. 2021. V. 14. № 2. 102922.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102922>
25. Li Z., Kong D., Liu Y., Li M. // Genes Diseases. 2022. V. 9. № 1. P. 80.
<https://doi.org/10.1016/j.gendis.2021.03.007>
26. Rostom B., Karaky R., Kassab I., Sylla-Iyarreta Veitia M. // Eur. J. Pharm. 2022. V. 922. 174867.
<https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2022.174867>
27. Keri R.S., Budagumpi S., Somappa S.B. // J. Clin. Pharm. Ther. 2022. V. 47. № 7. P. 915.
<https://doi.org/10.1111/jcpt.13644>
28. Pereira A., Martins S., Caldeira A.T. Coumarins as fluorescent labels of biomolecules. // Phytochemicals in Human Health. London: IntechOpen, 2020.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.85973>
29. Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. № 7. P. 950.
<https://doi.org/10.1002/anie.199309501>
30. Soloway A.H., Tjarks W., Barnum B.A. et al. // Chem. Rev. 1998. V. 98. № 7. P. 1515.
<https://doi.org/10.1021/cr941195u>
31. Hu K., Yang Z., Zhang L. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. 213139.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213139>
32. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 11. P. 1433.
<https://doi.org/10.1002/ejic.200900003>
33. Issa F., Kassiou M., Rendina L.M. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 9. P. 5701.
<https://doi.org/10.1021/cr2000866>
34. Scholz M., Hey-Hawkins E. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 11. P. 7035.
<https://doi.org/10.1021/cr200038x>
35. Leśnikowski Z.J. // J. Med. Chem. 2016. V. 59. № 17. P. 7738.
<https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01932>
36. Fink K., Uchman M. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 431. 213684.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684>
37. Murphy N., McCarthy E., Dwyer R., Farràs P. // J. Inorg. Biochem. 2021. V. 218. 111412.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2021.111412>
38. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 33.
39. Chen Y., Du F., Tang L. et al. // Mol. Ther. Oncolytics. 2022. V. 24. P. 400.
<https://doi.org/10.1016/j.omto.2022.01.005>
40. Cebula J., Fink K., Boratynski J., Goszczynski T.M. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 477. 214940.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214940>
41. Shatenshtein A.I., Zakharkin L.I., Petrov E.S. et al. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 23. № 2. P. 313.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)92944-9](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)92944-9)
42. Kresge A.J., Pruszyński P., Stang P.J., Williamson B.L. // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 15. P. 4808.
<https://doi.org/10.1021/jo00015a048>
43. Казанцев А.В., Отращенко Е.А., Аксартков М.М. и др. // Журн. орган. химии. 2002. Т. 38. № 11. С. 1691.
44. Justus E., Izteleuova D.T., Kasantsev A.V. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2007. V. 72. № 12. P. 1740.
<https://doi.org/10.1135/cccc200071740>
45. Казанцев А.В., Нарамбекова А., Енн А.А. // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 8. С. 1307.
46. Казанцев А.В., Аксартков М.М., Алимбеков А.З. // Вест. Караганд. универ., Сер. Химия. 2010. № 2. С. 21.
47. Казанцев А.В., Бутякин В.В., Отращенко Е.А., Мудрахметов З.М. // Изв. Акад. наук, Сер. хим. 1995. № 10. С. 2058.
48. Казанцев А.В., Изтелеуова Д.Т., Аксартков М.М. и др. // Хим. журн. Казахстана. 2005. № 5. С. 224.
49. Корольков И.В., Горин Е.Г., Казанцев А.В. и др. // Хим. журн. Казахстана. 2019. № 2. С. 219.
50. Казанцев А.В., Нарамбекова А. // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 4. С. 700.
51. Казанцев А.В., Казыхметова Д.Т., Аксартков М.М., Алимбеков А.З. // Вест. Караганд. универ., Сер. Химия. 2010. № 4. С. 58.
52. Казанцев А.В., Изтелеуова Д.Т., Аксартков М.М. // Вест. Караганд. универ., Сер. Химия. 2007. № 2. С. 55.
53. Wu A., Kolanowski J.L., Boumelhem B.B. et al. // Chem. Asian J. 2017. V. 12. № 14. P. 1704.
<https://doi.org/10.1002/asia.201700423>
54. Marfavi A., Yeo J.H., Leslie K.G. et al. // Aust. J. Chem. 2022. V. 75. № 8–9. P. 716.
<https://doi.org/10.1071/CH21320>
55. Sauerwein W.A.G., Bet P.M., Wittig A. // Neutron Capture Therapy. Principles and Applications Springer-Verlag, 2012. P. 117.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-31334-9_8
56. Сиваев И.Б., Брегадзе В.И., Кузнецов Н.Т. // Изв. Акад. наук, Сер. хим. 2002. № 8. С. 1256.
57. Nakamura H., Ueno M., Lee J.-D. et al. // Tetrahedron Lett. 2007. V. 48. № 18. P. 3151.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.03.043>
58. Justus E., Awad D., Hohnholt M. et al. // Bioconjugate Chem. 2007. V. 18. № 4. P. 1287.
<https://doi.org/10.1021/bc070040t>
59. Lee J.-D., Ueno M., Miyajima Y., Nakamura H. // Org. Lett. 2007. V. 9. № 2. P. 323.
<https://doi.org/10.1021/ol062840+>
60. Hattori Y., Kusaka S., Mukumoto M. et al. // J. Med. Chem. 2012. V. 55. № 15. P. 6980.
<https://doi.org/10.1021/jm300749q>
61. Fujimura A., Yasui S., Igawa K. et al. // Cells. 2020. V. 9. № 10. 2149.
<https://doi.org/10.3390/cells9102149>
62. Kitamatsu M., Inoue K., Yamagata N., Michiue H. // Processes. 2022. V. 10. № 11. 2200.
<https://doi.org/10.3390/pr10112200>

63. Sivaev I.B., Semioshkin A.A., Brellochs B. et al. // Polyhedron. 2000. V. 19. № 6. P. 627.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00293-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00293-X)
64. Sivaev I.B., Kulikova N.Yu., Nizhnik E.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 3. P. 519.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.11.027>
65. Liu X., Xu Z., Cole J.M. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 32. P. 16584.
<https://doi.org/10.1021/jp404170w>
66. Kosenko I., Laskova J., Kozlova A. et al. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 921. 121370.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121370>
67. Serdyukov A., Kosenko A., Druzina A. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 946–947. 121905.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121905>
68. Laskova J., Serdyukov A., Kosenko I. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 23. 8575.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238575>
69. Grimes R.N. Carboranes. London, Academic Press, 2016. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801894-1.00007-X>
70. Stogniy M.Yu., Sivaev I.B. // Reactions. 2022. V. 3. № 1. P. 172.
<https://doi.org/10.3390/reactions3010013>
71. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1999. V. 64. № 5. P. 783.
<https://doi.org/10.1135/cccc19990783>
72. Dash B.P., Satapathy R., Swain B.R. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 849–850. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.04.006>
73. Fuentes I., Garcia-Mendiola T., Sato S. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 65. P. 17239.
<https://doi.org/10.1002/chem.201803178>
74. Друзина А.А., Шмалько А.В., Сиваев И.Б., Брегадзе В.И. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 7. С. 785.
75. Zielonka J., Sikora A., Hardy M. et al. // Chem. Res. Toxicol. 2012. V. 25. № 9. P. 1793.
<https://doi.org/10.1021/tx300164j>
76. Gatin-Fraudeta B., Ottenweltera R., Le Saux T. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2021. V. 118. № 50. e2107503118.
<https://doi.org/10.1073/pnas.210750311>
77. Li Y., Ren L., Gao T. et al. // Tetrahedron Lett. 2023. V. 114. 154291.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2022.154291>
78. Weber M., Yamada N., Tian X. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 39.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00039>
79. Lo L.-C., Chu C.-Y. // Chem. Commun. 2003. № 21. P. 2728.
<https://doi.org/10.1039/B309393J>
80. Y L.D., Y N.N., Li M., Wang B. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 8. P. 1152.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.12.049>
81. Modrzejewska J., Szala M., Grzelakowska A. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 19. 5940.
<https://doi.org/10.3390/molecules26195940>
82. Grzelakowska A., Modrzejewska J., Kolinska J. et al. // Free Radical Biol. Med. 2022. V. 179. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2021.12.260>
83. Zhu H., Tamura T., Fujisawa A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2020. V. 142. № 37. P. 15711.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c02547>
84. Shen Y., Zhang X., Zhang Y. et al. // Sensors Actuators B: Chem. 2018. V. 255. № 1. P. 42.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.020>
85. Albers A.E., Okreglak V.S., Chang C.J. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. № 30. P. 9640.
<https://doi.org/10.1021/ja063308k>
86. Xu K., He L., Yang X. et al. // Analyst. 2018. V. 143. № 15. P. 3555.
<https://doi.org/10.1039/C8AN00842F>
87. Du Y., Wang, B., Jin D. et al. // Analyt. Chim. Acta. 2020. V. 1103. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.059>
88. Niu P., Liu J., Xu F. et al. // ACS Appl. Bio Mater. 2022. Vol. 5. № 4. P. 1683.
<https://doi.org/10.1021/acsabm.2c00058>
89. Li C., Wang S., Huang Y. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 14. P. 5595.
<https://doi.org/10.1039/C3DT53498G>
90. Saxon E., Peng X. // ChemBioChem. 2021. V. 23. № 3. e202100366.
<https://doi.org/10.1002/cbic.202100366>
91. Messina M.S., Quargnali G., Chang C.J. // ACS Bio Med Chem Au. 2022. V. 2. № 6. P. 548.
<https://doi.org/10.1021/acsbiochemau.2c00052>
92. Wang L., Hou X., Fang H., Yang X. // Current Med. Chem. 2022. V. 29. № 14. P. 2476.
<https://doi.org/10.2174/0929867328666210902101642>
93. Lin C., Zhang M., Yan X. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2020. V. 646. № 23–24. P. 1892.
<https://doi.org/10.1002/zaac.202000135>
94. Secor K.E., Glass T.E. // Org. Lett. 2004. V. 6. № 21. P. 3727.
<https://doi.org/10.1021/ol048625f>
95. Tran T.M., Alan Y., Glass T.E. // Chem. Commun. 2015. V. 51. № 37. P. 7915.
<https://doi.org/10.1039/C5CC00415B>
96. Cambray S., Bandyopadhyay A., Gao J. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 93. P. 12532.
<https://doi.org/10.1039/C7CC07389E>
97. Zhang H., Luo Q., Mao Y. et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017. V. 346. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.039>
98. Sharma S.J., Sekar N. // Dyes and Pigments. 2022. V. 202. 110306.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110306>
99. Goeva L.V., Zhuchkova A.F., Malinin E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 67. № 8. P. 1144.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080149>
100. Au Y.K., Lyu H., Quan Y., Xie Z. // Chin. J. Chem. 2020. V. 38. № 4. P. 383.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.201900475>
101. Das B.C., Yadav P., Das S. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 3. 1052.
<https://doi.org/10.3390/molecules28031052>
102. Pedro G., Duarte F., Cheptsov D.A. et al. // Sensors. 2023. V. 23. № 3. 1689.
<https://doi.org/10.3390/s23031689>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ПЕНДАНТНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2023 г. Е. Ю. Матвеев^{a, b, *}, А. С. Кубасов^a, А. И. Ничуговский^b,
В. В. Авдеева^a, К. Ю. Жижин^{a, b}, Н. Т. Кузнецов^a

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

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

*e-mail: cat1983@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Разработан новый метод получения производных клозо-декаборатного аниона с пendantsными функциональными группами, заключающийся во взаимодействии 1,4-диоксанового, тетрагидропиранового и тетрагидрофуранового производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с C-, O-, S- и F-нуклеофильными реагентами (цианидом калия, гидроксидом калия, ацетатом натрия, гидросульфидом калия, тиоцианатом калия, тиосульфатом натрия и фторидом калия) в условиях механохимического синтеза. Показано, что данные реакции протекают через раскрытие экзополлиэдрических заместителей оксониевого типа и приводят к образованию клозо-декаборатов с соответствующими C-, O-, S- и NaI-функциональными группами. Разработанный метод позволяет синтезировать производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с пendantsными группами различного строения за малое время и без применения апротонных полярных растворителей, что значительно облегчает процесс выделения продуктов. Полученные клозо-декабораты за счет наличия донорных центров различного типа могут быть использованы в качестве полидентатных лигандов для получения комплексных соединений d-элементов. Также синтезированные соединения могут быть платформой для дальнейшей функционализации за счет реакционной способности присоединенных пendantsных групп. Полученные производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ были исследованы методами элементного анализа, ИК-, ^{11}B , ^{13}C , 1H ЯМР-спектроскопии и ESI масс-спектрометрии. Строение соединения $Cs_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SCN]$ определено с помощью метода PCA.

Ключевые слова: механохимический синтез, кластерные анионы бора, клозо-декаборатный анион, раскрытие циклического заместителя, клозо-декабораты с пendantsной функциональной группой, ^{10}B -нейтронозахватная терапия

DOI: 10.31857/S0044457X22602243, EDN: UETDTF

ВВЕДЕНИЕ

Полиэдрические анионы клозо-типа $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6–12$) привлекают интерес исследователей как полностью неорганические кластеры, характеризующиеся высокой устойчивостью к действию высоких температур и окислителей, при этом относительно легко подвергающиеся функционализации за счет замещения экзополлиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы [1–3]. Соединения на основе наиболее известных клозо-боратных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ перспективны для применения в различных областях науки и техники, например, в создании систем для хранения энергии, легких

композиционных материалов, материалов для электронной техники и т.д. [4–8]. Одним из самых интересных и актуальных представляется направление по использованию производных кластерных анионов бора в медицине, в том числе в синтезе соединений для диагностики и нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей (^{10}B -NCT) [9–11]. Препараты на основе кластерных анионов бора и карборанов проявляют гаметоцидную и бактерицидную активность [12, 13], обладают противомикробным [14] и противовирусным [15–17] действием. В связи с этим поиск новых методов функционализации анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ является актуальной задачей.

Для конструирования производных *клозо*-боратных анионов с заданными электронным и геометрическим строением и свойствами может применяться несколько подходов, включающих методы прямой функционализации борного кластера, а также модификацию уже введенных функциональных групп. Одним из наиболее удобных методов прямой функционализации *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов является замещение экзополлиэдрических атомов водорода на разнообразные функциональные группы, протекающее по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (electrophilic-induced nucleophilic substitution, EINS) [18–24]. Такой подход дает большие возможности для дизайна обширного круга *клозо*-боратов, содержащих экзополлиэдрические связи B–O, B–N, B–S, B–C и т.д. Функционализация уже введенных заместителей позволяет кардинально расширить круг синтезируемых производных. Например, в последнее время набирает популярность подход, связанный с модификацией тиольных и нитрильных групп в соответствующих производных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [25–32]. Замещенные *клозо*-бораты перспективны и в координационной химии *d*-элементов в роли полидентатных лигандов за счет наличия нескольких специфических донорных центров [33–36].

Непосредственная близость борного кластера часто накладывает определенную специфику на реакционную способность экзополлиэдрических заместителей. Поэтому один из важнейших методов функционализации кластерных анионов бора связан с получением производных, содержащих пendants функциональные группы, обособленные от борного полиэдра спейсерной цепью. Такие производные удобно получать за счет двухэтапной функционализации анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, которая включает в себя замещение экзополлиэдрических атомов водорода на молекулы циклических простых эфиров с последующим взаимодействием образующихся продуктов с нуклеофильными реагентами. В ходе второго этапа происходит раскрытие присоединенных циклических заместителей оксониевого типа с образованием *клозо*-боратов с пendants функциональными группами. Данный подход позволяет использовать обширный круг нуклеофильных реагентов с донорными атомами C-, N-, O-, S- и т.д., в том числе биологически активных [37–49]. Это преимущество в совокупности с регулированием типа введенного циклического заместителя дает возможность синтезировать *клозо*-бораты с заданным строением спейсерной цепи и пendants группы.

Одним из недостатков данного подхода является частая необходимость использования апротонных полярных растворителей, в том числе высококипящих, что приводит к значительным тру-

дозатратам в ходе выделения продуктов. Более того, некоторые реакции, протекающие в данных условиях, могут приводить к деструкции экзополлиэдрического заместителя [43]. Эти нюансы в совокупности с относительно большим временем протекания реакций (иногда оно может достигать нескольких часов) делают необходимой разработку новых подходов к раскрытию циклических оксониевых заместителей в соответствующих производных *клозо*-боратных анионов.

В данной работе разработан новый метод получения производных *клозо*-декаборатного аниона с пendants функциональными группами, заключающийся во взаимодействии тетрагидрофуранового, тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с C-, O-, S- и Hal-нуклеофильными реагентами (цианидом калия, гидроксидом калия, ацетатом натрия, гидросульфидом калия, тиоцианатом калия, тиосульфатом натрия и фторидом калия) в условиях механохимического синтеза. Данный способ является динамично развивающимся методом получения неорганических и координационных соединений без использования “мокрой химии” [50–52]. На данный момент примеры применения этого подхода в химии бороводородов и кластерных анионов бора достаточно редки и ограничиваются синтезом комплексных гидридов [53–55], производных карборанов [56–58], металлоборанов [59, 60], производных кластерных анионов бора [61] и комплексных соединений на их основе [62].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. [2-(1-(1,4-диоксаний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония ($n-Bu_4N$)[2- $B_{10}H_9O(CH_2)_4O$], [2-(1-(тетрагидропираний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония ($n-Bu_4N$)[2- $B_{10}H_9O(CH_2)_5$] и [2-(1-(тетрагидрофураний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония ($n-Bu_4N$)[2- $B_{10}H_9O(CH_2)_4$] были синтезированы по разработанной ранее методике [63]. Соединения 1,4-диоксан, тетрагидропиран и тетрагидрофуран очищали согласно [64]. Гидросульфид калия получали согласно [65]. Цианид калия (98%, Aldrich), гидроксид калия (х. ч., Химмед), ацетат натрия (99%, Aldrich), тиоцианат калия (99%, Aldrich), тиосульфат натрия (99%, Aldrich), фторид калия (99%, Aldrich), метанол (99.9%, Aldrich), фторид цезия (99%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 в области 400–4000 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток из смеси исследуемого соединения и KBr. 1H , ^{11}B , ^{13}C ЯМР-спектры растворов исследуемых веществ в D_2O записывали на ЯМР-спектрометре Bruker DPX-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц.

соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию.

Масс-спектры записывали с использованием четырехканального насоса Agilent 1200 (G1311A) и тройного квадрупольного масс-спектрометра TSQ Quantum Access MAX.

Элементный анализ на бор проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e PerkinElmer. Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector “EuroEA 3000”.

РСА. Кристаллы $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ были получены изотермическим упариванием раствора соединения в метаноле. Набор дифракционных отражений для кристаллов $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ получен в Центре коллективного пользования ИОХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода в $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экр}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома.

При сборе и обработке массива отражений использовали программы APEX2, SAINT и SADABS [66–68]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [69].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2205579).

Общая методика синтеза. Навески 0.45 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$, 0.45 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5]$ или 0.45 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и 1.2 ммоль соли – нуклеофильного реагента (78 мг KCN, 67 мг KOH, 98 мг CH_3COONa , 86 мг KSH, 116 мг KSCN, 190 мг $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 70 мг KF) тщательно перемешивали, пересыпали в стакан для помола в атмосфере аргона и добавляли стальные размольные шары. Далее проводили механохимическую обработку на вибрационной мельнице Retsch MM 400 при 25 Гц в течение 30 мин. После охлаждения стакана до комнатной температуры его открывали, к полученной смеси добавляли 10 мл метанола и при необходимости отфильтровывали выпавший осадок. К полученному фильтрату добавляли 1.1 мл 2 М раствора фторида цезия в метаноле (1.7 мл в случае продукта реакции с тиосульфатом натрия). Выпавший белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода–ме-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$

Соединение	$\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$
Брутто-формула	$\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{NO}_2\text{S}$
<i>M</i>	529.17
<i>T</i> , К	150.00
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>Pnna</i>
<i>a</i> , Å	24.464(3)
<i>b</i> , Å	8.5741(8)
<i>c</i> , Å	8.1135(9)
<i>V</i> , Å ³	1701.9(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	2.065
μ , мм ^{−1}	4.398
<i>F</i> (000)	984.0
Излучение, λ, Å	0.71073
Число отражений:	
измеренных	4510
независимых (<i>N</i>)	1498 [<i>R</i> _{int} = 0.0631]
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	<i>R</i> ₁ = 0.1388, <i>wR</i> ₂ = 0.2633
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.1652, <i>wR</i> ₂ = 0.2733

танол (1 : 1) и сушили в глубоком вакууме при 60°C в течение 1 ч.

2-[2-(2-Цианоэтокс)этокс]нонагидро-κлозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$. Выход 0.46 г (92%). ¹H ЯМР-спектр (D_2O , δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 2.97 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.65 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.78 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.94 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D_2O , δ, м.д.): –34.0 (с, 1В, В (4)); –29.1 (с, 2В, В (7, 8)); –23.6 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.6 (с, 1В, В (10)); –3.1 (с, 1В, В (1)); –1.6 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D_2O , δ, м.д.): 17.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 64.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 69.0 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 70.3 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 119.5 (C≡N). ИК-спектр (KBr), см^{−1}: 2453 (ν(B–H)), 2243 (ν(C≡N)), 1085 (ν(C–O)). Найдено, %: С 11.81; Н 3.39; N 2.78; В 21.60. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{NCs}_2\text{O}_2$, %: С 12.08; Н 3.45; N 2.82; В 21.75. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 232.30 {[$\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]^{2-} + \text{H}^+}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{NO}_2$). Вычислено: *M* = 232.31. Найдено, а.е.м.: 364.19 {[$\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]^{2-} + \text{Cs}^+}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{NCsO}_2$). Вычислено: *M* = 364.21.

2-[5-Цианопентокси]нонагидро-κлозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CN}]$. Выход 0.45 г (90%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 1.23 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.41 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.48 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.27 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3.08 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.6 (с, 1В, В (4)); –29.8 (с, 2В, В (7, 8)); –24.1 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.2 (с, 1В, В (10)); –3.1 (с, 1В, В (1)); –2.0 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 22.9 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 30.2 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 32.4 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 51.4 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 70.9 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 118.5 ($\text{C}\equiv\text{N}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2443 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 2251 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1089 ($\nu(\text{C}-\text{O})$). Найдено, %: С 14.26; Н 3.82; N 2.76; В 21.66. Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{NO}$, %: С 14.55; Н 3.87; N 2.83; В 21.83. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 230.33 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CN}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{NO}$). Вычислено: $M = 230.34$. Найдено, а.е.м.: 362.23 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CN}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{CsNO}$). Вычислено: $M = 362.24$.

2-[4-цианобутоксид]нонагидро-κлозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}]$. Выход 0.43 г (89%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 1.17 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.37 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.70 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.90 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.6 (с, 1В, В (4)); –28.8 (с, 2В, В (7, 8)); –23.4 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –4.9 (с, 1В, В (10)); –3.7 (с, 1В, В (1)); –1.6 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 31.3 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 35.6 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 58.0 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 72.4 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 118.6 ($\text{C}\equiv\text{N}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2450 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 2255 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1029 ($\nu(\text{C}-\text{O})$). Найдено, %: С 12.15; Н 3.50; N 2.86; В 22.29. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{NO}$, %: С 12.48; Н 3.56; N 2.91; В 22.47. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 216.30 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{NO}$). Вычислено: $M = 216.31$. Найдено, а.е.м.: 348.19 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{CsNO}$). Вычислено: $M = 348.21$.

2-[2-(2-гидроксоэтоксид)этоксид]нонагидро-κлозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]$. Получено 0.46 г (выход 94%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 3.09 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.17 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.70 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 4.09 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.2 (с, 1В, В (4)); –29.2 (с, 2В, В (7, 8)); –23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –3.8 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –1.0 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 53.6 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 66.4 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 70.4 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 73.8 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 3400 ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 2457 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1087 ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$). Найдено, %: С 9.56; Н 3.68; В 21.98. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{O}_3$, %: С 9.84; Н 3.72; В 22.15. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 223.29 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_4\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{O}_3$). Вычислено: $M = 223.30$. Найдено, а.е.м.: 355.18 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{CsO}_3$). Вычислено: $M = 355.20$.

2-[5-гидроксопентоксид]нонагидро-κлозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}]$. Выход 0.44 г (90%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 2.18 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.28 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.35 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 2.71 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 4.32 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.4 (с, 1В, В (4)); –28.8 (с, 2В, В (7, 8)); –23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.8 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –0.8 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 28.7 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 31.7 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 40.2 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 52.4 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 71.7 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 3396 ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 2476 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1082 ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$). Найдено, %: С 12.09; Н 4.08; В 22.04. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{O}_2$, %: С 12.35; Н 4.15; В 22.24. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 221.33 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{O}_2$). Вычислено: $M = 221.33$. Найдено, а.е.м.: 353.22 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{CsO}_2$). Вычислено: $M = 353.23$.

2-[4-гидроксобутоксид]нонагидро-κлозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}]$. Выход 0.44 г (93%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 1.36 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.42 (2H, м, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3.10 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 3.26 (2H, т, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –33.6 (с, 1В, В (4)); –28.8 (с, 2В, В (7, 8)); –23.6 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.2 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –0.8 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 28.2 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 30.1 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 53.4 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 74.3 ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). ИК-спектр (KBr),

см⁻¹: 3989 (ν(O—H)), 2454 (ν(B—H)), 890 (ν(C—O—C)). Найдено, %: C 9.88; H 3.77; B 22.70. Вычислено для C₄H₁₈B₁₀Cs₂O₂, %: C 10.18; H 3.84; B 22.90. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 207.28 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄OH]²⁻ + H⁺}⁻. (C₄H₁₉B₁₀O₂). Вычислено: M = 207.30. Найдено, а.е.м.: 339.19 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄OH]²⁻ + Cs⁺}⁻. (C₄H₁₈B₁₀CsO₂). Вычислено: M = 339.20.

2-[2-(2-ацетоксиэтокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OC(O)CH₃]. Получено 0.47 г (выход 88%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 3.10 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.19 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.59 (3H, с, –OC(O)CH₃), 3.74 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 4.20 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.4 (с, 1B, B (4)); –29.3 (с, 2B, B (7, 8)); –23.7 (с, 4B, B (3, 5) + B (6, 9)); –4.1 (с, 1B, B (10)); –2.8 (с, 1B, B (1)); –1.1 (с, 1B, B (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 28.9 (–OC(O)CH₃), 53.8 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 66.7 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 70.5 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 75.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 151.6 (–OC(O)CH₃). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2476 (ν(B—H)), 1670 (ν(C=O)). Найдено, %: C 13.30; H 3.76; B 20.21. Вычислено для C₆H₂₀B₁₀Cs₂O₄, %: C 13.59; H 3.80; B 20.39. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 265.33 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OC(O)CH₃]²⁻ + H⁺}⁻. (C₆H₂₁B₁₀O₄). Вычислено: M = 265.34. Найдено, а.е.м.: 397.23 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OC(O)CH₃]²⁻ + Cs⁺}⁻. (C₆H₂₀B₁₀CsO₄). Вычислено: M = 397.24.

2-[5-ацетоксипентокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₅OC(O)CH₃]. Выход 0.45 г (85%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 2.20 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.31 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.35 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.56 (3H, с, –OC(O)CH₃); 2.74 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 4.45 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.1 (с, 1B, B (4)); –28.5 (с, 2B, B (7, 8)); –23.4 (с, 4B, B (3, 5) + B (6, 9)); –5.7 (с, 1B, B (10)); –2.1 (с, 1B, B (1)); –0.6 (с, 1B, B (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 25.1 (–OC(O)CH₃); 28.5 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 31.8 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 40.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 52.9 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 72.3 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–), 151.2 (–OC(O)CH₃). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2485 (ν(B—H)), 1681 (ν(C=O)). Найдено, %: C 15.64; H 4.16; B 20.32. Вычислено для C₇H₂₂B₁₀Cs₂O₃, %: C 15.92; H 4.20; B 20.47. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 263.36 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅OC(O)CH₃]²⁻ + H⁺}⁻. (C₇H₂₃B₁₀O₃).

Вычислено: M = 263.37. Найдено, а.е.м.: 395.25 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅OC(O)CH₃]²⁻ + Cs⁺}⁻. (C₇H₂₂B₁₀CsO₃). Вычислено: M = 395.26.

2-[4-ацетоксибутокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₄OC(O)CH₃]. Выход 0.43 г (84%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 1.36 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 1.43 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.58 (3H, с, –OC(O)CH₃); 3.10 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 3.38 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –33.2 (с, 1B, B (4)); –28.9 (с, 2B, B (7, 8)); –23.6 (с, 4B, B (3, 5) + B (6, 9)); –5.1 (с, 1B, B (10)); –3.1 (с, 1B, B (1)); –1.4 (с, 1B, B (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 23.8 (–OC(O)CH₃); 28.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 30.3 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 53.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 76.5 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–), 151.5 (–OC(O)CH₃). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2491 (ν(B—H)), 1672 (ν(C=O)). Найдено, %: C 13.80; H 3.87; B 20.89. Вычислено для C₆H₂₀B₁₀Cs₂O₃, %: C 14.02; H 3.92; B 21.02. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 249.34 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄OC(O)CH₃]²⁻ + H⁺}⁻. (C₆H₂₁B₁₀O₃). Вычислено: M = 249.34. Найдено, а.е.м.: 381.23 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄OC(O)CH₃]²⁻ + Cs⁺}⁻. (C₆H₂₀B₁₀CsO₃). Вычислено: M = 381.24.

2-[2-(2-меркаптоэтокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SH]. Получено 0.46 г (выход 92%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 3.23 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.70 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.94 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 4.09 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.0 (с, 1B, B (4)); –28.7 (с, 2B, B (7, 8)); –23.5 (с, 4B, B (3, 5) + B (6, 9)); –7.4 (с, 1B, B (10)); –4.1 (с, 1B, B (1)); 1.5 (с, 1B, B (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 47.6 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 69.6 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 70.1 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 72.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2686 (ν(C—H)S—CH₂), 2451 (ν(B—H)), 1082 (ν(C—O)). Найдено, %: C 9.21; H 3.53; S 6.31; B 21.28. Вычислено для C₄H₁₈B₁₀Cs₂O₂S, %: C 9.53; H 3.60; S 6.36; B 21.44. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 239.37 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SH]²⁻ + H⁺}⁻. (C₄H₁₉B₁₀O₂S). Вычислено: M = 239.37. Найдено, а.е.м.: 371.25 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SH]²⁻ + Cs⁺}⁻. (C₄H₁₈B₁₀CsO₂S). Вычислено: M = 371.26.

2-[5-меркаптопентокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₅SH]. Выход 0.43 г (85%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 1.17 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 1.38 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–);

$\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 1.46 (2H, м, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 2.21 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 3.09 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): -34.2 (с, 1В, В (4)); -29.5 (с, 2В, В (7, 8)); -24.0 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -5.1 (с, 1В, В (10)); -3.3 (с, 1В, В (1)); -2.0 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 20.2 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 29.9 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 32.1 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 51.1 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 70.9 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2692 ($\nu(\text{C--H})$ S- CH_2), 2455 ($\nu(\text{B--H})$), 1082 ($\nu(\text{C--O})$). Найдено, %: С 9.27; Н 3.54; S 6.30; В 21.30. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{O}_2\text{S}$, %: С 9.53; Н 3.60; S 6.36; В 21.44. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 239.37 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SH}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{CsO}_2\text{S}$). Вычислено: $M = 239.37$. Найдено, а.е.м.: 371.26 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SH}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{CsO}_2\text{S}$). Вычислено: $M = 371.27$.

2-[4-меркаптобутоксина]нонагидро-клозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SH}]$. Выход 0.44 г (91%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 2.54 (2H, м, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 2.78 (2H, м, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 2.90 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 3.51 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): -33.8 (с, 1В, В (4)); -29.6 (с, 2В, В (7, 8)); -23.6 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -6.1 (с, 1В, В (10)); -2.7 (с, 1В, В (1)); -1.3 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 25.2 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 28.2 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 38.4 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 72.5 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2690 ($\nu(\text{C--H})$ S- CH_2), 2459 ($\nu(\text{B--H})$), 1079 ($\nu(\text{C--O--C})$). Найдено, %: С 9.59; Н 3.67; S 6.51; В 22.00. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{OS}$, %: С 9.84; Н 3.72; S 6.57; В 22.15. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 223.36 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SH}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_4\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{OS}$). Вычислено: $M = 223.37$. Найдено, а.е.м.: 355.25 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SH}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{CsOS}$). Вычислено: $M = 355.27$.

2-[2-(2-(S-тиоцианато)этоксина)этоксина]нонагидро-клозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S-CN}]$. Получено 0.48 г (выход 91%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 3.28 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 3.77 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 3.96 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 4.25 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): -33.6 (с, 1В, В (4)); -29.3 (с, 2В, В (7, 8)); -23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -7.1 (с, 1В, В (10)); -2.8 (с, 1В, В (1)); -1.5 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 38.6 ($\text{--O--CH}_2\text{--}$

$\text{CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 68.5 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 69.8 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 72.9 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 104.1 (S- $\text{C}\equiv\text{N}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2488 ($\nu(\text{B--H})$), 2135 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ S- $\text{C}\equiv\text{N}$). Найдено, %: С 11.04; Н 3.19; N 2.60; S 5.99; В 20.29. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{NO}_2\text{S}$, %: С 11.35; Н 3.24; N 2.65; S 6.06; В 20.43. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 264.36 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{NO}_2\text{S}$). Вычислено: $M = 264.38$. Найдено, а.е.м.: 396.26 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{CsNO}_2\text{S}$). Вычислено: $M = 396.27$.

2-[5-(S-тиоцианато)пентоксина]нонагидро-клозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SCN}]$. Выход 0.46 г (88%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 2.21 (2H, м, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 2.33 (2H, м, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 2.38 (2H, м, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 2.85 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 4.34 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): -33.9 (с, 1В, В (4)); -28.5 (с, 2В, В (7, 8)); -23.0 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -5.0 (с, 1В, В (10)); -2.3 (с, 1В, В (1)); -1.8 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 26.6 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 34.4 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 40.2 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 54.1 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 74.9 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 100.6 (S- $\text{C}\equiv\text{N}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2474 ($\nu(\text{B--H})$), 2138 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ S- $\text{C}\equiv\text{N}$). Найдено, %: С 13.35; Н 3.59; N 2.61; S 6.01; В 20.34. Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{NOS}$, %: С 13.67; Н 3.63; N 2.66; S 6.08; В 20.51. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 262.39 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SCN}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{NOS}$). Вычислено: $M = 262.40$. Найдено, а.е.м.: 394.30 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{SCN}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_6\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{CsNOS}$). Вычислено: $M = 394.30$.

2-[4-(S-тиоцианато)бутоксина]нонагидро-клозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SCN}]$. Выход 0.44 г (86%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 1.17 (2H, м, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 1.38 (2H, м, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 2.70 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 2.91 (2H, т, $\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): -34.6 (с, 1В, В (4)); -28.6 (с, 2В, В (7, 8)); -23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -5.1 (с, 1В, В (10)); -3.7 (с, 1В, В (1)); -1.7 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 31.3 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 35.7 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 58.0 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$); 72.6 ($\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$), 102.8 (S- $\text{C}\equiv\text{N}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2492 ($\nu(\text{B--H})$), 2131 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ S- $\text{C}\equiv\text{N}$). Найдено, %: С 11.42; Н 3.29;

N 2.68; S 6.20; B 20.34. Вычислено для $C_5H_{17}B_{10}Cs_2NOS$, %: C 11.70; H 3.34; N 2.73; S 6.25; B 21.07. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 248.37 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_4SCN]^{2-} + H^+\}^-$. ($C_5H_{18}B_{10}NOS$). Вычислено: $M = 248.38$. Найдено, а.е.м.: 380.26 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_4SCN]^{2-} + Cs^+\}^-$. ($C_5H_{17}B_{10}CsNOS$). Вычислено: $M = 380.28$.

2-[2-(2-(S-тиосульфато)этоксид)этоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_3[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SO_3S]$. Получено 0.63 г (выход 88%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 3.30 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 3.77 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 3.97 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 4.25 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –33.4 (с, 1В, В (4)); –29.3 (с, 2В, В (7, 8)); –23.3 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –7.0 (с, 1В, В (10)); –2.9 (с, 1В, В (1)); –1.5 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 38.9 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 68.5 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 69.8 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 73.0 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2490 ($\nu(B-H)$), 1379, 1157 ($\nu(S-O)$). Найдено, %: C 6.44; H 2.32; S 8.93; B 14.96. Вычислено для $C_4H_{17}B_{10}Cs_3O_5S_2$, %: C 6.71; H 2.39; S 8.96; B 15.10. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 583.22 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SO_3S]^{3-} + 2Cs^+\}^-$. ($C_4H_{17}B_{10}Cs_3O_5S_2$). Вычислено: $M = 583.23$.

2-[5-(S-тиосульфато)пентоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_3[B_{10}H_9O(CH_2)_5SO_3S]$. Выход 0.61 г (86%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 2.21 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.32 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.39 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.88 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 4.35 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –33.7 (с, 1В, В (4)); –28.4 (с, 2В, В (7, 8)); –23.1 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –4.8 (с, 1В, В (10)); –2.5 (с, 1В, В (1)); –1.6 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 26.6 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 34.4 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 40.3 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 54.2 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 75.0 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2483 ($\nu(B-H)$), 1381, 1162 ($\nu(S-O)$). Найдено, %: C 8.19; H 2.62; S 8.92; B 15.01. Вычислено для $C_5H_{19}B_{10}Cs_3O_4S_2$, %: C 8.41; H 2.68; S 8.98; B 15.14. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 581.24 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_5SO_3S]^{3-} + 2Cs^+\}^-$. ($C_5H_{19}B_{10}Cs_3O_4S_2$). Вычислено: $M = 581.25$.

2-[4-(S-тиосульфато)бутокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_3[B_{10}H_9O(CH_2)_4SO_3S]$. Выход 0.60 г (85%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.):

0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 1.18 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 1.40 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.70 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.92 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.9 (с, 1В, В (4)); –28.8 (с, 2В, В (7, 8)); –23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.2 (с, 1В, В (10)); –3.7 (с, 1В, В (1)); –1.8 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 31.3 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 35.7 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 58.0 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 72.8 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2469 ($\nu(B-H)$), 1382, 1164 ($\nu(S-O)$). Найдено, %: C 6.59; H 2.40; S 9.10; B 15.28. Вычислено для $C_4H_{17}B_{10}Cs_3O_4S_2$, %: C 6.86; H 2.45; S 9.16; B 15.44. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 567.21 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_4SO_3S]^{3-} + 2Cs^+\}^-$. ($C_4H_{17}B_{10}Cs_3O_4S_2$). Вычислено: $M = 567.23$.

2-[2-(2-фтороэтоксид)этоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2F]$. Получено 0.46 г (выход 94%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 3.81 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 4.11 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 4.40 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 4.89 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.0 (с, 1В, В (4)); –25.7 (с, 2В, В (7, 8)); –23.7 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.4 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –1.6 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 61.3 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 66.7 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 72.9 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 78.4 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2486 ($\nu(B-H)$), 1088 ($\nu(C-O-C)$). Найдено, %: C 9.51; H 3.45; B 21.89. Вычислено для $C_4H_{17}B_{10}Cs_2FO_2$, %: C 9.80; H 3.50; B 22.06. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 225.27 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2F]^{2-} + H^+\}^-$. ($C_4H_{18}B_{10}CsFO_2$). Вычислено: $M = 225.29$. Найдено, а.е.м.: 357.18 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2F]^{2-} + Cs^+\}^-$. ($C_4H_{17}B_{10}CsFO_2$). Вычислено: $M = 357.19$.

2-[5-фторопентоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_2[B_{10}H_9O(CH_2)_5F]$. Выход 0.45 г (92%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 3.06 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 3.20 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 3.45 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 3.88 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 4.30 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –33.9 (с, 1В, В (4)); –29.3 (с, 2В, В (7, 8)); –23.1 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.0 (с, 1В, В (10)); –2.6 (с, 1В, В (1)); –1.5 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 22.9 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 30.4 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 40.2 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 71.5 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$).

$\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$); 75.2 ($-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2488 ($\nu(\text{B—H})$), 1084 ($\nu(\text{C—O—C})$). Найдено, %: C 12.02; H 3.86; B 21.97. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{FO}$, %: C 12.30; H 3.92; B 22.15. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 223.30 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{F}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{20}\text{B}_{10}\text{FO}$). Вычислено: $M = 223.32$. Найдено, а.е.м.: 355.21 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{F}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{CsFO}$). Вычислено: $M = 355.22$.

2-[4-фторобутоксина]нонагидро-клозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{F}]$. Выход 0.44 г (92%). ^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 3.12 (2H, м, $-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$); 3.34 (2H, м, $-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$); 3.76 (2H, т, $-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$); 4.29 (2H, т, $-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.2 (с, 1В, В (4)); –24.7 (с, 2В, В (7, 8)); –23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.3 (с, 1В, В (10)); –3.4 (с, 1В, В (1)); –1.2 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 22.3 ($-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$); 31.7 ($-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$);

73.5 ($-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$); 78.6 ($-\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2490 ($\nu(\text{B—H})$), 1085 ($\nu(\text{C—O—C})$). Найдено, %: C 9.84; H 3.55; B 22.66. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{FO}$, %: C 10.13; H 3.61; B 22.80. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 209.28 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{F}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{FO}$). Вычислено: $M = 209.29$. Найдено, а.е.м.: 341.17 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{F}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_4\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{CsFO}$). Вычислено: $M = 341.19$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данном исследовании был разработан новый метод получения *клозо*-декаборатов с пентаданными C-, O-, S- и Hal-функциональными группами, заключающийся во взаимодействии замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{X}]^-$ (X = 1,4-диоксан, тетрагидропиран, тетрагидрофуран) с нуклеофильными реагентами (KCN, KOH, CH_3COONa , KSH, KSCN, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KF) в условиях механохимического синтеза (схема 1).



Схема 1. Взаимодействие анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5]^-$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]^-$ с нуклеофильными реагентами в условиях механохимического синтеза.

В отличие от “традиционных” методов получения подобных соединений предложенный подход не требует применения апротонных полярных растворителей и значительно сокращает как время непосредственного взаимодействия реагентов, так и время, необходимое на выделение образующихся продуктов.

Раскрытие циклического заместителя в анионах $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{X}]^-$ (X = 1,4-диоксан, тетрагидропиран, тетрагидрофуран) и образование *клозо*-декаборатов с концевыми функциональными группами удобно контролировать по данным ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии образующихся соединений.

Реагенты и продукты реакций относятся к монозамещенным *клозо*-декаборатам, поэтому их ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры не имеют принципиальных отличий, а происходит только изменение хи-

мических сдвигов и перераспределение сигналов от атомов бора.

Например, в ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектре соли $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ присутствуют два сигнала при 0.8 и –6.4 м.д., которые относятся к неэквивалентным апикальным вершинам борного кластера. В спектре производного $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ эти сигналы сближаются относительно друг друга и наблюдаются при –3.6 и –5.6 м.д. Сигнал от *ипсо*-атома бора является единственным сигналом, который не расщепляется в дублет в спектре ^{11}B ЯМР, он смещается с 8.0 до –1.6 м.д. Также наблюдается перераспределение сигналов от оставшихся экваториальных атомов бора: если в спектре исходного аниона присутствуют три сигнала при 21.5, 23.5 и 30.0 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 2 : 3

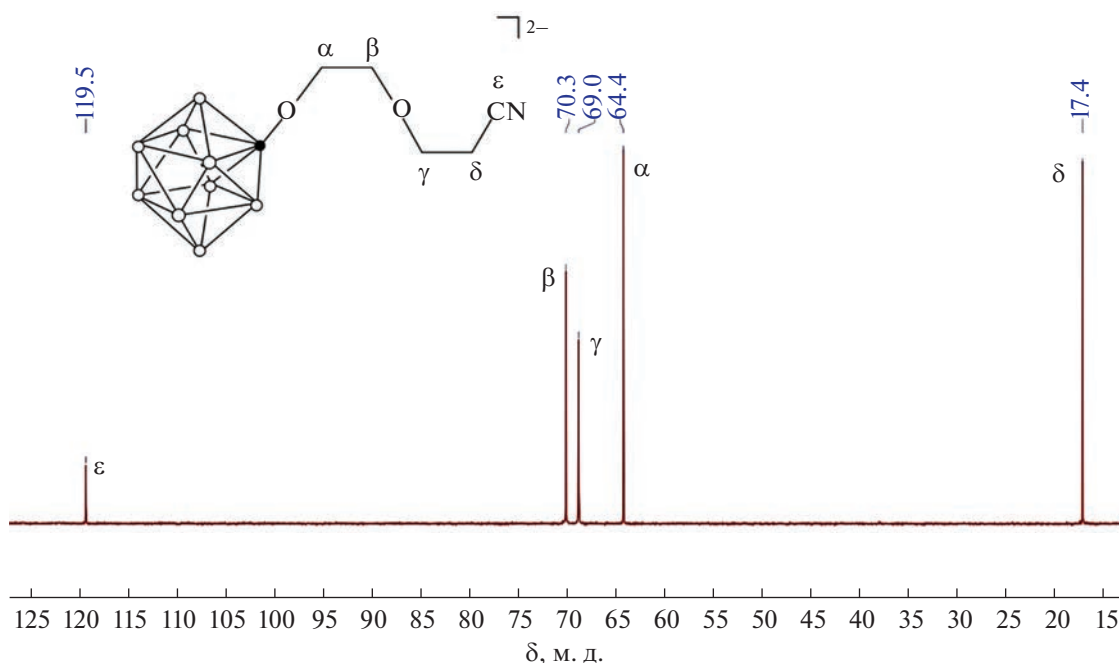


Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ в D_2O .

соответственно, то в спектре продукта реакции эти сигналы наблюдаются примерно при тех же химических сдвигах, но с соотношением интегральных интенсивностей 4 : 2 : 1. Такие изменения в ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектрах продуктов реакций однозначно свидетельствуют об изменении типа связи В—О с оксониевого на алкоксильный.

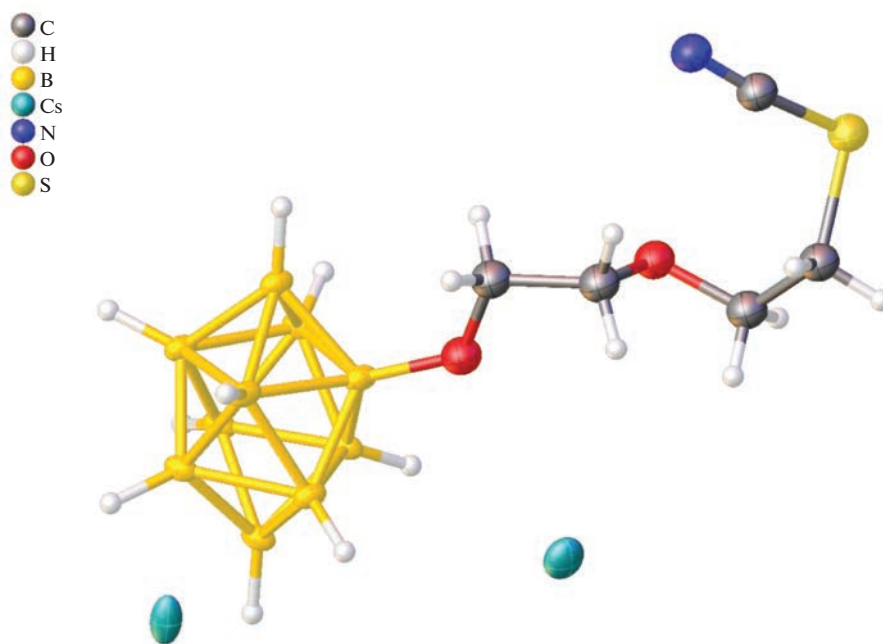
Спектры всех полученных соединений имеют достаточно схожий вид, так все они относятся к типу $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OR}]^n$ ($n = -1, -2$), а пendants функциональная группа практически не влияет на характер химической связи в борном кластере. Поэтому метод ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, являясь очень удобным для контроля протекания реакций раскрытия циклического заместителя, в то же время не может быть использован для установления строения присоединенной пendants группы. Эта информация была получена при использовании методов ИК-, ^{13}C и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Так, в ^1H ЯМР-спектрах продуктов реакций происходят значительные изменения по сравнению со спектрами исходных производных *клозо*-декаборатного аниона. Например, в ^1H ЯМР-спектре соли $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ наблюдаются два триплета при 3.85 и 4.31 м.д., которые относятся к 1,4-диоксановому заместителю. В спектре же соединения $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ присутствуют четыре сигнала при 2.97, 3.65, 3.78 и 3.94 м.д. от неэквивалентных метиленовых групп алкоксильной спейсерной цепи. Аналогичные изменения наблюдаются в ^{13}C ЯМР-спектрах продуктов реакций. Так, в спектре того же продукта присут-

ствуют сигналы при 17.4, 64.4, 69.0 и 70.3 м.д. от атомов углерода спейсерной цепи, а также сигнал при 119.5 м.д. от присоединенной группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ (рис. 1). Изменения аналогичного характера наблюдаются в спектрах и остальных полученных производных *клозо*-декаборатного аниона с пendants функциональными группами.

В ИК-спектрах синтезированных соединений также наблюдаются интересные изменения, связанные с раскрытием циклического заместителя и введением пendants группы. Например, в спектрах производных с присоединенными группами $-\text{SCN}$ и $-\text{CN}$ присутствуют узкие полосы с максимумами при $2130\text{--}2140\text{ см}^{-1}$ ($\nu(-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N})$) и $2240\text{--}2260\text{ см}^{-1}$ ($\nu(-\text{C}\equiv\text{N})$) соответственно. Наблюдение таких полос поглощения свидетельствует о получении производных именно с S-тиоцианатной и C-цианидной пendants группами [70]. Как правило, все спектры содержат высокоинтенсивную полосу поглощения валентных колебаний В—Н от борного полиэдра в диапазоне $2440\text{--}2510\text{ см}^{-1}$, а полоса при $940\text{--}970\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}^+-\text{C}$ в исходном соединении, исчезает.

Состав полученных *клозо*-декаборатов с пendants функциональными группами позволил подтвердить метод ESI масс-спектрометрии. Как правило, в анионной части масс-спектров в подавляющем большинстве случаев присутствуют высокоинтенсивные пики от однозарядных ионов $\{\text{Cs}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{spacerNu}]^{2-}\}^-$ и $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{spacerNu}]\}^-$, где $\text{spacer} =$

Рис. 2. Структура соли $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$.

— $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ —, — $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ — или — $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ —. Например, в масс-спектре производного $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{F}]$ наблюдаются пики с максимальной интенсивностью при m/z 225.27 и 357.18 от анионов состава $\{\text{Cs}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{F}]^{2-}\}^-$ и $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{F}]\}^-$, что находится в очень хорошем соответствии с расчетными значениями (m/z 225.29 и 357.19 соответственно).

Строение соединения $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ было установлено методом РСА. Кристаллографически независимая часть орторомбической ячейки (пр. гр. $Pnna$, $Z = 4$, $Z' = 0.5$) соединения $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ содержит половину аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]^{2-}$ (рис. 2) и два катиона Cs^+ с заселенностью 0.5, в связи с чем экзополлиэдрический заместитель аниона разупорядочен на две позиции. Длина связи B—O составляет 1.49(4) Å, связей $\text{C}\equiv\text{N}$ и S—C — 1.13(5) Å и 1.696(13) Å соответственно, что согласуется с литературными данными [23, 36, 43, 48, 49].

Один из катионов цезия находится в окружении четырех борных остовов и двух атомов серы, в то время как второй — в окружении двух борных остовов трех атомов кислорода от двух экзополлиэдрических заместителей и атома азота от третьего аниона (рис. 3). Расстояние Cs—S составляет 3.966(17) Å, Cs—N — 3.07(5), а расстояние Cs—B лежит в диапазоне 3.49(3)—3.86(3) Å.

Анионы $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]^{2-}$ образуют sdвоенные слои (рис. 4), в которых экзополлиэдрические заместители “координированы” на атомы Cs, располагающиеся внутри каналов, образованных этими заместителями. Другие катионы расположены между этими слоями и “координируют” борные остовы.

Таким образом, в ходе настоящего исследования был разработан новый метод получения производных аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с пendantsными функциональными группами, заключающийся во взаимодействии анионов $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$, $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5]^-$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]^-$ с рядом C-, O-, S- и F-нуклеофильных реагентов в условиях механохимического синтеза. Показано, что данный метод позволяет синтезировать производные *клозо*-декаборатного аниона с пendantsными группами различного строения с высокими выходами за относительно малое время и без применения апротонных полярных растворителей. Использование *клозо*-декаборатов с различным типом экзополлиэдрических заместителей позволяет конструировать производные со спейсерными группами с заданными длиной и составом. Синтезированные соединения в дальнейшем могут быть модифицированы за счет реакционной способности пendantsных групп, а также могут быть использованы в качестве полидентатных лигандов за счет наличия донорных центров различного типа.

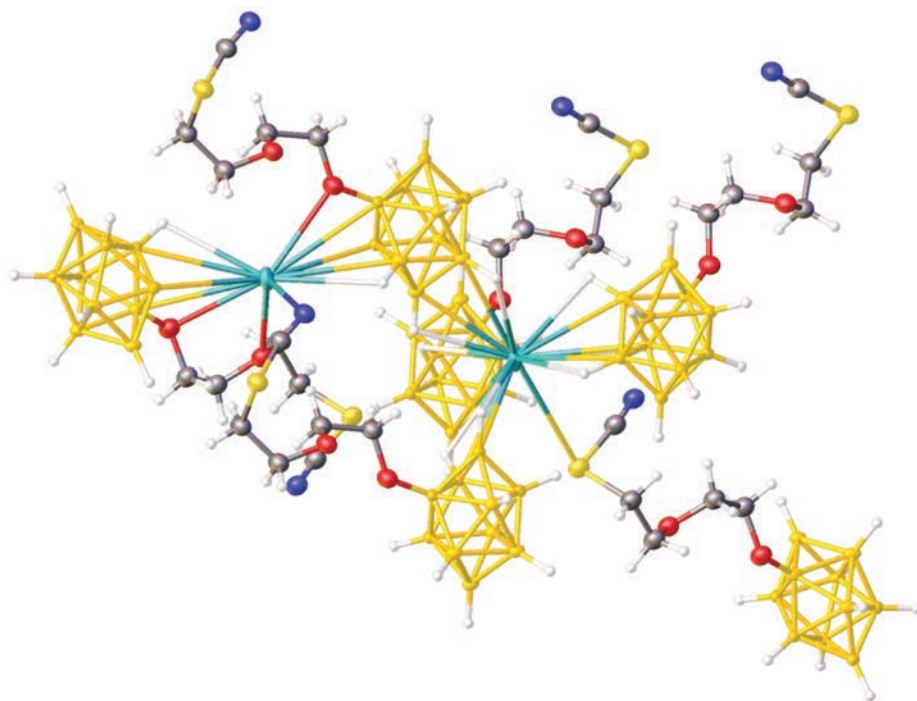


Рис. 3. Окружение катионов Cs^+ в структуре $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$.

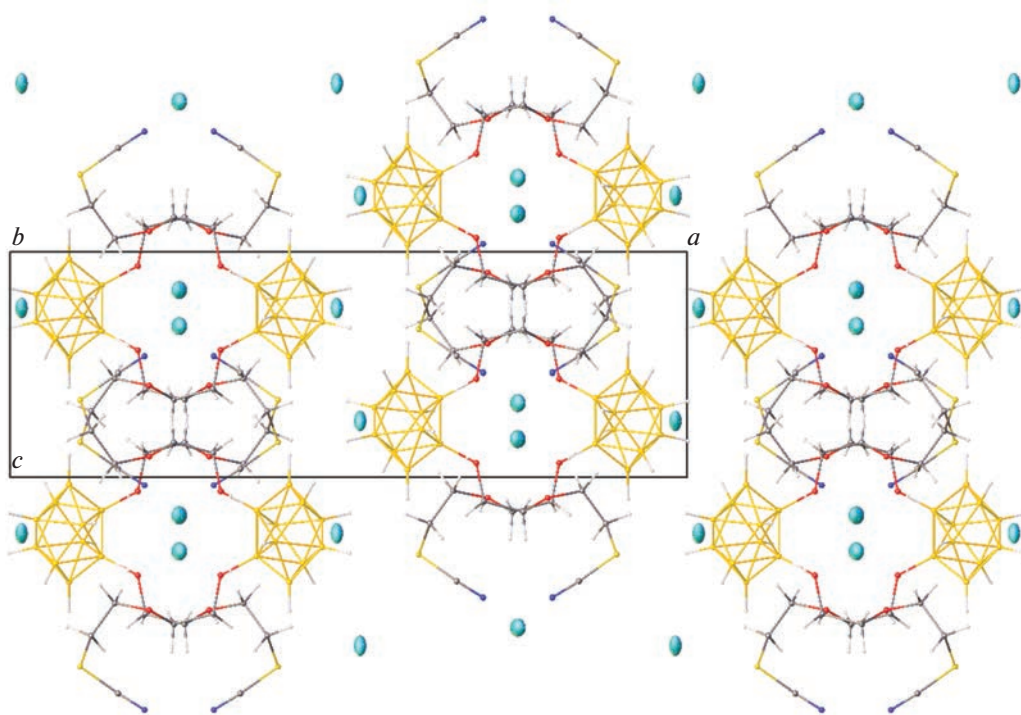


Рис. 4. Фрагмент упаковки в структуре $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от

01.09.2021 г. и оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X., Yang Z., Chen H., Wang Z. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
2. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
3. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 2002. V. 67. № 6. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
4. Sivaev I.B. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2017. V. 53. № 6. P. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
5. Yan Y., Rentsch D., Battaglia C. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 37. P. 12434. <https://doi.org/10.1039/C7DT02946B>
6. Yan J., Yang W., Zhang Q. et al. // *Chemical Communications.* 2020. V. 56. № 79. P. 11720. <https://doi.org/10.1039/D0CC04709K>
7. Dash B.P., Satapathy R., Maguire J.A. et al. // *New J. Chem.* 2011. V. 35. № 10. P. 1955. <https://doi.org/10.1039/C1NJ20228F>
8. Ould-Amar S., Peti E., Granie D. et al. // *Renewable Energy.* 2019. V. 143. P. 551. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.019>
9. Goszczyński T.M., Fink K., Boratyński J. et al. // *Expert Opin. Biol. Ther.* 2018. V. 18. № 1. P. 205. <https://doi.org/10.1080/14712598.2018.1473369>
10. Zharkov D.O., Yudkina A.V., Riesebeck T. et al. // *Am. J. Cancer Res.* 2021. V. 11. № 10. P. 4668.
11. Ali F., Hosmane N., Zhu Y. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
12. Leśnikowski Z.J., Schinazi R.F. // *J. Org. Chem.* 1993. V. 58. № 24. P. 6531. <https://doi.org/10.1021/jo00076a001>
13. Lesnikowski Z.J., Shi J., Schinazi R.F. // *J. Organometal. Chem.* 1999. V. 581. P. 156. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00129-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00129-1)
14. Sun Y.J., Zhang J.L., Zhang Y.B. et al. // *Chemistry.* 2018. V. 24. P. 10364. <https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
15. Białek-Pietrasa M., Olejniczak A.B., Paradowska E. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 798. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.07.002>
16. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // *Журн. неорган. хим.* 2022. Т. 67. № 1. С. 33] <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
17. Tetsushi Totani, Katsutoshi Aono, Kiyoe Yamamoto, Katsuya Tawara // *J. Med. Chem.* 1981. V. 24. № 12. P. 1492. <https://doi.org/10.1021/jm00144a024>
18. Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 7. С. 858.
19. Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 134.
20. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1750. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
21. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
22. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu. et al. // *J. Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
23. Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al. // *Polyhedron.* 2015. V. 101. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
24. Клюкин И.Н., Воинова В.В., Селиванов Н.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 12. С. 1536.
25. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov et al. // *Mendeleeev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2021.03.018>
26. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
27. 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>
28. Голубев А.В., Кубасов А.С., Турдыев Е.С. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 9. С. 1198.
29. Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshchev E.S. et al. // *Inorgan. Chim. Acta.* 2018. V. 477. P. 277. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
30. Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al. // *Polyhedron.* V. 123. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
31. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements.* 2019. P. 983. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
32. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // *Dalton Transactions.* 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
33. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al. // *Crystals.* 2016. V. 6. P. 60. <https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
34. Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. P. 2148. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
35. Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retivov V.M. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. P. 187. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
36. Matveev E.Y., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
37. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // *Dalton Trans.* 2008. V. 8. P. 977. <https://doi.org/10.1039/B715363E>
38. Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 6. С. 827.
39. Prikaznov A.V., Las'kova Y.N., Semioshkin A.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 12. P. 2550. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0392-4>
40. Матвеев Е.Ю., Лимарев И.П., Ничуговский А.И. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 8. С. 811.

41. Матвеев Е.Ю., Новиков С.С., Левицкая В.Я. и др. // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 5. С. 427.
42. Kikuchi S., Kanoh D., Sato S. et al. // J. Controlled Release. 2016. V. 237. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.017>
43. Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 834. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
44. Serdyukov A., Kosenko I., Druzina A., Grin et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 946. P. 121905.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121905>
45. Imperio D., Muz B., Azab et al. // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019. № 43. P. 7228.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201901412>
46. Druzina A.A., Kosenko I.D., Zhidkova O.B. // INEOS Open. 2020. V. 3. № 2. P. 70.
<https://doi.org/10.32931/io2008a>
47. Матвеев Е.Ю., Левицкая В.Я., Новиков С.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1717.
48. Semioshki A., Laskov J., Zhidkov O. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. № 3. P. 370.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.10.038>
49. Sivaev I.B., Kulikova N.Y., Nizhnik E.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 3. P. 519.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.11.027>
50. Beillard A., Bantreil X., Métro T.X. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 12. P. 7529.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00479>
51. Friščić T., Mottillo C., Titi H.M. // Angew. Chem. 2020. V. 132. № 3. P. 1030.
<https://doi.org/10.1002/ange.201906755>
52. Tan D., García F. // Chem. Rev. 2019. V. 48. № 8. P. 2274.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00813A>
53. Suárez-Alcántara K., Tena García J.R. // Materials. 2021. V. 14. № 10. P. 2561.
<https://doi.org/10.3390/ma14102561>
54. Mal'tseva N.N., Generalova N.B., Masanov A.Yu. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 13. P. 1631.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612130049>
55. Huot J., Cuevas F., Deledda S. et al. // Materials. 2019. V. 12. № 17. P. 2778.
<https://doi.org/10.3390/ma12172778>
56. Shin S., Um K., Ko G.H. et al. // Org. Lett. 2022. V. 24. № 17. P. 3128.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c00756>
57. Sha Y., Zhou Z., Zhu M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. P. e202203169.
58. Wang Q., Liu B., Feng K. et al. // Adv. Synthesis Catalysis. 2022. V. 364. № 24. P. 4174.
59. Volkov V.V., Myakishev K.G. // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 289. № 1–2. P. 51.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00057-2)
60. Borisov A.P., Makhaev V.D., Usyatinskii A.Y. et al. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 10. P. 1637.
<https://doi.org/10.1007/BF00697029>
61. Volkov V.V., Myakishev K.G. // 8 Int. Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON VIII), Program and Abstracts, The University of Tennessee, Knoxville, USA, 1993, p. 151
62. Malinina E.A., Korolenko S.E., Kubasov A.S. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 302. P. 122413.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122413>
63. Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 221.
64. Органикум. В 2-х т. Пер. с нем. Т. 1. М.: Мир, 1992.
65. Руководство по неорганическому синтезу. Пер. с нем. /Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. Т. 2.
66. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
67. 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>
68. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
69. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
70. Pretsch E., Clerc T., Seibl J. et al. Tables of spectral data for structure determination of organic compounds. Springer Science & Business Media, 2013.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР АНИОНА $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ С ИМИДАЗОЛИЕВЫМИ КАТИОНАМИ

© 2023 г. А. В. Голубев^{a,*}, А. С. Кубасов^a, А. Ю. Быков^a, Е. Ю. Матвеев^b, Н. А. Саркисов^b,
И. В. Новиков^b, П. С. Стародубец^c, Н. А. Романов^c, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

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

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

*e-mail: golalekseival@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 09.01.2023 г.

Предложен новый способ получения имидазолиевых солей перхлорированного *клозо*-декаборатного аниона $(RMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ ($R = H, n\text{-Et}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$). Синтез этих соединений может быть осуществлен простыми реакциями обмена между калиевой солью декахлор-*клозо*-декаборатного аниона $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ и хлоридами производных имидазолия. С помощью рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия для соединений $(EMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ и $(BMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$. Анионы $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в кристаллической решетке этих соединений связаны сеткой слабых взаимодействий $Cl...Cl$ с расстоянием между атомами хлора 2.246–3.623 Å.

Ключевые слова: кластеры бора, перхлорированные производные, *клозо*-декаборатный анион, ионные жидкости, РСА

DOI: 10.31857/S0044457X22602322, **EDN:** UFNNUM

ВВЕДЕНИЕ

Слабокоординирующие анионы играют важную роль в современной фундаментальной и прикладной химии [1]. Они находят применение в качестве стабилизирующих ионов для реакционноспособных катионов, таких как Et_3Si^+ , Et_2Al^+ и др. [2–4], или как компоненты ионных жидкостей [5–8]. Одними из таких анионов являются высшие *клозо*-боратные анионы и их производные [9–15]. Данные анионы обладают рядом уникальных свойств, что позволяет найти им различное применение [16–18]. В настоящее время известно достаточно большое количество соединений на их основе, которые можно считать ионными жидкостями [19, 20].

Известно, что главным отличием ионных жидкостей от кристаллических соединений является слабое кулоновское взаимодействие между ионами [21–23], приводящее к слабой координации между ними. Исследование этих возможных взаимодействий с помощью современных методов анализа, как экспериментальных, так и теоретических, позволит лучше узнать и в дальнейшем

предсказать наиболее подходящие катион/анионные составы.

Одними из катионов для исследований *клозо*-боратных анионов в качестве компонентов ионных жидкостей являются имидазолиевые катионы. Первыми объектами исследований подобных составов были *клозо*-декаборатный $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и *клозо*-додекаборатный $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ анионы [24] и их пергалогенированные аналоги $[B_nHal_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) [25–28]. Однако наличие двойного отрицательного заряда не позволило раскрыть их перспективность. Другими объектами исследований являлись карбораны и их производные $[RCB_{11}H_{11}]^-$ [29]. Один из способов модификации кластерных анионов бора – введение экзополлиэдрического заместителя, что позволяет не только изменить общий заряд системы до -1 , но и добиться необходимых физико-химических свойств [30–34]. В связи с этим данные анионы также были исследованы как перспективные компоненты ионных жидкостей [35].

В настоящей работе представлен новый способ получения солей перхлорированного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ с рядом имидазолие-

вых катионов: MIM (метилимидазолий), EMIM (1-этил-3-метилимидазолий), BMIM (1-бутил-3-метилимидазолий), MOIM (1-метил-3-октилимидазолий). Кроме того, методами рентгеноструктурного анализа и анализа поверхности Хиршфельда исследованы кристаллические упаковки и межмолекулярные взаимодействия соединений $(\text{EMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $(\text{BMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, что позволит расширить понимание слабых межмолекулярных взаимодействий в соединениях подобного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ был получен по известной методике [36]. (MIM)Cl (95%, Aldrich), (EMIM)Cl (98%, Aldrich), (BMIM)Cl (98%, Aldrich), (MOIM)Cl (97%, Aldrich) и ацетонитрил являлись коммерческими препаратами и не требовали дополнительной очистки.

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

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ ФП “Люмекс”) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в тетрагидрометане CCl_4 .

Спектры ^{11}B , ^1H , ^{13}C ЯМР растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 96.32, 300.3, 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трехфтористого бора.

Рентгеноструктурные исследования. Кристаллы солей $(\text{EMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $(\text{BMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, пригодные для рентгеноструктурных исследований, получали медленным парофазным насыщением ацетонитрильного раствора диэтиловым эфиром при температуре $+4^\circ\text{C}$. Набор дифракционных отражений получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [37]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [38]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экр}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты выполнены с использованием программы SHELXTL [39]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [40].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структур приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2226235, 2226236).

Анализ поверхности Хиршфельда был выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [41]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности и $d_{\text{ном}}$: поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а. е.

Синтез $(\text{MIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (1). К раствору соли MIMCl (87.7 мг, 0.74 ммоль) в ацетонитриле медленно приливали раствор соли $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ (200 мг, 0.37 ммоль) в ацетонитриле, после чего образовавшийся мелкодисперсный осадок отфильтровывали, а раствор упаривали на ротаторном испарителе. К полученному остатку приливали 10 мл этилацетата и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали (2×10 мл) диэтиловым эфиром. Получено 204.2 мг (0.32 ммоль) $(\text{MIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Выход 88%. Ниже приведены результаты элементного анализа для $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{N}_4$. Найдено, %: С 15.13; Н 2.18; N 8.79. Вычислено, %: С 15.28; Н 2.24; N 8.91. ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): -4.2 (s, 2В, В1, В10), -11.3 (s, 8В, В2–В9). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): 10.1 (s, 2Н, NH), 8.96 (s, 2Н, NCHN), 7.26 (s, 2Н, СН), 7.24 (s, 2Н, СН), 3.82 (s, 6Н, NCH₃). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): 136.5 (NCHN), 123.4 (СН), 121.5 (СН), 36.2 (NCH₃). ИК-спектр (CCl_4 , ν , см^{-1}): 3349, 3154, 3118, 1562, 1471, 1161, 1002, 832, 743, 620, 522.

Синтез $(\text{EMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (2). Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения 1. Из EMIMCl (108.4 мг, 0.74 ммоль) и $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 230.4 мг (0.34 ммоль) $(\text{EMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Выход составил 91%. Ниже приведены данные элементного анализа для $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}\text{N}_4$. Найдено, %: С 20.91; Н 3.15; N 8.11. Вычислено, %: С 21.04; Н 3.24; N 8.18. ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): -4.2 (s, 2В, В1, В10), -11.3 (s, 8В, В2–В9). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): 8.96 (s, 2Н, NCHN), 7.26 (s, 2Н, СН), 7.24 (s, 2Н, СН), 4.30 (m, 4Н, NCH₂), 3.98 (s, 6Н, NCH₃), 1.56 (t, 6Н, NCH₂СН₃). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): 136.5 (NCHN), 123.4 (СН), 121.5 (СН), 45.5 (NCH₂), 36.7 (NCH₃), 13.8 (NCH₂СН₃). ИК-спектр (CCl_4 , ν , см^{-1}): 3149, 3115, 2961, 2932, 2876, 2861, 1564, 1468, 1160, 1003, 835, 742, 619, 520.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные для структур **2** и **3**

Соединение	2 (EMIM) ₂ [B ₁₀ Cl ₁₀]	3 (BMIM) ₂ [B ₁₀ Cl ₁₀]
Брутто-формула	C ₂₆ H ₄₇ B ₂₀ Cl ₂₀ N ₉	C ₁₆ H ₃₀ B ₁₀ Cl ₁₀ N ₄
<i>M</i>	1410.92	741.04
<i>T</i> , К	150	100.00
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i>
<i>a</i> , Å	18.116(4)	10.360(3)
<i>b</i> , Å	10.013(2)	19.804(7)
<i>c</i> , Å	35.185(7)	33.572(19)
α , град	90	74.67(2)
β , град	100.838(9)	88.83(2)
γ , град	90	85.973(12)
<i>V</i> , Å ³	6269(2)	6627(5)
<i>Z</i>	4	8
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	1.495	1.486
μ , мм ⁻¹	0.906	0.860
<i>F</i> (000)	2824.0	2992.0
Излучение, нм	MoK α (λ = 0.71073)	MoK α (λ = 0.71073)
Интервал углов 2 θ , град	4.234–60.06	3.774–53.842
Отражений собрано	40478	54156
Число независимых отражений	16893 [<i>R</i> _{int} = 0.0313, <i>R</i> _{sigma} = 0.0430]	28216 [<i>R</i> _{int} = 0.0374, <i>R</i> _{sigma} = 0.0602]
<i>GOOF</i>	1.099	1.048
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	<i>R</i> ₁ = 0.0520, <i>wR</i> ₂ = 0.1097	<i>R</i> ₁ = 0.0683, <i>wR</i> ₂ = 0.1497
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.0653, <i>wR</i> ₂ = 0.1165	<i>R</i> ₁ = 0.0867, <i>wR</i> ₂ = 0.1598

Синтез (BMIM)₂[B₁₀Cl₁₀] (3). Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения **1**. Из BMIMCl (129.1 мг, 0.74 ммоль) и K₂B₁₀Cl₁₀ (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 246.6 мг (0.33 ммоль) (BMIM)₂[B₁₀Cl₁₀]. Выход составил 90%. Ниже приведены данные элементного анализа для C₁₆H₃₀B₁₀Cl₁₀N₄. Найдено, %: C 25.81; H

3.99; N 7.43. Вычислено, %: C 25.93; H 4.08; N 7.56. ¹¹B ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м. д.): –4.2 (s, 2B, B1, B10), –11.3 (s, 8B, B2–B9). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м. д.): 8.98 (s, 2H, NCHN), 7.23 (s, 2H, CH), 7.22 (s, 2H, CH), 4.25 (m, 4H, NCH₂), 3.98 (s, 6H, NCH₃), 1.88 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.26 (m, 4H, N–CH₂CH₃), 0.98 (t, 6H, N–CH₃). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN, δ ,

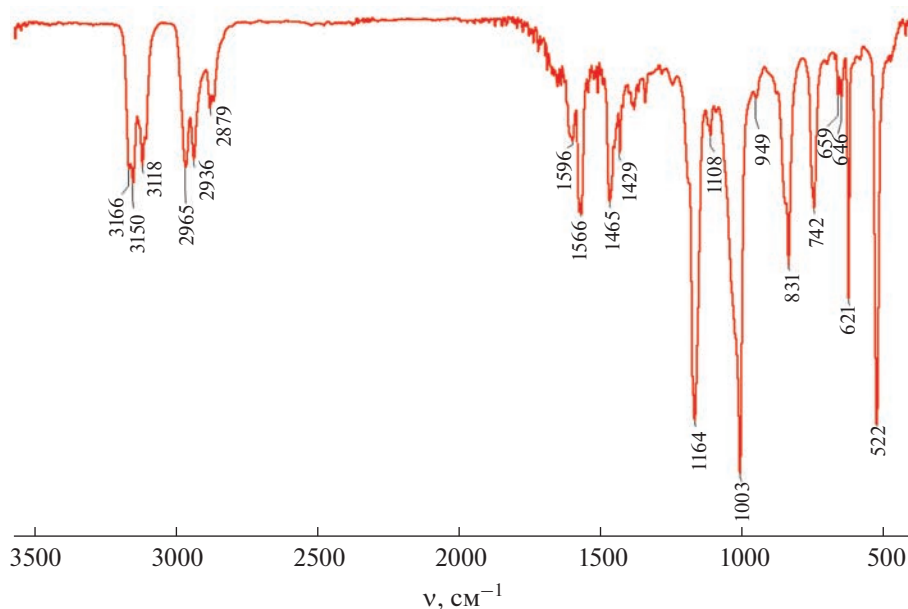


Рис. 1. ИК-спектр соединения $(\text{BMIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$.

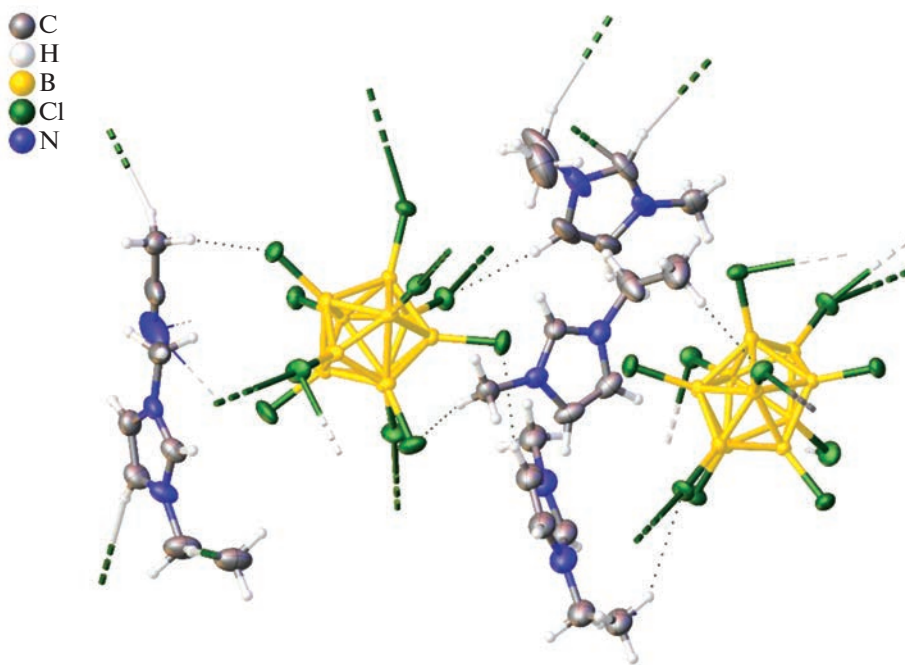


Рис. 2. Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки соединения **2**.

м. д.): 136.8 ($\text{N}\text{--}\text{CHN}$), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 ($\text{N}\text{--}\text{CH}_2$), 36.8 ($\text{N}\text{--}\text{CH}_3$), 32.1 ($\text{NCH}_2\text{--}\text{CH}_2$), 19.5 ($\text{N}\text{--}\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.3 ($\text{N}\text{--}\text{CH}_2\text{CH}_3$). ИК-спектр (CCl_4 , ν , cm^{-1}): 3166, 3150, 3118, 2965, 2879, 1596, 1566, 1465, 1429, 1164, 1108, 1003, 949, 831, 742, 659, 646, 621, 522.

Синтез $(\text{MOIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (4**).** Реакцию проводили аналогично вышеописанной методике для соединения **1**. Из MOIMCl (170.6 мг, 0.74 ммоль)

и $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ (200 мг, 0.37 ммоль) было получено 307.7 мг (0.32 ммоль) $(\text{MOIM})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$. Выход 88%. Ниже приведены данные элементного анализа для $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}\text{N}_4$. Найдено, %: С 30.32; Н 4.79; N 5.77. Вычислено, %: С 30.48; Н 4.90; N 5.92. ^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м. д.): -4.2 (s, 2В, В1, В10), -11.3 (s, 8В, В2–В9). ^1H ЯМР-спектр

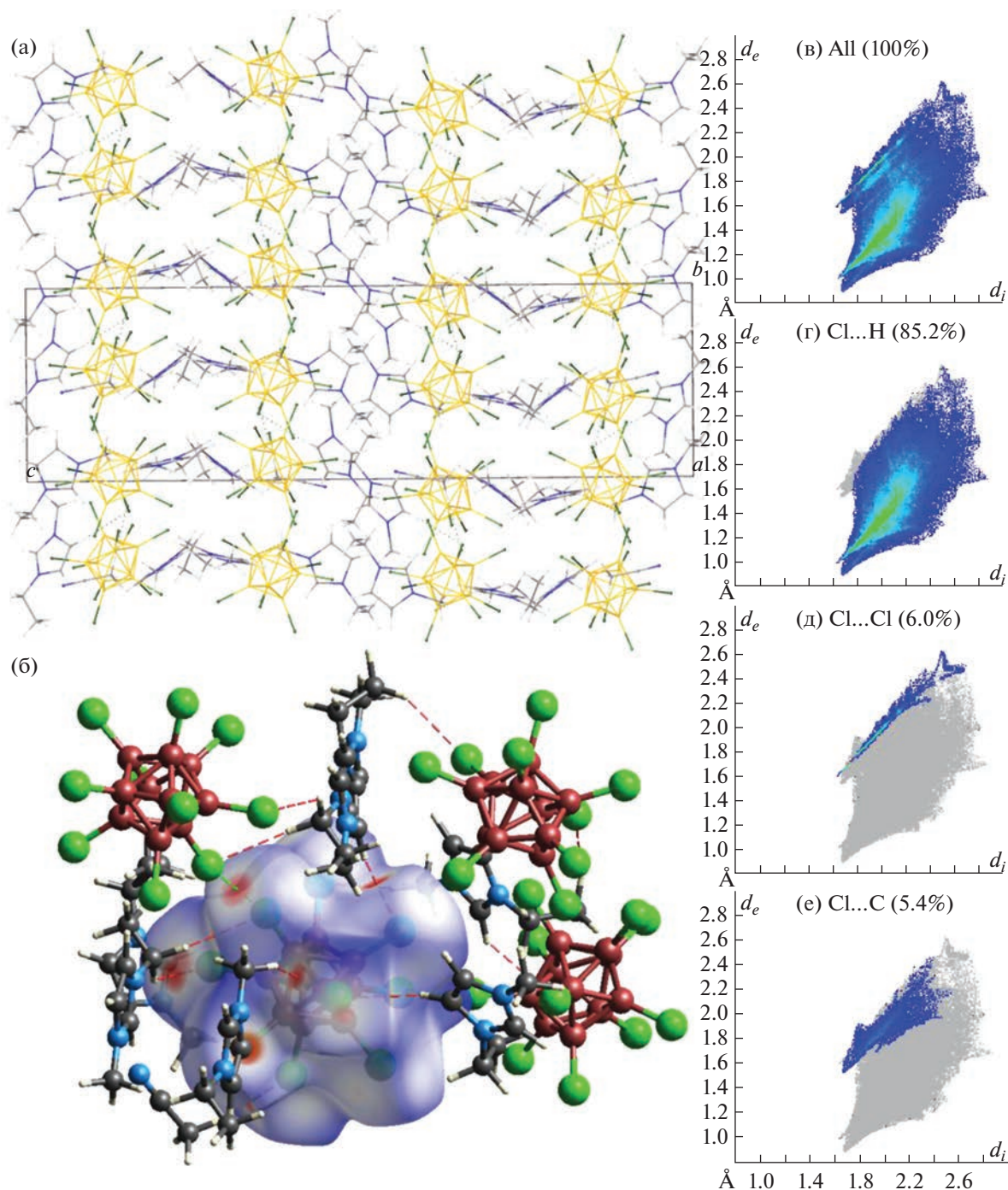


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки (а), d_{norm} поверхность Хиршфельда комплекса аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ в соли 2 (б), 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы контактов Cl...H (г), Cl...Cl (д) и Cl...C (е).

(CD₃CN, δ , м. д.): 8.97 (s, 2H, NCHN), 7.24 (s, 2H, CH), 7.22 (s, 2H, CH), 4.25 (m, 4H, NCH₂), 3.97 (s, 6H, NCH₃), 1.88 (m, 4H, NCH₂CH₂), 1.26 (m, 16H, N-(CH₂)₄CH₃), 0.97 (t, 6H, N-CH₃). ¹³C ЯМР-спектр (CD₃CN, δ , м. д.): 136.8 (NCHN), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 (NCH₂), 36.8 (NCH₃), 32.1 (NCH₂CH₂), 31.0–24.0 (N-(CH₂)₄-CH₂CH₃), 19.5 (N-CH₂CH₃), 13.3 (N-CH₂CH₃). ИК-спектр (CCl₄,

ν , см⁻¹): 3148, 3116, 2967, 2933, 2878, 2861, 1566, 1467, 1166, 1003, 832, 743, 618, 519.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез. Для проведения стандартных реакций обмена катионов использовали растворимые в ацетонитриле калиевые соли перхлорированного

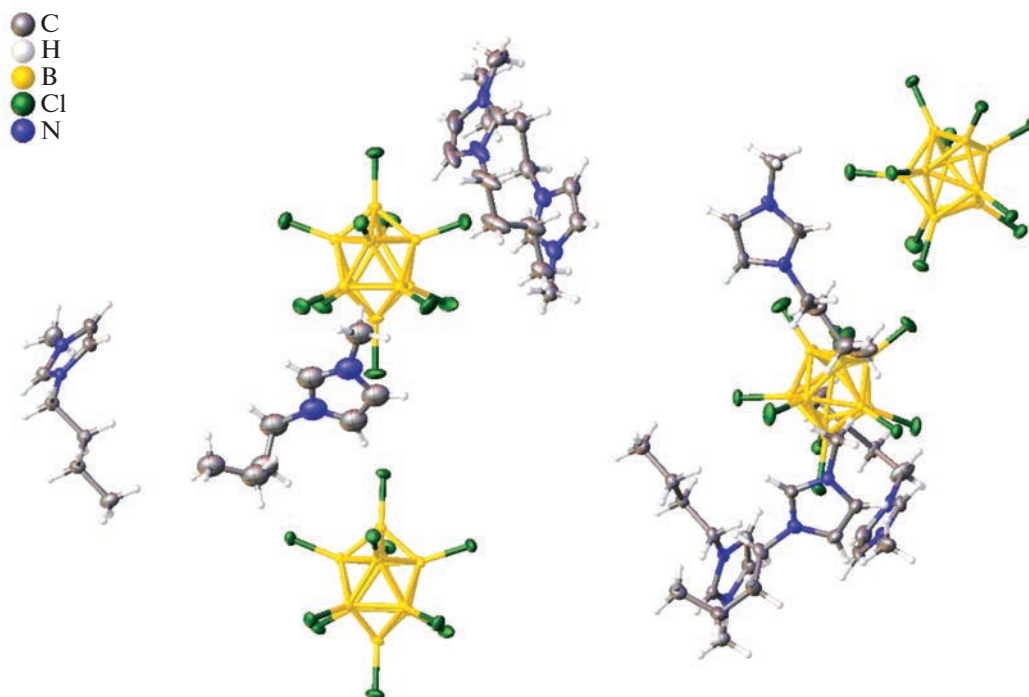
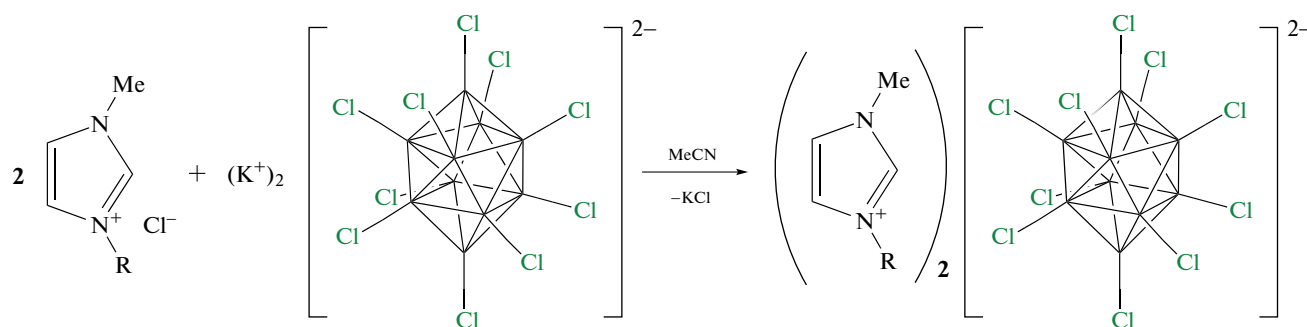


Рис. 4. Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки соединения 3.

клозо-декаборатного аниона $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ с соответствующими хлоридами производных имидазолия

$(RMIM)Cl$ ($R = H, n\text{-Et}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_8H_{17}$). Общая схема синтеза приведена ниже:



$R = H$ (1), Et (2), Bu (3), $n\text{-C}_8H_{17}$ (4)

Схема 1. Схема синтеза имидзольевых солей перхлорированного клозо-декаборатного аниона.

Образовавшийся твердый хлорид калия KCl отфильтровывали, а фильтрат упаривали на ротаторном испарителе и обрабатывали этилацетатом на ультразвуковой ванне. Полученный осадок отфильтровывали и полностью высушивали в вакууме масляного насоса. Чистоту конечных соединений подтверждали данными CHN-элементного анализа.

В ИК-спектре конечного соединения, например $(BMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ (рис. 1), наблюдаются две группы полос, которые можно отнести к катионной и анионной частям. Полосы в области $3170\text{--}2870\text{ см}^{-1}$ являются характеристичными для ва-

лентных колебаний C—H, полоса при 831 см^{-1} отвечает валентным колебаниям C—N, а полосы в области $1600\text{--}600\text{ см}^{-1}$ относятся к структурным колебаниям в катионе $(BMIM)^+$ [42]. Для аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ наблюдаются три интенсивные полосы при $1164, 1003$ и 522 см^{-1} , характеристичные для колебаний B—Cl [15].

Таким образом, данный метод синтеза позволяет получать интересующие нас соединения с перхлорированным клозо-декаборатным анионом $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$

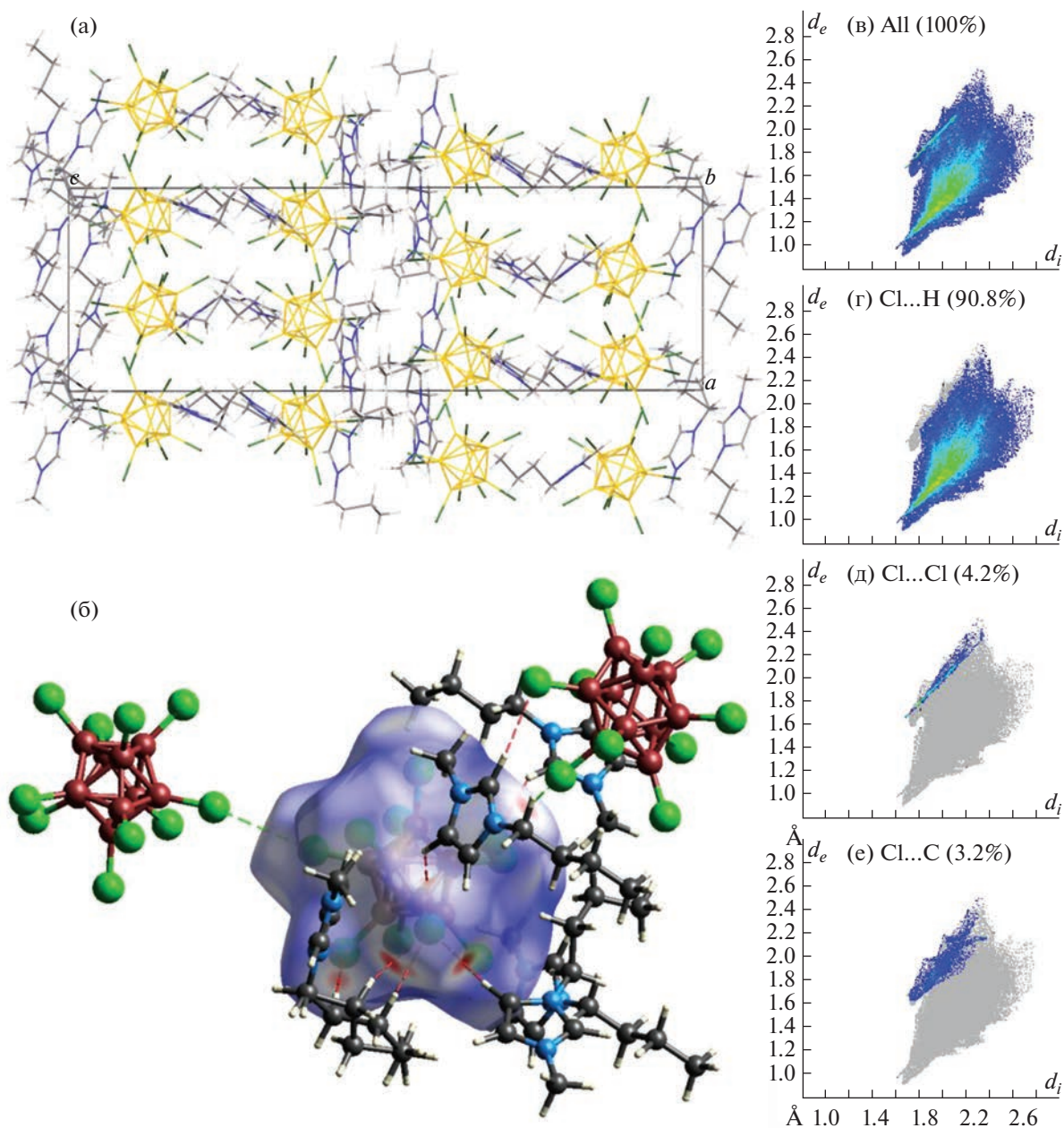


Рис. 5. Фрагмент кристаллической упаковки (а), d_{norm} поверхность Хиршфельда комплекса аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ в соли 3 (б), 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы контактов Cl...H (г), Cl...Cl (д) и Cl...C (е).

с высоким выходом и использовать катионы имидазолия с заместителями различного строения.

Рентгеноструктурный анализ и анализ поверхности Хиршфельда. Моноклинная элементарная ячейка ($P2_1/c$) соли 2 содержит четыре катиона (ЕМИМ)⁺, два аниона $[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ и молекулу ацетонитрила (рис. 2). Один из катионов разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0.5 : 0.5. Этильная группа второго катиона разупорядочена с заселенностями 0.512 : 0.488. Додекахлор-кклозо-додекаборатный анион образует слабые контакты

Cl...Cl с соседними анионами (расстояния Cl—Cl лежат в диапазоне 3.246–3.420 Å) и контакты H...Cl с катионами имидазолия.

В кристалле соли 2 образуются катионно-анионные слои, параллельные плоскости *ab*. Анионы в слое связаны слабыми взаимодействиями Cl...Cl, которые показаны на поверхности Хиршфельда аниона в виде красных пятен и пунктирных зеленых линий на рис. 2а. На 2D-развертке поверхности Хиршфельда аниона контакты Cl...Cl представлены в виде острого зубца с наименьшими значениями d_e

и d_i , равными 1.6 Å. На данный тип взаимодействий приходится 6% поверхности Хиршфельда аниона, в то время как наибольший процент взаимодействий (85.2%) приходится на контакты Cl...H, на контакты Cl...C приходится 5.4% взаимодействий, а на контакты Cl...N – 3.3% (рис. 3).

Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки (*P*-1) соли **3** содержит четыре независимых аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и восемь катионов $(BMIM)^+$, один из которых разупорядочен по двум позициям с заселенностями 0.5 : 0.5, а бутильная группа второго разупорядочена по двум позициям (рис. 4). Как и в описанном выше соединении, в соли **3** анионы связаны слабыми взаимодействиями Cl...Cl, расстояния Cl...Cl лежат в диапазоне 3.306–3.623 Å.

Аналогично соли **2** при упаковке в соли **3** образуются катионно-анионные слои, параллельные плоскости *ab* (рис. 4а). Анионы образуют цепочки, связанные контактами Cl...Cl, вдоль оси *a*, которые представлены на поверхности Хиршфельда аниона в виде красных пятен и показаны пунктирными зелеными линиями. Среднее значение d_e и d_i немного больше, чем в соли **2**, и составляет 1.65 Å, на контакты Cl...Cl также приходится меньший процент поверхности аниона (4.2%), в то время как на контакты Cl...H – 90.8%, что на 5.6% больше, чем в соли **2**. На контакты Cl...C приходится 3.2% поверхности Хиршфельда аниона (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый простой способ получения имидазолиевых солей декахлор-клозо-декаборатного аниона $(RMIM)_2[B_{10}Cl_{10}]$ (*R* = H, *n*-Et, *n*-Bu, *n*-C₈H₁₇). Исследование некоторых полученных целевых соединений с помощью рентгеноструктурного анализа для соединений **2** и **3** показало, что в элементарной ячейке наблюдается наличие нескольких анионов и катионов, обусловленное стерической затрудненностью ионов в структуре, что в результате приводит к снижению способности этих соединений к кристаллизации. Это, в свою очередь, говорит об уменьшении межмолекулярных взаимодействий и приводит к снижению температуры плавления данных соединений. Изучение полученных кристаллических упаковок с помощью анализа поверхности Хиршфельда для аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ показало, что наблюдается наличие слабых межмолекулярных взаимодействий между анионами и катионами, которые образованы контактами Cl...Cl, Cl...H, Cl...C, Cl...N.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-207.2022.1.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krossing I., Raabe I.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. V. 43. № 16. P. 2066.
<https://doi.org/10.1002/anie.200300620>
2. *Kessler M., Knapp C., Sagawe V. et al.* // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 11. P. 5223.
<https://doi.org/10.1021/ic100337k>
3. *Kim K.C., Reed C.A., Long G.S. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 26. P. 7662.
<https://doi.org/10.1021/ja0259990>
4. *Knapp C.* // *Compr. Inorg. Chem. II.* 2013. V. 1. P. 651.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
5. *Zhu Y., Hosmane N.S.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 2017. № 38. P. 4369.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700553>
6. *Martínez-Palou R.* // *Mol. Divers.* 2010. V. 14. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1007/s11030-009-9159-3>
7. *El Abedin S.Z., Pölleth M., Meiss S.A. et al.* // *Green Chem.* 2007. V. 9. № 6. P. 549.
<https://doi.org/10.1039/b614520e>
8. *Zhao D., Liao Y., Zhang Z.D.* // *Clean – Soil, Air, Water.* 2007. V. 35. № 1. P. 42.
<https://doi.org/10.1002/clen.200600015>
9. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 2010. V. 75. № 11. P. 1149.
<https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
10. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al.* // *Crystal.* 2016. V. 6. № 5. P. 60.
<https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
11. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Turyshchev E.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1333.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090041>
12. *Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2089.
<https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
13. *Ivanov S.V., Davis J.A., Miller S.M. et al.* // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42. № 15. P. 4489.
<https://doi.org/10.1021/ic0344160>
14. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 13. P. 1673.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
15. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al.* // *Russ. J. Coord. Chem.* 2021. V. 47. № 8. P. 519.
<https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>
16. *Stogniy M.Y., Bogdanova E.V., Anufriev S.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1537.
<https://doi.org/10.1134/S00360236220600848>
17. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 1. P. 28.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
18. *Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 5. P. 628.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
19. *Sivaev I.B.* // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2017. V. 53. № 6–7. P. 638.
<https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>

20. Green M.D., Long T.E. // Polym. Rev. 2009. V. 49. № 4. P. 291.
<https://doi.org/10.1080/15583720903288914>
21. Markiewicz R., Klimaszyk A., Jarek M. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 11. P. 5935.
<https://doi.org/10.3390/ijms22115935>
22. Pádua A.A.H., Costa Gomes M.F., Canongia Lopes J.N.A. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 11. P. 1087.
<https://doi.org/10.1021/ar700050q>
23. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 546.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040105>
24. Jiao N., Zhang Y., Liu L. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 26. P. 13341.
<https://doi.org/10.1039/c7ta04038e>
25. Nieuwenhuyzen M., Seddon K.R., Teixidor F. et al. // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 3. P. 889.
<https://doi.org/10.1021/ic801448w>
26. Belletire J.L., Schneider S., Shackelford S.A. et al. // J. Fluor. Chem. 2011. V. 132. № 11. P. 925.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.07.009>
27. Zhou N., Zhao G., Dong K. et al. // RSC Adv. 2012. V. 2. № 26. P. 9830.
<https://doi.org/10.1039/c2ra21700g>
28. Golub I.E., Filippov O.A., Belkova N.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1639.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110073>
29. Larsen A.S., Holbrey J.D., Tham F.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 30. P. 7264.
<https://doi.org/10.1021/ja0007511>
30. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Zhurenko S.V. et al. // Polyhedron. 2021. V. 210. P. 115514.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115514>
31. 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>
32. Matveev E.Y., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 776.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
33. Matveev E.Y., Levitskaya V.Y., Novikov S.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 1928.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601532>
34. Burdenkova A.V., Zhdanov A.P., Klyukin I.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1616.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621110036>
35. Justus E., Rischka K., Wishart J.F. et al. // Chem. – A Eur. J. 2008. V. 14. № 6. P. 1918.
<https://doi.org/10.1002/chem.200701427>
36. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Vologzhanina A.V. et al. // Polyhedron. 2016. V. 117. P. 561.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.016>
37. SAINT, Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA 2018
38. 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>
39. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № Md. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
40. 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>
41. 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>
42. Dharaskar S.A., Varma M.N., Shende D.Z. et al. // Sci. World J. 2013. V. 2013. № 395274. P. 1.
<https://doi.org/10.1155/2013/395274>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.344.01+546.273+661.635

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

ПОЛИМОРФИЗМ В СИСТЕМЕ $\text{Mg}_3\text{VPO}_7\text{--Ni}_3\text{VPO}_7$

© 2023 г. М. Н. Смирнова^а, *, М. А. Копьева^а, Г. Д. Нипан^а,
Г. Е. Никифорова^а, А. Д. Япрынцева^а, А. А. Архипенко^а, М. С. Доронина^а

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

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 11.02.2023 г.

Принята к публикации 11.02.2023 г.

Образцы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{VPO}_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$), синтезированные твердофазным способом при 980°C и охлажденные в инерционно-термическом режиме, исследованы методами рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии, диффузного отражения и рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Впервые экспериментально получена кристаллическая фаза Ni_3VPO_7 с нецентросимметричной гексагональной структурой $\beta\text{-Zn}_3\text{VPO}_7$. Обнаружена область совместного существования $\alpha\text{-Mg}_3\text{VPO}_7$ и Ni_3VPO_7 . Анализ спектров диффузного отражения образца $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{VPO}_7$ показал наличие интенсивной полосы поглощения Ni^{2+} в синей области спектра.

Ключевые слова: борофосфаты, фазовые состояния

DOI: 10.31857/S0044457X2260236X, **EDN:** UFWYXL

ВВЕДЕНИЕ

Борофосфаты $\alpha\text{-Mg}(\text{Zn})_3\text{VPO}_7$ (*Imm2*) [1, 2], Cd_3VPO_7 (*Pna2₁*) [3], $\beta\text{-Zn}_3\text{VPO}_7$ (*P-6*) [1, 4–6] и Ba_3VPO_7 (*P6₃mc*) [7] представляют собой материалы нелинейной оптики и, легированные оксидами редкоземельных элементов, могут использоваться в диодах белого света WLED [8–12]. В настоящее время синтезирован Co_3VPO_7 (*Cm*) [13, 14], используемый в качестве катализатора при электролизе воды, и низкотемпературный антиферромагнетик $\text{Co}_2\text{SrVPO}_7$ (*P2₁/c*) [15], получен ограниченный твердый раствор $\beta\text{-Zn}_{3(1-x)}\text{Mn}_{3x}\text{VPO}_7$ ($x = 0.005, 0.05, 0.1$), обладающий характеристиками красного люминофора [16]. Для белых светодиодов WLED оптически активной матрицей для введения люминесцентных катионов может служить структура Mg_3VPO_7 , однако из-за возможности полиморфного превращения $\beta \leftrightarrow \alpha$ [1] при охлаждении синтезированные беспримесные кристаллы разрушаются, что приводит к потере оптических характеристик. Возникает необходимость стабилизации Mg_3VPO_7 с помощью допирования. Задача осложняется проблемой получения однофазного борофосфата магния [2]. Получению Mg_3VPO_7 способствует значительный избыток периклаза MgO и препятствует

образование смеси котоит $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ –фаррингтонит $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8$ [17, 18].

В настоящей работе исследованы составы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{VPO}_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) квазитройной системы MgO--NiO--VPO_4 (рис. 1). Изучена возможность катионного замещения и получения стабильной фазы борофосфата никеля Ni_3VPO_7 . Для отдельных составов исследованы оптические свойства в УФ-видимом и ИК-диапазоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{VPO}_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) синтезировали твердофазным методом, используя в качестве прекурсоров MgO (х. ч.), H_3VO_3 (х. ч.), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (х. ч.) и NiO (х. ч.). Рассчитанные количества перемешанных и перетертых реагентов нагревали со скоростью 5 град/мин до 980°C, отжигали в течение 8 ч и охлаждали в инерционно-термическом режиме.

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° [17]. Обработку результатов осуществляли с помощью программного пакета DIFFRAC EVA. Расчет процентного содержания фаз в образцах и кристаллографических параметров отдельных со-

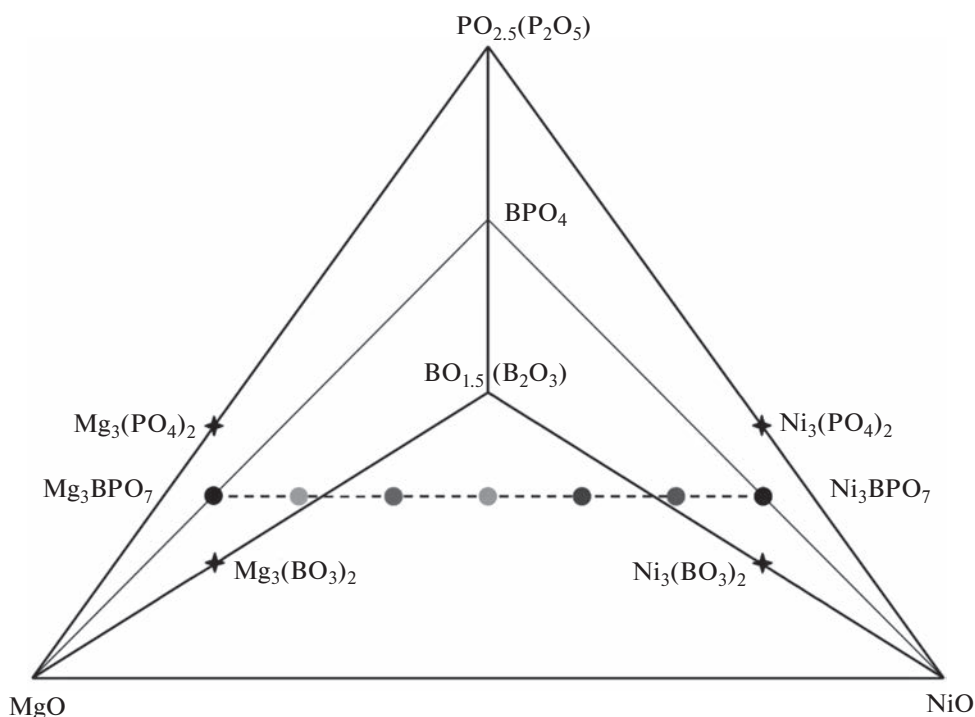


Рис. 1. Исследованные составы в концентрационном тетраэдре $\text{MgO—NiO—B}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5$.

единений проводили методом полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) с использованием спектрометра Спектроскан Макс-GVM (Россия) контролировали содержание Mg, Ni, P в синтезированных образцах (условия анализа указаны в табл. 1). Содержание элементов устанавливали с помощью метода фундаментальных параметров, заложенного в программном обеспечении “Спектр-Квант”. В табл. 2 представлено сравнение экспериментальных результатов и теоретических значений концентраций основных элементов в образце $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$. На основании полученных данных можно сделать вывод, что в образце $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ сохраняется исходное соотношение Mg : Ni : P. Аналогичные результаты получены для остальных образцов.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области $4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} [17].

Спектры диффузного отражения в диапазоне $200\text{—}1000\text{ нм}$ регистрировали с помощью модульной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов номинальных составов $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) приведены на рис. 2. Недопированный Mg_3BPO_7 (рис. 2, кривая 1) содержит ~60 мас. % моноклинной фазы $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ с примесями ортобората $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ и ортофосфата магния $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Вве-

Таблица 1. Условия анализа методом РФС

Элемент	Тип линии	Кристалл-анализатор	Длина волны, мÅ	Экспозиция, с	Напряжение трубки, кВ	Ток трубки, мА
Mg	K_α	RbAP	9890.25	50	40	3.5
Ni	$K_{\beta 1}$	LiF200	1500.17	6	40	0.5
P	K_α	PET	6157.90	19	40	3.5

Таблица 2. Результаты элементного анализа образца $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ методом РФС и их сравнение с теоретическими значениями

Элемент	Массовое соотношение, %	
	теоретическое	экспериментальное
Mg	23.45	23.34 ± 1.13
Ni	56.63	57.22 ± 2.76
P	19.92	19.4 ± 1.05
Атомное соотношение Mg : Ni : P		
	теоретическое	экспериментальное
	1.50 : 1.50 : 1.00	1.50 : 1.52 : 0.98

ление никеля способствует увеличению содержания $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ в образцах до 90 мас. %. При этом наблюдается монотонное уменьшение объема кристаллической решетки $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$, что может свидетельствовать о частичном встраивании Ni в подрешетку магния, однако процент замещения магния на никель в структуре борофосфата не оценен. Наряду с основной фазой в образцах с $n = 0.5$ и 1.0 образуются NiO и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (рис. 2, кривые 2 и 3). При увеличении содержания никеля появляется примесь небольшого количества бората никеля, а также ограниченного твердого раствора $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x)_3(\text{PO}_4)_2$, изоструктурного фосфату никеля и устойчивого в интервале $0.4 \leq x \leq 0.6$ [19] (рис. 2, кривые 4 и 5). Моноклинный борофосфат магния $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ остается основной фазой вплоть до состава $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{2.5}\text{BPO}_7$, однако начиная с $\text{MgNi}_2\text{BPO}_7$ наблюдается образование гексагональной фазы Ni_3BPO_7 , изоструктурной $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$ [20] (рис. 2, кривые 5–7). При полной замене магния на никель содержание фазы Ni_3BPO_7 в образце достигает 45 мас. % (рис. 2, кривая 7). Следует отметить, что в данных условиях термообработки борофосфат магния образуется в виде моноклинной фазы, изоструктурной низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$. По данным ДТА [2], обратимый переход в высокотемпературную фазу $\beta\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ происходит при температуре около 1200°C . После замещения магния на никель стабильной оказывается высокотемпературная модификация борофосфата при охлаждении вплоть до комнатной температуры. Полученный борофосфат никеля Ni_3BPO_7 имеет гексагональную кристаллическую структуру, соответствующую высокотемпературной фазе $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$. Таким образом, небольшое уменьшение радиуса катиона приводит к снижению температуры фазового перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$ для Ni_3BPO_7 более чем на 1000°C , в то время как для Mg_3BPO_7 переход в β -фазу не достигается из-за плавления. Кристаллическая структура $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$ была рассчитана по данным рентгеновской дифракции

методом полнопрофильного анализа с использованием данных о строении $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$ [9]. Результаты расчета представлены в табл. 3.

На рис. 3 представлены ИК-спектры $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0.0, 1.0, 2.0, 3.0$). В ИК-спектре Mg_3BPO_7 присутствуют валентные асимметричные/симметричные колебания В–О при $1230/1050\text{ см}^{-1}$ и Р–О при $1050/990\text{ см}^{-1}$, а также деформационные колебания треугольников BO_3 при $790, 750$ и 660 см^{-1} и тетраэдров PO_4 при 560 и 420 см^{-1} , что соответствует результатам, полученным в работе [2]. С увеличением содержания никеля наблюдается расщепление отдельных полос, относящихся к колебаниям В–О, а также небольшое их смещение в низкочастотную область. Полосы поглощения при $1360, 1320, 1270$ и 1200 см^{-1} соответствуют асимметричным, а полосы при 900 см^{-1} – симметричным валентным колебаниям В–О в треугольниках BO_3 [21]. Деформационным колебаниям BO_3 отвечают пики при $730, 650, 610, 500, 460$ и 420 см^{-1} [21]. Асимметричные и симметричные валентные колебания Р–О наблюдаются при $1060/1020$ и 980 см^{-1} , а деформационные колебания в тетраэдре PO_4 – при $630, 570$ и 530 см^{-1} [22].

Результаты исследования оптических свойств образцов Ni_3BPO_7 и $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ в УФ-видимом диапазоне спектра представлены на рис. 4 с помощью функции Кубелки–Мунка [23], которую можно считать прямо пропорциональной поглощению, пренебрегая наличием сильного рассеяния или пропускания света образцами. В полученных спектрах наблюдается ряд интенсивных полос, связанных с электронными переходами с

Таблица 3. Параметры кристаллической ячейки $\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$ (пр. гр. $R\bar{6}$)

Параметр	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$
$\beta\text{-Ni}_3\text{BPO}_7$	8.4108(9)	12.413(1)	760.5(2)	5.5	7.2

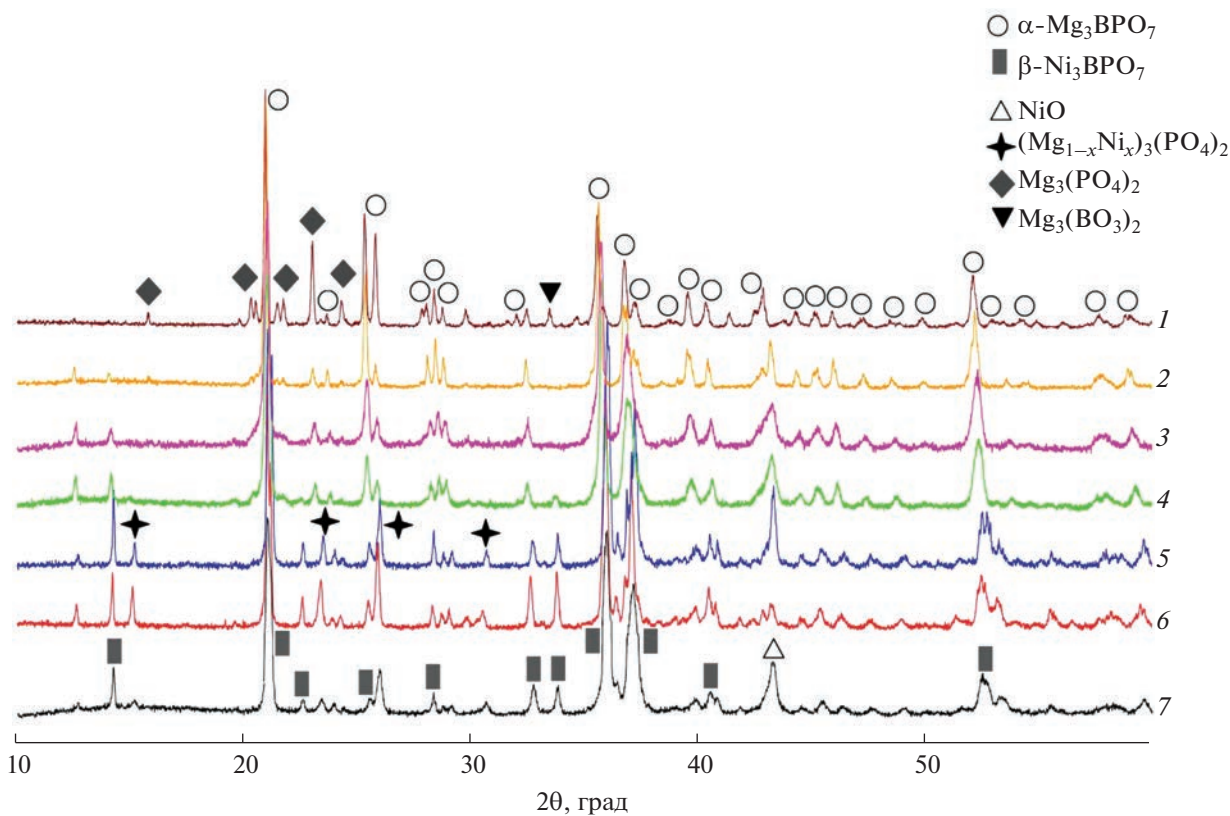


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{Mg}_3 - n\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4), 2.0 (5), 2.5 (6), 3.0 (7).

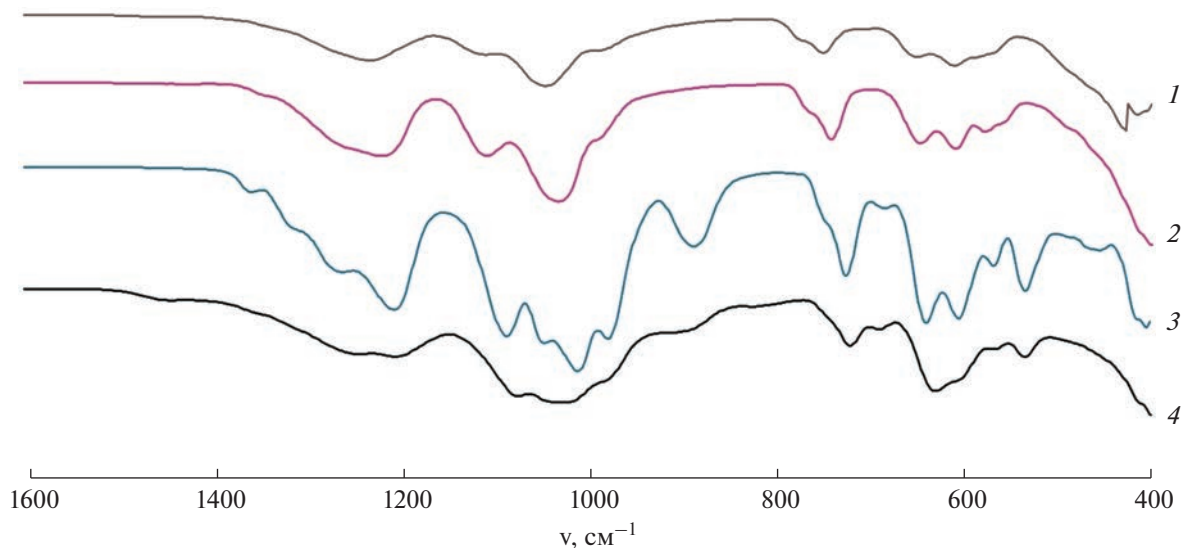


Рис. 3. ИК-спектры $\text{Mg}_3 - n\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 0.0$ (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 3.0 (4).

участием Ni^{2+} . Полосу с максимумом при 300 нм можно отнести к полосе переноса заряда Ni(II)–O [24]. Широкие полосы при 360–500 и 600–980 нм

относятся к полосам собственного поглощения Ni^{2+} и имеют множество компонентов, что говорит о низкой симметрии окружения Ni^{2+} и наличии

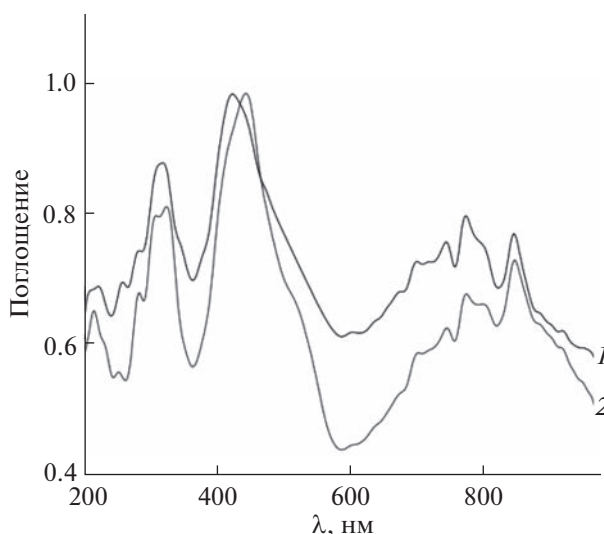


Рис. 4. Спектры образцов $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$: $n = 3$ (1) и 1.5 (2) в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазоне.

у него разных кристаллографических позиций [24]. Полученные полосы нельзя с уверенностью отнести ни к симметричному октаэдрическому, ни к тетраэдрическому окружению [25].

Результаты хорошо согласуются с наличием в структурах $\alpha\text{-Mg}_3\text{BPO}_7$ и Ni_3BPO_7 кислородных полиэдров с КЧ = 4 и 5, отличающихся от симметричных октаэдрических и тетраэдрических полиэдров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы $\text{Mg}_{3-n}\text{Ni}_n\text{BPO}_7$ ($n = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0$) исследованы методом рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Впервые экспериментально получена кристаллическая фаза Ni_3BPO_7 со структурой $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$. При изменении состава от Mg_3BPO_7 к Ni_3BPO_7 наблюдается область ограниченных твердых растворов, изоструктурных моноклинному $\alpha\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$ и гексагональному $\beta\text{-Zn}_3\text{BPO}_7$. Анализ спектров диффузного отражения образца $\text{Mg}_{1.5}\text{Ni}_{1.5}\text{BPO}_7$ показал наличие интенсивных полос поглощения Ni^{2+} в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазоне.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liebertz J., Stähr S. // Z. Kristallogr. 1982. V. 160. P. 135.
2. Gözel G., Baykal A., Kizilyalli M. et al. // Ceram Soc. 1998. V. 18. № 14. P. 2241. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00152-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00152-6)
3. Li H.-R., Cao S.-K., Zhuang N.-F. et al. // Chin. J. Struct. Chem. 2014. V. 33. № 2. P. 209. <http://manu30.magtech.com.cn/jghx/EN/Y2014/V33/I2/209>
4. Wang G., Wu Y., Fu P. et al. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 5. P. 2044. <https://doi.org/10.1021/cm010617v>
5. Wu Y., Wang G., Fu P. et al. // J. Synthetic Cryst. 2000. V. 29. № 2. P. 130. <http://rgjtxb.jtxb.cn/EN/Y2000/V29/I2/130>
6. Wu Y., Wang G., Fu P. et al. // J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. № 1–4. P. 205. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01121-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01121-6)
7. Ma H.W., Liang J.K., Wu L. et al. // J. Solid. State Chem. 2004. V. 177. № 10. P. 3454. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2003.12.027>
8. Aziz S.M., Umar R., Yusoff N.B.M. et al. // Malaysian J. Fundam. Appl. Sci. 2020. V. 16. № 4. P. 524. <https://doi.org/10.11113/MJFAS.V16N5.1941>
9. Zhang J., Han B., Li P. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2014. V. 25. № 8. P. 3498. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2045-5>
10. Zhang F., Zhang T., Li G., Zhang W. // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.178>
11. Cao X., Liu W., Liu S. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 665. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.052>

12. Zhang J., Zhang X., Chen C. *et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 8. P. 6543.
<https://doi.org/10.1007/s10854-018-8636-9>
13. Yilmaz A., Bu X., Kizilyalli M. *et al.* // J. Solid State Chem. 2001. V. 156. № 2. P. 281.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8963>
14. Ülker E., Akbari S.S., Karadas F. // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 288. P. 126390.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126390>
15. Gou W., He Z., Yang M. *et al.* // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 5. P. 2492.
<https://doi.org/10.1021/ic3023979>
16. Han B., Li P., Zhang J. *et al.* // Opt. Mater. 2015. V. 42. P. 476.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.044>
17. Smirnova M.N., Kop'eva M.A., Nipan G.D. *et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1823.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600824>
18. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 506. С. 43.
<https://doi.org/10.31857/S2686953522600167>
19. Nord A.G., Stefanidis T. // Phys. Chem. Minerals. 1983. V. 10. P. 10.
<https://doi.org/10.1007/BF01204320>
20. Zhang E., Zhao S., Zhang J. *et al.* // Acta Crystallogr., Sect. E: Structure Reports Online. 2011. V. 67. № 1. P. i3.
<https://doi.org/10.1107/S1600536810051871>
21. Morkan A., Gul E., Morkan I. *et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. № 6. P. 1584.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13024>
22. Manajan R., Prakash R. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 246. P. 122826.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122826>
23. Kubelka P., Munk F.A. // Z. Technol. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
24. Tena M.A., Mendoza R., Garcia J.R. *et al.* // Results Phys. 2017. V. 7. P. 1095.
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.02.021>
25. Sakurai T., Ishigame M., Arashi H. // J. Chem. Phys. 1969. V. 70. P. 3241.
<https://doi.org/10.1063/1.1671546>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ПРОИЗВОДНЫЕ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ПЕНДАНТНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ КАК ИНГИБИТОРЫ РЕПЛИКАЦИИ ВИРУСОВ

© 2023 г. Е. Ю. Матвеев^{а, с, *}, Т. М. Гараев^б, С. С. Новиков^а, А. И. Ничуговский^а,
И. Е. Соколов^а, В. Ф. Ларичев^б, В. В. Лебедева^б, Т. В. Гребенникова^б,
В. В. Авдеева^с, Е. А. Малинина^с, К. Ю. Жижин^{а, с}, Н. Т. Кузнецов^с

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

^бНациональный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени
почетного академика Н.Ф. Гамалеи Минздрава России, ул. Гамалеи, 18, Москва, 123098 Россия

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

*e-mail: cat1983@yandex.com

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

Изучено взаимодействие 1,4-диоксанового производного клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ с цианид-, гидрофталат- и гидроиминоацетат-ионами. Получены соли щелочных металлов (K, Na, Cs) производных клозо-декаборатного аниона с пendantsкими $-NHCH_2CH_2NH_2-$, $-OOC(o-C_6H_4)COOH-$, $-OOCCH_2NHCH_2COOH-$, $-OCH_2CH_2OH-$, $-CN-$, $-SCN-$ и $-SH-$ группами. Показано, что все соединения обладают крайне низкой цитотоксичностью ($IC_{50} \sim 1000$ мкг/мл). Установлено, что соединения $Na_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SCN]$ и $Na_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN]$ проявляют активность и селективность *in vitro* в отношении современного штамма коронавируса SARS-CoV-2 (IC_{50} 312 и 625 мкг/мл соответственно). В отношении вируса гриппа А и вируса бешенства соединения проявляют слабовыраженную противовирусную активность в высоких концентрациях (1250 мкг/мл), т.е. не проявляют селективного действия на репродукцию данных вирусов.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, раскрытие циклического заместителя, клозо-декабораты с пendantsкой функциональной группой, коронавирус, бешенство, грипп А, противовирусная активность

DOI: 10.31857/S0044457X22602413, EDN: UGAEWC

ВВЕДЕНИЕ

Полиэдрические анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) – уникальный пример неорганических кластеров, очень устойчивых к действию окислителей и высоких температур, но легко подвергающихся прямой функционализации за счет замещения терминальных атомов водорода на различные группы [1–3]. Такие процессы в большинстве случаев протекают по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (electrophilic-induced nucleophilic substitution, EINS) и позволяют получать широкий спектр замещенных производных кластерных анионов бора [4–11]. Модификация уже введенных экзополиэдрических групп позволяет еще больше расширить круг получаемых борсодержащих производных. Например, функционализация тиольных и нитрильных производных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ дает возможность получать

различные серо- и азотсодержащие клозо-бораты [12–20]. В то же время часто существует необходимость синтеза производных клозо-боратных анионов с пendantsкими функциональными группами, которые обладают специфической реакционной способностью за счет значительного дистанцирования от борного кластера. Такие соединения удобно получать при замещении экзополиэдрических атомов водорода в анионах $[B_nH_n]^{2-}$ на молекулы циклических простых эфиров с последующим раскрытием образующихся циклических заместителей оксониевого типа с помощью нуклеофильных реагентов. Данный подход позволяет получать производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с разнообразными пendantsкими группами, в том числе биологически активными [21–32].

Традиционные направления использования производных кластерных анионов бора связаны с их высокой энергоемкостью [33–35], высокой

нейтронопоглощающей способностью атома бора [36–38]. В последнее время изучается возможность получения боридов при термической обработке комплексов с кластерными анионами бора [39, 40]. Анионы $[B_nH_n]^{2-}$ и их производные могут выступать в качестве полидентатных и политопных лигандов при взаимодействии с обширным кругом *d*-элементов [41–43].

Между тем имеются сведения о физиологической активности кластерных анионов бора, в том числе гематоцидной и бактерицидной; ряд соединений обладает противомикробным и противовирусным действием [44–47].

В настоящей работе исследовано взаимодействие 1,4-диоксанового производного клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ с цианид-, гидрофталат- и гидроиминоацетат-ионами. Показано, что в ходе данного процесса происходит раскрытие циклического заместителя, что приводит к образованию производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с соответствующими концевыми функциональными группами с экзополдидрической связью B–O. Синтезированы водорастворимые соли производных клозо-декаборатного аниона с пентадентными $-NH-NH_2$ -, $-OOC(o-C_6H_4)COOH$ -, $-OOCCH_2NHCH_2COOH$ -, $-OCH_2CH_2OH$ -, $-CN$ -, $-SCN$ - и $-SH$ -группами и изучена их активность в отношении рабдовируса (бешенство), коронавируса (SARS-CoV-2) и вируса гриппа А, устойчивого к действию римантадина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы физико-химического анализа. ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛИУМ ФТ-02 в области 400–4000 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток из смеси исследуемого соединения и KBr. 1H , ^{11}B , ^{13}C ЯМР-спектры растворов исследуемых веществ в DMSO- d_6 записывали на ЯМР-спектрометре Bruker DPX-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. Масс-спектры регистрировали с использованием четырехканального насоса Agilent 1200 (G1311A) и тройного квадрупольного масс-спектрометра TSQ Quantum Access MAX.

Элементный анализ на бор проводили на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e PerkinElmer. Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector “EuroEA 3000”.

Материалы. Соединения $[2-(1-(1,4\text{-диоксаний}))\text{нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония } (n-Bu_4N)[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]$ и $[2-(1-(\text{тетрагидропиридий}))\text{нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония } (n-Bu_4N)[B_{10}H_9O(CH_2)_5]$ синтезировали по разработанной ранее методике [48];

$2-[1-(1,4\text{-диоксаний})\text{нонагидро-клозо-декаборат калия } K[B_{10}H_9O_2C_4H_8]$ получали согласно [49]; $2-[2-(2\text{-меркаптоэтоксидекаборат тетрафенилфосфония } (Ph_4P)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SH]$ и $2-[2-(2\text{-тиоцианатоэтоксидекаборат тетрафенилфосфония } (Ph_4P)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SCN]$ синтезировали по методике [50], $2-[2-(2\text{-аминоэтиламиноэтоксидекаборат тетрабутиламмония } (Bu_4N)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]$ – по методике [26]. Гидроиминоацетат калия получали путем взаимодействия иминодиуксусной кислоты и гидроксида калия. 1,4-Диоксан и тетрагидропиран очищали в соответствии с [51]. Этанол (99%, Aldrich), тетрафенилборат натрия (99.5%, Aldrich), фторид цезия (х. ч.), этилендиамин (99%, Aldrich), ацетонитрил (99%, Aldrich), гидрофталат калия (99%, Aldrich), иминодиуксусную кислоту (99%, Aldrich), этиленгликоль (99%, Aldrich), хлорид тетрафенилфосфония (99%, Aldrich) и цианид калия (99%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Синтез $2-[2-(2-(2\text{-аминоэтиламиноэтоксидекабората натрия } Na_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]$ (I). Навески $(Bu_4N)[B_{10}H_9O_2C_4H_8]$ (1.80 г, 4 ммоль) и этилендиамина (0.40 мл, 10 ммоль) добавляли в 20 мл этанола и полученную суспензию кипятили при перемешивании в течение 5 ч. При этом в ходе реакции наблюдали постепенное растворение $(Bu_4N)[B_{10}H_9O_2C_4H_8]$ и выпадение нового осадка. По окончании процесса полученную систему охлаждали до комнатной температуры, твердую фазу отфильтровывали, промывали этанолом (2×50 мл) и сушили в вакууме масляного насоса при температуре 60°C в течение 1 ч. Полученное соединение представляет собой соль $(NH_3CH_2CH_2NH_3)[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]$ (0.54 г, выход 82%). Маточный раствор, содержащий $(Bu_4N)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]$, добавляли к раствору 1.09 г (3.2 ммоль) тетрафенилбората натрия в 10 мл метанола, при этом выпадал белый осадок. Полученный раствор фильтровали, маточный раствор упаривали досуха с образованием соли $Na_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2]$ в виде белого порошка. К нему добавляли 5 мл воды, полученный мутноватый раствор фильтровали, фильтрат упаривали досуха. Полученный продукт сушили в вакууме масляного насоса при температуре 60°C в течение 2 ч. Получено 0.27 г продукта (выход 43%).

1H ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, $B_{10}H_9$), 2.81 (т, 2H, CH_2 (ζ)), 2.83 (т, 2H, CH_2 (ϵ)), 2.96 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.30 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.39 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.51 (т, 2H, CH_2 (α)). ^{11}B { 1H } ЯМР-

спектр (DMSO- d_6 , δ , м.д.): -34.6 (с, 1В, В(4)); -28.5 (с, 2В, В(7,8)); -23.9 (с, 4В, В(3,5) + В(6,9)); -7.8 (с, 1В, В(10)); -4.1 (с, 1В, В(1)); 1.7 (с, 1В, В(2)). ^{13}C ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 39.0 ($\underline{\text{CH}_2}$ (ζ)), 47.4 ($\underline{\text{CH}_2}$ (δ)), 48.1 ($\underline{\text{CH}_2}$ (ϵ)), 69.8 ($\underline{\text{CH}_2}$ (α)), 70.0 ($\underline{\text{CH}_2}$ (γ)), 72.3 ($\underline{\text{CH}_2}$ (β)). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3248 , 3162 ($\nu(\text{N}-\text{H})$), 2445 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1610 ($\delta(\text{H}-\text{N}-\text{H})$). Найдено, %: С 22.90; Н 7.71; N 8.96; В 34.65. Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, %: С 23.22; Н 7.79; N 9.03; В 34.83. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 265.28 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. Вычислено для $\text{B}_{10}\text{C}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_{25}$: $M = 265.28$. Найдено, а.е.м.: 287.36 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^{2-} + \text{Na}^+\}^-$. Вычислено для $\text{B}_{10}\text{C}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{CsH}_{24}$: $M = 287.37$. Найдено, а.е.м.: 553.76 $\{2\text{H}^+ + \text{Na}^+ + 2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]^{2-}\}^-$. Вычислено для $\text{B}_{20}\text{C}_{12}\text{O}_4\text{N}_4\text{NaH}_{50}$: $M = 553.76$.

Синтез 2-[2-(2-(О-орто-фталато)этокс)этокс]нонагидро-клозо-декабората калия $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}]$ (2). Навески $\text{K}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]$ (0.98 г, 4 ммоль) и гидрофталата калия (0.82 г, 4 ммоль) добавляли в 30 мл ацетонитрила, полученную суспензию кипятили при перемешивании в течение 48 ч. В ходе реакции наблюдали постепенное растворение исходных соединений. По окончании процесса раствор упаривали досуха с получением белого порошка $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}]$, который перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме масляного насоса при температуре 70°C в течение 1 ч. Выход 1.10 г (61%).

^1H ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , δ , м.д.): $0.50\ldots-0.50$ (м, 9Н, B_{10}H_9), 3.06 (т, 2Н, $\underline{\text{CH}_2}$ (β)), 3.32 (т, 2Н, $\underline{\text{CH}_2}$ (γ)), 3.43 (т, 2Н, $\underline{\text{CH}_2}$ (α)), 3.59 (т, 2Н, $\underline{\text{CH}_2}$ (δ)), 7.52 , 7.78 , 7.81 (м, 4Н, CH_{Ar}). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMSO- d_6 , δ , м.д.): -34.4 (с, 1В, В(4)); -28.2 (с, 2В, В(7,8)); -23.8 (с, 4В, В(3,5) + В(6,9)); -7.5 (с, 1В, В(10)); -4.2 (с, 1В, В(1)); 1.7 (с, 1В, В(2)). ^{13}C ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 47.8 ($\underline{\text{CH}_2}$ (β)), 70.2 ($\underline{\text{CH}_2}$ (γ)), 70.9 ($\underline{\text{CH}_2}$ (α)), 71.3 ($\underline{\text{CH}_2}$ (δ)), 128.1 , 129.3 , 130.4 , 131.9 ($\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}\text{H}$), 132.4 , 133.2 ($\underline{\text{C}}_{\text{Ar}}$), 167.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{OCH}_2-$), 172.1 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{OH}$). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3528 ($\nu(\text{COO}-\text{H})$), 3071 ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$), 2451 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1619 ($\nu(\text{C}=\text{O})$ сложноэфирные), 1718 ($\nu(\text{C}=\text{O})$ карбоксильные), 1151 ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$). Найдено, %: С 31.88; Н 4.86; В 23.92. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_{10}\text{K}_2\text{O}_6$, %: С 32.13; Н 4.94; В 24.10. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 371.42 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{O}_6$: $M = 371.42$. Найдено, а.е.м.: 409.50 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}]^{2-} + \text{K}^+\}^-$. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{B}_{10}\text{KO}_6$: $M = 409.51$. Найдено, а.е.м.: 783.92 $\{2\text{H}^+ + \text{K}^+ + 2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}]^{2-}\}^-$. Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{KO}_{12}$: $M = 781.93$.

Вычислено для $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{B}_{20}\text{KO}_{12}$: $M = 781.93$.

Синтез 2-[2-(2-(карбоксиметил)глицил)окс)этокс]этокс]нонагидро-клозо-декабората калия $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}]$ (3). Навески $\text{K}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]$ (0.98 г, 4 ммоль) и гидроиминоацетата калия (0.69 г, 4 ммоль) добавляли в 30 мл ацетонитрила, полученную суспензию кипятили при перемешивании в течение 48 ч. В ходе реакции наблюдали постепенное растворение исходных соединений. По окончании процесса раствор фильтровали, фильтрат упаривали досуха с получением белого порошка $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}]$, который перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме масляного насоса при 70°C в течение 1 ч. Выход 1.15 г (69%).

^1H ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , δ , м.д.): $0.50\ldots-0.50$ (м, 9Н, B_{10}H_9), 3.11 (т, 2Н, $\underline{\text{CH}_2}$ (β)), 3.18 (т, 2Н, $\underline{\text{CH}_2}$ (γ)), 3.21 (с, 4Н, $\text{OOC}-\underline{\text{CH}_2}$ (γ)), 3.34 (т, 2Н, $\underline{\text{CH}_2}$ (α)), 3.47 (т, 2Н, $\underline{\text{CH}_2}$ (δ)), 7.52 , 7.78 , 7.81 (м, 4Н, CH_{Ar}). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , δ , м.д.): -34.6 (с, 1В, В(4)); -27.9 (с, 2В, В(7,8)); -23.7 (с, 4В, В(3,5) + В(6,9)); -7.5 (с, 1В, В(10)); -4.1 (с, 1В, В(1)); 1.5 (с, 1В, В(2)). ^{13}C ЯМР-спектр (DMSO- d_6 , δ , м.д.): 47.8 ($\underline{\text{CH}_2}$ (β)), 54.1 ($\text{OOC}-\underline{\text{CH}_2}$), 70.2 ($\underline{\text{CH}_2}$ (γ)), 70.9 ($\underline{\text{CH}_2}$ (α)), 71.3 ($\underline{\text{CH}_2}$ (δ)), 163.9 ($\text{CH}_2-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{OCH}_2$), 174.3 ($\text{CH}_2-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{OH}$). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3517 ($\nu(\text{COO}-\text{H})$), 3102 , 3046 ($\nu(\text{N}-\text{H})$), 2442 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1623 ($\nu(\text{C}=\text{O})$ сложноэфирные), 1715 ($\nu(\text{C}=\text{O})$ карбоксильные), 1148 ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$). Найдено, %: С 22.71; Н 5.49; N 3.31; В 25.89; Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{K}_2\text{NO}_6$, %: С 23.12; Н 5.58; N 3.37; В 26.01. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 338.38 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{NO}_6$: $M = 338.39$. Найдено, а.е.м.: 376.48 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}]^{2-} + \text{K}^+\}^-$. Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{KNO}_6$: $M = 376.48$. Найдено, а.е.м.: 715.87 $\{2\text{H}^+ + \text{K}^+ + 2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}]^{2-}\}^-$. Вычислено для $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{B}_{20}\text{KN}_2\text{O}_{12}$: $M = 715.88$.

Синтез 2-[(5-(2-гидроксиэтокс)пентилокс)этокс]нонагидро-клозо-декабората цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ (4). В круглодонную колбу, снабженную насадкой Дина-Старка, в атмосфере аргона помещали метилат калия (0.28 г, 4 ммоль) и 30 мл этиленгликоля. Полученную суспензию перемешивали при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ до полного растворения CH_3OK и прекращения отгонки образующегося метанола. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры и к нему добавляли $\text{K}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]$ (0.48 г, 2 ммоль). Полученную систему нагревали в течение 1 ч при температуре 80°C . Раствор охла-

ждали до комнатной температуры и к нему приливали раствор фторида цезия (0.68 г, 4.5 ммоль) в этаноле. Выпавший белый осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали этанолом (2×30 мл) и сушили в вакууме масляного насоса при температуре 60°C в течение 2 ч. Выход 0.91 г (86%).

^1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 1.74 (м, 2H, CH_2 (γ)), 1.92 (м, 2H, CH_2 (δ)), 2.09 (м, 2H, CH_2 (β)), 3.78 (т, 2H, CH_2 (ϵ)), 4.05 (т, 2H, CH_2 (ζ)), 4.11 (т, 2H, CH_2 (η)), 4.21 (т, 2H, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): -34.6 (с, 1В, В(4)); -29.3 (с, 2В, В(7,8)); -23.8 (с, 4В, В(3,5) + В(6,9)); -4.2 (с, 1В, В(10)); -3.2 (с, 1В, В(1)); -1.4 (с, 1В, В(2)). ^{13}C ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 21.9 (CH_2 (γ)), 28.7 (CH_2 (δ)), 30.7 (CH_2 (β)), 60.7 (CH_2 (η)), 71.2 (CH_2 (ϵ)), 71.4 (CH_2 (α)), 72.0 (CH_2 (ζ)). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3487 ($\nu(\text{O}-\text{H})$), 2442 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1621 ($\delta(\text{O}-\text{H})$), 1160 ($\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$). Найдено, %: С 13.17; Н 4.12; В 20.19. Вычислено для $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{C}_6\text{O}_4\text{H}_{22}$, %: С 13.54; Н 4.17; В 20.32. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 265.38 $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]^{2-}\}^-$. Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_{25}\text{B}_{10}\text{O}_3$: $M = 265.38$. Найдено, а.е.м.: 397.27 $\{\text{Cs}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]^{2-}\}^-$. Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{CsO}_3$: $M = 397.28$.

Синтез 2-[2-(2-меркаптоэтоксид)этоксид]нонагидроклозо-декабората цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SH}]$ (5). Навеску 1.83 г (2 ммоль) $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SH}]$ растворяли в 30 мл метанола и добавляли к раствору 0.76 г (5 ммоль) фторида цезия в 20 мл метанола. Полученный белый осадок отфильтровывали, промывали метанолом (2×30 мл) и сушили в вакууме масляного насоса при 50°C в течение 1 ч. Получено 0.89 г $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SH}]$ (выход 88%).

^1H ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 2.82 (с, SH), 2.95 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.34 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.38 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.50 (т, 2H, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): -33.9 (с, 1В, В(4)); -28.9 (с, 2В, В(7,8)); -23.7 (с, 4В, В(3,5) + В(6,9)); -7.8 (с, 1В, В(10)); -4.0 (с, 1В, В(1)); 1.5 (с, 1В, В(2)). ^{13}C ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 47.6 (CH_2 (δ)), 69.6 (CH_2 (α)), 70.1 (CH_2 (γ)), 72.4 (CH_2 (β)). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 2921 ($\nu(\text{S}-\text{H})$), 2450 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 1008 ($\nu(\text{C}-\text{O})$). Найдено, %: С 9.19; Н 3.54; S 6.30; В 21.26. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{O}_2\text{S}$, %: С 9.53; Н 3.60; S 6.36; В 21.44. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 239.37 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SH}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{O}_2\text{S}$: $M = 239.37$. Найдено, а.е.м.: 371.26 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SH}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. Вычислено для $\text{C}_4\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{CsO}_2\text{S}$: $M = 371.27$.

Синтез 2-[2-(2-тиоцианатэтоксид)этоксид]нонагидроклозо-декабората натрия, $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ (6). Раствор 1.88 г (2 ммоль) $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ в 30 мл метанола добавляли к раствору 1.37 г (4 ммоль) тетрафенилбората натрия в 20 мл метанола, при этом выпадал белый осадок. Полученный раствор фильтровали, маточный раствор упаривали досуха с образованием натриевой соли в виде белого порошка. К нему добавляли 5 мл воды, полученный мутноватый раствор отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха. Полученный продукт сушили в вакууме масляного насоса при температуре 60°C в течение 2 ч. Получено 0.30 г $\text{Na}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ (выход 48%).

^1H ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 2.99 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.41 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.48 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.53 (т, 2H, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): -34.1 (с, 1В, В(4)); -28.9 (с, 2В, В(7,8)); -23.6 (с, 4В, В(3,5) + В(6,9)); -7.5 (с, 1В, В(10)); -3.8 (с, 1В, В(1)); 1.7 (с, 1В, В(2)). ^{13}C ЯМР-спектр ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 47.9 (CH_2 (δ)), 69.7 (CH_2 (α)), 70.7 (CH_2 (γ)), 72.6 (CH_2 (β)), 102.6 ($\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 2454 ($\nu(\text{BH})$), 2130 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1015 ($\nu(\text{C}-\text{O})$). Найдено, %: С 19.09; Н 5.47; N 4.46; S 10.29; В 34.80; Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{NNa}_2\text{O}_2\text{S}$, %: С 19.41; Н 5.54; N 4.53; S 10.36; В 34.95. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 264.37 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{NO}_2\text{S}$: $M = 264.38$. Найдено, а.е.м.: 286.35 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]^{2-} + \text{Na}^+\}^-$. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{NNaO}_2\text{S}$: $M = 286.36$.

Синтез 2-[2-(2-цианоэтоксид)этоксид]нонагидроклозо-декаборат тетрафенилфосфония $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$. Навески $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ (0.89 г, 2 ммоль) и KCN (0.14 г, 2.2 ммоль) добавляли в 20 мл ДМСО и перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Полученный раствор выливали в водный раствор Ph_4PCl (2.2 ммоль, 0.82 г); выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (2×30 мл) и сушили в вакууме масляного насоса при температуре 50°C в течение 1 ч. Получено 1.71 г $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ (выход 94%).

^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 2.65 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.17 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.30 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.50 (т, 2H, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): -34.0 (с, 1В, В(4)); -29.1 (с, 2В, В(7,8)); -23.6 (с, 4В, В(3,5) + В(6,9)); -5.6 (с, 1В, В(10)); -3.6 (с, 1В, В(1)); -1.6 (с, 1В, В(2)). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 19.0 (CH_2 (δ)), 66.0 (CH_2 (α)), 70.8 (CH_2 (γ)), 72.8 (CH_2 (β)), 120.3 ($\text{C}\equiv\text{N}$). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3060 ($\nu(\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$), 2454 ($\nu(\text{B}-\text{H})$), 2250 ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$), 1029 ($\nu(\text{C}-\text{O})$). Найдено, %: С 69.60; Н

6.24; N 1.48; B 11.69. Вычислено для $C_{53}H_{57}B_{10}NO_2P_2$, %: C 69.95; H 6.31; N 1.54; B 11.88. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 232.31 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN]^{2-} + H^+\}^-$. Вычислено для $C_5H_{18}B_{10}NO_2$: $M = 232.31$. Найдено, а.е.м.: 570.68 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN]^{2-} + Ph_4P^+\}^-$. Вычислено для $C_{29}H_{37}B_{10}NO_2P$: $M = 570.69$.

Синтез $Na_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN]$ (7). Навеску 1.82 г (2 ммоль) $(Ph_4P)_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN]$ растворяли в 30 мл метанола и добавляли к раствору 1.37 г (4 ммоль) тетрафенилбората натрия в 20 мл метанола, при этом выпадал белый осадок. Полученный раствор фильтровали, маточный раствор упаривали досуха с образованием соли $Na_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN]$ в виде белого порошка. К нему добавляли 5 мл воды, полученный мутноватый раствор отфильтровывали, фильтрат упаривали досуха. Полученный продукт сушили в вакууме масляного насоса при температуре 60°C в течение 2 ч. Получено 0.27 г продукта (выход 49%).

1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, $B_{10}H_9$), 2.97 (т, 2H, CH_2 (δ)), 3.65 (т, 2H, CH_2 (γ)), 3.78 (т, 2H, CH_2 (β)), 3.93 (т, 2H, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): –35.2 (с, 1В, В (4)); –30.2 (с, 2В, В (7, 8)); –24.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.6 (с, 1В, В (10)); –3.9 (с, 1В, В (1)); –2.0 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 17.4 (CH_2 (δ)), 64.2 (CH_2 (α)), 69.0 (CH_2 (γ)), 70.3 (CH_2 (β)), 119.5 ($C\equiv N$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2449 ($\nu(B-H)$), 2247 ($\nu(C\equiv N)$), 1021 ($\nu(C-O)$). Найдено, %: C 21.34; H 6.10; N 5.00; B 38.82. Вычислено для $C_5H_{17}B_{10}NNa_2O_2$, %: C 21.66; H 6.18; N 5.05; B 38.99. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 232.31 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN]^{2-} + H^+\}^-$. Вычислено для $C_5H_{18}B_{10}NO_2$: $M = 232.31$. Найдено, а.е.м.: 254.29 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2CN]^{2-} + Na^+\}^-$. Вычислено для $C_5H_{17}B_{10}NNaO_2$: $M = 254.29$.

Оценка противовирусного действия соединений *in vitro*

В отношении вируса SARS-CoV-2. В исследованиях использовали штамм коронавируса человека SARS-CoV-2 (пассаж 4) с инфекционной активностью 106 ТЦИД₅₀/мл для клеток Vero-E6, депонированный в Государственной коллекции вирусов РФ ФГБУ “НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи” Минздрава России под номером №1301/2 ГКВ. В экспериментальной работе использовали перевиваемую линию клеток почки африканской зеленой мармозитки (*Chlorocebus aethiops*) Vero-E6 Всероссийской коллекции клеточных культур при ФГБУ “НИЦЭМ им. Н.Ф. Гамалеи” Минздрава России. Культивирование клеток осуществляли в среде DMEM. В 96-луночные культуральные плоскодонные планшеты помещали клетки Vero-E6 по 12000 кл./луночку в объеме 100 мкл свежеприго-

Таблица 1. Цитотоксическое действие соединений 1–7 на монослой различных культур клеток

№ соединения	Клеточная культура/значение CC_{50} , мкг/мл		
	Vero-E6	MDCK	BHK-21
1	>1250	>500	–
2	>1250	>500	1000
3	>1250	>500	1000
4	1250	>500	–
5	1250	>500	1000
6	625	>500	1000
7	625	>500	1000

товленной среды DMEM. Культивировали 24 ч при температуре 37°C в атмосфере 5% CO_2 . Оценку вирусной продукции по цитопатическому действию (ЦПД) осуществляли на основе анализа жизнеспособности клеток при помощи микроскопирования с целью визуального определения границы вирусного повреждения клеток, а также для осуществления контроля токсичности доз субстанций [52].

В отношении вируса гриппа A/IV-Orenburg/83/2012(H1N1)pdm09. В работе использовали пандемический штамм вируса гриппа A/IV-Orenburg/83/2012(H1N1)pdm09, выделенный от пациента в культуре клеток MDCK в ФГБУ НИИ вирусологии им. Д.И. Ивановского Минздрава России в период пандемии гриппа 2009 г. Штамм был резистентным к действию препаратов римантадин и амантадин. Противовирусную активность синтезированных соединений изучали по снижению репродукции вируса в культуре клеток MDCK с детекцией результатов методом иммуоферментного анализа, как это было описано ранее [53].

Определение специфической вируснейтрализующей антирабической активности

Определение антирабической активности препарата проводили биологическим методом в соответствии с требованиями Европейской Фармакопеи и НД ЛСР-008016/10-120810 флюоресцентным вируснейтрализующим тестом в культуре клеток BHK-21 (FAVN) согласно Manual of diagnostic test and vaccines for terrestrial animals, 2008.

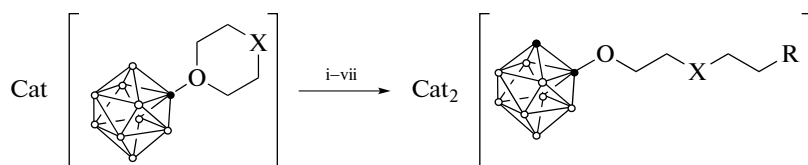
В работе использовали вирус бешенства CVS-11, линия клеток BHK-21/клон 13. В качестве препарата сравнения применяли стандарт European Pharmacopoeia Reference Standard Human rabies

immunoglobulin BPR, Strasbourg. Batch: 1.1, Id: 004X14, 91ME/ml (Eu) [54].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе синтезированы замещенные производные клозо-декаборатного аниона, образован-

ные при раскрытии циклического заместителя и содержащие пendants функциональные группы NH_2 , OH , SH , CN , SCN , COOH , отделенные от кластерного аниона бора алкоксильным спейсером. Синтез замещенных производных проводили согласно схеме 1.



Cat = Bu_4N^+ , Ph_4P^+ , K^+ , Cs^+

• B

◦ B-H

X = $-\text{O}-$ (1–3, 5–7)

$-\text{CH}_2-$ (4)

R = $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (1)

$-\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}$ (2)

$-\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$ (3)

$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (4)

$-\text{SH}$ (5)

$-\text{SCN}$ (6)

$-\text{CN}$ (7)

i) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, EtOH, t° ; 2) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, MeOH (1)

ii) $\text{KOOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}$, CH_3CN , t° (2)

iii) $\text{KOOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$, CH_3CN , t° (3)

iv) 1) $\text{KOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, t° ; 2) CsF , EtOH (4)

v) 1) KSH , DMSO; 2) Ph_4PCl , H_2O ; 3) CsF , MeOH (5)

vi) 1) KSCN , DMSO; 2) CsF , MeOH; 3) Ph_4PCl , H_2O ; 4) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, MeOH (6)

vii) 1) KCN , DMSO; 2) Ph_4PCl , H_2O ; 3) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$, MeOH (7)

Схема 1. Синтез замещенных производных 1–7.

Для проведения дальнейших биологических испытаний все замещенные производные были получены в виде солей K^+ , Na^+ и Cs^+ . Во-первых, получение гидрофобных замещенных кластерных анионов бора в виде солей с катионами щелочных металлов позволяет получать водорастворимые формы целевых соединений, что повышает биодоступность последних. Это важно при скрининге *in vitro*, когда присутствие органических растворителей может привносить экранирующий цитотоксический эффект. Во-вторых, такой подход позволяет нивелировать токсичные свойства органических катионов (Ph_4P^+ , Bu_4N^+) и определять токсичность, обусловленную анионной частью соединений.

Проведение биологических испытаний показало, что полученные соединения 1–7 обладают крайне низкой цитотоксичностью (ЦТ), ЦТ₅₀ для всех соединений составила ~1000 мкг/мл (табл. 1).

Эксперимент по оценке жизнеспособности клеток в тесте на противовирусную эффективность проводили в диапазоне концентраций препарата 2500.0–0.5 мкг/мл путем раститровки исходной концентрации в лунках 96-луночного планшета. Проведенные исследования противовирусной активности в отношении современного штамма коронавируса SARS-CoV-2 выявили два соединения-лидера: 6 и 7. Эти соединения полностью защищали клеточный монослой от вируса ЦПД. Для соединения 7 50%-ная ингибирующая концентрация (IC₅₀) составила 625 мкг/мл, а для со-

единения 6 – 312 мкг/мл. Полученные данные показывают, что, несмотря на достаточно низкую токсичность соединений 6 и 7, при таких высоких значениях действующей концентрации не удается добиться высокого уровня селективности субстанции (SI) (рис. 1).

Тем не менее из всего ряда соединений 1–7, пусть и в высоких концентрациях, противовирусную активность проявляли именно соединения 6 и 7, содержащие “атакующие” (warhead) тиоцианатную и нитрильную группы соответственно. Таким образом, соединения 6 и 7 представляют собой обратимые ковалентные ингибиторы. Авторы обзора [55] отмечают, что ковалентные препараты могут быть чрезвычайно эффективными и полезными лекарственными средствами, однако они в значительной степени игнорируются при разработке лекарств, особенно в случаях, касающихся дизайна лекарств на основе структурных данных белка мишени. Часто высказываются опасения по поводу их потенциальной “внецелевой” реактивности и токсичности. Несмотря на эти опасения, на рынке существует множество примеров ковалентных препаратов, например таких распространенных, как аспирин и пенициллин. Преимущество ковалентных препаратов получают все большее признание: они обладают чрезвычайно высоким терапевтическим потенциалом, длительным временем действия и высокой степенью специфичности [56].

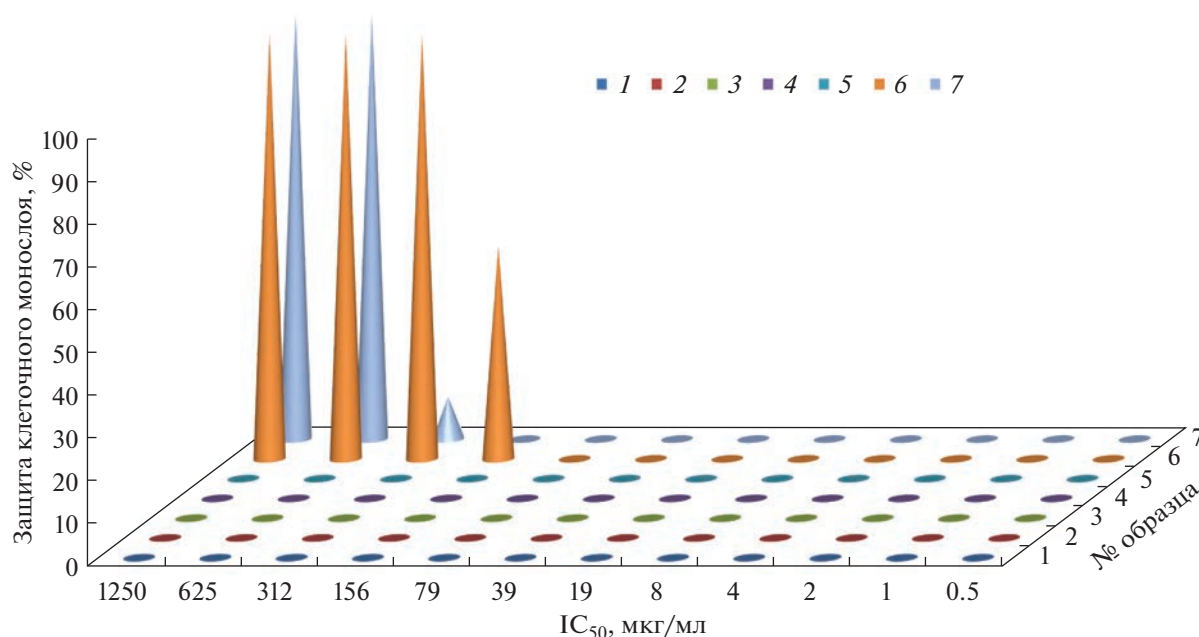


Рис. 1. Защита клеточного монослоя от ЦПД SARS-CoV-2 соединениями 1–7 в различных концентрациях.

Отобранные соединения 6 и 7 были протестированы на способность ингибировать другие РНК, содержащие вирусы, такие как вирус гриппа А и вирус бешенства. Активность соединений проявлялась лишь в одной нетоксичной концентрации 1250 мкг/мл. Следующая точка титрования 625 мкг/мл уже лишала клетки противовирусной защиты от ЦПД вируса. Этот результат показывает селективность этих ингибиторов и средство к белку мишени именно коронавируса.

Механизм действия соединений 6 и 7 до конца не ясен. Можно предположить, что действие этих соединений заключается в способности боргидридных кластеров, с одной стороны, блокировать распаковку вируса путем повышения рН внутри-эндосомального содержимого, а с другой — препятствовать сборке вновь образующихся вирионов путем блокировки пострасляционных белковых каналов (виropиринов), представленных пентамерами вирусного белка Е в комплексе Гольджи и эндоплазматическом ретикулуле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы водорастворимые соли производных *клозо*-декаборатного аниона с пendantsкими —NH—NH₂-, —OOC(*o*-C₆H₄)COOH-, —OOCCH₂NHCH₂COOH-, —OCH₂CH₂OH-, —CN-, —SCN- и —SH-группами, полученными в ходе раскрытия 1,4-диоксанового производного [B₁₀H₉O(CH₂CH₂)₂O][−], изучена их цитотоксичность и активность в отношении рабдовируса (бешенство), коронавируса (SARS-CoV-2) и вируса гриппа

А, устойчивого к действию римантадина. Установлено, что все соединения обладают крайне низкой цитотоксичностью (CT₅₀ ~ 1000 мкг/мл). Показано, что соединения Na₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SCN] и Na₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂CN], содержащие пendantsкие warhead-группы —SCN и —CN, проявляют активность *in vitro* в отношении современного штамма коронавируса SARS-CoV-2 (IC₅₀ составляет 312 и 625 мкг/мл соответственно). В отношении вируса гриппа А и вируса бешенства соединения проявляют слабовыраженную противовирусную активность в высоких концентрациях, т.е. не проявляют селективного действия на репродукцию данных вирусов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г. и оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahfouz N., Abi Ghaida F., El Hajj Z. et al. // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 21. P. e202200770. <https://doi.org/10.1002/slct.202200770>
2. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V.75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>

3. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2002. V. 67. № 6. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
4. Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 858.
5. Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 134.
6. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1750. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
7. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
8. Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 2. С. 364.
9. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
10. Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al. // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
11. Клюкин И.Н., Воинова В.В., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1536.
12. Нелюбин А.В., Соколов М.С., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1562.
13. Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Клюкин И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 66. № 9. С. 1297.
14. 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>
15. Голубев А.В., Кубасов А.С., Турышев Е.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1198.
16. 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>
17. Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al. // Polyhedron. 2017. V. 123. P. 176. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
18. Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Турышев Е.С. и др. // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 3. С. 307.
19. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2019. P. 983. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
20. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051. <https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
21. Матвеев Е.Ю., Левицкая В.Я., Новиков С.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1717.
22. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. V. 8. P. 977. <https://doi.org/10.1039/B715363E>
23. Orlova A.V., Kondakov N.N., Kimel B.G. et al. // Appl. Organomet. Chem. 2007. V. 21. № 2. P. 98. <https://doi.org/10.1002/aoc.1151>
24. Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 827.
25. Матвеев Е.Ю., Лимарев И.П., Ничуговский А.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 811. [Matveev E.Y., Limarev I.P., Nichugovskii A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 977. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080084>]
26. Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Ретивов В.М. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 187.
27. Grin M.A., Semioshkin A.A., Titeev R.A. et al. // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.01.005>
28. Матвеев Е.Ю., Новиков С.С., Левицкая В.Я. и др. // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 5. С. 427.
29. Kikuchi S., Kanoh D., Sato S. et al. // J. Controlled Release. 2016. V. 237. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.017>
30. Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 834. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
31. Serdyukov A., Kosenko I., Druzina A. et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 946. P. 121905. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121905>
32. Imperio D., Muz B., Azab A.K. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019. № 43. P. 7228. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901412>
33. Sivaev I.B. // Chem. Heterocycl. Comp. 2017. V. 53. P. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
34. Zhenguang Huang, Suning Wang, Rian D. Dewhurst et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 8800. <https://doi.org/10.1002/anie.201911108>
35. Zhang Z., Zhao Z., Wang B., Zhang J. // Green Energy & Environment. 2021. V. 6. № 6. P. 794. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.002>
36. Ali F., Hosmane N., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
37. Hu K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 405. P. 213139.
38. Zharkov D.O., Yudkina A.V., Riesebeck T. et al. // Am. J. Cancer Research. 2021. V. 11. № 10. P. 4668.
39. Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1136.
40. Малинина Е.А., Гоева Л.В., Бузанов Г.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 124.
41. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
42. Matveev E.Yu., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Yu. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. P. 298. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
43. Zhao X., Yang Z., Chen H. et al. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
44. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 1. С. 33.
45. Cebula J., Fink K., Boratyński J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2023. V. 477. P. 214940. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214940>
46. Fink K., Uchman M. // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 431. P. 213684. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684>
47. Kaniowski D., Kuli K., Suwar J. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 20. P. 12190. <https://doi.org/10.3390/ijms232012190>

48. Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 221.
49. Akimov S.S., Matveev E.Y., Kubasov A.S. *et al.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 6. P. 1417.
<https://doi.org/10.1007/s11172-013-0204-0>
50. Matveev E.Y., Razgonyaeva G.A., Mustyatsa V.N. *et al.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. № 3. P. 556.
<https://doi.org/10.1007/s11172-010-0125-0>
51. *Органикум*. В 2-х т. Пер. с нем. Т. 1. М.: Мир, 1992.
52. Лебедева В.В., Федякина И.Т., Латышев О.Е. и др. // Эпидемиология и вакцинопрофилактика. 2021. Т. 20. № 3. С. 83.
<https://doi.org/10.31631/2073-3046-2021-20-3-83-90>
53. Shibnev V.A., Garaev T.M., Finogenova M.P. *et al.* // Pharmaceutical Chem. J. 2012. V. 46. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s11094-012-0723-2>
54. WHO, International Laboratory For Biological Standards, Copenhagen, Denmark: Second International Standard for Rabies Immunoglobulin. 30 IU/ml of Rabies Antibodies in the amp (OIE).
55. De Cesco S., Kurian J., Dufresne C. *et al.* // Eur. J. Med. Chem. 2017. V. 138. P. 96.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.06.019>
56. Guterman L. // Chem. Eng. News. 2011. V. 89. № 36. P. 19.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРЕХЗАМЕЩЕННОГО КЛОЗО-ДЕКАБОРАНА $[B_{10}H_7(1-IPh)(6(7),10-NHOCCH_3)]$: ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АНИОНА $[2-B_{10}H_9NH=C(OH)CH_3]^-$ С $PhI(OAc)_2$

© 2023 г. В. В. Воинова^a, Н. А. Селиванов^a, А. Ю. Быков^a,
А. С. Кубасов^a, А. П. Жданов^a, *, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

Исследован процесс получения трехзамещенных клозо-декаборанов по реакции 1,2-бороксазолов с $PhI(OAc)_2$. Показано, что данный процесс также может быть осуществлен *опе рот* исходя из борированного иминола. Продукты реакций охарактеризованы методами 1H , ^{11}B , ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Строение соединения $[B_{10}H_7(1-IPh)(6,10-NHOCCH_3)]$ установлено методом РСА.

Ключевые слова: клозо-декаборатный анион, бороксазолы, иодониевые производные

DOI: 10.31857/S0044457X22602309, **EDN:** UEWXLM

ВВЕДЕНИЕ

Разнообразные производные кластерных анионов бора вследствие проявления ими ряда важных свойств (низкая токсичность [1], высокая термодинамическая стабильность [2], пространственно-ароматический характер) привлекают большое внимание исследователей, так как они используются для создания веществ, обладающих каталитической активностью [3, 4], люминесцентными [5–7] и магнитными свойствами [8], применяются в медицине [9–11]. Особый интерес представляют замещенные производные клозо-декаборатного аниона, имеющие в своем составе два различных заместителя [12, 13]. Варьирование природы этих заместителей позволяет получать соединения, объединяющие в себе различные функции: транспортную, диагностическую, терапевтическую. Такой подход позволяет рассматривать кластерные анионы бора в качестве молекулярной платформы для создания новых тераностических препаратов [14–17]. И уж тем более интересными оказываются производные с тремя различными заместителями [18–20].

В связи с этим одним из важнейших направлений в химии бора является исследование методов функционализации кластерных анионов бора. Для получения производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ известно большое число способов синтетических подходов. Наибольшее внимание уделяется таким методам, как прямая функционализация [21], *inco*-

замещение [22–24] и модификация нитрильных и оксониевых заместителей [25–30]. За счет присутствия в составе заместителя активированной связи $C\equiv N$ особый интерес представляют нитрильные производные клозо-декаборатного аниона, на основе которых реакцией нуклеофильного присоединения в мягких условиях могут быть получены соединения с заданными свойствами [31, 32].

Ранее [24] нами был изучен такой многообещающий класс соединений, как аннелированные 1,2-бороксазолы. В настоящей работе продолжено исследование процесса и условий их образования, а также изучены возможности их дальнейшей функционализации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ. Содержание углерода, водорода и азота определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector EuroEA 3000 (Италия). На атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientific iCAP XR (Thermo Scientific, США) выполняли анализ содержания бора в образцах.

Спектры ЯМР 1H , ^{11}B , ^{13}C растворов исследуемых веществ в CD_3CN записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker Avance-300 (ФРГ) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В

качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в CH_3CN записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония). Спектры HRMS были получены в режиме прямого введения. Масс-спектры регистрировали в диапазоне m/z от 120 до 700 Да. Напряжение детектора 1.55 кВ, распыляющий газ 1.50 л/мин, температура CDL 200°C, напряжение ЭСИ 4.50 кВ. Настройку прибора (калибровку массы и проверку чувствительности) проводили перед анализом.

Рентгеноструктурный анализ. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker Smart Apex2 (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [33]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [34]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, все атомы водорода — по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [35]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [36].

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2231706).

Синтез. Борирированные иминолы $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{CH}_3]$ (**1**), $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7]$ (**2**) и 1,2-бороксазолы $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NHOCCH}_3)]$ (**3**), $(\text{Bu}_4\text{N})[1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NHOC}^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ (**4**) получали по методике [24].

$[\text{B}_{10}\text{H}_7(1\text{-IPh})(6(7),10\text{-NHOCCH}_3)]$ (5**).** Навеску 0.2 г (0.48 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{CH}_3]$ и 0.46 г (1.43 ммоль) $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ растворяли в 10 мл метанола. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Далее полученный реакционный раствор концентрировали на ротаторном испарителе, разбавляли дихлорметаном, дважды промывали раствор дистиллированной водой и сушили органическую фазу над безводным Na_2SO_4 . Раствор целевого вещества упаривали на ротаторном испарителе. Полученный сухой остаток перекристаллизовывали из смеси этанола и 2-пропанола. Получено 0.150 г $[\text{B}_{10}\text{H}_7(1\text{-IPh})(6(7),10\text{-NHOCCH}_3)]$ (83%).

^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 30.2 (с, 1В, В(10)), -4.8 (с, 1В, В(1)) -10.1 (с, 1В, В(6)), -22.5

(д, 2В, В(3, 4), $J^{\text{B-H}} = 138$ Гц), -28.9 (д, 4В, В(2, 5, 7, 9), $J^{\text{B-H}} = 138$ Гц), -35.0 (д, 1В, В(8), $J^{\text{B-H}} = 139$ Гц); ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 8.04, 7.58, 7.40 (аром, 5H, NCC_6H_5), 6.68 (1H, NH), 2.45 (с, 3H, NCCCH_3); ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 186.7 ($-\text{N}=\text{C}-\text{O}$), 135.3, 131.4, 130.9, 104.3 (Ph), 18.6 ($\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3$); MS (ESI) $m/z = 376.1204$ (соответствует пику $\{[\text{B}_{10}\text{H}_7(\text{IPh})(\text{NHOCCH}_3)]-\text{H}\}$, вычислено для $\{[\text{A}]-\text{H}\}$ 376,1201).

	C	H	B	N
Найдено, %:	29.03;	4.23;	29.1;	3.68.
Вычислено, %:	29.04;	4.25;	29.0;	3.69.

$[\text{B}_{10}\text{H}_7(1\text{-IPh})(6(7),10\text{-NHOC}^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ (6**)** получали по аналогичной методике. Навеску 0.2 г (0.47 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7]$ и 0.43 г (1.34 ммоль) $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ растворяли в 10 мл метанола. Получено 0.147 г $[\text{B}_{10}\text{H}_7(1\text{-IPh})(6(7),10\text{-NHOC}^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ (81%).

^{11}B ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 30.2 (с, 1В, В(10)), -4.9 (с, 1В, В(1)), -10.0 (с, 1В, В(6)), -22.5 (д, 2В, В(3, 4), $J^{\text{B-H}} = 138$ Гц), -28.8 (д, 4В, В(2, 5, 7, 9), $J^{\text{B-H}} = 138$ Гц), -34.8 (д, 1В, В(8), $J^{\text{B-H}} = 139$ Гц); ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 8.04, 7.58, 7.40 (аром, 5H, NCC_6H_5), 6.68 (1H, NH), 2.64 (септ, 1H, $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$, $J = 7$ Гц), 1.11 (д, 6H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$, $J = 7$ Гц); ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м. д.: 180.1 ($-\text{N}=\text{C}-\text{O}$), 135.3, 131.4, 130.9, 104.3 (Ph), 34.0 ($\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 18.4 ($\text{NH}-\text{C}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$); HRMS (ESI) $m/z = 405.1601$ (соответствует иону $[\text{B}_{10}\text{H}_7(\text{IPh})(\text{NHOC}^i\text{C}_3\text{H}_7)]^-$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 405.1603).

	C	H	B	N
Найдено, %:	29.49;	4.99;	27.1;	3.42.
Вычислено, %:	29.47;	4.95;	27.0;	3.44.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Целевые трехзамещенные *клозо*-декабораны получали по реакции 1,2-дибороксазолов с полуторакратным избытком $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в среде метанола. Данная реакция также может быть проведена непосредственно из соответствующего борирированного иминола *one pot*, минуя стадию выделения 1,2-бороксазола. Реакция требует 3-кратного избытка фенилиодиоацетата и увеличения времени процесса. Для подтверждения возможности протекания данной реакции и с другими бороксазолами (иминолами) процесс проводили также с участием аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7]^-$.

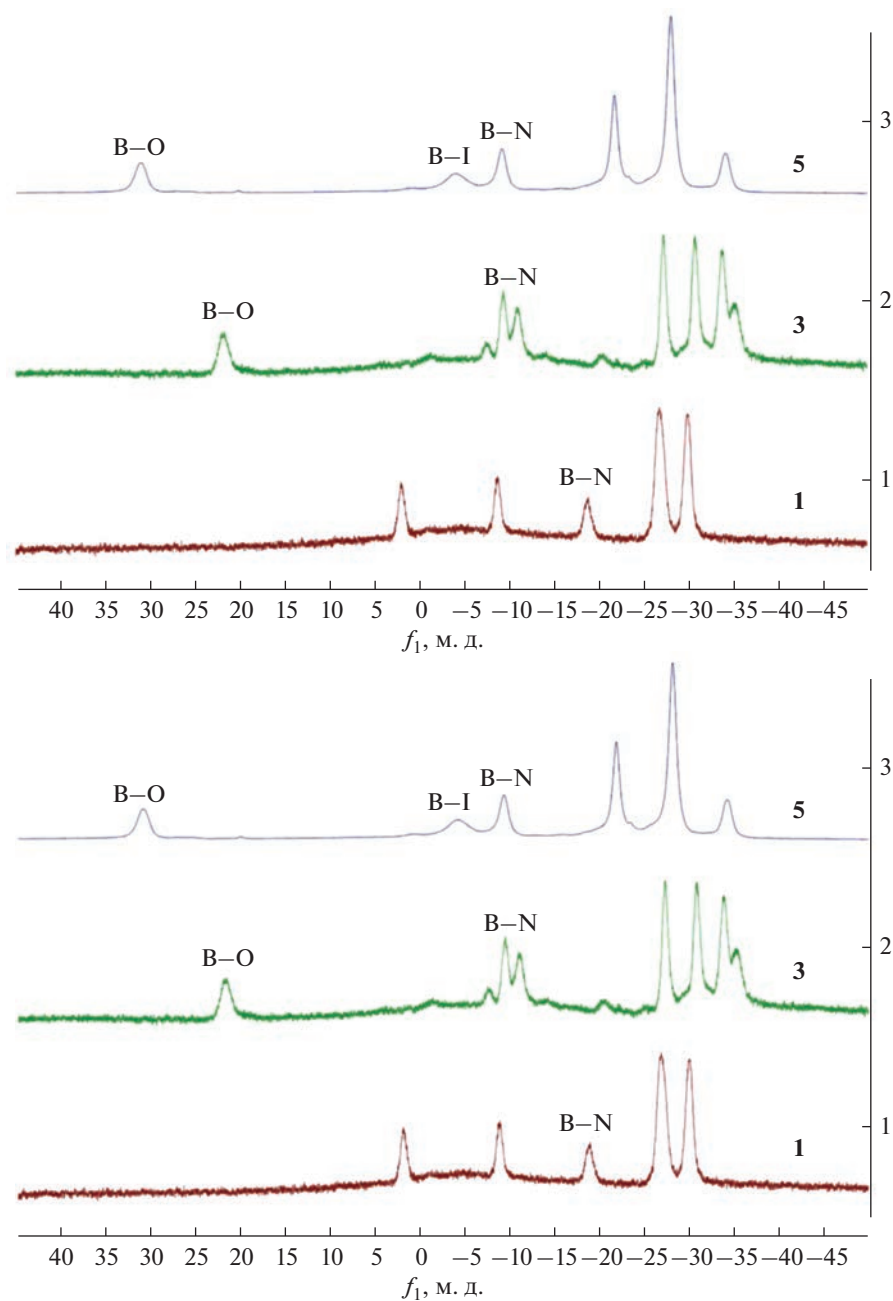


Рис. 1. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры иминола (1), 1,2-бороксазола (3) и *клозо*-декаборана (5).

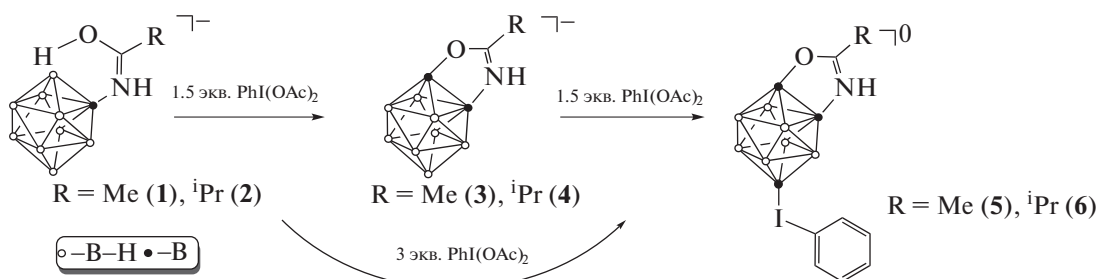


Схема 1.

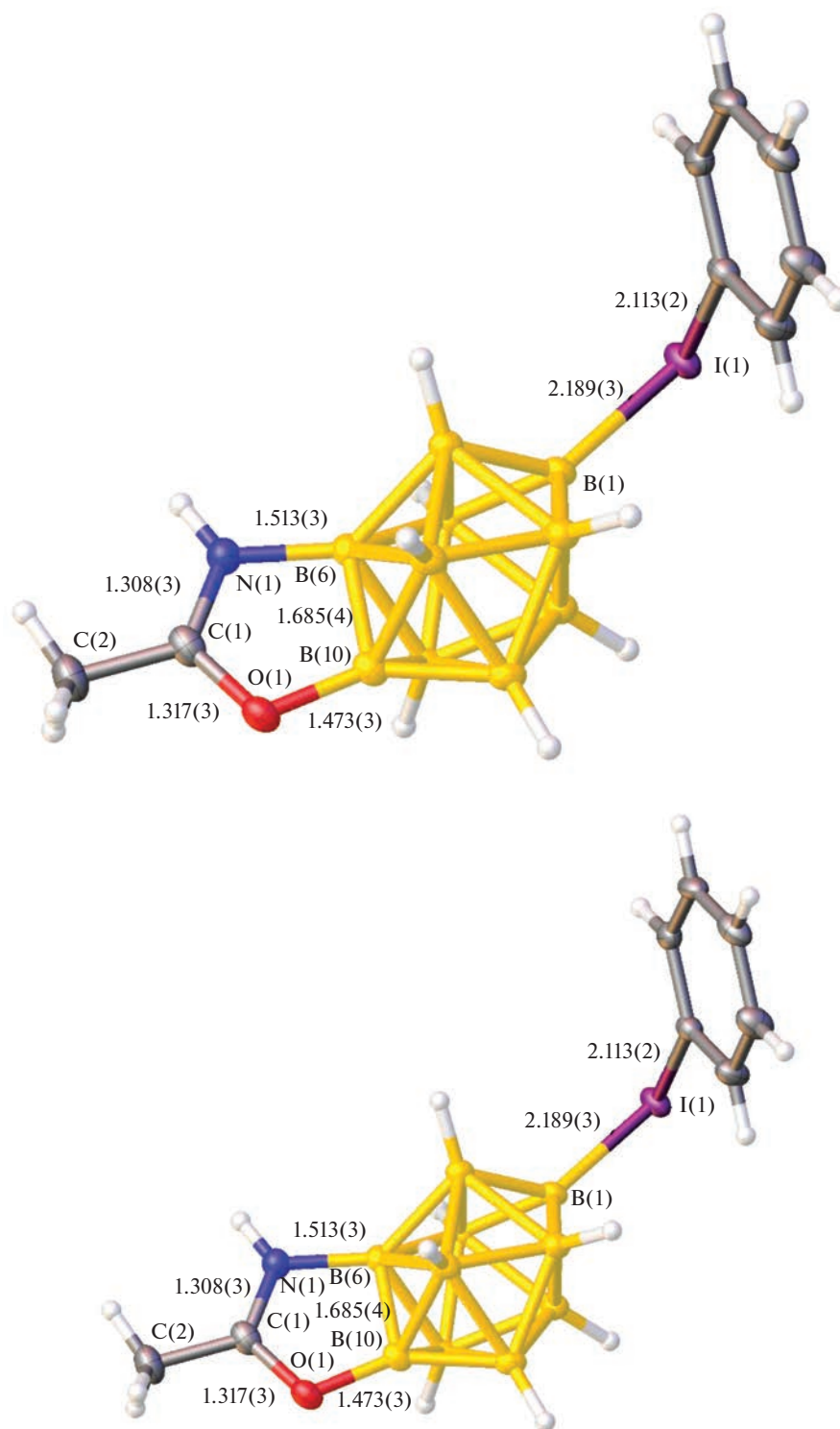


Рис. 2. Строение соединения $[B_{10}H_7(1-IPh)(6,10-NHOCCH_3)]$ по данным PCA.

Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии (рис. 1). Так, в спектре ^{11}B ЯМР целевого *клозо*-декаборана (**1**) наблюдаются три сигнала от замещенных позиций: при 30.2 м. д. от апикального атома кластера,

связанного с кислородом бороксазольного фрагмента, сильно уширенный синглет при -4.8 м. д. от апикального атома бора с иодониевым заместителем и при -10.1 м. д. от замещенного экваториального атома бора. Незамещенные атомы бо-

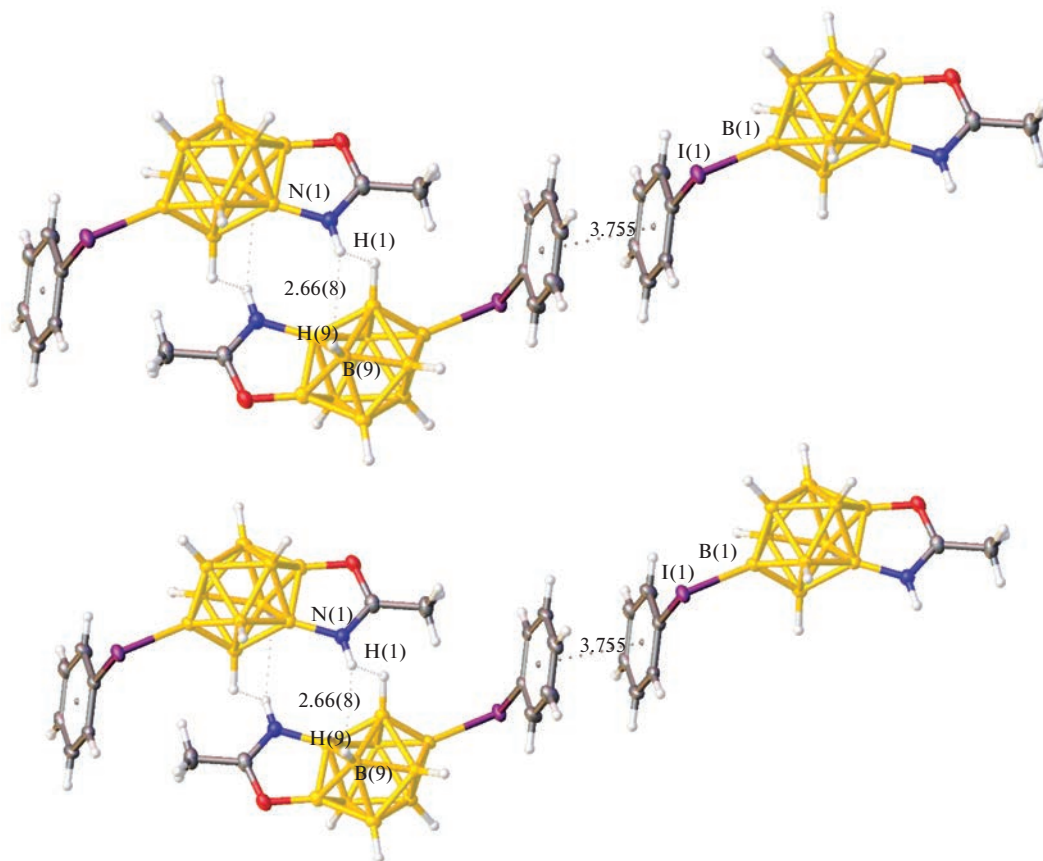


Рис. 3. Слабые взаимодействия в структуре соединения $[B_{10}H_7(1\text{-IPh})(6,10\text{-NHOCCH}_3)]$ по данным РСА.

ра кластерного остова проявляются в виде группы сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 3 : 1.

Строение заместителей в полученных *клозо*-боранах устанавливали с помощью мультijядерной спектроскопии ЯМР. Так, в ^1H ЯМР-спектре соединения **5** наблюдаются две группы сигналов от атомов водорода заместителей. Бороксазольный фрагмент представлен синглетом метильной группы ($I = 3$) при 2.45 м. д. и уширенным синглетом иминного протона ($I = 1$) при 6.68 м. д. Фенильное кольцо дает три мультиплета в области ароматических протонов при 8.04 ($I = 2$), 7.58 ($I = 1$) и 7.40 м. д. ($I = 2$).

Молекулярная структура соединения $[B_{10}H_7(1\text{-IPh})(6,10\text{-NHOCCH}_3)]$ установлена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (рис. 2). Данные РСА подтверждают расположение и строение заместителей. Фенилиодониевый заместитель находится в апикальном положении, а бороксазольное кольцо образовано с участием апикальной грани $B(6)B(10)$. Длины связей $B(1)I(1)$, $B(6)N(1)$ и $B(10)O(1)$ составляют 2.113(2), 1.513(3) и 1.473(3) Å соответственно, что указывает на их ординарный характер и отсутствие дополнитель-

ного сопряжения с ароматической электронной плотностью кластерного остова.

В бороксазольном фрагменте длины связей $N(1)C(1)$ и $C(1)O(1)$ составляют 1.308(3) и 1.317(3) Å, что указывает на промежуточный характер кратности связей [37] и наличие сопряжения в фрагменте $N(1)C(1)O(1)$, а также делокализации на нем положительного заряда.

Необходимо отметить, что в структуре наблюдаются два типа слабых взаимодействий (рис. 3). Диводородные связи между протонами бороксазольных колец и атомами водорода в экваториальном поясе соседнего кластера длиной ~ 2.66 Å обуславливают образование centrosимметричных димеров. В структуре также наблюдаются стекинг-взаимодействия между фенильными кольцами иодониевых заместителей соседних кластеров. Заместители расположены антипараллельно, межплоскостное расстояние составляет 3.755 Å со сдвигом центров на 1.614 Å.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получен трехзамещенный нейтральный *клозо*-декаборан, содержащий фе-

нилиодониевый заместитель в апикальном положении и бороксазольный цикл, аннелированный к апикальной грани В(6)В(10). Структура полученного производного установлена методом РСА. Данный класс соединений представляет удобную платформу для дальнейшей модификации кллозо-декаборатного аниона.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (21-13-00450).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Couto M., Alamón C., García M. et al. // Cells. 2020. V. 9. № 6. P. 1408. <https://doi.org/10.3390/cells9061408>
2. Golub I.E., Filippov O.A., Kulikova V.A. et al. // Molecules. 2020. V. 25. № 12. P. 2920. <https://doi.org/10.3390/molecules25122920>
3. Knapp C. Weakly Coordinating Anions: Halogenated Borates and Dodecaborates // Comprehensive Inorganic Chemistry II. Elsevier, 2013. P. 651. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00125-X>
4. Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 14. P. 8262. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
5. Shen Y., Kong X., Yang F. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 42. P. 16707. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02467>
6. Wang Z., Chen B., Zhang H. et al. // Mater. Chem. Front. 2022. V. 6. № 6. P. 783. <https://doi.org/10.1039/D1QM01567B>
7. Tanaka K., Gon M., Ito S. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 472. P. 214779. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214779>
8. Mori T. // J. Solid State Chem. 2019. V. 275. P. 70. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.03.046>
9. Ali F., Hosmane N., Zhu Y. // Molecules. 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
10. Dymova M.A., Taskaev S.Y., Richter V.A. et al. // Cancer Commun. 2020. V. 40. № 9. P. 406. <https://doi.org/10.1002/cac2.12089>
11. Shakerzadeh E., Tahmasebi E., van Duong L. et al. // Boron Clusters in Biomedical Applications: A Theoretical Viewpoint // Characteristics and Applications of Boron. IntechOpen, 2022. <https://doi.org/10.5772/intechopen.106215>
12. Авдеева В.В., Полякова И.В., Гоева Л.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. С. 1491.
13. Kapuściński S., Hietsoi O., Pietrzak A. et al. // Chem. Commun. 2022. V. 58. № 6. P. 851. <https://doi.org/10.1039/D1CC06485A>
14. Isono A., Tsuji M., Sanada Y. et al. // ChemMedChem. 2019. V. 14. № 8. P. 823. <https://doi.org/10.1002/cmdc.201800793>
15. Shi Y., Li J., Zhang Z. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 50. P. 43387. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14682>
16. Shi Y., Fu Q., Li J. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. № 50. P. 55564. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15251>
17. Rykowski S., Gurda-Woźna D., Orlicka-Płocka M. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.3390/ijms22052772>
18. Hamilton E.J.M., Leung H.T., Kultyshev R.G. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 4. P. 2374. <https://doi.org/10.1021/ic2023709>
19. Laila Z., Abi-Ghaida F., al Anwar S. et al. // Main Group Chem. 2015. V. 14. № 4. P. 301. <https://doi.org/10.3233/MGC-150173>
20. Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al. // ACS Cent. Sci. 2022. V. 8. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
21. Неумолотов Н.К., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1417.
22. Rzeszutarska E., Novozhilova I., Kaszyński P. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 22. P. 14351. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02477>
23. Kapuscinski S., Abdulmojeed M.B., Schafer T.E. et al. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. № 4. P. 1066. <https://doi.org/10.1039/d0qi01353f>
24. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 248. <https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
25. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018>
26. Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1588.
27. Prikaznov A.V., Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 9. P. 1494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
28. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. V. 11. № 8. P. 977. <https://doi.org/10.1039/b715363e>
29. Yorov K.E., Zhdanov A.P., Kamilov R.Kh. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2022. V. 5. № 8. P. 11529. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02550>
30. Stepanova M., Dobrodumov A., Averianov I. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 18. P. 3864. <https://doi.org/10.3390/polym14183864>

31. Нелюбин А.В., Соколов М.С., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1562.
32. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391.
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
33. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
34. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
35. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
36. 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>
37. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1987. P. S1.
<https://doi.org/10.1039/p298700000s1>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА (Et₄N)[B₁₂H₁₁N≡C–R], где R = Me, Et, ⁿPr, ⁱPr

© 2023 г. А. В. Нелюбин^a, И. Н. Ключин^a, Н. А. Селиванов^a, А. Ю. Быков^a,
А. С. Кубасов^a, А. П. Жданов^a, *, К. Ю. Жижин^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 02.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

В результате взаимодействия нитрилиевых производных клозо-додекаборатного аниона (Et₄N)[B₁₂H₁₁N≡C–R] (R = Me, Et, ⁿPr, ⁱPr) с водой получен ряд иминолов состава (Et₄N)[B₁₂H₁₁NH=C(OH)–R]. Установлено, что продукты гидролиза находятся в кислотно-основном равновесии иминол–амид, которое можно контролировать путем изменения кислотности среды. Продукты реакций идентифицированы и охарактеризованы методами ¹¹B, ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии. Строение анионов [B₁₂H₁₁(Z–NH=C(OH)_nC₃H₇)][–] и [B₁₂H₁₁(E–NH–C(O)_nC₃H₇)]^{2–} установлено методом РСА.

Ключевые слова: клозо-додекабораты, нитрилиевые производные, иминолы, амиды

DOI: 10.31857/S0044457X22602310, **EDN:** UFEDHV

ВВЕДЕНИЕ

Клозо-додекаборатный анион является одним из наиболее изученных кластерных анионов бора. Благодаря ряду уникальных свойств, присущих данному классу соединений, они представляют интерес как исходные платформы для получения различных лигандов в координационной химии [1–6], катализаторов [2, 7], материалов для электрохимических устройств [8, 9], высокоэнергетических веществ [10–14], потенциальных медицинских препаратов [15–17]. Разнообразие применения кластерных анионов связано с возможностью получения производных, содержащих один или несколько экзополлиэдрических заместителей. Одной из важнейших областей химии данных соединений является химия производных, содержащих связь бор–азот. Борирированные амиды на основе клозо-додекаборатного аниона и находящиеся с ними в равновесии борирированные иминолы впервые были получены как побочные продукты при попытке синтеза нитрилиевых производных [18]. В дальнейшем они нашли свой применение в качестве лигандов [19] и исходных соединений для синтеза полизамещенных производных, обладающих противомикробной активностью [20, 21]. Основные недостатки методов получения данных соединений — малый выход

целевых продуктов и необходимость трудоемкой очистки целевых соединений.

В настоящей работе нами предложен и оптимизирован метод получения борирированных иминолов на основе реакции гидролиза нитрилиевых производных клозо-додекаборатного аниона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ. 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).

ИК-спектры соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–600 см^{–1} с разрешением 1 см^{–1}. Образцы готовили в виде раствора в CH₂Cl₂.

Спектры ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹³C растворов исследуемых веществ в CD₂Cl₂ или в CD₃CN записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker AVANCE 300 (ФРГ) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфир трехфтористого бора.

Таблица 1. Данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	C, %		H, %		N, %		B, %	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
(Et ₄ N)(2a)	36.38	36.40	10.99	10.85	8.49	8.56	39.3	39.0
(Et ₄ N)(2b)	38.39	38.46	11.13	11.04	8.14	8.17	37.7	37.5
(Et ₄ N)(2c)	40.24	40.13	11.26	11.36	7.82	7.70	36.2	36.0
(Et ₄ N)(2d)	40.24	40.10	11.26	11.30	7.82	7.65	36.2	35.8
(Et ₄ N) ₂ (3c)	49.28	49.01	12.20	12.29	8.62	8.55	26.6	26.1

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в CH₃CN записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Japan). Спектры HRMS были получены в режиме прямого введения. Масс-спектры получали в диапазоне m/z от 120 до 700 Да. Напряжение детектора 1.55 кВ, распыляющий газ 1.50 л/мин, температура CDL 200.0°C, напряжение ЭСИ 4.50 кВ. Настройку прибора (калибровку массы и проверку чувствительности) проводили перед анализом.

Рентгеноструктурный анализ. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker Smart Apex2 (λMoK_α, графитовый монохроматор, ω-φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [22]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, все атомы водорода – по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH₃-групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [23]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [24].

Тетрафенилфосфониевые соли для PCA были получены добавлением эквимольного количества RPh₄Cl к соответствующим производным в минимальном количестве ацетонитрила.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2231708, 2231709).

Синтез. Нитрильные производные *клозо*-додекаборатного аниона вида (Et₄N)[B₁₂H₁₁N≡C–R], где R = Me (Et₄N)(1a), Et (Et₄N)(1b), ⁿPr (Et₄N)(1c), ⁱPr (Et₄N)(1d), были получены по оптимизированной литературной методике [25, 26].

(Et₄N)[B₁₂H₁₁(NHC(OH)CH₃)] – (Et₄N)(2a). Растворяли 0.312 г (1.0 ммоль) (Et₄N)(1a) в 5 мл аце-

тонитрила и 5 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры к раствору прибавляли 1 мл 1 н раствора HCl. Полученный раствор концентрировали на ротаторном испарителе до объема 2 мл и отфильтровывали целевое вещество. Полученный продукт сушили в вакууме. Выход (Et₄N)[B₁₂H₁₁(NHC(OH)CH₃)] ((Et₄N)(2a)) 0.30 г (91%).

¹¹B{H} ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): –8.2 (с, 1В, В–N), –15.3, –16.0 (с, ¹¹B, В–H(B2–12)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 2.5–0.0 (м, 11H, В–H), 3.17 (8H, Et₄N), 1.22 (12H, Et₄N), 10.7 (с, 1H, OH), 8.52 (т, 1H, NH=C), 2.18 (с, 3H, C–CH₃). ¹³C{H} ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 53.1 (Et₄N), 7.7 (Et₄N), 176.3 (NH=C), 20.1 (NH=C–CH₃). ИК-спектр (CH₂Cl₂, см^{–1}): 3323, 3291, 3245 ν(N–H), 2492 ν(B–H), 1653 ν(C=N). MS(ESI) m/z : 200.2421 (найдено для [B₁₂H₁₁(NHC(OH)CH₃)][–], вычислено для {[A]}[–] 200.2423). Данные элементного анализа приведены в табл. 1.

(Et₄N)[B₁₂H₁₁(NHC(OH)C₂H₅)] ((Et₄N)(2b)) получали по аналогичной методике. Из 0.329 г (Et₄N)(1b) получено 0.313 г (Et₄N)[B₁₂H₁₁(NHC(OH)C₂H₅)] ((Et₄N)(2b)). Выход 91%.

¹¹B{H} ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): –8.1 (с, 1В, В–N), –15.1, –15.8 (с, 11В, В–H(B2–12)). ¹H ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 2.5–0.0 (м, 11H, В–H), 3.17 (8H, Et₄N), 1.22 (12H, Et₄N), 10.8 (с, 1H, OH), 8.4 (т, 1H, NH=C), 2.47 (к, 2H, CH₂CH₃, J = 7.57 Гц), 1.16 (т, 3H, CH₂CH₃, J = 7.54 Гц). ¹³C{H} ЯМР-спектр (CD₃CN, δ, м.д.): 53.1 (Et₄N), 7.7 (Et₄N), 179.1 (NH=C), 27.7 (CH₂CH₃), 9.84 (CH₂CH₃). ИК-спектр (CH₂Cl₂, см^{–1}): 3328, 3271 ν(N–H), 2495 ν(B–H), 1653 ν(C=N). MS(ESI) m/z : 214.2573 (найдено для [B₁₂H₁₁(NHC(OH)C₂H₅)][–], вычислено для {[A]}[–] 214.2578).

(Et₄N)[B₁₂H₁₁(NHC(OH)ⁿC₃H₇)] ((Et₄N)(2c)) получали по аналогичной методике. Из 0.340 г (Et₄N)(1c) получено 0.344 г (Et₄N)[B₁₂H₁₁(NHC(OH)ⁿC₃H₇)] ((Et₄N)(2c)). Выход 96%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): -8.1 (с, 1В, В–N), -15.0 , -15.8 (с, 11В, В–Н(В2–12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 2.5 – 0.0 (м, 11Н, В–Н), 3.17 (8Н, Et_4N), 1.22 (12Н, Et_4N), 10.8 (с, 1Н, ОН), 8.46 (т, 1Н, $\text{NH}=\text{C}$), 2.42 (т, 2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.33$ Гц), 1.65 (м, 2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.92 (т, 3Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.40$). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 53.1 (Et_4N), 7.7 (Et_4N), 178.9 ($\text{NH}=\text{C}$), 35.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , см^{-1}): 3302 , 3279 $\nu(\text{N}–\text{H})$, 2496 $\nu(\text{B}–\text{H})$, 1653 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) m/z : 228.2740 (найдено для $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$, вычислено для $\{[\text{A}]^-\}$ 228.2734).

$(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ ($(\text{Et}_4\text{N})(2\text{d})$) получали по аналогичной методике. Из 0.341 г $(\text{Et}_4\text{N})(1\text{d})$ получено 0.330 г $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ ($(\text{Et}_4\text{N})(2\text{d})$). Выход 92% .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): -8.1 (с, 1В, В–N), -14.9 , -15.8 (с, 11В, В–Н(В2–12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 2.5 – 0.0 (м, 11Н, В–Н), 3.17 (8Н, Et_4N), 1.22 (12Н, Et_4N), 10.8 (с, 1Н, ОН), 8.33 (т, 1Н, $\text{NH}=\text{C}$), 2.72 (гепт., 1Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.89$ Гц), 1.18 (д, 6Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $J = 6.97$ Гц). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 53.1 (Et_4N), 7.7 (Et_4N), 182.4 ($\text{NH}=\text{C}$), 34.3 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.9 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , см^{-1}): 3311 , 3276 $\nu(\text{N}–\text{H})$, 2498 $\nu(\text{B}–\text{H})$, 1647 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) m/z : 228.2737 (найдено для $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$, вычислено для $\{[\text{A}]^-\}$ 228.2734).

$(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ – $(\text{Et}_4\text{N})_2(3\text{c})$. Навеску 0.186 г (0.5 ммоль) $(\text{Et}_4\text{N})(2\text{a})$ растворяли в 5 мл CH_2Cl_2 . К полученному раствору приливали 5 мл 0.1 н раствора NaOH и добавляли 0.09 г (0.55 ммоль) $(\text{Et}_4\text{N})\text{Cl}$. Реакционную массу перемешивали в течение 2 ч, органическую часть отделяли, упаривали на ротационном испарителе досуха. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси этанол/2-пропанол и сушили в вакууме.

Получено 0.245 г $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ ($(\text{Et}_4\text{N})_2(3\text{c})$). Выход 90% .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): -4.0 (с, 1В, В–N), -14.8 , -16.2 , -19.4 (с, 11В, В–Н(В2–12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 2.5 – 0.0 (м, 11Н, В–Н), 3.17 (8Н, Et_4N), 1.22 (12Н, Et_4N), 7.7 (с, 1Н, $\text{NH}–\text{C}$), 2.44 (т, 2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.33$ Гц), 1.46 (м, 2Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (т, 3Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $J = 7.40$). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN , δ , м.д.): 53.1 (Et_4N), 7.7 (Et_4N), 177.7 ($\text{NH}–\text{C}=\text{O}$), 35.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 20.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция гидролиза нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона протекает по схеме:

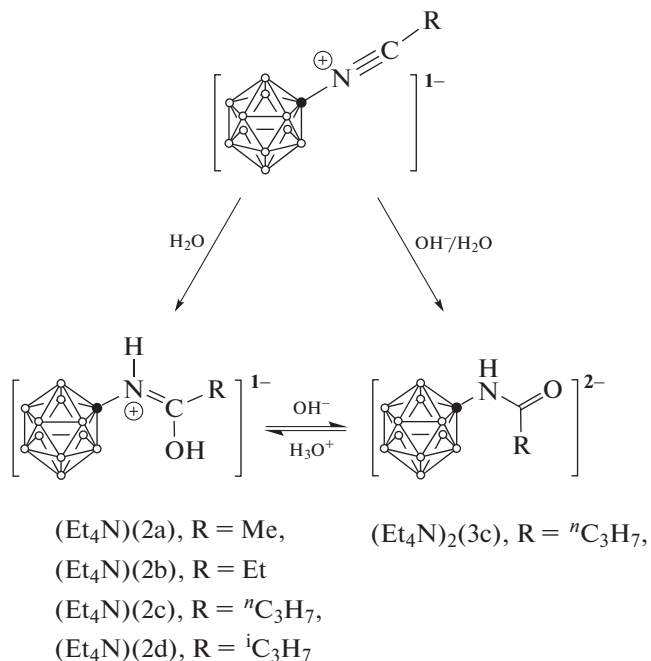


Схема 1.

В отличие от реакции нитрильных производных с аминами, процесс гидролиза нитрильных производных протекает с заметной скоростью только при повышенной температуре [25, 27, 28].

Образующийся на первой стадии реакции иминол находится в равновесии с соответствующим амидным производным *клозо*-додекаборатного аниона. При гидролизе нитрильных производных в водно-ацетонитрильной среде образуется смесь двух продуктов с преобладанием иминольной формы ($10 : 1$). Дальнейшая обработка полученной смеси продуктов кислотой или основанием позволяет получать соответственно иминольную или амидную форму производного.

Полноту протекания реакции контролировали с помощью $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных иминолов сигнал от замещенного атома бора наблюдается в области -8.1 ... -8.2 м.д. Сигналы от незамещенных атомов бора лежат в области -15.0 ... -17.0 м.д. Равновесие между иминольной и амидной формой полученных производных было изучено при титровании раствора борированного амида трифторуксусной кислотой (шаг – 0.1 экв. трифторуксусной кислоты). Полученные спектры соотносятся с литературными данными [29, 30]: сигналы от замещенного атома бора в амидах лежат в области -5.1 м.д. и при добавлении избытка кислоты смещаются в область слабого поля (9.0 м.д.) в продукте иминольной структуры (рис. 1).

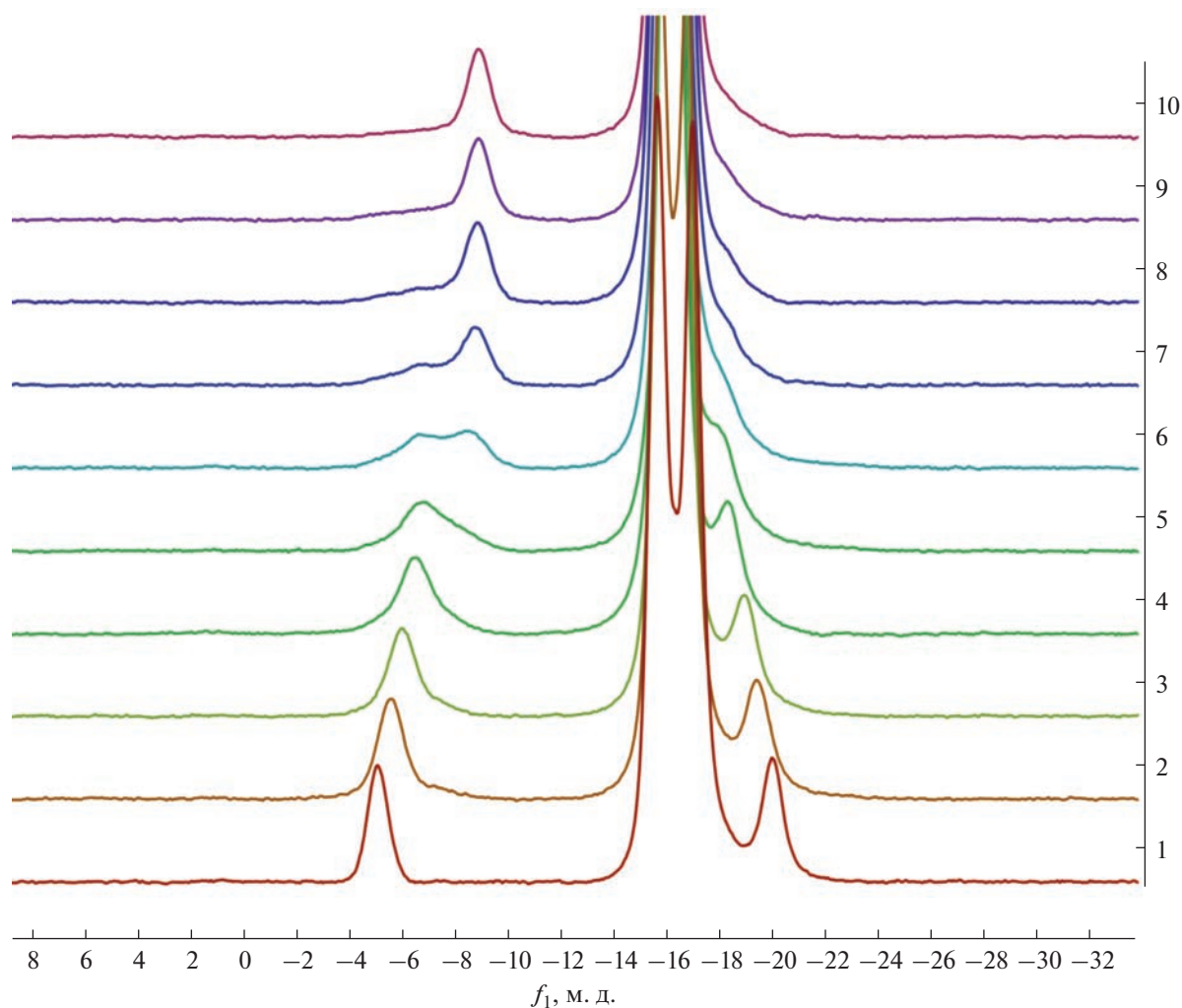


Рис. 1. Спектры ${}^1\text{H}\{{}^1\text{H}\}$ ЯМР перехода амида в иминол.

Полученные иминолы исследованы методами ${}^1\text{H}$ и ${}^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах ${}^1\text{H}$ ЯМР наблюдается один уширенный сигнал от гидридных атомов водорода *клозо*-додекаборатного аниона в области 2.50...0.00 м.д. Иминольный фрагмент представлен группой из двух сигналов: сигналом протонов гидроксильной группы в области 11.0...10.0 м.д. и протоном, связанным с атомом азота, в области 9.0...8.0 м.д. Сигнал протонов, связанных с α -атомом углерода нитрилевого заместителя, лежит в более сильном поле по сравнению с продуктами присоединения спиртов [31]. Положение данного сигнала аналогично сигналам в продуктах присоединения первичных аминов, что указывает на образование продуктов в *Z*-конфигурации.

Производные иминольной $(\text{NEt}_4)[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Z-NH}=\text{C}(\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ и амидной структуры

$(\text{RPh}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{E-NH}-\text{C}(\text{O})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ были изучены методами PCA (рис. 2).

Установлено, что в структуре продукта, находящегося в форме иминола, длина связи $\text{N}(1)-\text{C}(1)$ составляет 1.292 Å, а $\text{C}(1)-\text{O}(1)$ – 1.310 Å, данные значения соответствуют промежуточным порядкам связей $\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}-\text{O}$, что указывает на наличие сопряжения в молекуле исследуемого иминола. В отличие от продуктов присоединения спиртов к нитрилевым производным *клозо*-додекаборатного аниона, реакция присоединения воды протекает с образованием продукта в *Z*-конфигурации при двойной связи $\text{N}(1)-\text{C}(1)$. Стереоселективность процесса обусловлена возможностью образования внутримолекулярной диводородной связи между атомом водорода гидроксильной группы и одним из гидридных атомов кластера. Длина диводородной связи в полученной структуре составляет 1.849 Å, это значение меньше

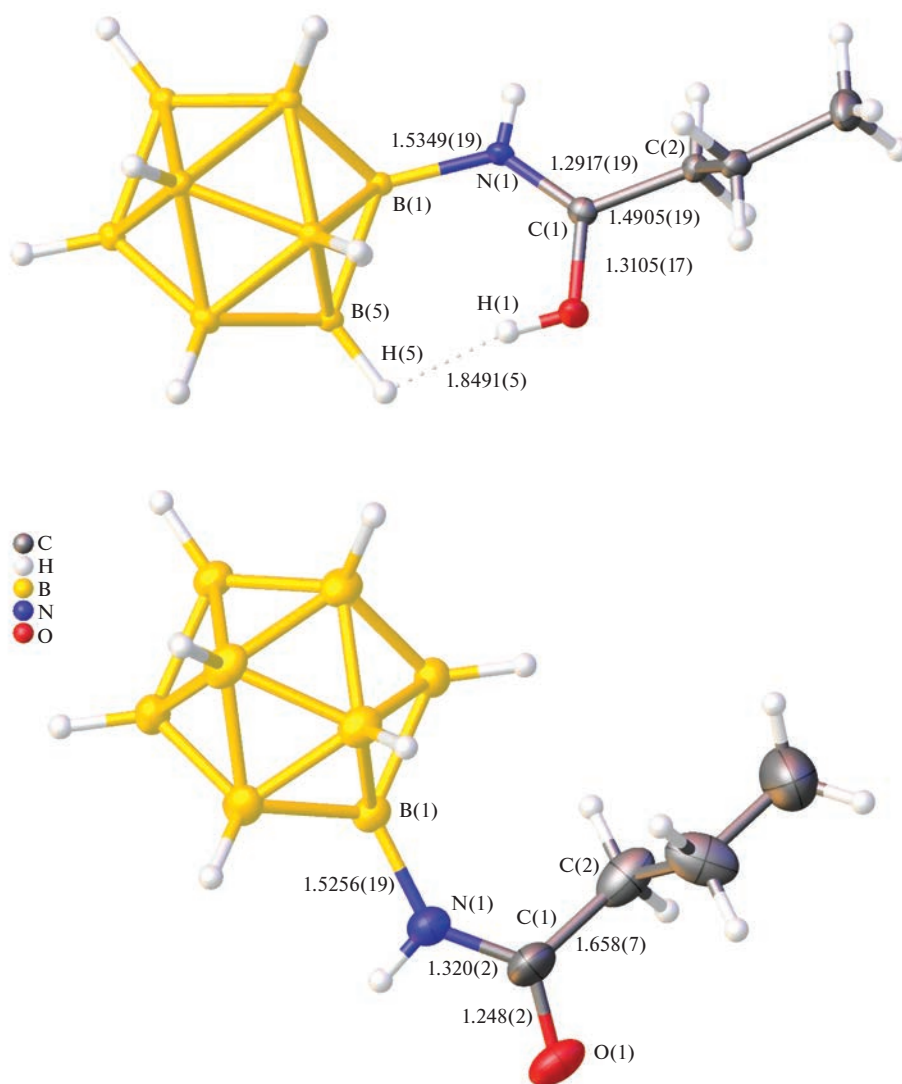


Рис. 2. Строение анионов $[B_{12}H_{11}(Z-NH=C(OH)^nC_3H_7)]^-$ и $[B_{12}H_{11}(E-NH-C(O)^nC_3H_7)]^{2-}$ по данным РСА.

средней длины диводородных связей в молекулах борилированных иминов.

В продукте амидной структуры длина связи $N(1)-C(1)$ составляет $1.320 \text{ \AA}$, а $C(1)-O(1) - 1.248 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными, в том числе и для органических амидов. Разница в длинах связей двух кристаллических структур объясняется более выраженной делокализацией электронов в молекуле иминола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен и оптимизирован метод получения борилированных иминов и амидов на основе реакции гидролиза нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона. Реакция характеризуется простотой синтетических операций и

выходом целевых продуктов, близким к количественным. Показано, что иминолы и амиды могут претерпевать взаимное превращение в зависимости от pH среды.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (21-13-00450).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geis V., Guttsche K., Knapp C. et al. // Dalton Trans. 2009. № 15. P. 2687.
<https://doi.org/10.1039/b821030f>
2. Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al. // Chem. A Eur. J. 2014. V. 20. № 42. P. 13783.
<https://doi.org/10.1002/chem.201403625>
3. Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 38–39. P. 4552.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700620>
4. Zhang Y., Liu J., Duttwyler S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 31. P. 5158.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501009>
5. Kirchmann M., Wesemann L. // Dalton Trans. 2008. № 4. P. 444.
<https://doi.org/10.1039/B715305H>
6. Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 12. P. 238.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
7. Messina M.S., Axtell J.C., Wang Y. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 22. P. 6952.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b03568>
8. Gigante A., Duchêne L., Moury R. et al. // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 21. P. 4832.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201902152>
9. Duchêne L., Lunghammer S., Burankova T. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 9. P. 3449.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00610>
10. Derdziuk J., Malinowski P.J., Jaroń T. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 49. P. 27030.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.158>
11. Rao M.H., Muralidharan K. // Polyhedron. 2016. V. 115. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.062>
12. Hagemann H. // Molecules. 2021. V. 26. № 24. P. 7425.
<https://doi.org/10.3390/molecules26247425>
13. Sharon P., Afri M., Mitlin S. et al. // Polyhedron. 2019. V. 157. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055>
14. Zhilitskaya L.V., Shainyan B.A., Yarosh N.O. // Molecules. 2021. V. 26. № 8. P. 2190.
<https://doi.org/10.3390/molecules26082190>
15. Barth R.F., Zhang Z., Liu T. // Cancer. Commun. 2018. V. 38. № 1. P. 36.
<https://doi.org/10.1186/s40880-018-0280-5>
16. Hattori Y., Kusaka S., Mukamoto M. et al. // J. Med. Chem. 2012. V. 55. № 15. P. 6980.
<https://doi.org/10.1021/jm300749q>
17. Hatanaka H. // J. Neurol. 1975. V. 209. № 2. P. 81.
<https://doi.org/10.1007/BF00314601>
18. Wiersema R.J., Middelhaugh R.L. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. № 10. P. 2074.
<https://doi.org/10.1021/ic50080a009>
19. Guangxian X., Jimei X., Technology S. New Frontiers in Rare Earth Science and Applications. 1985.
<https://doi.org/10.1016/c2013-0-11730-8>
20. Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al. // ACS Cent. Sci. 2022. V. 8. № 3. P. 322.
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
21. Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. A Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364.
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
22. 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>
23. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
24. 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>
25. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391.
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
26. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 11. P. 196.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110196>
27. Нелюбин А.В., Соколов М.С., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1562.
28. Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Клюкин И.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 1297.
29. Zhang Y., Sun Y., Wang T. et al. // Molecules. 2018. V. 23. № 12. P. 1.
<https://doi.org/10.3390/molecules23123137>
30. Bogdanova E.V., Stogniy M.Y., Suponitsky K.Y. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 21. P. 6544.
<https://doi.org/10.3390/molecules26216544>
31. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
<https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.49+537.622

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ И ВНЕШНЕСФЕРНЫМИ КЛАСТЕРНЫМИ АНИОНАМИ БОРА (ОБЗОР)

© 2023 г. Л. Г. Лавренова^a, *, О. Г. Шакирова^b

^aИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

^bКомсомольский-на-Амуре государственный университет,
пр-т Ленина, 27, Комсомольск-на-Амуре, 681013 Россия

*e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.01.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 07.03.2023 г.

Рассмотрены результаты синтеза и исследования магнитно-активных комплексов железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами и внешнесферными кластерными анионами бора. В качестве лигандов представлены производные 1,2,4-триазола, *трис*(пиразол-1-ил)метана, 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина, в роли внешнесферных анионов исследованы декагидро-*клозо*-декаборат, додекагидро-*клозо*-додекаборат, декахлор-*клозо*-декаборат, 1,5,6,10-тетра(R)-7,8-дикарба-*нидо*-ундекабораты (R = H, Cl, Br). Получен ряд комплексов железа(II), в котором проявляется спин-кроссовер, в большинстве случаев сопровождающийся термохромизмом. Рассмотрено влияние природы лиганда и кластерного аниона на температуру (T_c) и характер спинового перехода. В частности, показано, что введение в состав кластерного аниона заместителя, повышающего электронную плотность по системе сопряженных трехцентровых двухэлектронных связей, приводит к увеличению силы поля лиганда, который связан с анионом сетью водородных связей.

Ключевые слова: комплексы, железо(II), 1,2,4-триазолы, *трис*(пиразол-1-ил)метаны, 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридины, *клозо*-бораты, карбораны, спин-кроссовер

DOI: 10.31857/S0044457X2360010X, EDN: UGIBJD

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения железа(II) с полиазотсодержащими лигандами вызывают особый интерес вследствие того, что во многих из них проявляется феномен спин-кроссовера (СКО) — явления изменения спиновой мультиплетности под воздействием внешних условий, а именно: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны, внешнего магнитного или электрического поля, управляемой светом изомеризации лигандов и сольватации/десольватации [1–10]. Достаточно часто СКО сопровождается термохромизмом — обратимым изменением цвета при температуре спинового перехода. Такие бистабильные молекулярные сенсоры могут быть востребованы для широкого спектра применения, в том числе в области нанотехнологий: устройства отображения и памяти, датчики [9, 11, 12], кон-

трастные вещества МРТ [13], термоэлектрохимические ячейки [14] и т. д.

Спин-кроссовер в комплексах железа(II) $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ — это не только обратимый переход центрального атома металла из низкоспинового (НС) в высокоспиновое (ВС) состояние, но и фазовый переход, поэтому его характер зависит от многих факторов. Переход может быть резким или постепенным, полным или неполным, с гистерезисом на кривой зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ или без него, одно-, двух- или даже многоступенчатым. Температуры прямого перехода при нагревании ($T_c \uparrow$) и обратного при охлаждении ($T_c \downarrow$) при наличии гистерезиса зависят от состава соединений: природы лиганда, заместителя в лиганде, природы аниона, присутствия и числа молекул воды, структуры комплекса и т. д. Вследствие этого проводится поиск и исследование новых комплексов, демонстрирующих как термически ин-

дуцированный спин-кроссовер, так и LIESST (light-induced excited spin state trapping) [15, 16], а также изучение факторов, влияющих на характер СКО [17]. Большое внимание привлечено к поиску соединений, проявляющих бифункциональные свойства [18–21]. Кроме того, проводятся исследования комплексов, обладающих СКО, в растворах [22, 23].

Электронодефицитные кластерные анионы $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) при взаимодействии с ионами металлов-комплексобразователей могут проявлять функцию как лигандов, так и внешнесферных анионов. Реакции с M^{n+} *клозо*-боратов $[B_nH_n]^{2-}$ за счет координации кластерных анионов бора через ВН-группы приводят к образованию соединений с разнообразными составом и структурой [24–26]. Сведения о влиянии природы заместителей на координационные свойства моно- и дизамещенных производных кластерных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) и карборанов с экзопольными В–Х-связями ($X = N, O, S, Hal$) систематизированы в обзоре [27].

Анионные кластеры бора — *клозо*-бораты и карбораны — очень устойчивы, нетоксичны, гидрофильны, биосовместимы и способны проникать через мембраны, вследствие чего они обладают фармакологическими свойствами широкого спектра действия [28–31]. Эти соединения перспективны для создания цитотоксических препаратов и в качестве препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (**БНЗТ**), в бинарном методе лечения рака, основанном на ядерной реакции между атомами бора и низкоэнергетическими тепловыми нейтронами [32–34]. Соединения, содержащие кластерные анионы бора, могут применяться также в качестве контрастных агентов высокоэффективной МРТ [35]. Кроме того, они перспективны в антимикробной терапии [36].

Развивающиеся методы магнитного контроля и диагностики [37] направляют внимание химиков на получение магнитно-активных комплексов 3d-металлов, которые позволят транспортировать бор направленным действием магнитного поля более эффективно.

Металлы первого переходного ряда (Zn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II)) образуют катионные комплексы с кластерными анионами бора в качестве противоионов [38–42]. В частности, с железом(II) в качестве центрального иона выделены аквакомплексы [38] и комплексы с азотсодержащими лигандами — 2,2'-дипиридилем, 2,2'-бипиридиламином и 1,10-фенантролином [39–42].

Вторичные взаимодействия, в которых участвуют декахлор-*клозо*-декаборат-анионы, изучены в сольватах $[Fe(phen)_3][B_{10}Cl_{10}] \cdot 0.875CH_3CN \cdot 0.125H_2O$ (**a**), $\{[Fe(bipy)_3][B_{10}Cl_{10}]\} \cdot 2Bipy \cdot 0.5CH_3CN$ (**b**), $\{[Fe(bipy)_3]_2[B_{10}Cl_{10}]_2\} \cdot 2.25CH_3CN$ (**c**) и $[Fe(bi-$

py) $_3$] $[B_{10}Cl_{10}]_3 \cdot 2CH_3CN \cdot H_2O$ (**d**) [40]. Структуры **a–d** определены методом РСА, комплексы **a–c** изучены методом ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии. Идентифицирован ряд взаимодействий $C-H \cdots Cl$ и $p \cdots \pi$ между атомами хлора и делокализованной электронной плотностью фенильных колец или групп $C \equiv N$ молекул ацетонитрила. Проведено сравнение результатов, полученных двумя методами, и оценена относительная сила вторичных взаимодействий. Магнитные свойства комплексов Fe(II) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином не были исследованы.

Новосибирской группой в течение ряда лет проводятся работы по синтезу и исследованию комплексов железа(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами различных классов: 1,2,4-триазами [43], *триз*(пиразол-1-ил)метанами [8, 44] и 2,6-*бис*(1*H*-имидазол-2-ил)пиридинами (в настоящее время). Мы синтезировали комплексы Fe(II) с 2,6-*бис*(бензимидазол-2-ил)пиридином, 2,6-*бис*(4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридином, 2,6-*бис*(1*H*-имидазол-2-ил)пиридином в качестве лигандов и с *клозо*-борат(2–)-ионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в качестве внешнесферных анионов [45–47]. Исследование полученных комплексов методами статической магнитной восприимчивости и мессбауэровской спектроскопии показало, что все они обладают спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. В данном обзоре приведены результаты этих исследований.

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ И КЛОЗО-БОРАТНЫМИ АНИОНАМИ

Одними из наиболее перспективных классов соединений, обладающих спин-кроссовером и термохромизмом, являются моно- и гетеролигандные комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом (**Htrz**) и его 4*R*-замещенными производными (**Rtrz**), которые можно отнести к лигандам сильного поля. Для 1,2,4-триазола в растворе возможны две (1*H* и 4*H*) таутомерные формы. По рентгеноструктурным данным [48], в твердом состоянии 1,2,4-триазол существует в виде 1*H*-формы, в растворах присутствуют обе формы, а при образовании координационного соединения происходит стабилизация 4*H*-формы. В комплексах металлов первого переходного ряда с данными лигандами реализуется бидентатно-мостиковая координация атомами N(1) и N(2), что приводит к образованию би-, три- и полиядерных соединений (рис. 1).

В олиго- и полиядерных комплексах железа(II) наблюдаются сильные кооперативные взаимодействия между атомами металла, что обуславливает появление резких СКО с гистерезисом на кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры [49]. СКО сопровождается термо-

хромизмом (отчетливо регистрируемым изменением цвета: розовый $\leftrightarrow$ белый). Для дегидратированных комплексов с 1,2,4-триазолом значения $T_c \uparrow$ в зависимости от аниона изменяются в пределах 246–397 К, а для комплексов с 4-амино-1,2,4-триазолом — в пределах 190–355 К. Анализ характеристик СКО для комплексов железа(II) с Htrz и NH_2trz показывает, что они существенно зависят от состава соединения, который оказывает заметное влияние не только на значение T_c , но и на ширину петли гистерезиса. В комплексах с NH_2trz переход менее резкий, чем с незамещенным Htrz, а при низких температурах, как правило, наблюдается более высокий остаточный магнитный момент. Анализ зависимости $T_c \uparrow$ (К) в соединениях состава FeL_3A_2 от заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола показывает, что не существует прямой зависимости величины $T_c \uparrow$ от длины заместителя в четвертом положении 1,2,4-триазола, но есть тенденция к ее увеличению с уменьшением длины заместителя. Анализ величин $T_c \uparrow$ для представительных рядов комплексов FeL_3A_n , содержащих один лиганд и различные анионы, показывает, что определенной зависимости $T_c \uparrow$ от радиуса аниона для всех комплексов не существует. По-видимому, это связано не только с существенным различием размеров комплексного катиона и аниона, но и со способностью аниона к образованию водородных связей с молекулами лиганда и кристаллизационного растворителя или π – π -стекингом, а также с энергией кристаллической решетки [50].

В работе [51] получены соединения декагидро-клозо-декаборатов железа(II) состава $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ путем взаимодействия существенного избытка лиганда и соли $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с сульфатом железа(II) в водном растворе. Магнетохимическое исследование показало, что только первое из них обладает СКО с $T_c \uparrow = 246$ К, $T_c \downarrow = 233$ К (рис. 2), второе остается высокоспиновым (с проявлением антиферромагнитного упорядочения при низких температурах) (рис. 3).

На присутствие воды в составе соединений указывают данные ИК-спектроскопии (область 3400–3600 см^{-1}) и элементного анализа. Количество молекул кристаллизационной воды найдено по данным термогравиметрии. В электронных спектрах высокоспиновых комплексов при комнатной температуре проявляется по одной полосе в области 870–900 нм, которую можно отнести к d – d -переходу $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов, узел FeN_6 .

В работе [52] методом вакуумной адиабатической калориметрии проведено исследование изобарной теплоемкости комплекса $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при нагревании в интервале температур 80–350 К. Аномалия теплоемкости фиксируется при $T_{\text{tr}} =$

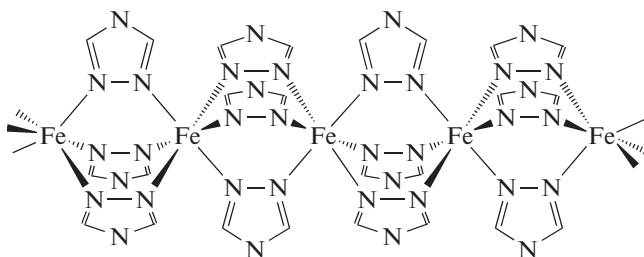


Рис. 1. Структура полиядерного комплексного катиона $[\text{Fe}(\text{Rtrz})_3]^{2+}$.

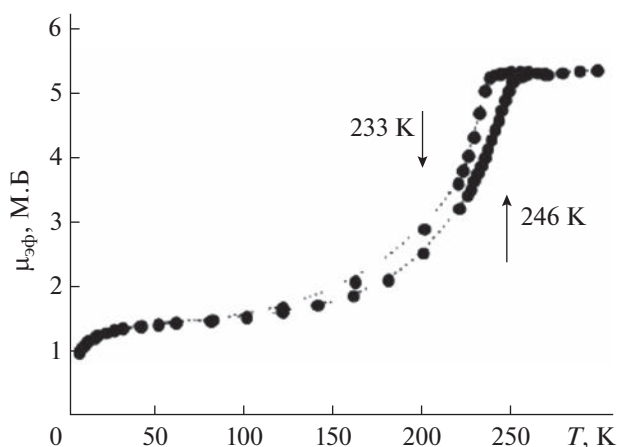


Рис. 2. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

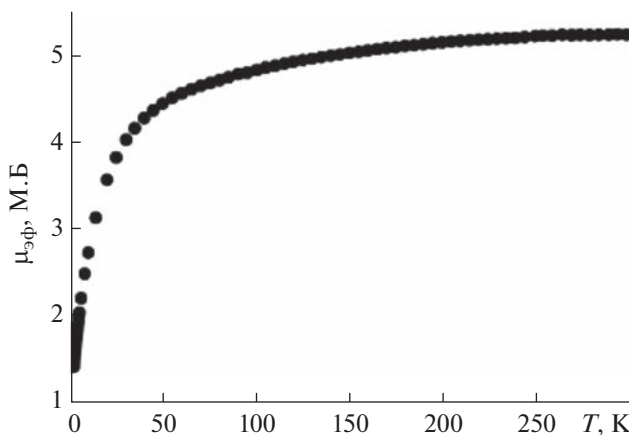


Рис. 3. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

$= 234.5$ К, форма кривой $C_p(T)$ характерна для фазового перехода первого рода (рис. 4), $\Delta_{\text{tr}}H = 10.1 \pm 0.2$ кДж/моль, $\Delta_{\text{tr}}S = 43.0 \pm 0.8$ Дж/(моль · К).

Соединения додекагидро-клозо-декаборатов и декахлор-клозо-декаборатов железа(II) соста-

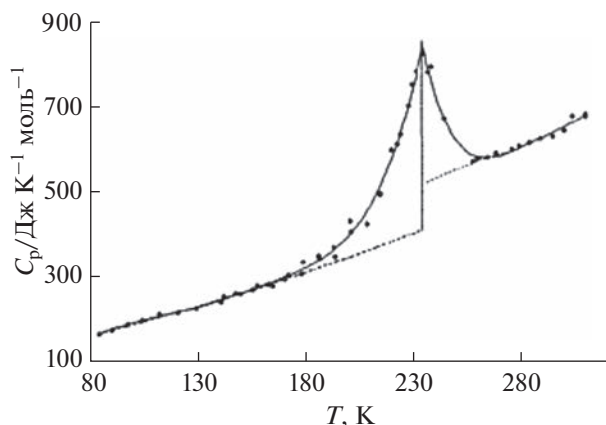


Рис. 4. Зависимость молярной теплоемкости комплекса $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ от температуры в изобарных условиях.

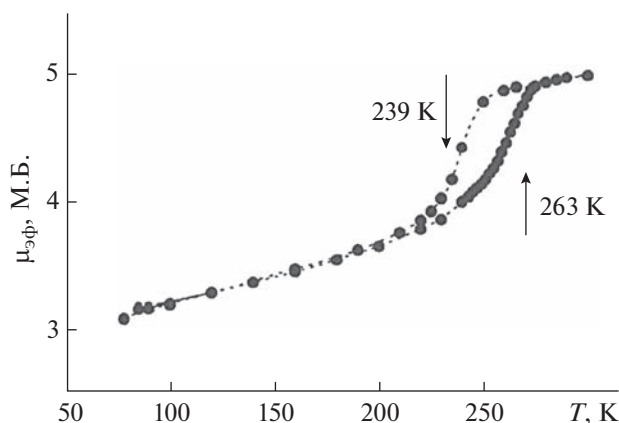


Рис. 5. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

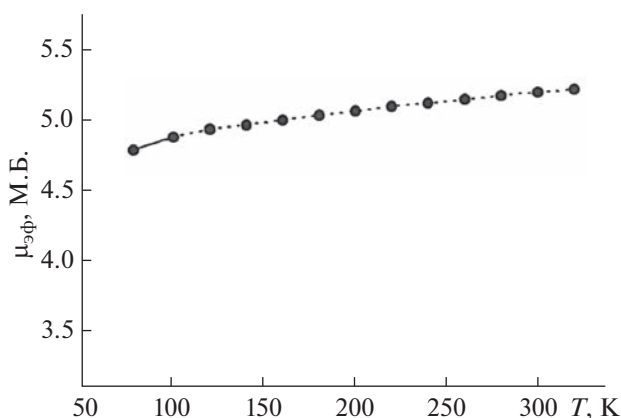


Рис. 6. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплекса $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

ва $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также получены при применении существенного избытка лиганда ($L : \text{Fe} = 6-12$) [53, 54]. Первый из них обладает СКО с $T_c^\uparrow = 263 \text{ K}$, $T_c^\downarrow = 239 \text{ K}$ с достаточно заметным остаточным парамагнетизмом при 78 K (рис. 5). Остальные полученные комплексы не обладают СКО, поэтому имеют белый цвет во всем исследованном интервале температур (рис. 6). Для $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ при охлаждении до 5 K наблюдаются антиферромагнитные обменные взаимодействия между парамагнитными ионами железа(II), $\mu_{\text{эф}}$ понижается до 2.6 М.Б.

Поскольку монокристаллы комплексов не были получены, для вывода о способах координации лигандов наиболее информативным оказался анализ положения полос поглощения в области $1550-1510 \text{ cm}^{-1}$. Так, полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов Htrz наблюдаются при $1540-1530 \text{ cm}^{-1}$, а в ИК-спектрах комплексов они смещены на $10-15 \text{ cm}^{-1}$ по сравнению с положением в спектре лиганда в низкочастотную область. Полосы валентно-деформационных колебаний триазольных циклов NH_2trz наблюдаются при $1530-1520 \text{ cm}^{-1}$, в спектрах комплексов они смещены на $10-15 \text{ cm}^{-1}$ в область высоких частот. Такое смещение и изменение интенсивности полос поглощения свидетельствуют о координации атомов азота гетероциклов к металлу [55].

В области $600-700 \text{ cm}^{-1}$ спектр Htrz содержит две полосы торсионных колебаний кольца — τ_1 при 680 cm^{-1} и τ_2 при 654 cm^{-1} , в спектре NH_2trz присутствует одна полоса при 654 cm^{-1} (τ_2). В спектрах полученных комплексов железа(II) с Htrz наблюдается одна полоса $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$ (τ_2), с NH_2trz — полоса $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ (τ_2), что указывает на бидентатно-мостиковую координацию Htrz или NH_2trz атомами N(1), N(2) цикла (симметрия C_{2v}). Вывод о способе координации NH_2trz подтверждает анализ положения полосы экзоциклической связи $\nu(\text{N}-\text{NH}_2)$ данного лиганда. Одна полоса в спектрах комплексов железа(II) с NH_2trz претерпевает высокочастотный сдвиг на $15-30 \text{ cm}^{-1}$ по сравнению со спектром некоординированного NH_2trz . Такое смещение также указывает на N(1)-, N(2)-координацию NH_2trz [56].

В ИК-спектрах комплексов проявляются также полосы поглощения анионов, свидетельствующие о внешнесферном их положении. Полосы колебаний ВН-связей внешнесферного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ при 2470 ($\nu(\text{ВН})$) и 1075 cm^{-1} ($\delta(\text{ВВН})$) в спектре комплекса $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ смещаются в низкочастотную область по сравнению с таковыми в спектре исходной соли, что

указывает на взаимодействия $B-H^{\delta+} \dots -\delta NO-H$ связей. Кроме этого, низкочастотные спектры высокоспиновых комплексов содержат полосу $\nu(Fe_{BC}-N)$ в области $240-260\text{ см}^{-1}$. А в спектрах диффузного отражения этих комплексов при комнатной температуре проявляется по одной полосе в области $850-900\text{ нм}$, которую можно отнести к $d-d$ -переходу $^5T_2 \rightarrow ^5E$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов.

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНАМИ И БОРСОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ

Трис(пиразол-1-ил)метан ($HC(pz)_3$) и его производные являются классом лигандов, перспективным для синтеза комплексов, обладающих СКО. Наличие способных координироваться к металлу атомов N(2) в трех пиразольных циклах обуславливает при координации двух молекул лиганда получение комплекса октаэдрического строения с координационным узлом FeN_6 . В работах [57, 58] было показано, что данные лиганды координируются к железу(II) преимущественно по тридентатно-циклическому типу (симметрия C_3) (рис. 7). Вместе с тем могут реализоваться бидентатно-циклическая и бидентатно-мостиковая координации $HC(pz)_3$ [59].

Комплексы железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метанами и клозо-боратными анионами

Получение и исследование магнитно-активных комплексов Fe(II) с $HC(pz)_3$, содержащих двухзарядные клозо-бораты $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, является важной задачей [60, 61].

Нами разработаны методики синтеза соединений железа(II) состава $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}Cl_{10}]$, $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}H_{10}]$ и $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2H_2O$ [54]. Комплексные катионы получали путем взаимодействия водного раствора нитрата железа(II) с этанольным раствором лиганда и избытком соли соответствующего кластерного аниона при соотношении $Fe : L : A = 1 : 2 : 3$. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости (78–500 К), электронной, ИК- и EXAFS-спектроскопии.

В ИК-спектрах комплексов кроме полос поглощения, свидетельствующих о координации атомов азота азольных циклов к металлу, наблюдаются полосы колебаний внешнесферного $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, которые в спектре комплекса не смещаются, $\nu(B-Cl) = 1073\text{ см}^{-1}$. Полосы колебаний связей $B-N$ внешнесферных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ при $2470\text{ (}\nu(BH)\text{)}$ и 1075 см^{-1} ($\delta(BBH)$) смещаются в низкочастотную область по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей. Также наблюда-

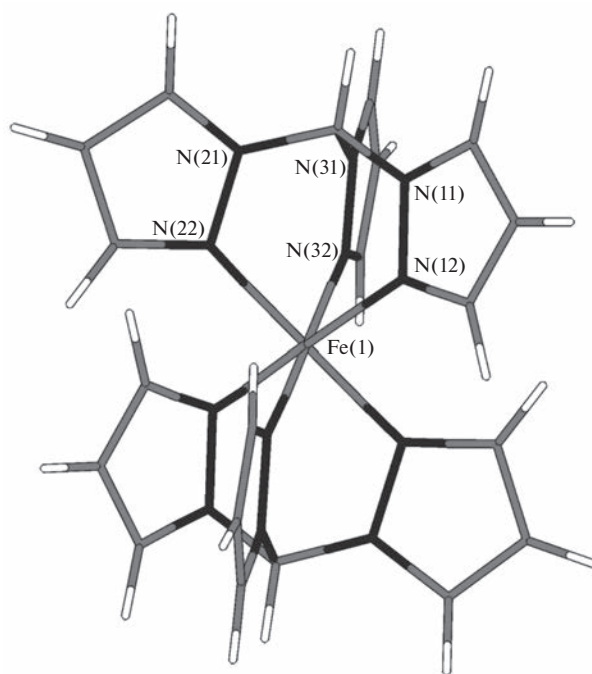


Рис. 7. Строение комплексного катиона $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]^{2+}$.

ется значительное смещение полосы $\delta(BBH)$ при 1075 см^{-1} в комплексе $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2H_2O$ в низкочастотную область. Это, по-видимому, обусловлено взаимодействием $B-N \dots H-C(pz)_3$. В области валентных колебаний металл-лиганд ($348-392\text{ см}^{-1}$) спектры комплексов клозо-боратов содержат сложные полосы, которые можно отнести к валентным колебаниям $\nu(Fe_{HC}-N)$.

В СДО спектрах комплексов клозо-боратов наблюдается типичная широкая полоса поглощения в области $450-550\text{ нм}$ с максимумом при 520 нм ($\nu = 19230\text{ см}^{-1}$), которую можно отнести к $d-d$ -переходу $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов, хромофор FeN_6 [62, 63].

Магнетохимическое исследование показало, что комплексы клозо-боратов при комнатной температуре являются низкоспиновыми и обладают высокотемпературным СКО $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Соединение $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}Cl_{10}]$ разлагается при нагревании выше 440 К , вследствие чего значение T_c определить не удалось (рис. 8). Комплексы $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}H_{10}]$, $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{12}H_{12}] \cdot 2H_2O$ обладают достаточно полным обратимым спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ и термохромизмом (изменение цвета – розовый $\leftrightarrow$ белый). Для $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{10}H_{10}]$ T_c составляет 375 К . Для комплекса $[Fe\{HC(pz)_3\}_2][B_{12}H_{12}]$ измерения были проведены после дегидратации. На кривой зависимости $\mu_{эф}(T)$ наблюдали резкий и полный вы-

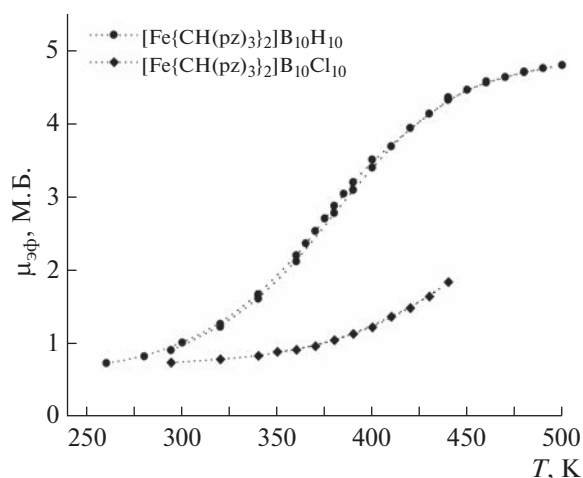


Рис. 8. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$.

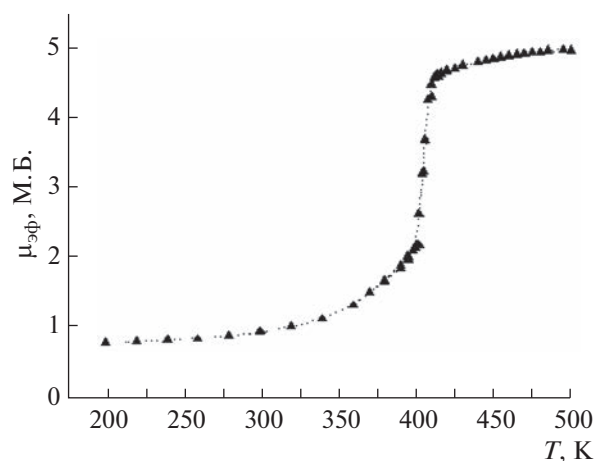


Рис. 9. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$.

сокотемпературный СКО без гистерезиса (рис. 9), значение $T_c = 405$ К.

Для комплексов *клозо*-боратов методом EXAFS-спектроскопии было проведено исследование пространственной структуры в высоко- и низкоспиновом состояниях комплексов с различными внешнесферными анионами. Так, для комплексов $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$, $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ межатомные расстояния Fe–N(1) в низкоспиновом состоянии составляют 1.96 Å, в высокоспиновом – 2.09, 2.13, 2.15 Å соответственно.

С целью расширения класса комплексов Fe(II), содержащих двухзарядные кластерные анионы бора, и для приближения T_c к комнатным температурам были разработаны методики синтеза координационных соединений железа(II) с *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном $\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}$ и *клозо*-борат(2–)-ионами состава $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [64]. Комплексные катионы соединений получали при соотношении $\text{Fe} : \text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3 = 1 : 4$. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости (2–325 К), электронной (спектры диффузного отражения, СДО) и ИК-спектроскопии.

Полосы колебаний ВН-связей анионов при 2470 см^{-1} в спектрах комплексов практически не смещаются по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей, что указывает на внешнесферное положение данных анионов. Смещение полосы $\delta(\text{ВВН})$ при 1075 см^{-1} в комплексах в низкочастотную область на 5 см^{-1} обусловлено очень слабым В–Н...Н–ОН-взаимодействием.

В СДО комплексов наблюдается по одной широкой полосе с максимумами при 802 (первый) и 825 нм (второй). Эти полосы можно отнести к пе-

реходу $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$ в слабом искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос типично для спектров высокоспиновых октаэдрических комплексов железа(II) [65]. Значения параметров расщепления указывают на то, что в комплексах теоретически возможен СКО при охлаждении, так как $\Delta_{\text{BC}} \leq 12500\text{ см}^{-1}$ [66].

Изучение зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ показало, что в $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляется неполный низкотемпературный спин-кроссовер (рис. 10). При 300 К значение $\mu_{\text{эф}} = 5.06$ М.Б. и при понижении температуры понижается, выходя на небольшое плато ~ 3.5 М.Б. в интервале температуры 80–30 К, после чего уменьшается до 2.89 М.Б. при 5 К. Высокотемпературное значение $\mu_{\text{эф}}$ хорошо согласуется с теоретическим чисто спиновым значением 4.90 М.Б. для Fe(II) в высокоспиновом состоянии ($S = 2$) при g -факторе = 2. Резкое уменьшение $\mu_{\text{эф}}$ в температурном интервале 300–80 К обусловлено СКО. Значение $\mu_{\text{эф}}$ на плато соответствует переходу лишь половины ионов Fe(II) из высокоспинового в низкоспиновое состояние. В $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ при температурах < 90 К между неспаренными электронами железа(II) проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера (рис. 11).

Комплексы железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и карборанами

Следующим этапом был синтез новых соединений железа(II), содержащих в своем составе другие кластерные анионы, в частности, карбораны. 7,8-Дикарба-*нидо*-ундекаборат-ионы (как и *клозо*-бораты) также являются перспективными соединениями для БНЗТ рака, поэтому синтез новых соединений, содержащих функционализи-

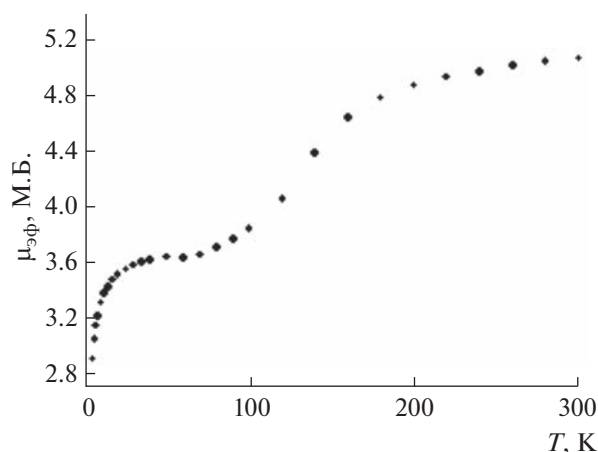


Рис. 10. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

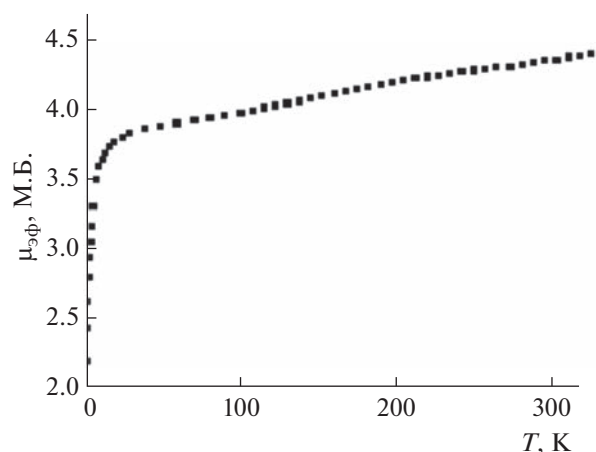


Рис. 11. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}\{\text{HC}(3,5\text{-dmpz})_3\}_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

рованные карборановые кластеры, представляется важной задачей. Нами были разработаны методики синтеза координационных соединений 1,5,6,10-тетра(R)-7,8-дикарба-нидо-ундекаборатов(-1) железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном ($\text{HC}(\text{pz})_3$) состава $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ (где $\text{A} = [7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]^-$, $[1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$, $[1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^-$, $n = 0\text{--}2$) [67]. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости в диапазоне температур 160–500 К, электронной (спектры диффузного отражения, СДО) и ИК-спектроскопии.

Координационные соединения карборанов получали путем обменной реакции между водно-спиртовым раствором $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{SO}_4$ ($c \sim 0.005$ моль/л) и водным раствором калиевой соли соответствующего карборана при соотношении комплекс : соль = 1 : 2 с применением аскорбиновой кислоты. Синтезированные соединения обладают термохромизмом: при нагревании до 150°C на воздухе цвет розовых комплексов становится белым, при охлаждении розовый цвет возвращается.

Сравнивая ИК-спектры комплексов карборанов и ранее синтезированных комплексов состава $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{A}_2]$, можно сделать вывод, что и в данных соединениях $\text{HC}(\text{pz})_3$ является тридентатно-циклическим лигандом, который координируется к ионам железа(II) тремя атомами азота N(2) пиразольных циклов.

В ИК-спектре исходной соли $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$ можно выделить полосу валентных колебаний карборана $\nu(\text{CH})$ при 3030 cm^{-1} [68, 69]. В спектрах $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3][1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]$ и $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3][1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]$ эти полосы находятся при 3047 и 3041 cm^{-1} соответственно. Указанные полосы $\nu(\text{CH})$ в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область (2983 cm^{-1}

для Br_4 -карборана) и расщепляются (2854 и 2977 cm^{-1} для карборана, 2860 и 2971 cm^{-1} для I_4 -карборана) по сравнению со спектрами исходных солей, что указывает на значительную деформацию аниона в составе комплекса. Полосы колебаний В–Н-связей внешних сферных анионов при 2514–2543 cm^{-1} ($\nu(\text{BH})$), 2138 cm^{-1} ($\nu(\text{B}=\text{NB})$) и 1019–1194 cm^{-1} ($\delta(\text{BBH})$) в спектрах комплексов смещаются и расщепляются по сравнению с таковыми в спектрах исходных солей. Это указывает на образование $\text{B}=\text{H}^{\delta+} \dots \text{H}^{\delta-}\text{NO}=\text{H}$ -связей, а также на вторичные взаимодействия $\text{B}=\text{H} \dots \text{H}(\text{HC}(\text{pz})_3)$. Такой вывод был сделан нами и для *клозо*-боратных комплексов железа(II) с $\text{HC}(\text{pz})_3$ [54].

Анализ ИК-спектров комплексов карборанов в области валентных колебаний металл–лиганд (200–400 cm^{-1}) и сравнение с литературными данными показали, что при комнатной температуре в комплексе содержится железо(II) как в низкоспиновом ($\text{Fe}_{\text{НС}}$), так и в высокоспиновом ($\text{Fe}_{\text{ВС}}$) состоянии. Сложные полосы в области 348–382 cm^{-1} можно отнести к валентным колебаниям $\nu(\text{Fe}_{\text{НС}}-\text{N})$, а полосы при 265–298 cm^{-1} – к $\nu(\text{Fe}_{\text{ВС}}-\text{N})$.

Используя данные СДО при комнатной температуре, оценивали изменение силы поля лиганда *трис*(пиразол-1-ил)метана в комплексах карборанов – величины $\Delta_{\text{НС}}$ составили 20250, 21320, 20880 cm^{-1} соответственно аниону. Видно, что природа и размер аниона существенно влияют на силу поля лиганда. Так, введение в состав аниона заместителя (Br, I), повышающего электронную плотность по системе сопряженных трехцентровых двухэлектронных связей, привело к увеличению силы поля *трис*(пиразол-1-ил)метана. Условие: 19000 $\text{cm}^{-1} \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 22000 \text{ cm}^{-1}$, обуславливающее появление СКО, выполняется.

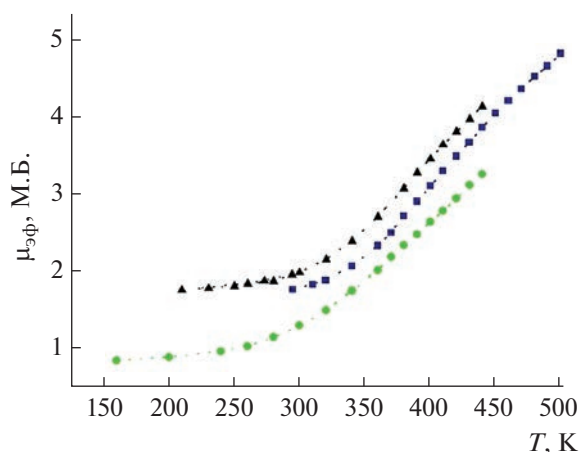


Рис. 12. Кривые зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$: ▲ — $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][1,5,6,10\text{-Br}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]_2^-$; ■ — $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][1,5,6,10\text{-I}_4\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]_2^-$; ● — $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2][7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]_2^-$.

Магнетохимическое исследование показало, что эти соединения обладают высокотемпературным СКО $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ (рис. 12). Для корректного сравнения магнетохимических данных комплексы изучали после дегидратации. Значения T_c определяли как точку перегиба кривой $\mu_{\text{эф}}(T)$ по максимуму первой производной $d\mu_{\text{эф}}/dT$. Нам не удалось выйти на плато, соответствующее ВС-форме комплексов, вследствие высоких температур СКО.

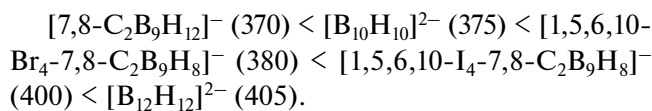
Сравнение данных для полученных комплексов показывает, что с увеличением размера кластерного аниона наблюдается увеличение T_c и термической стабильности соединения. При этом существенных изменений в характере СКО не наблюдается. Для соединений галоген-замещенных анионов на кривых зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ при 200 К наблюдается значительный остаточный парамагнетизм. Мы оценили вклад температурно-независимого парамагнетизма, используя формулы: $\mu_{\text{эф}}(\text{ТНП}) = (8\chi_{\text{ТНП}} T)^{1/2}$, $\chi_{\text{ТНП}} = 4/\Delta_{\text{НС}}$ [70]. При $T = 200$ К значение $\mu_{\text{эф}}(\text{ТНП})$ не должно превышать 0.6 М.Б. Примем для расчета, что для изученного класса соединений $\mu_{\text{эф}}(\text{ВС}) \sim 5.1$ М.Б. Тогда величины доли ВС-формы комплексов, рассчитанные по формуле $\alpha_{\text{ВС}} = (\mu_{\text{эф}}^2 - \mu_{\text{эф}}^2(\text{ТНП}))/\mu_{\text{эф}}^2(\text{ВС}) \cdot 100\%$, составляют $\sim 10\%$ при 200 К. Следовательно, каждый десятый из атомов железа(II) не переходит в НС-состояние. Возможной причиной большой величины $\alpha_{\text{ВС}}$ может быть существование структурно-неэквивалентных форм комплексов, одна из которых не принимает участие в процессе СКО. У комплекса с незамещенным анионом доля остаточной ВС-формы, рассчитанная аналогичным образом, составляет $< 0.5\%$.

Мессбауэровские спектры полученных карбоановых комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-

1-ил)метаном представляют собой слабо разрешенные линии с параметрами (химическим сдвигом $\delta = 0.39, 0.37, 0.37$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\epsilon = 0.28, 0.25, 0.38$ мм/с соответственно). Значения δ находятся в области сдвигов, характерных для низкоспиновых комплексов Fe(II), при этом они являются более низкими, чем для изученных нами ранее комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами (0.416–0.427 мм/с) [71], что свидетельствует о том, что химические связи Fe–N в новых комплексах являются более ковалентными. Малые квадрупольные расщепления свидетельствуют о слабом искажении октаэдрического окружения атомов железа в них (как и в комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолами). При этом более высокое значение ϵ в иодированном аналоге указывает на то, что полиэдр FeN_6 в данном комплексе искажен несколько сильнее двух других. Причина может быть связана с тем, что анион, имеющий большие размеры, становится еще более объемным при вхождении в него атомов иода, что создает стерические напряжения в его кристаллической решетке.

Измерения спектров Мессбауэра при 78 К показали, что вероятность эффекта Мессбауэра (f') в них при повышении температуры до 295 К понижается примерно в три раза, что заметно сильнее, чем для комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами, для которых f' понижается не более, чем в 1.7 раза. Этот факт можно связать с островной структурой комплексов железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и более слабым катион-анионным взаимодействием по сравнению с комплексами Fe(II) с 1,2,4-триазолами, имеющими полимерную цепочечную структуру. Следствием этого является ослабление кооперативных взаимодействий в кристаллических решетках, что уменьшает резкость СКО $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$.

Учитывая ранее полученные данные для комплексов с *клозо*-боратами состава $[\text{FeL}_2]\text{A}$, можно построить ряд зависимости T_c (К) от внешне-сферного кластерного борсодержащего аниона:



Приведенный ряд показывает, что с увеличением размеров как *клозо*-бората, так и карборана (за счет введения заместителей) наблюдается увеличение T_c и термической стабильности соединения, при этом существенных изменений в характере СКО не происходит. Этот вывод не является тривиальным, так как ранее на примере комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами состава FeL_3A_2 , где $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$, нами было показано, что в ряду анионов одной природы с увеличением размера внешнесферного аниона T_c уменьшается [72].

КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С 2,6-БИС(ИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНАМИ И КЛОЗО-БОРАТНЫМИ АНИОНАМИ

2,6-Бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридины являются перспективным классом органических соединений для синтеза комплексов с СКО. Данные лиганды, так же как описанные выше *трис*(пирозол-1-ил)метаны, координируются к иону железа(II) по тридентатно-циклическому типу с образованием координационного узла MN_6 . Для синтеза и исследования нами были выбраны 2,6-

бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридин (L^1), 2,6-бис(4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридин (L^2) и 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридин (L^3) (схема 1). Получены комплексы железа(II) с лигандами этого класса и различными внешнесферными анионами состава $[FeL_2]A_i \cdot nH_2O$ ($L = L^1, L^2, L^3; i = 1, 2; n = 0, 2$). В данном обзоре приводим результаты по синтезу и исследованию комплексов Fe(II) с 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридинами и клозо-борат(2-)-анионами [45–47].

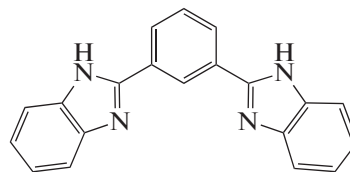
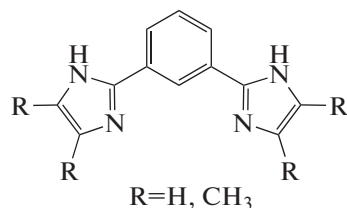


Схема 1.

Комплексы с 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридином

Синтезированы комплексы железа(II) с 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридином (L^1) и клозо-борат(2-)-анионами состава $[Fe(L^1)_2][B_{10}H_{10}] \cdot H_2O$ ($1 \cdot H_2O$), $[Fe(L^1)_2][B_{12}H_{12}] \cdot 1.5H_2O$ ($2 \cdot 1.5H_2O$) [47]. Соединения выделены из водно-этанольных растворов при стехиометрическом соотношении $Fe : L^1$. Во избежание окисления железа(II) к растворам добавляли аскорбиновую кислоту в качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента. Синтезы проводили в две стадии. На первой стадии получали соответствующие соли железа(II) путем добавления к раствору $FeSO_4$ полуторакратного избытка соли $K_2[B_{10}H_{10}]$ или $K_2[B_{12}H_{12}]$. На второй стадии к полученному раствору соли прибавляли раствор L^1 в этаноле. Соединения изучены методами элементного анализа (спектроскопия диффузного отражения, СДО) электронной-, ИК-, EXAFS- и мессбаэровской спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости. Изучение зависимости $\mu_{эф}(T)$ в диапазоне температур 78–500 К показало, что полученные комплексы обладают высокотемпературным спин-кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$.

Экспериментальные данные EXAFS-спектроскопии, полученные для комплексов $1 \cdot H_2O$ и $2 \cdot 1.5H_2O$ в НС-состоянии при комнатной температуре, моделировали для всей молекулы в приближении многократного рассеяния без учета атомов водорода и анионов, оказывающих лишь слабое влияние на форму спектра EXAFS из-за их пространственного удаления от центрального иона железа. Структуры комплексов $1 \cdot H_2O$ и $2 \cdot 1.5H_2O$ в НС-состоянии, полученные с помощью моделирования спектров EXAFS, представлены на рис. 13.

Исследование ИК-спектров комплексов $1 \cdot H_2O$ и $2 \cdot 1.5H_2O$ показало, что в высокочастотной области проявляются колебания $\nu(OH)$; в области 3200–3050 cm^{-1} находятся валентные колебания NH-групп, а в диапазоне 3100–2850 cm^{-1} – колебания $\nu(CH)$ и $\nu(CH_3)$. В интервале 1650–1450 cm^{-1} присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний колец гетероциклов. В спектрах комплексов в диапазоне колебаний кольца наблюдается изменение числа и положения полос имидазола и пиридина по сравнению со спектром L^1 , что свидетельствует о координации атомов азота циклов к ионам металла. Полосы колебаний связей В–Н внешнесферных анионов

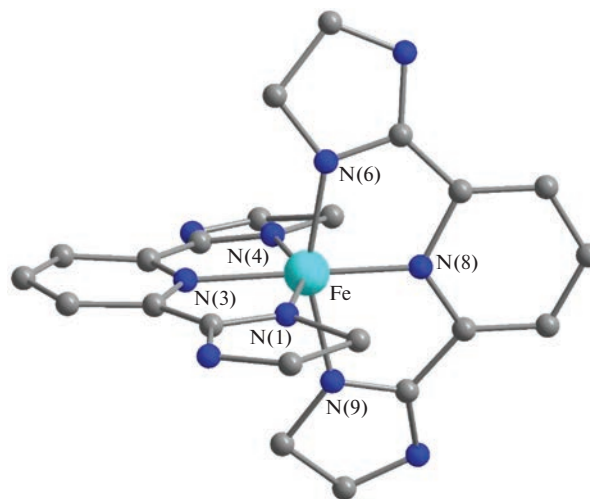


Рис. 13. Строение координационного узла комплексов $1 \cdot H_2O$ и $2 \cdot 1.5H_2O$.

Таблица 1. Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения B , C , $\Delta_{\text{НС}}$

Комплекс	$\lambda(^1A_1 \rightarrow ^1T_2)$	$\lambda(^1A_1 \rightarrow ^1T_1)$	Рассчитанные параметры		
			B	C	$\Delta_{\text{НС}}$
1 · H ₂ O	475	518	109.3	482.0	1.97×10^4
2 · 1.5H ₂ O	465	518	137.5	606.5	1.98×10^4

$[V_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[V_{12}H_{12}]^{2-}$ имеют центры при волновых числах 2470 см⁻¹ ($\nu(\text{ВН})$) и 1075 см⁻¹ ($\delta(\text{ВВН})$). Эти полосы сдвинуты по отношению к наблюдаемым в спектрах исходных солей, что может быть вызвано образованием связей H₂O^{δ-}...^{δ+}H—В. В дальней области спектров всех комплексов наблюдаются полосы переноса заряда Fe(*3d⁶*) — лиганд (π) и полосы колебаний М—N. Положение этих полос типично для спектров низкоспиновых октаэдрических комплексов железа(II), имеющих координационный узел FeN₆ [73].

В спектрах диффузного отражения комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O наблюдаются интенсивные полосы переноса заряда металл—лиганд $\nu_1(e_g \rightarrow \pi_L^*)$ в диапазоне длин волн 300–350 нм ($\lambda_{\text{max}} \sim 324\text{--}326$ нм). В интервале 400–600 нм присутствуют полосы, которые можно отнести к d — d -переходам $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ и $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ в сильном октаэдрическом поле лигандов (табл. 1). В спектрах комплексов отсутствует полоса $^5T_2 \rightarrow ^5E$, относящаяся к ВС-состоянию Fe(II). Вследствие этого проводили расчет параметра расщепления, основываясь на разности частот $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ и $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ [65] для низкоспиновых форм комплексов. Величину B рассчитывали по формуле:

$$B = [\nu(^1A_1 \rightarrow ^1T_2) - \nu(^1A_1 \rightarrow ^1T_1)]/16.$$

Величины C и $\Delta_{\text{НС}}$ рассчитывали, используя следующие приближения: $\nu_{\text{НС}} = \Delta_{\text{НС}} - C + 86B^2/\Delta_{\text{НС}}$ и $C = 4.41B$ [65, 66, 74]. Полученное значение $\Delta_{\text{НС}}$ (табл. 1) указывает на то, что 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридин является лигандом сильного поля и подчиняется неравенству: $19\,000\text{ см}^{-1} \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 22\,000\text{ см}^{-1}$, которое определяет условие проявления спин-кроссовера.

Таблица 2. Параметры спектров Мессбауэра комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O

Комплекс	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Γ , мм/с
1 · H ₂ O	0.278 (64%)	0.420	0.26
	0.925 (36%)	2.224	0.80
2 · 1.5H ₂ O	0.282	0.465	0.25

В табл. 2 представлены параметры спектров Мессбауэра комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O. Спектр **2** · 1.5H₂O представляет собой квадрупольный дублет, параметры которого соответствуют НС-состоянию железа(II). В спектре **1** · H₂O присутствует также уширенный дублет, связанный с ВС-формой комплекса (36%).

Исследование температурной зависимости $\mu_{\text{эф}}$ комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O показало, что в них наблюдается полный СКО (рис. 14, 15). Значения $\mu_{\text{эф}}$, наблюдаемые в ВС-состоянии этих соединений, ниже теоретического значения для Fe(II), однако они находятся в диапазоне экспериментальных значений 4.6–5.7 М.Б., наблюдаемом для соединений Fe(II) [75, 76]. Низкоспиновые формы комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O проявляют диамагнетизм с нулевым значением $\mu_{\text{эф}}$. В табл. 3 представлены температуры прямого ($T_c \uparrow$) и обратного ($T_c \downarrow$) переходов.

Для исследования влияния кристаллизационной воды была изучена зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для комплексов **1** и **2**, полученных в результате дегидратации исходных фаз **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O (рис. 16, 17). Следует отметить, что в случае разреженной атмосферы разложение дегидратированных комплексов происходит в более низкой области температур, чем для исходных соединений. Тем не менее СКО наблюдается и в этом случае. Значение $\mu_{\text{эф}} = 4.65$ М.Б., достигнутое в ВС-состоянии для **1**, соответствует значению, наблюдаемому для исходного комплекса. В случае комплекса **2** значение $\mu_{\text{эф}}$ (4.6 М.Б.) увеличивается после дегидратации. Остаточные значения $\mu_{\text{эф}}$ (~1–1.5 М.Б.) зарегистрированы для обоих комплексов в НС-состоянии. Температура СКО увеличивается после дегидратации, комплекс **2** демонстрирует самые высокие значения температуры СКО, как и в случае исходного соединения. Таким образом, дегидратация комплексов **1** · H₂O и **2** · 1.5H₂O приводит к появлению остаточного значения $\mu_{\text{эф}}$ и повышению температуры СКО.

Комплексы с 2,6-бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридином

Синтезированы координационные соединения железа(II) с новым лигандом 2,6-бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридином (**L**²) и *клозо-бо-*

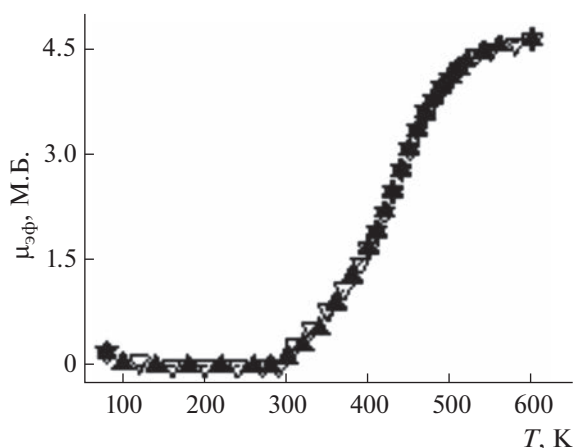


Рис. 14. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

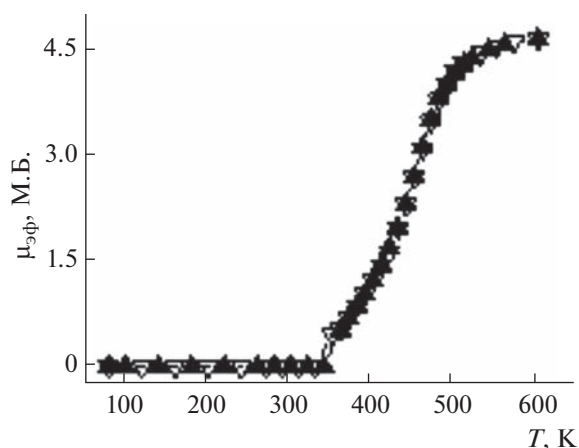


Рис. 15. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ для $[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$).

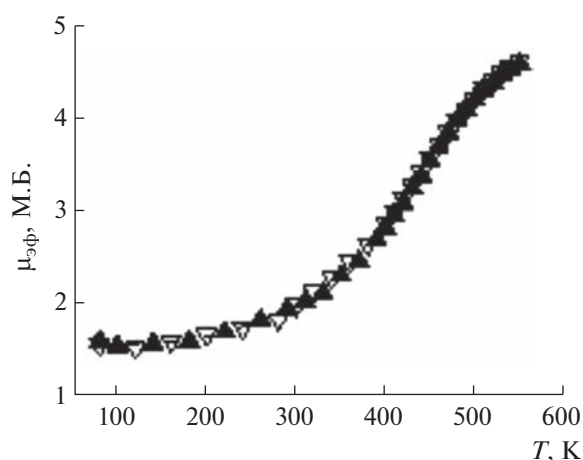


Рис. 16. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ дегидратированного комплекса 1.

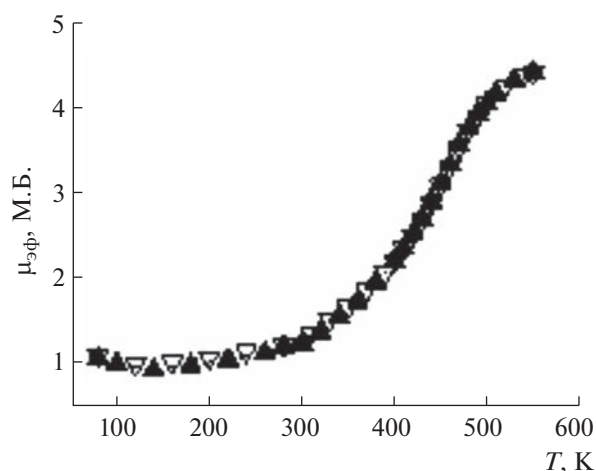


Рис. 17. Зависимость $\mu_{\text{эф}}(T)$ дегидратированного комплекса 2.

рат(2–)-анионами состава $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [46]. 2,6-Бис(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил)пиридин получен по методике, приведенной в [77]. Соединения выделены из водно-этанольных растворов при концентрации соли железа(II) ~ 0.1 моль/л и стехиометрическом соотношении $\text{Fe} : \text{L}^2$. В качестве восстановителя и слабо подкисляющего реагента к раствору железа(II) добавляли аскорбиновую кислоту. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии получали раствор *клозо*-боратов железа(II) из водного раствора FeSO_4 с использованием полуторакратного избытка солей $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. На второй стадии к полученным растворам добавляли раствор лиганда в этаноле. Комплексы получены с высоким выходом ($>90\%$).

Выводы о строении координационного узла полученных комплексов сделаны на основании данных EXAFS-спектроскопии (рис. 18, 19) [46] и данных РСА для комплекса меди(II) с L^2 состава $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 20) [77]. Параметры микроструктуры комплексов (состав и строение

Таблица 3. Температуры прямого ($T_c^\uparrow$) и обратного ($T_c^\downarrow$) СКО изученных комплексов

Комплекс	$T_c^\uparrow$, K	$T_c^\downarrow$, K
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	436	436
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	455	455
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	447	440
$[\text{Fe}(\text{L}^1)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	458	458

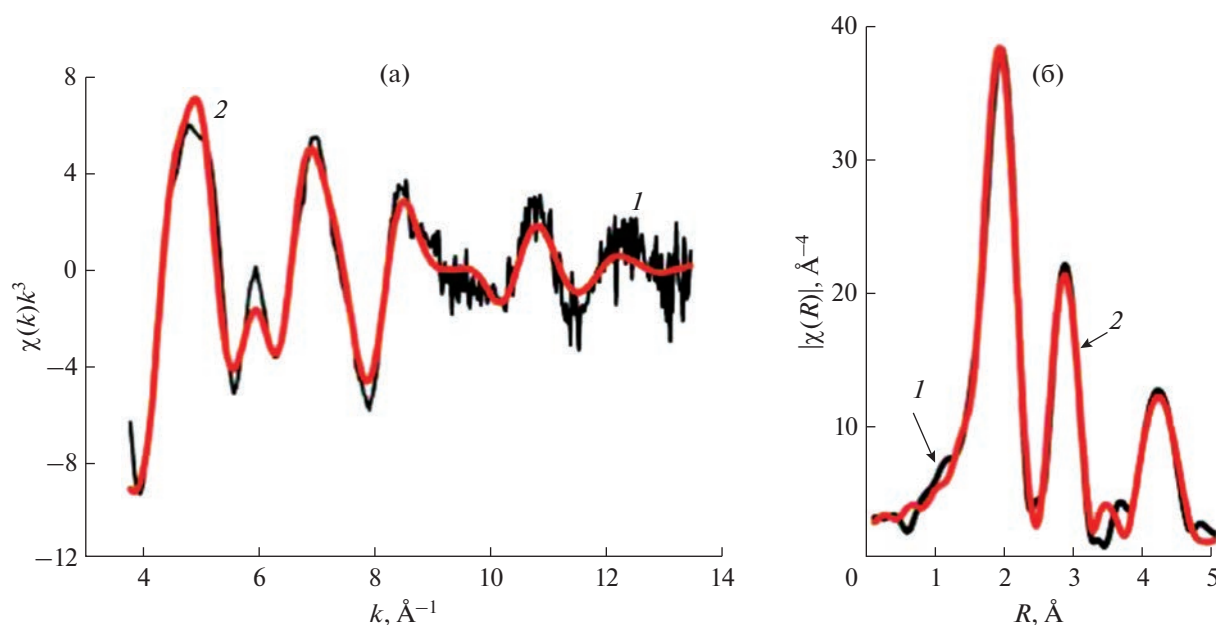


Рис. 18. Сравнение экспериментальных (черная кривая) и модельных (красная кривая) спектров EXAFS (а) и функций радиального распределения (б) для комплекса $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в низкоспиновом состоянии.

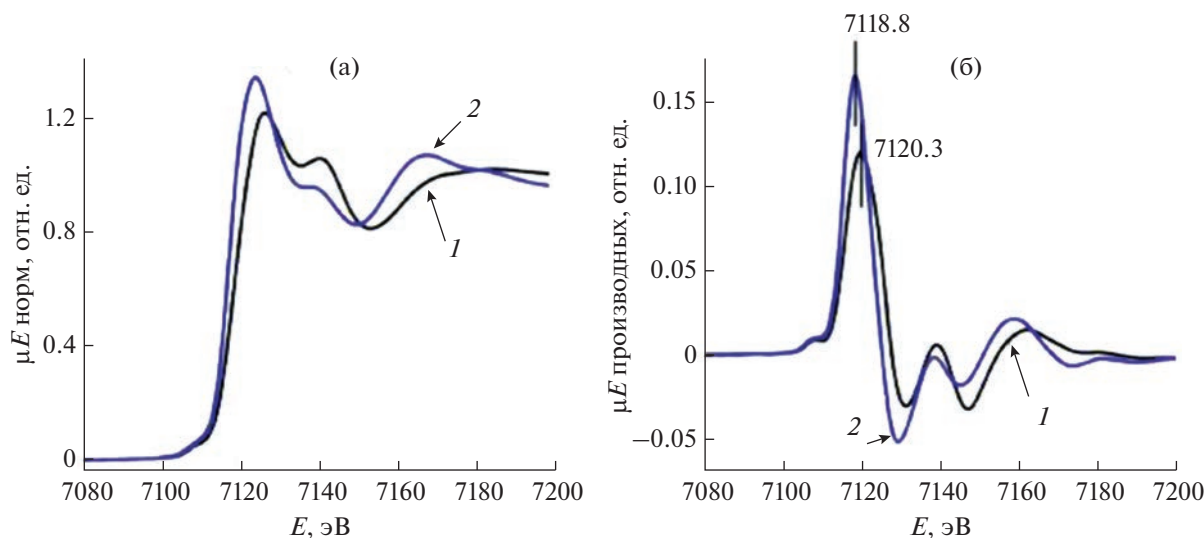


Рис. 19. Спектры поглощения рентгеновского излучения FeK-края вблизи краевой структуры (а) и первых производных (б) для комплекса $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в низкоспиновом (300 К, 1) и высокоспиновом (420 К, 2) состояниях.

ближайших сфер окружения вокруг атома железа), полученные на основании данных EXAFS-спектроскопии, представлены в табл. 4 (рис. 18). Измерения спектров поглощения для комплексов в высокоспиновом состоянии удалось выполнить только для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ с более низкой температурой спин-кроссовера. На рис. 19 приведены XANES-спектры в области FeK-края поглощения и первые производные для комплекса в НС- и ВС-состоянии. Видно, что при нагреве комплекса до 420 К наблюдается

сдвиг края поглощения в область меньших энергий на 1.5 эВ, обусловленный сдвигом незанятых состояний и увеличением межатомных расстояний от центрального атома железа до соседних атомов (Fe–N) [78]. Это происходит вследствие того, что сила кристаллического поля лиганда в низкоспиновом состоянии комплекса выше, чем в высокоспиновом.

Для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в ВС-состоянии моделирование спектра EXAFS было проведено в однократном приближении для фильтро-

ванного в реальном пространстве спектра ($\Delta R = 1.0\text{--}3.2 \text{ \AA}$). Координационные числа ближайших сфер окружения вокруг атома железа были фиксированы в соответствии с октаэдрической структурой координационного узла комплекса, полученного в процессе моделирования структуры комплекса в НС-состоянии в приближении многократного рассеяния. Усредненные данные локальной структуры вокруг атома железа для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в НС- и ВС-состоянии приведены в табл. 5.

По данным PCA для $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, две молекулы L^2 координируются по тридентатно-циклическому типу, образуя искаженно-октаэдрический полиэдр, узел CuN_6 (рис. 20) [77]. Два атома N имидазольных групп, расположенных в аксиальных позициях, имеют связи $\text{Cu}\text{--}\text{N}$, удлиненные на $0.2\text{--}0.3 \text{ \AA}$ по сравнению с экваториальными позициями за счет эффекта Яна–Теллера.

В соединении $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ катионы и анионы связаны водородными связями $\text{N}\cdots\text{O}$ в сотовом слое, расположенном в плоскости ab (рис. 21). Соответствующие расстояния $\text{N}\cdots\text{O}$ находятся в диапазоне $2.66\text{--}2.76 \text{ \AA}$.

В ИК-спектрах комплексов в области $3600\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы валентных колебаний $\text{O}\text{--}\text{H}$. В спектре L^2 в интервале $3460\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ расположены широкие слаборазрешенные полосы валентных колебаний NH -групп, которые включены в водородные связи. В спектрах комплексов полосы $\nu(\text{NH})$ заметно смещаются (3250 см^{-1} в комплексе $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 3291 см^{-1} в $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) по сравнению со спектром L^2 и становятся более четкими, что, вероятно, связано с ослаблением водо-

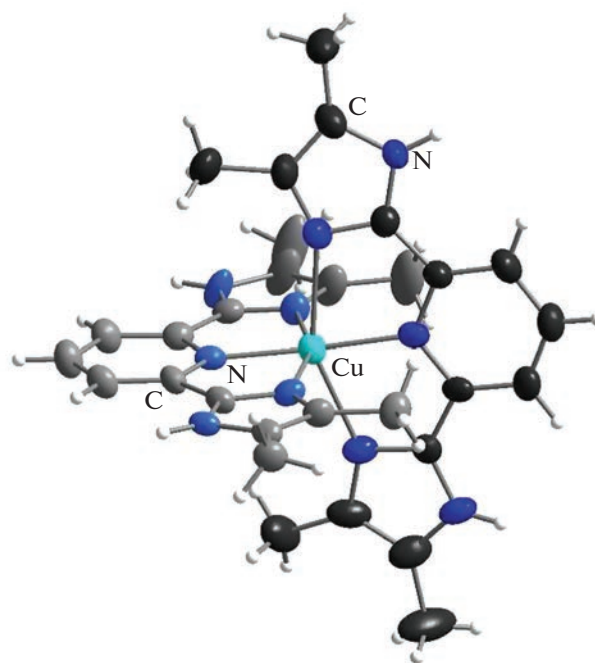


Рис. 20. Структура комплексного катиона $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]^{2+}$.

родных связей при комплексообразовании. В области $3200\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы $\nu(\text{CH})$ и $\nu(\text{CH}_3)$, а в диапазоне $2480\text{--}2430 \text{ см}^{-1}$ — полосы валентных колебаний $\text{B}\text{--}\text{H}$. Число и положение полос валентных и деформационных колебаний колец в спектрах комплексов изменяется по сравнению со спектром L^2 , что свидетельствует о координации атомов азота гетероциклов к железу(II). Это подтверждается и данными спектров $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и

Таблица 4. Структура координационного узла комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по данным EXAFS. R_i — межатомные расстояния, $2\sigma_i^2$ — фактор Дебая–Валлера, F_i — индекс, характеризующий статистическую ошибку подгонки

Связь	$R_i, \text{ \AA}$		Углы	ω , град	
	$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(1)$	1.96	1.96	$\text{N}(1)\text{Fe}(1)\text{N}(8)$	106	104
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(3)$	1.98	1.82	$\text{N}(1)\text{Fe}(1)\text{N}(6)$	93.7	92.7
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(4)$	1.95	1.95	$\text{N}(1)\text{Fe}(1)\text{N}(9)$	94.5	94.6
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(6)$	1.94	1.95	$\text{N}(1)\text{Fe}(1)\text{N}(3)$	75.9	80.2
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(8)$	1.87	1.95	$\text{N}(3)\text{Fe}(1)\text{N}(9)$	101	100
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{N}(9)$	1.96	1.96	$\text{N}(3)\text{Fe}(1)\text{N}(4)$	78.0	83.4
$2\sigma^2(\text{Fe}\text{--}\text{N}), \text{ \AA}^2$	0.011	0.015	$F_i^{(a)}$	1.6	2.1

Примечание. Точность определения параметров из данных EXAFS: межатомные расстояния и углы — $\pm 1\%$ (для ближайшей

сферы окружения). $^a F_i = \sum_i^N w_i^2 \left(\chi_i^{\text{exp}}(k) - \chi_i^{\text{th}}(k) \right)^2$, $w_i = \frac{k_i^n}{\sum_i^N k_i^n \left| \chi_j^{\text{exp}}(k) \right|}$.

Таблица 5. Структура локального окружения атома железа для комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в HC- и BC-состоянии по данным EXAFS

Соединение	Центральный атом (Fe) – Рассеиватель	N_i	HC			BC				
			$R_i, \text{\AA}$	$2\sigma_i^2, \text{\AA}^2$	F_i	$R_i, \text{\AA}$	$2\sigma_i^2, \text{\AA}^2$	F_i		
[Fe(L ²) ₂][B ₁₂ H ₁₂] · H ₂ O (4 · H ₂ O)	Fe – N	6	1.95	0.011	2.1	2.17	0.016	1.2		
	Fe – C	8	2.80	0.013		3.00	0.020			
	Fe – C	4	3.19			3.46				

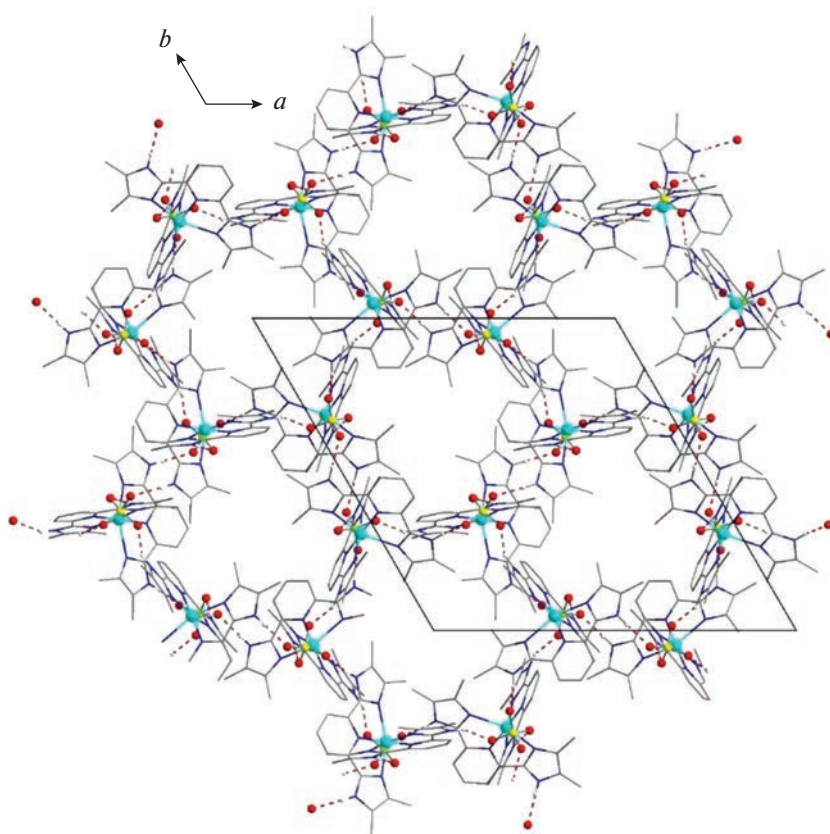
Таблица 6. Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения B, C, Δ_{HC}

Комплекс	$\lambda(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2)$	$\lambda(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1)$	$\nu(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2) - \nu(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1)$	B	C	Δ_{HC}
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	405	519	5423	161.8	713.5	1.92×10^4
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	450	524	3138	155.6	686.2	1.92×10^4

$4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в дальней области, где проявляются валентные колебания металл–лиганд. Здесь обнаруживаются отсутствующие в спектре лиганда полосы при 294 и 295 см^{-1} , которые принадлежат валентным колебаниям Fe–N.

В спектрах диффузного отражения комплексов $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ присутствуют полосы погло-

щения, которые относятся к переходам $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ и $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ в сильном октаэдрическом поле лигандов. В спектрах обоих комплексов отсутствует полоса $^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E}$, относящаяся к высокоспиновому состоянию железа(II). Расчет параметров расщепления проводили так же, как для комплексов с L^1 , по разности частот поглощения $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$ и

**Рис. 21.** Структура сотового слоя соединения $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Водородные связи представлены красными пунктирными линиями. Атомы водорода, за исключением участвующих в водородных связях, не показаны.

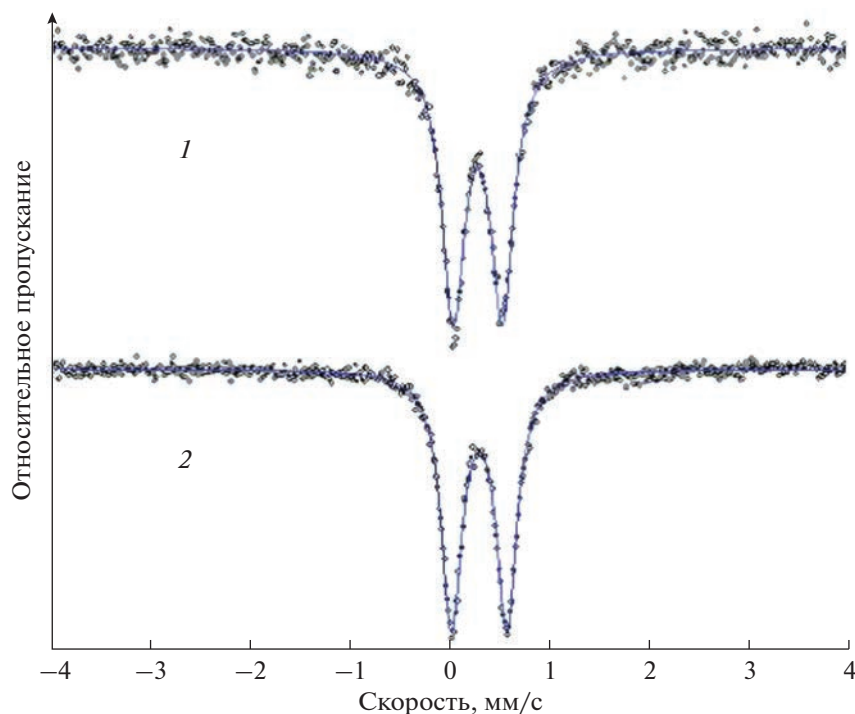


Рис. 22. Мессбауэровские спектры комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

$^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$. Полученные данные (табл. 6) свидетельствуют о том, что 2,6-бис(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридин является лигандом сильного поля. Рассчитанные величины параметров расщепления соответствуют неравенству, которое является условием проявления спин-кроссовера: $19000 \leq \Delta_{\text{НС}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$.

Мессбауэровские спектры обоих комплексов представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 22, табл. 7), параметры которых соответствуют НС-состоянию железа.

Температурные зависимости χT исследуемых комплексов и их дегидратированных аналогов представлены на рис. 23, 24. Спин-кроссовер $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ наблюдается как для синтезированной фазы комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), так и для его дегидрата (3) (рис. 23). Величина χT $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в эмпирически подобранном температурном диапазоне стабильности комплекса достигает значения $\sim 1.53 \text{ К см}^3/\text{моль}$. Комплекс полностью не переходит в высокоспиновое состояние ($\chi T_{\text{теор}} = 3 \text{ К см}^3/\text{моль}$) при нагреве до 520 К. Кристаллизационная вода существенно не сказывается на достигаемых в рассматриваемом температурном диапазоне величинах χT . Вместе с тем остаточная величина χT в низкоспиновом состоянии для дегидратированного комплекса увеличивается до $0.21 \text{ К} \cdot \text{см}^3/\text{моль}$ относительно $0.1 \text{ К см}^3/\text{моль}$ для исходного $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оста-

точное значение $\chi T \neq 0$ может быть обусловлено наличием температурно-независимого парамагнетизма либо частичным “размораживанием” орбитального момента. Несмотря на неполный спин-кроссовер, в изученном температурном диапазоне выполняется условие $d^2(\mu_{\text{эф}}(T))/dT^2 = 0$, что позволяет определить температуры прямого ($T_c^\uparrow$) и обратного ($T_c^\downarrow$) переходов для $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 8). Видно, что температуры перехода при дегидратации несколько снижаются, в то время как гистерезис существенно не изменяется. Таким образом, дегидратация комплекса $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наиболее существенно сказывается на температуре прямого и обратного переходов.

В отличие от предыдущих комплексов, для $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и $[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ (4) наблюдается полный спин-кроссовер (рис. 24). Следует отметить, что в сравнении с предыдущей парой комплексов наблюдаемые температуры прямого СКО, $T_c^\uparrow$, ниже на 110–177 К (табл. 8 в сравнении с табл. 3). Величина χT для данных

Таблица 7. Параметры мессбауэровских спектров комплексов

Соединение	δ , мм/с	ϵ , мм/с	Γ , мм/с
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.296	0.49	0.27
$[\text{Fe}(\text{L}^2)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.311	0.55	0.25

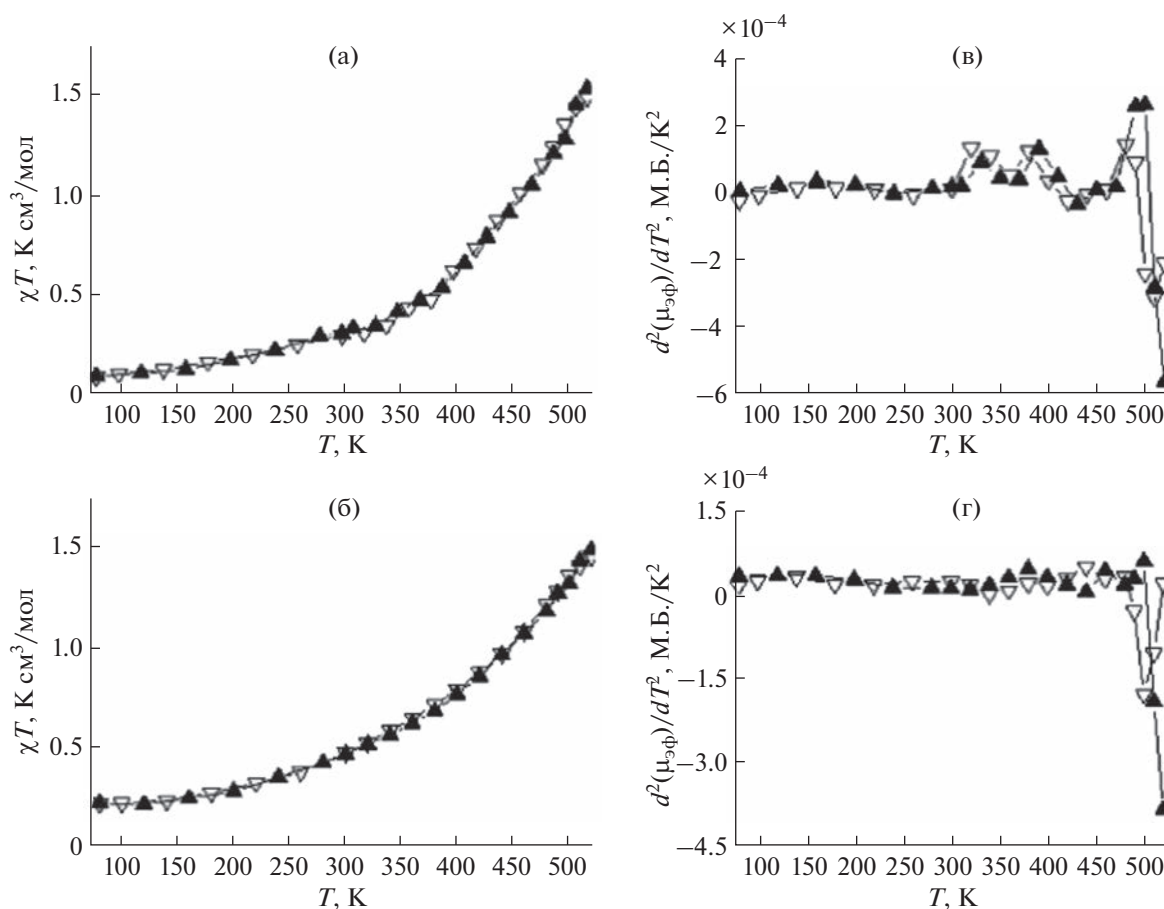


Рис. 23. Температурные зависимости (а, б) $\chi T(T)$ и (с, д) $d^2(\mu_{\text{эф}}(T))/dT^2$ для комплексов **3** · 2H₂O (а, в) и **3** (б, г).

комплексов в высокоспиновом состоянии составляет 2.88 К см³/моль, что близко к теоретическому значению 3.0 К см³/моль для Fe(II) в высокоспиновом состоянии и согласуется с экспериментальными величинами 2.76–3.92 К см³/моль для комплексов переходных металлов с конфигурацией 3d⁶ [70]. В низкоспиновом состоянии величина остаточного магнитного момента составляет 0.03 К см³/моль для **4** · H₂O и 0.18 К см³/моль для **4**. Таким образом, наличие кристаллизационной воды, как и в случае [Fe(L²)₂][B₁₀H₁₀] · 2H₂O и [Fe(L²)₂][B₁₀H₁₀], обуславливает более низкие ве-

личины остаточного магнитного момента. Для комплекса **4** · H₂O на кривой зависимости $\chi T(T)$ можно отметить наличие гистерезиса (8°, табл. 8). При переходе к дегидратированному комплексу **4** наблюдается снижение температуры перехода, а гистерезис на кривой отсутствует. Таким образом, кристаллизационная вода для [Fe(L²)₂][B₁₂H₁₂] · H₂O и [Fe(L²)₂][B₁₂H₁₂] оказывает более существенное влияние на параметры спин-кроссовера, чем в случае предыдущей пары комплексов.

Комплексы с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином

В работе [45] представлены результаты синтеза и исследования комплексов железа(II) с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином (L³) и клозо-борат(2-)–ионами состава [Fe(L³)₂][B₁₀H₁₀] · 2H₂O (**5** · 2H₂O), [Fe(L³)₂][B₁₂H₁₂] · H₂O (**6** · H₂O). Комплексы выделены из водно-этанольных растворов при стехиометрическом соотношении Fe(II) : L³. Выводы о структуре **5** · 2H₂O и **6** · H₂O сделаны на основании данных методов статической магнитной восприимчивости, ИК-, СДО и EXAFS-спектро-

Таблица 8. Характеристики спин-кроссовера в исследуемых комплексах клозо-боратов Fe(II) с L²

Соединение	$T_c \uparrow$, К	$T_c \downarrow$, К	ΔT_c , К
3 · 2H ₂ O	505	492	13
3	502	488	14
4 · H ₂ O	395	387	8
4	325	325	0

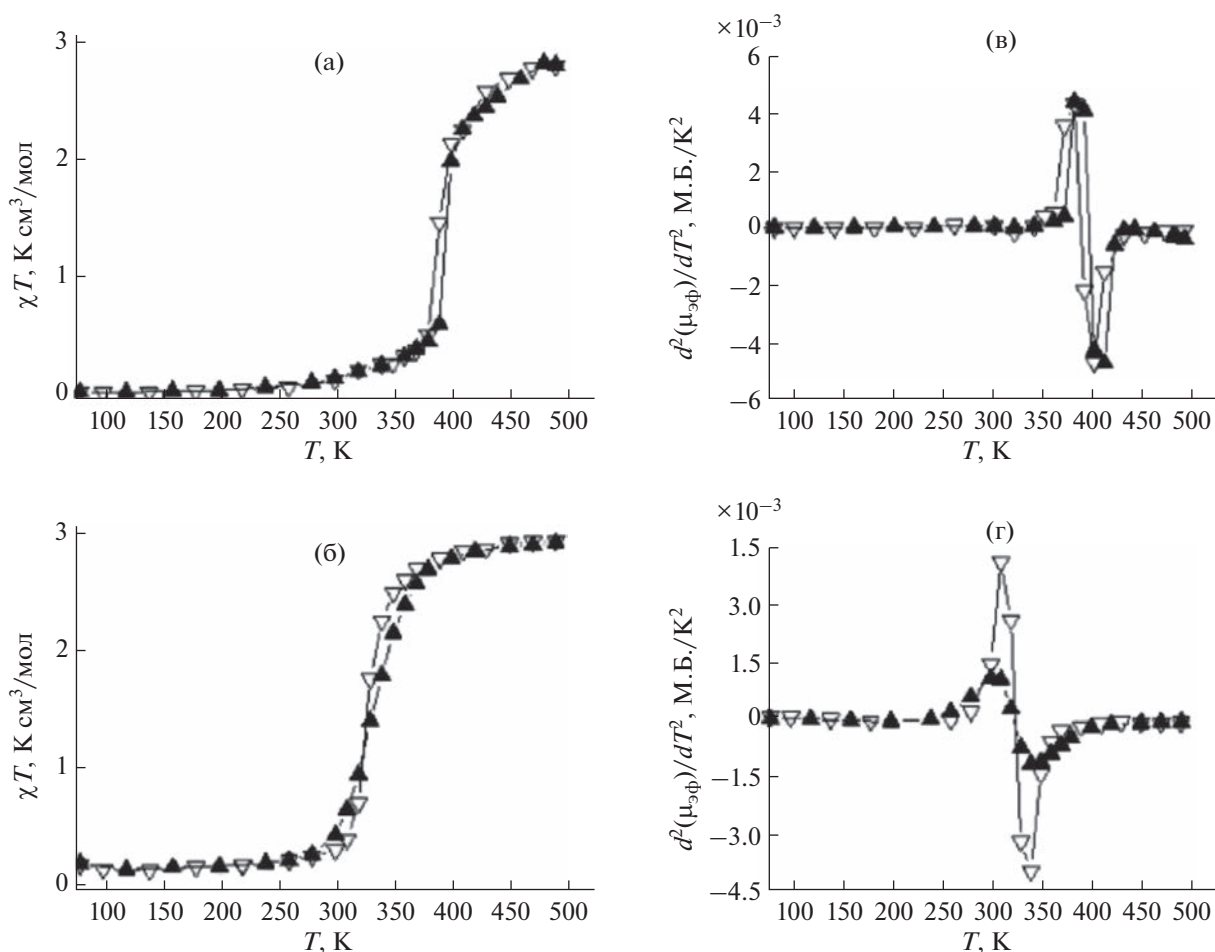


Рис. 24. Температурные зависимости (а, б) $\chi T(T)$ и (с, д) $d^2(\mu_{\text{эф}}(T))/dT^2$ для комплексов $4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, в) и 4 (б, г).

скопии, РФА и РСА для комплекса бромида никеля(II) с L^3 состава $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]\text{Br}_2 \cdot 1.23\text{H}_2\text{O} \cdot 3.33\text{EtOH}$ (7), имеющего такое же строение координационного полиэдра, как и комплекс железа(II) [79].

На рис. 25 и в табл. 9 приведены структурные данные для координационного узла, полученные в процессе моделирования спектра EXAFS комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Точность определения параметров из данных EXAFS: межатомные расстояния $\pm 1\%$ (для ближайшей сферы окружения).

Фаза 7 кристаллизуется в моноклинной сингонии. В независимой части находятся два комплексных катиона $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]^{2+}$ (рис. 26), расположенных в общих позициях.

Ион никеля имеет искаженно-октаэдрическое координационное окружение из-за присущей хелатным циклам стерической жесткости: “центральные” расстояния Ni–N в среднем на 0.08 Å короче “боковых” (2.03 и 2.11 Å соответственно), а хелатные углы NNiN находятся в диапазоне 77.15°–77.97°. Молекулы лиганда имеют небольшое, но весьма значительное отклонение от пла-

нарности: угол наклона среднеквадратичных плоскостей бензимидазольных фрагментов по отношению к плоскостям соответствующих пиридильных фрагментов составляет 3.4°–7.6°. Сложные катионы образуют псевдосимметричные слои (псевдо = $a/2$), перпендикулярные направлению b , чередующиеся с водородносвязанными сольватно-анионными слоями, нарушающими псевдосимметрию (рис. 27, 28). Катионы {Ni1} образуют три водородные связи N–H...O с молекулами спирта ($d\text{N}\dots\text{O}$ 2.79, 2.78 и 2.75 Å) и одну связь N–H...O с молекулой воды ($d\text{N}\dots\text{O}$ 2.87 Å). Катионы {Ni2} образуют только две водородные связи с молекулами спирта ($d\text{N}\dots\text{O}$ 2.74 и 2.73 Å) и еще две с внешнесферными ионами брома ($d\text{N}\dots\text{Br}$ 3.27, 3.19 Å).

В высокочастотной области спектров комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3460–3630 cm^{-1}) проявляются полосы валентных колебаний O–H. В спектре L^3 в области 3400–2800 cm^{-1} расположены широкие полосы валентных колебаний NH-групп, участвующих в водородных связях. В спек-

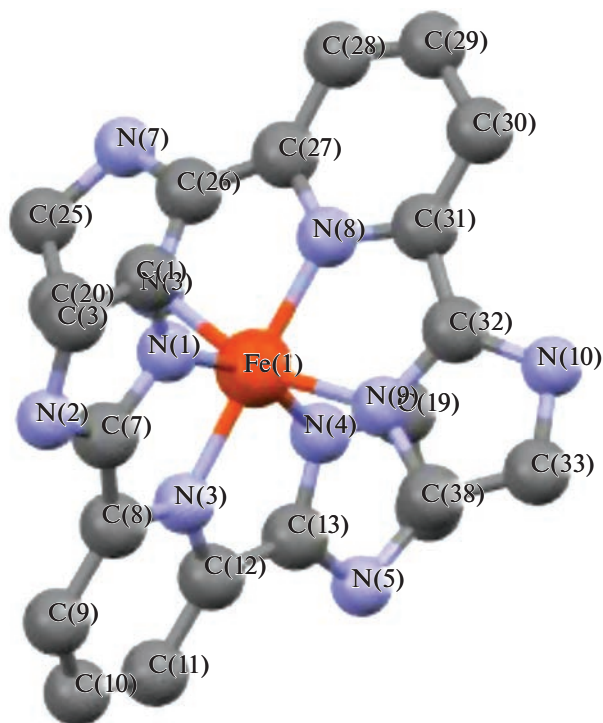


Рис. 25. Структура координационного узла, полученная в процессе моделирования спектра EXAFS комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

трах комплексов полосы $\nu(\text{NH})$ становятся более узкими и проявляются при 3210, 3183 см^{-1} ($5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 3274 см^{-1} ($6 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Смещение полос $\nu(\text{NH})$ в высокочастотную область и более четкое их проявление по сравнению со спектром L связано с ослаблением водородных связей при переходе от лиганда к комплексам. В диапазоне 2500–2400 см^{-1}

Таблица 9. Некоторые длины связей и валентные углы в структуре комплекса $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по данным EXAFS

Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	ω , град
Fe(1)–N(8)	1.90	N(1)Fe(1)N(8)	102.9
Fe(1)–N(1)	1.95	N(1)Fe(1)N(6)	93.3
Fe(1)–N(9)	1.98	N(1)Fe(1)N(9)	93.6
Фактор Дебая–Валлера		0.009; $T = 300 \text{ K}$	
$\sigma^2(\text{Fe–N}), \text{\AA}^2$		0.014; $T = 520 \text{ K}$	
$F_{\text{EXAFS}}^{(a)}$		1.6	

$$(a) \quad F_{\text{EXAFS}} = \sum_i^N w_i^2 \left(\chi_i^{\text{exp}}(k) - \chi_i^{\text{th}}(k) \right)^2, \quad w_i = \frac{k_i^n}{\sum_j^N k_j^n |\chi_j^{\text{exp}}(k)|}$$

F_{EXAFS} — индекс, характеризующий качество моделирования. Точность определения параметров из данных EXAFS: межатомные расстояния $\pm 1\%$ (для ближайшей сферы окружения), парциальные координационные числа $\pm 10\text{--}20\%$.

проявляются полосы валентных колебаний В—N. Положение полос в области колебаний колец в спектрах комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ заметно изменяется по сравнению со спектром L^3 , что указывает на координацию атомов азота гетероциклов к железу(II). Это подтверждается и характером спектров $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в низкочастотной области. Здесь обнаруживаются полосы при 280 см^{-1} , отсутствующие в спектре лиганда, которые можно отнести к валентным колебаниям М—N.

В СДО комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в видимой и ближней инфракрасной областях присутствуют две широкие полосы поглощения: 537 и 755 нм (1); 510 и 709 нм. Полосы в интервале 500–540 нм с максимумами при 537 ($5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 510 ($6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) см^{-1} можно отнести к $d-d$ -переходу ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{T}_1$ в сильном искаженно-октаэдрическом поле лигандов. Положение этих полос типично для низкоспиновых (НС) октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими лигандами, имеющих хромофор FeN_6 [43, 49]. Полосы поглощения в интервале 700–760 нм с максимумами 755 ($5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 709 нм ($6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) относятся к $d-d$ -переходу ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$ в высокоспиновых октаэдрических комплексах Fe(II) с азотсодержащими лигандами. Для этих форм комплексов $\nu_{\text{BC}} = \Delta_{\text{BC}}$. Мы рассчитали значения параметров расщепления для $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с использованием приближений: $\nu_{\text{HC}} = \Delta_{\text{HC}} - C + 86B^2/\Delta_{\text{HC}}$; $\Delta_{\text{BC}} \sim 19B$; $C = 4.41B$ [65, 66, 74] (табл. 10).

Сравнение значений параметров расщепления для трех классов изучаемых нами соединений – комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами [43], *трис*(пиразол-1-ил)метанами [8, 43] и 2,6-*бис*(1Н-имидазол-2-ил)пиридинами [45–47, 77, 79] показывает, что 2,6-*бис*(1Н-имидазол-2-ил)пиридины являются лигандами более сильного поля по сравнению с 1,2,4-триазолами, в то время как значения параметров расщепления $\Delta_{\text{НС}}$ и $\Delta_{\text{ВС}}$ в комплексах с *трис*(пиразол-1-ил)метанами и 2,6-*бис*(1Н-имидазол-2-ил)пиридинами близки.

Мессбауэровские спектры комплексов, приведенные на рис. 29, представляют собой суперпозицию линий, относящихся к низкоспиновому и высокоспиновому состояниям атомов железа(II). В результате обработки спектров находили химический сдвиг δ (относительно α -Fe) и квадрупольное расщепление ϵ для каждой из форм (табл. 11). В обоих случаях основной является HS-форма с более низкими значениями δ и ϵ , при этом значение α_{BC} для комплекса с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ почти в 2 раза выше, чем для комплекса с анионом $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$.

Результаты исследования статической магнитной восприимчивости изучаемых соединений представлены на рис 30, 31. Оба изученных ком-

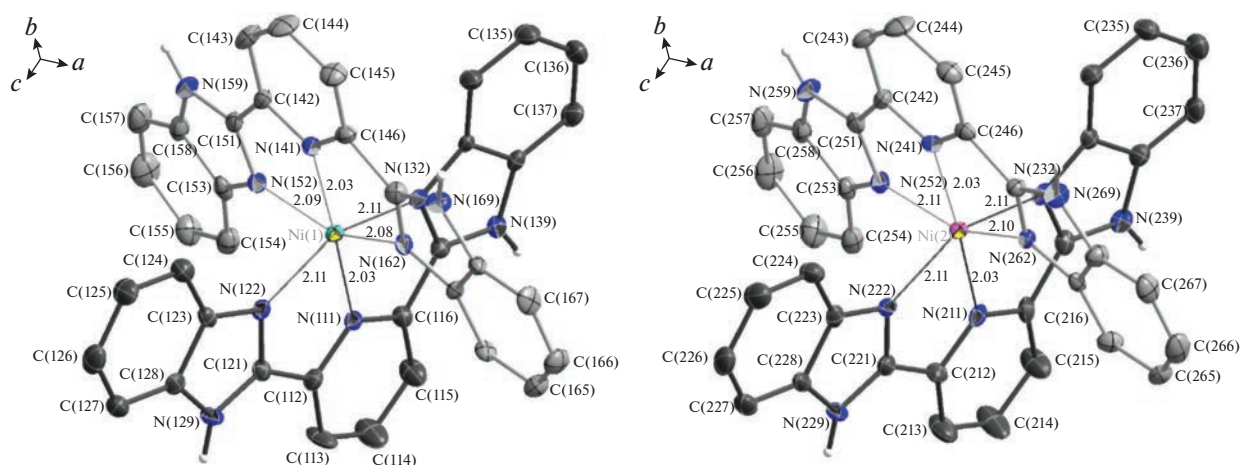


Рис. 26. Нумерация неводородных атомов и длина координационных связей в комплексных катионах $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2]^{2+}$. Не-водородные атомы показаны как эллипсоиды с вероятностью 50%. Атомы водорода, связанные с атомами углерода, для простоты опущены.

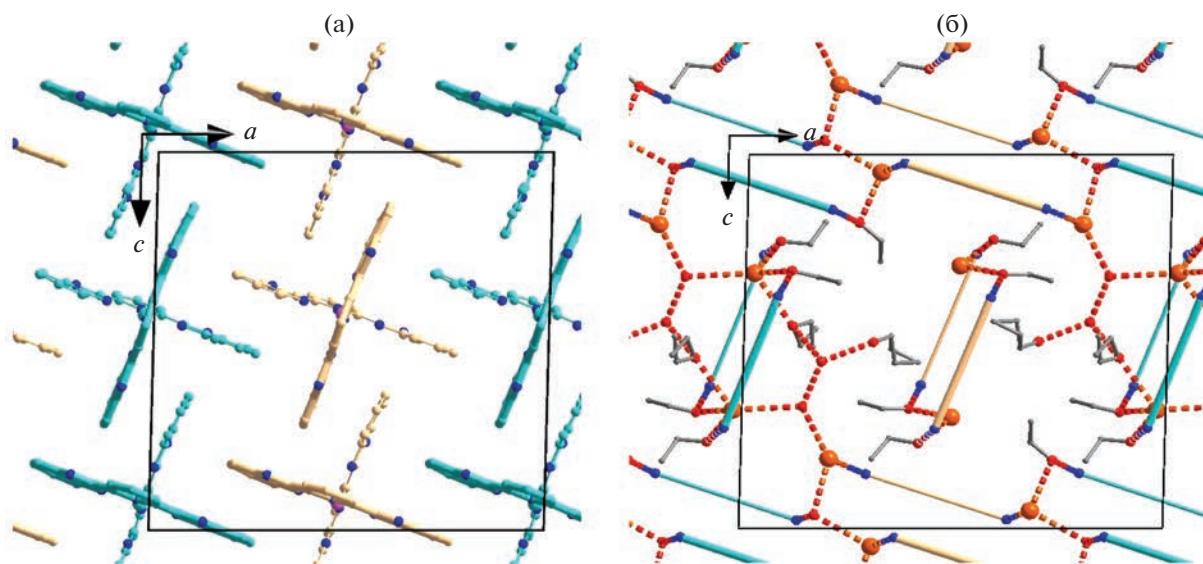


Рис. 27. Катионный (а) и сольватно-анионный (б) слой. Симметрично неэквивалентные катионы показаны синим цветом для {Ni1} и бежевым цветом для {Ni2}. В (б) лиганды показаны схематически в виде сегментов соответствующего цвета, атомы Н опущены, водородные связи обозначены пунктирной линией.

плекса в эмпирически подобранных температурных диапазонах стабильности комплексов демонстрируют спин-кроссовер как при наличии кристаллизационной воды (комплексы $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), так и в дегидратированном состоянии

(комплексы **5** и **6**). Температуры прямого и обратного переходов представлены в табл. 12.

В случае комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в высоко-спиновой форме достигаются значения $\mu_{\text{эф}} = 4.5\text{--}4.7$ М.Б., что несколько ниже теоретического зна-

Таблица 10. Параметры спектров диффузного отражения комплексов и значения В, С, $\Delta_{\text{НС}}$

Комплекс	$\nu(^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1)$, см^{-1}	$\nu(^5\text{T}_2 \rightarrow ^5\text{E})$, см^{-1}	В, см^{-1}	С, см^{-1}	$\Delta_{\text{НС}}$, см^{-1}
5 · 2H ₂ O	1.86×10^4	1.32×10^4	697	3.07×10^3	1.96×10^4
6 · H ₂ O	1.96×10^4	1.41×10^4	742	3.27×10^3	2.06×10^4

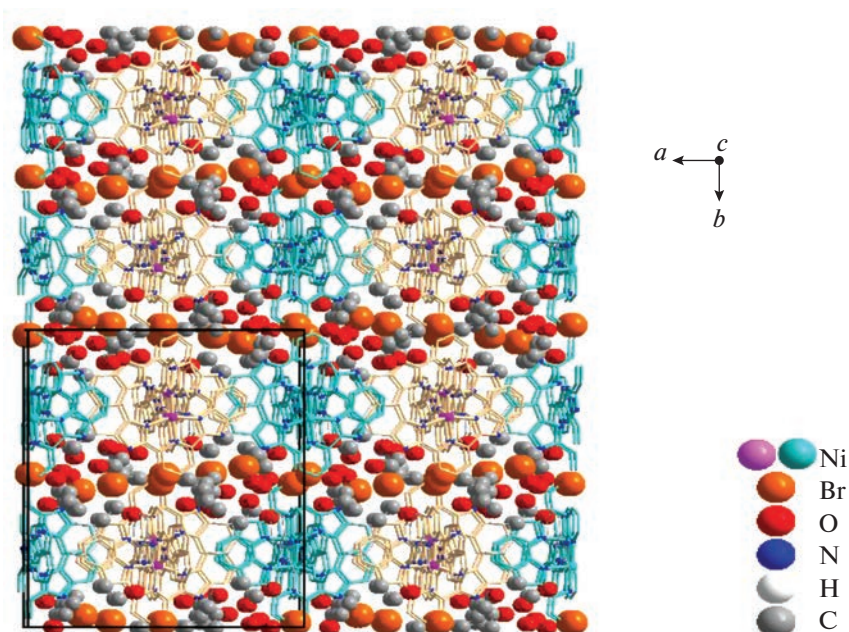


Рис. 28. Чередование катионного и сольватно-анионного слоев в структуре 7.

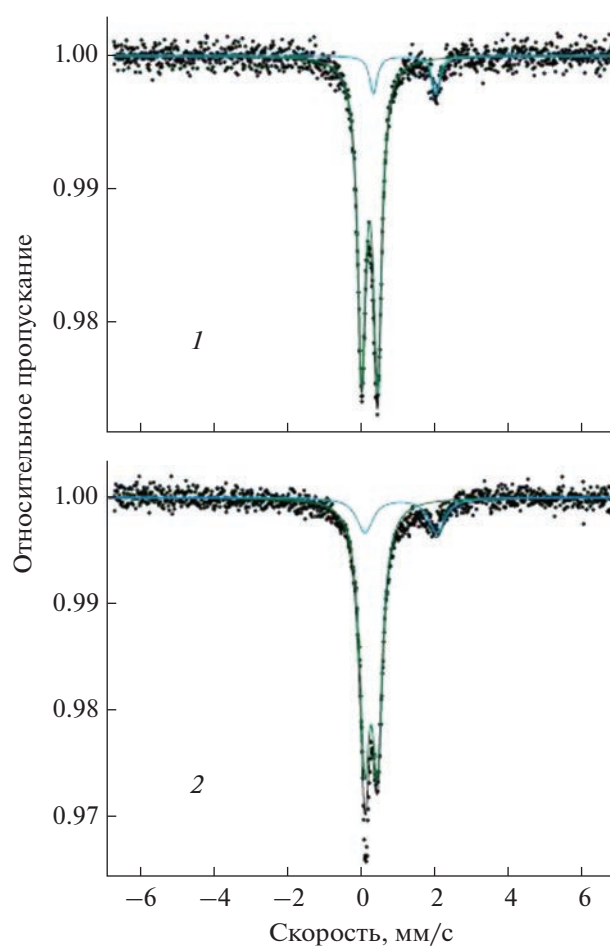


Рис. 29. Мессбауэровские спектры комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

Таблица 11. Параметры мессбауэровских спектров комплексов $5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Комплекс	δ , мм/с	ϵ , мм/с	$\Gamma_{1,2}$, мм/с	α_{BC}
$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.272 (HC)	0.435	0.266	10.4
	1.223 (BC)	1.698	0.245	
$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.289 (HC)	0.344	0.350	19.2
	1.094 (BC)	1.939	0.531	
Абсолютная погрешность	± 0.001	± 0.002	± 0.010	

чения 4.9 М.Б. В низкоспиновой форме для данных соединений наблюдаются значения остаточного $\mu_{\text{эф}} = 0.5\text{--}1.0$ М.Б. Переход от соединения $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ сопровождается снижением температур кроссовера на ~ 80 К и исчезновением гистерезиса (ΔT_c) для прямого и обратного переходов.

При дегидратации комплексов наблюдается увеличение максимальной температуры переходов и остаточного магнитного момента в низкоспиновом состоянии до величин $\mu_{\text{эф}} = 1.2\text{--}1.6$ М.Б. Сохраняется тенденция уменьшения температур СКО при переходе от $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ к

$[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. При этом для $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ в температурном диапазоне стабильности достигаются значения $\mu_{\text{эф}} = 3.3$ М.Б. При удалении молекул кристаллизационной воды также наблюдается увеличение/появление гистерезиса для прямого и обратного переходов в изучаемых комплексах (табл. 12).

Следует отметить, что значения $T_c \uparrow$ в комплексах *клозо*-боратов железа(II) с L^2 и L^3 выше для $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ в качестве противоиона по сравнению с $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, в то время как в комплексах с L^1 , напротив, $T_c \uparrow$ выше для $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Это происходит вследствие того, что температуры прямого и об-

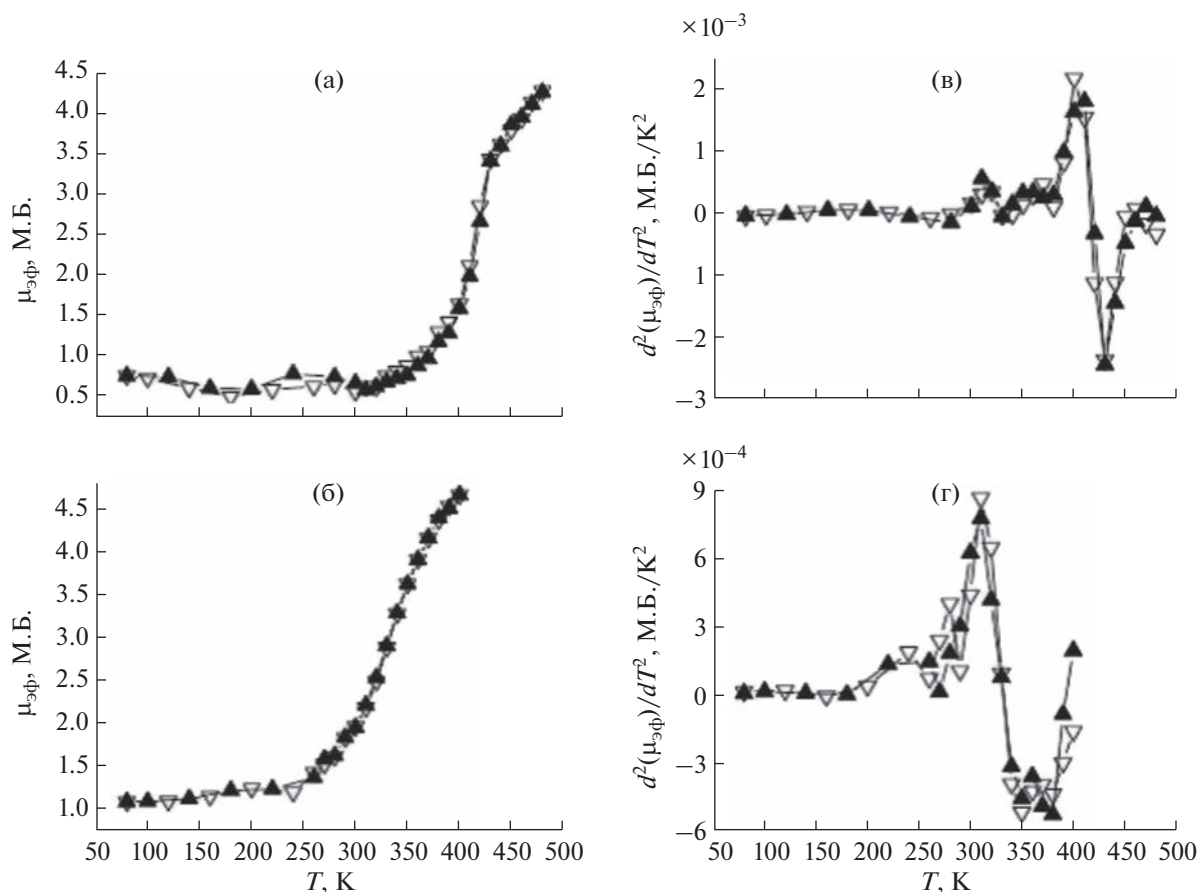


Рис. 30. Температурные зависимости $\mu_{\text{эф}}$ (а, б) и $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2$ (в, г) для $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответственно.

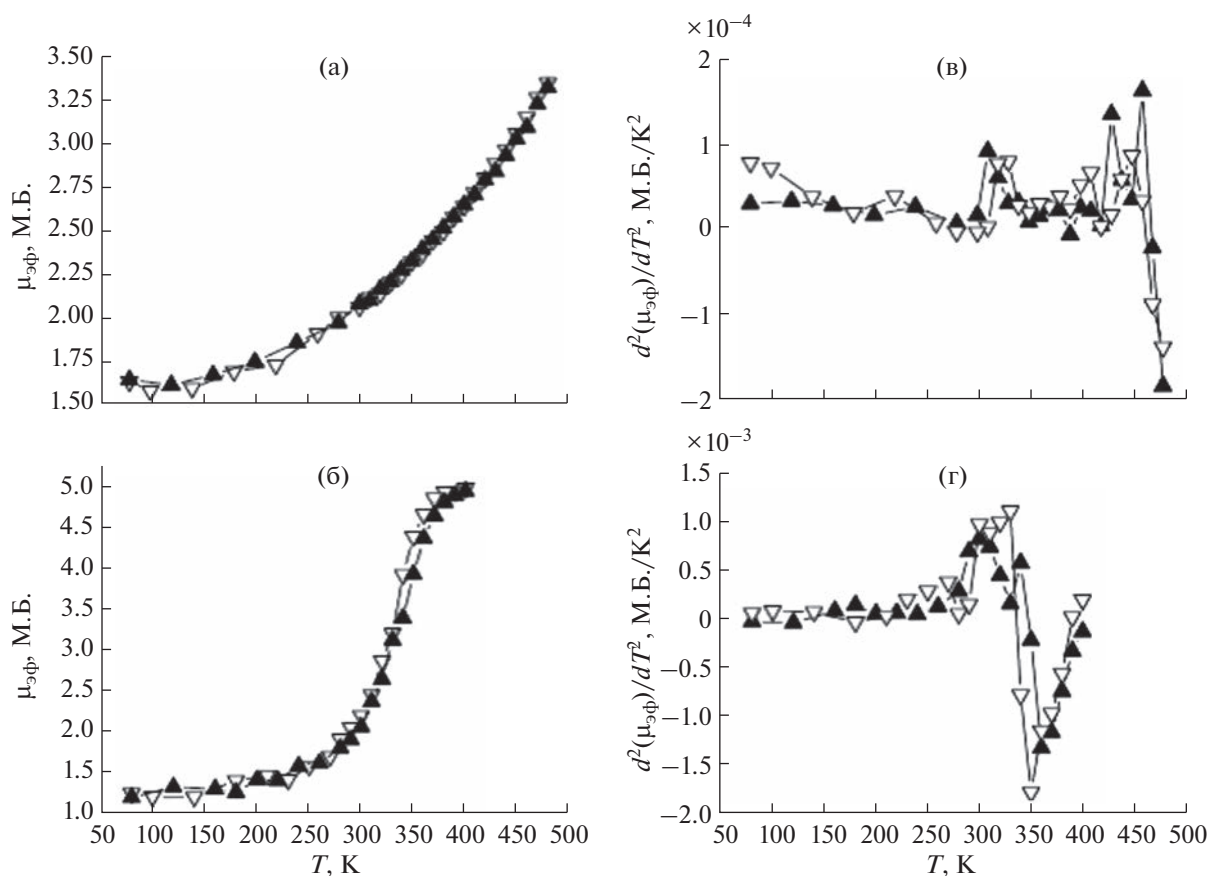


Рис. 31. Температурные зависимости $\mu_{\text{эф}}$ (а и б) и $d^2\mu_{\text{эф}}/dT^2$ (в и г) для дегидратированных комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ соответственно.

ратного СКО зависят от многих факторов и, в частности, от влияния внешнесферного аниона на силу поля лиганда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре приведены данные по синтезу и исследованию комплексов железа(II) с производными полиазотистых гетероциклических

лигандов трех классов: 1,2,4-триазола, *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина общего состава $[\text{Fe}(\text{L}_n)_2]\text{A}_i \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2,3$; $i = 1,2$; $m = 0-2$), внешнесферное положение в которых занимают кластерные анионы бора. Все синтезированные комплексы имеют искаженно-октаэдрическое строение координационного полиэдра, координационный узел FeN_6 . Проведенная на основании данных СДО оценка силы поля лигандов показала, что для производных 1,2,4-триазола сила поля лиганда несколько ниже, чем *трис*(пиразол-1-ил)метана и 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина. Вместе с тем для всех трех классов лигандов соблюдается условие проявления спин-кроссовера: $19000 \leq \Delta_{\text{HC}} \leq 22000 \text{ см}^{-1}$.

Изучение зависимости $\mu_{\text{эф}}(T)$ синтезированных комплексов методом статической магнитной восприимчивости показало, что они обладают спин-кроссовером $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$. Исследованы характер спин-кроссовера, его резкость и температуры прямого и обратного переходов.

Таблица 12. Температуры прямого ($T_c^\uparrow$) и обратного ($T_c^\downarrow$) переходов для комплексов $[\text{Fe}(\text{L}^3)_2]\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Комплекс	$T_c^\uparrow$, К	$T_c^\downarrow$, К	ΔT_c , К
$5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	419	416	3
$6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	332	332	0
5	468	463	5
6	347	336	11

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gütlich P., Goodwin H. Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III. // *Top Curr. Chem.* 2004. V. 233–235.
- Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials Properties and Applications. U.K: J. Wiley & Sons Ltd., 2013. 562 p.
- Levchenko G.G., Khristov A.V., Varyukhin V.N. // *Low Temperature Phys.* 2014. V. 40. P. 571. <https://doi.org/10.1063/1.4891445>
- Gütlich P. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 219–221. P. 839. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00381-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00381-2)
- Halcrow M.A. // *Crystals.* 2016. V. 6. № 5. P. 58. <https://doi.org/10.3390/cryst6050058>
- Boillot M.-L., Zarembowitch J., Sour A. // in: Spin Crossover in Transition Metal Compounds II, *Top Curr. Chem.* 2004. V. 234. P. 261. <https://doi.org/10.1007/b95419>
- Miller R.G., Brooker S. // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 2501. <https://doi.org/10.1039/c5sc04583e>
- Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // *Crystals.* 2020. V. 10. P. 843. <https://doi.org/10.3390/cryst10090843>
- Enriquez-Cabrera A., Rapakousiou A., Bello M.P. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 419. P. 213396. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213396>
- Kumar K.S., Vela S., Heinrich B. et al. // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. P. 1022. <https://doi.org/10.1039/C9DT04411F>
- Kuppusamy S.K., Mizuno A., García-Fuente A. et al. // *ACS Omega.* 2022. V. 7. № 16. P. 13654. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07217>
- Bousseksou A., Molnár G., Salmon L. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3313. <https://doi.org/10.1039/C1CS15042A>
- Molnár G., Rat S., Salmon L. et al. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1703862. <https://doi.org/10.1002/adma.201703862>
- Ibrahim N.M.J.N., Said S.M., Mainal A. et al. // *Mater. Res. Bull.* 2020. V. 126. P. 110828. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110828>
- Guo W., Daro N., Pillet S. et al. // *Chem. Eur. J.* 2020. V. 26. № 57. P. 12927. <https://doi.org/10.1002/chem.202001821>
- Cuza E., Mekuimemba C.D., Cosquer N., et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6536. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00335>
- Craze A.R., Zenno H., Pfrunder M.C. et al. // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6731. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00553>
- Piedrahita-Bello M., Angulo-Cervera J.E., Courson R. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2020. V. 8. № 18. P. 6001. <https://doi.org/10.1039/D0TC01532F>
- Nguyen T.D., Veauthier J.M., Angles-Tamayo G.F. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 10. P. 4842. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13835>
- Luo B.-X., Pan Y., Meng Y.-Sh. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. № 38. P. 3992. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100622>
- Turo-Cortés R., Meneses-Sánchez M., Delgado T. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2022. V. 10. P. 10686. <https://doi.org/10.1039/D2TC02039D>
- Aleshin D.Yu., Nikovskiy I., Novikov V.V. et al. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. № 48. P. 33111. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05463>
- Shakirova O., Kokovkin V., Korotaev E. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2022. V. 146. P. 110112. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110112>
- Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 469. P. 214636. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
- Avdeeva V.V., Korolenko S.E., Malinina E.A. et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. № 3. P. 393. <https://doi.org/10.1134/S1070363222030070>
- Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижикин К.Ю. и др. // *Журн. неорг. химии.* 2020. Т. 65. № 4. С. 495. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040029>
- Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al. // *Inorganics.* 2022. V. 10. № 12. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
- Ali F., Hosmane N.S., Zhu Y. // *Molecules.* 2020. V. 25. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. // *Russ. Chem. Bull.* 2002. V. 51. P. 1362. <https://doi.org/10.1023/A:1020942418765>
- Barba-Bon A., Salluce G., Lostalé-Seijo I. et al. // *Nature.* 2022. V. 603. № 7902. P. 637. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04413-w>
- Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
- Fanfrlík J., Lepšík M., Horinek D. et al. // *ChemPhysChem.* 2006. V. 7. № 5. P. 1100. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500648>
- Thirumamagal B.T.S., Zhao X.B., Bandyopadhyaya A.K. et al. // *Bioconjugate chemistry.* 2006. V. 17. № 5. P. 1141. <https://doi.org/10.1021/bc060075d>
- Hu K., Yang Z., Zhang L. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 405. P. 213139. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213139>
- Goswami L.N., Ma L., Chakravarty S. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 4. P. 1694. <https://doi.org/10.1021/ic3017613>
- Fink K., Uchman M. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 431. P. 213684. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684>
- Pankhurst Q.A., Thanh N.T.K., Jones S.K. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. № 22. P. 224001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/22/224001>

38. Zimmermann L.W., Schleid T. // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. № 10. P. 558.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1634>
39. Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. № 11. P. 2149.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201400137>
40. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 546.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620040105>
41. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Polyakova I.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. № 23. P. 1939.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700293>
42. Korolenko S.E., Avdeeva V.V., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. P. 297.
<https://doi.org/10.1134/S1070328420050024>
43. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 5–6. P. 670.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201200980>
44. Lavrenova L.G. // Rus. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 7. P. 1142.
<https://doi.org/10.1007/s11172-018-2195-3>
45. Иванова А.Д., Лавренова Л.Г., Коротаев Е.В. и др. // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1497.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620110078>
46. Иванова А.Д., Лавренова Л.Г., Коротаев Е.В. и др. // Журн. неорг. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1058.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22080177>
47. Lavrenova L.G., Shakirova O.G., Korotaev E.V. et al. // Molecules. 2022. V. 27. № 16. P. 5093.
<https://doi.org/10.3390/molecules27165093>
48. Goldstein P., Ladell J., Abowts G. // Acta Crystallogr. 1969. V. B25. № 1. P. 135.
<https://doi.org/10.1107/S0567740869001865>
49. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 6. С. 403.
50. Зеленцов В.В. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 8. С. 787.
51. Bushuev M.B., Lavrenova L.G., Shvedenkov Yu.G. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2008. V. 34. № 3. P. 190.
<https://doi.org/10.1134/S107032840803007X>
52. Berezovskii G.A., Bushuev M.B., Pishchur D.P. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. V. 93. № 3. P. 999.
<https://doi.org/10.1007/s10973-007-8703-6>
53. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Икорский В.Н. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 6. С. 795.
54. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г. и др. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 739.
<https://doi.org/10.1134/S0036023613060211>
55. Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. // Z. Naturforsch. B. 1977. V. 32. № 12. P. 1421.
<https://doi.org/10.1515/znbb-1977-1212>
56. Синдицкий В.П., Сокол В.И., Фогельзанг А. И др. // Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. № 8. С. 1950.
57. Trofimenko S. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 17. P. 5118.
<https://doi.org/10.1021/ja00720a021>
58. Reger D. L., Little C. A., Rheingold A. L. et al. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 7. P. 1508.
<https://doi.org/10.1021/ic001102t>
59. Bigmore H.R., Lawrence S.C., Mountford P. et al. // Dalton Trans. 2005. P. 635.
<https://doi.org/10.1039/B413121E>
60. Hawthorne M.F. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993. V. 32. № 7. P. 950.
<https://doi.org/10.1002/anie.199309501>
61. Спрышкова Р.А. Биологические основы нейтроннозахватной терапии на боре-10. Дис. ... докт. биол. наук. М.: ОНЦ им. Н.Н. Блохина РАМН. 1999.
62. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Куратьева Н.В. и др. // Коорд. химия. 2010. Т. 36. № 4. С. 275.
<https://doi.org/10.1134/S1070328410040068>
63. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г. и др. // Коорд. химия. 2011. Т. 37. № 7. С. 511.
<https://doi.org/10.1134/S107032841106008X>
64. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С. и др. // Журн. неорг. химии. 2015. Т. 60. № 7. С. 869.
<https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
65. Ливер Э., Гринберг Я.Х., Тульчинский М.Л. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Т. 2. 443 с.
66. Hauser A. // Top. Curr. Chem. 2004. V. 233. P. 49.
<https://doi.org/10.1007/b13528>
67. Шакирова О.Г., Далецкий В.А., Лавренова Л.Г. и др. // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55. № 1. С. 50.
<https://doi.org/10.1134/S0022476614010077>
68. Wiesboeck R.A., Hawthorne M.F. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 8. P. 1642.
<https://doi.org/10.1021/ja01062a042>
69. Кононова Е.Г. Колебательные спектры и особенности электронного строения 11-вершинных клозо- и нидокарборанов. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2005. 120 с.
70. Carlin R.L. Magnetochemistry. Berlin: Springer-Verlag, 1986. 328 p.
71. Варнек В.А., Лавренова Л.Г. // Журн. структ. химии. 1995. Т. 36. № 1. С. 120.
72. Лавренова Л.Г., Шакирова О.Г., Икорский В.Н. и др. // Коорд. химия. 2003. Т. 29. № 1. С. 24.
<https://doi.org/10.1023/A:1021834715674>
73. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
74. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Multiplets of transition – metal ions in crystals. N.Y.: Academic Press, Pure Appl. Chem., 1970.
75. Selwood P.W. Magnetochemistry 2nd E. Interscience Publishers. N.Y., 1956.
76. Ракитин Ю.В., Калинин В.Т. Современная магнетохимия. СПб.: Наука, 1994.
77. Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120746.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120746>
78. Vlasenko V.G., Kubrin S.P., Garnovskii D.A. et al. // Chem. Phys. Lett. 2020. V. 739. P. 136970.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136970>
79. Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu. et al. // New. J. Chem. 2020. V. 44. P. 5834.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ00474J>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 541.6;541.49;54.057;544.176

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ДИКАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ТРИС-ГЛИОКСИМАТОВ ЖЕЛЕЗА(II) С ЛИНЕЙНОЙ И УГЛОВОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ ИХ МОЛЕКУЛ

© 2023 г. А. С. Чуприн^а, С. В. Дудкин^а, А. В. Вологжанина^а, Я. З. Волошин^{а, б, *, **, **}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119334 Россия

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

*e-mail: voloshin@ineos.ac.ru

**e-mail: voloshin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 20.01.2023 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Темплатной конденсацией хелатирующего α -диоксиматного лигандного синтона — глиоксима и подходящего сшивающего агента — монофункционализированной бороновой (3-карбоксифенилбороновой или 4-карбоксифенилбороновой) кислоты Льюиса в кипящем нитрометане как растворителя на матрице — ионе железа(II) были получены макробициклические дикарбоксилсодержащие *трис*-глиоксиматы железа(II) с функционализирующими *мета*- и *пара*-заместителями в их апикальных борсодержащих ароматических фрагментах. Состав и строение полученных комплексов установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии; их кристаллическая и молекулярная структуры были определены методом РСА. Элементарные ячейки их монокристаллов содержат помимо молекулы клатрохелата две молекулы соответствующего растворителя, которые образуют водородные связи с ее функционализирующими карбоксильными группами. Инкапсулированный ион железа(II) в этих молекулах находится в центре FeN_6 -координационного полиэдра. Геометрия этих полиэдров промежуточная между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\phi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\phi = 60^\circ$); величины угла ϕ в них составляют 17.1° и 18.9° соответственно. Расстояния $\text{Fe}-\text{N}$ изменяются от 1.901(2) до 1.924(2) Å, что свидетельствует о низкоспиновом диамагнитном состоянии иона железа(II). Свободное вращение апикальных ароматических заместителей при сшивающих атомах бора клатрохелатных молекул относительно ординарных связей $\text{B}-\text{C}$ определяет отсутствие их копланарности. Внутримолекулярные расстояния $\text{C}\dots\text{C}$ между терминальными карбоксильными группами в их апикальных заместителях составляют 15.693(4) и 17.888(3) Å соответственно для клатрохелатных *мета*- и *пара*-изомеров. Вышеупомянутое вращение позволяет реализовать угловую геометрию *мета*-дикарбоксилсодержащего клатрохелата с образованием $\angle\text{C}\dots\text{Fe}\dots\text{C} \sim 145^\circ$ между его терминальными О-донорными карбоксильными группами. Этот комплекс может выступать как в качестве углового, так и линейного трехмерного лиганда, тогда как его *пара*-замещенный клатрохелатный изомер является перспективным линейным металлолигандом.

Ключевые слова: макроциклические соединения, клатрохелаты, клеточные комплексы, комплексы железа, карбоксилатные металлолиганды, биорелевантные группы

DOI: 10.31857/S0044457X23600093, EDN: UGGHCQ

ВВЕДЕНИЕ

Клатрохелатные моно- и биядерные комплексы *d*-металлов с терминальными реакционноспособными (донорными) группами в последние годы интенсивно использовали в качестве объемных трехмерных металлолигандов в синтезе различных

типов олигоклатрохелатных координационных ансамблей и капсул, а также их поликлеточных аналогов — координационных полимеров и металлоорганических каркасных структур (МОКС) [1]. В частности, для получения вышеупомянутых олиго- и полимерных соединений были использованы поликарбоксилсодержащие макробицикличе-

ские металлоцентрированные лиганды. Так, анионные гомобиядерные клатрохелатные комплексы кобальта(II) и цинка(II) с бинуклеирующими макробициклическими лигандами **1** и **2**, содержащими две терминальные карбоксильные группы, были синтезированы [2] темплатной конденсацией 4-карбоксифенилборной кислоты с соответствующими хелатирующими α -диоксиматными лигандными синтонами на матрице — ионе металла(II). Аналогичная стратегия синтеза была использована [2] для получения их аналога **3**, четыре терминальные карбоксильные группы которого непосредственно связаны с его апикальными арилборатными сшивающими фрагментами. Использование карбоксилсодержащего хелатирующего лигандного синтона позволило получить клеточные комплексы — производные лиганда **4**, содержащие три карбоксильные группы в их экваториальных позициях и два терминальных атома брома в их апикальных ароматических заместителях при сшивающих атомах бора. Темплатная конденсация этого же хелатирующего лигандного синтона с 4-карбоксифенилборной кислотой на соответствующем ионе металла(II) как матрице привела к клеточным комплексам пентафункционализированного инкапсулирующего макробицикла **5** (схема 1). Образованные таким образом поликарбоксилсодержащие металл(II)-центрированные трехмерные лиганды затем были использованы для получения клатрохелатсодержащих МОКС. В частности, сольвотермические реакции дитопных цинк(II)- и кобальт(II)-центрированных лигандов **2** и **6** с нитратом цинка(II) позволили получить [2] ряд соединений этого типа. Взаимодействие этой же соли цинка(II) с моноклатрохелатным *трис*- α -диоксиматным железо(II)-центрированным лигандом (схема 1, **7**) в ДМА как растворителе дало соответствующий двумерный координационный полимер, тогда как использование тритопного клатрохелата цинка(II), производного бинуклеирующего лиганда **4**, привело к образованию МОКС. Аналогичные реакции биядерных макробициклических комплексов кобальта(II), производных лигандов **2**, **4**, **5** и **6**, с $ZrCl_4$ в ДМФА как растворителе позволили получить [2] соответствующие цирконий(IV)-содержащие МОКС с высокими выходами. Преимущество карбоксилклатрохелатных лигандов [2, 3], по сравнению с их пиридилсодержащими аналогами [4–13], заключается в том, что первые могут легко претерпевать депротонирование, что обеспечивает компенсацию положительного заряда координирующих их катионов металлов, позволяя, таким образом, получать нейтральные координационные олиго- и полимерные ансамбли, а также МОКС.

С другой стороны, функционализированные клатрохелаты железа(II) с квазиароматическими остовами и их полиэдрические борсодержащие аналоги являются жесткими трехмерными молекулярными платформами (скаффолдами), кото-

рые легко модифицировать и функционализировать. Известно, что они обладают уникальными химическими и физическими свойствами, а также разноплановой биологической активностью [1, 14–17]. При этом среди ранее описанных моноклатрохелатов железа(II) и их *бис*-клеточных аналогов наиболее перспективными биоэффекторами (включая “топологические лекарства” [18–22]) и молекулярными оптическими зондами [23–27] являются клеточные комплексы с терминальной(-ыми) биорелевантной(-ыми) группой(-ами). Они продемонстрировали наибольшую высокую ингибирующую активность в транскрипционных системах T7 РНК [18–21] и Taq ДНК [22] полимера, а также наибольшую антифибриллогенную активность [25]. По данным [23, 24], комплексы этого типа, содержащие две или шесть функционализирующих терминальных карбоксильных групп в их алкил- или арилсульфидных реберных заместителях, являются исходно ахиральными (соответственно, КД-неактивными), тогда как при их супрамолекулярном связывании с глобулярными белками наблюдалось возникновение сильного КД-отклика в видимом спектральном диапазоне. Эти результаты объяснены [23, 24] сильными межмолекулярными взаимодействиями терминальных полярных и Н-донорных групп таких макробициклических “гостей” с подходящими аминокислотными остатками макромолекулы белка как “хозяина” при их нековалентном связывании типа “хозяин–гость”.

С другой стороны, хелатирующие фрагменты известных [2–13] металлоцентрированных макробициклических лигандов в подавляющем большинстве случаев содержат объемные алифатические (ациклические и алициклические) или функционализирующие реберные заместители, которые занимают вакантные полости в образующихся координационных полимерах, капсулах или МОКС, что приводит как к существенному уменьшению их свободного объема (и, следовательно, сорбционной емкости), так и изменению селективности процесса связывания ими “гостевых” молекул или ионов. В ходе выполнения настоящей работы осуществлены синтез и структурная характеристика макробициклических комплексов железа(II) — производных простейшего α -диоксима (глиоксима), молекулы которых содержат две терминальные карбоксильные донорные группы в *мета*- и *пара*-положениях их апикальных ароматических заместителей при сшивающих атомах бора и не содержат объемных реберных заместителей. Полученные апикально-функционализированные клатрохелаты железа(II), содержащие биорелевантные карбоксильные группы, также представляются потенциальными биоэффекторами, способными к супрамолекулярному связыванию в качестве трехмерных “гостей” с макромолекулами глобулярных белков как “хозяевами”.

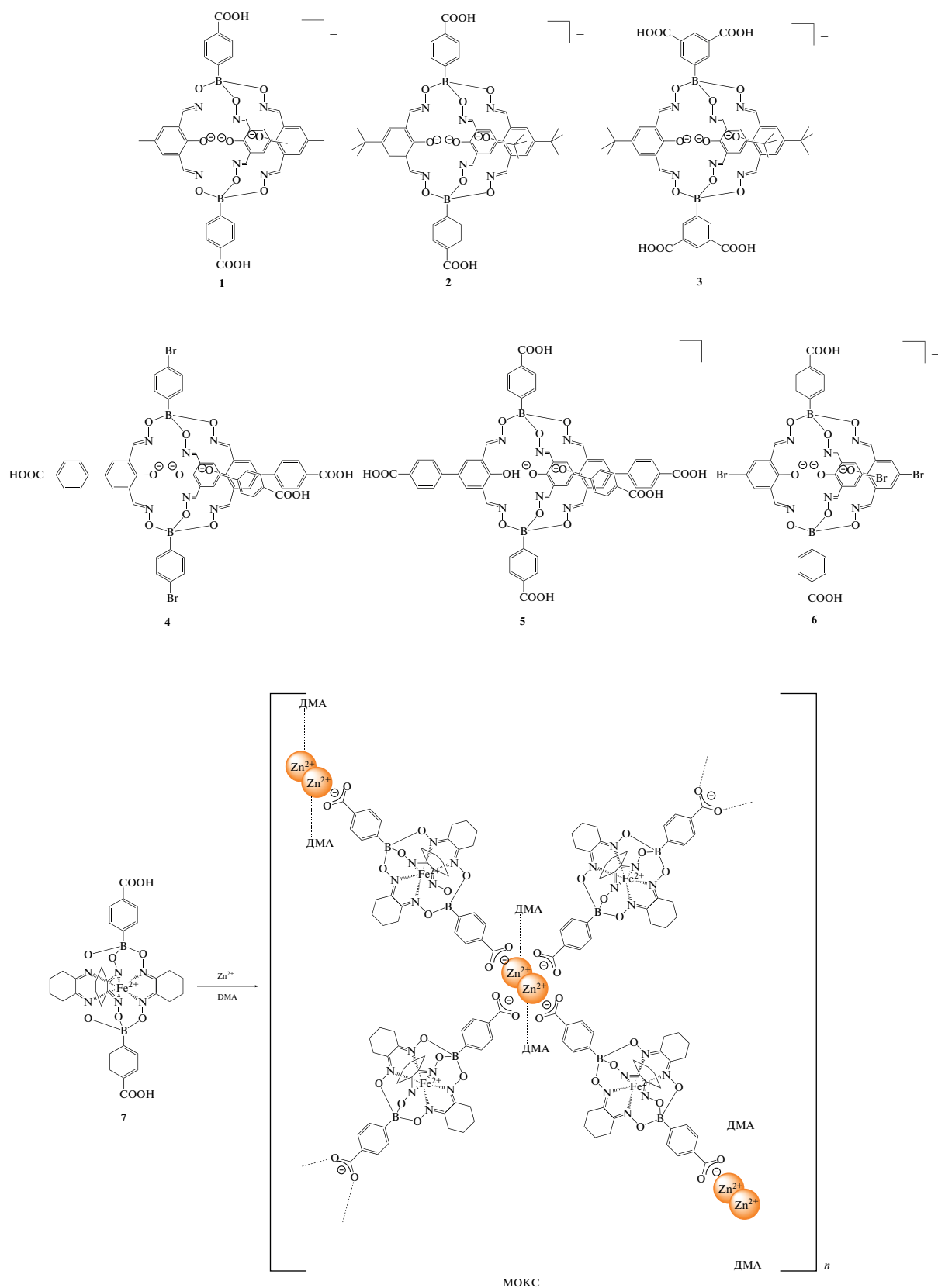


Схема 1. Химические структуры ряда поликарбоксилсодержащих клатрохелатов и их производных.

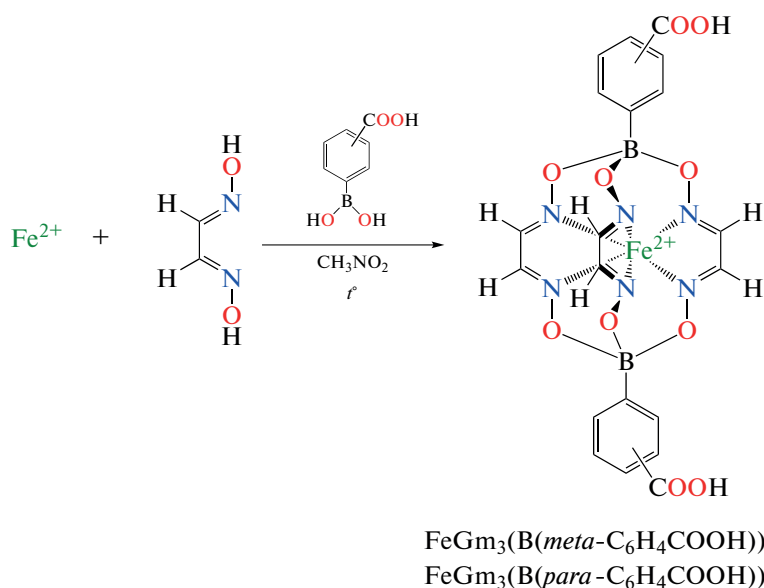


Схема 2. Получение дикарбоксилсодержащих *трис*-глиоксиматных клатрохелатов железа(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Использовали коммерчески доступные реагенты (Acros) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3- и 4-карбоксифенилбороновую кислоты, а также органические растворители. Глиоксим (H_2Gm) получали конденсацией глиоксаля с гидроксиламином [28].

Элементный анализ на содержание С, Н и N выполняли на приборе Carlo Erba 1106 в Лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН.

^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры растворов в $\text{DMSO-}d_6$ регистрировали на ЯМР-спектрометре Varian INOVA 400. Измерения проводили с использованием остаточных сигналов вышеупомянутого дейтерированного растворителя.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов комплексов в DMSO регистрировали в диапазоне 250–800 нм на спектрофотометре Agilent Cary 60. Индивидуальные гауссовы компоненты этих спектров рассчитывали с использованием программы Fityk [27].

Синтез, аналитические и спектральные характеристики комплексов

$\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.049 г, 0.25 ммоль), глиоксим (0.065 г, 0.74 ммоль) и 3-карбоксифенилбороновую кислоту (0.074 г, 0.45 ммоль) растворяли/суспендировали в нитрометане (10 мл). Реакционную смесь кипятили 4 ч при 100°C в атмосфере аргона. Образовавшийся оранжево-красный осадок отфильтровывали, промывали метанолом (15 мл), хлористым метилом (5 мл), диэтиловым эфиром (5 мл) и гексаном (5 мл), а затем высушивали в вакууме. Выход: 0.106 г

(81%). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}_{10}$, %: С 41.57; Н 2.79; N 14.54. Найдено, %: С 41.66; Н 2.83; N 14.48. ^1H ЯМР-спектр ($\text{DMSO-}d_6$, δ , м.д.): 7.44 (т, 2H, 5-Ph), 7.78 (д, 2H, 4-Ph), 7.89 (д, 2H, 6-Ph), 8.19 (с, 2H, 2-Ph), 8.29 (с, 6H, HC=N), 12.82 (уш. с, 2H, OH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр ($\text{DMSO-}d_6$, δ , м.д.): 127.44 (с, 5-Ph), 128.97 (с, 6-Ph), 129.44 (с, 3-Ph), 132.53 (с, 2-Ph), 135.97 (с, 4-Ph), 143.32 (с, C=N), 167.78 (с, COOH). ЭСП (DMSO , гауссовы компоненты): ν_{max} , cm^{-1} ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \text{ л см}^{-1}$): 22650 (6.4), 23470 (6.4), 28440 (2.4), 34905 (3.6), 35920 (14).

$\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$. Этот комплекс получали по аналогичной методике, используя $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.038 г, 0.19 ммоль), глиоксим (0.050 г, 0.57 ммоль) и 4-карбоксифенилбороновую кислоту (0.057 г, 0.35 ммоль) в качестве исходных реагентов. Выход: 0.079 г (79%). Вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{B}_2\text{FeN}_6\text{O}_{10}$, %: С 41.57; Н 2.79; N 14.54. Найдено, %: С 41.69; Н 2.78; N 14.50. ^1H ЯМР-спектр ($\text{DMSO-}d_6$, δ , м.д.): 7.69 (д, 4H, орто-Ph), 7.89 (д, 4H, мета-Ph), 8.27 (с, 6H, HC=N), 12.83 (уш. с, 2H, OH). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр ($\text{DMSO-}d_6$, δ , м.д.): 128.09 (с, мета-Ph), 130.11 (с, пара-Ph), 131.56 (с, орто-Ph), 143.36 (с, C=N), 167.59 (с, COOH). ЭСП (DMSO , гауссовы компоненты): ν_{max} , cm^{-1} ($\epsilon \times 10^{-3}$, $\text{моль}^{-1} \text{ л см}^{-1}$): 22700 (8.1), 24210 (5.1), 28920 (1.4), 35050 (4.2), 36650 (19).

Рентгеноструктурный анализ

Монокристаллы комплексов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Ру}$, пригодные для экспериментов РСА, получены медленным упариванием насыщенных растворов соответствующих клатрохелатов железа(II) в

Таблица 1. Основные геометрические параметры макробициклических остовов молекул дикарбоксилсодержащих *трис*-глиоксиматов железа(II)

Параметр	$\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$	$\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$
Fe–N (Å)	1.901(2)–1.920(2)	1.915(2)–1.924(2)
B–O (Å)	1.490(3)–1.505(4) ср. 1.499	1.486(2)–1.515(2) ср. 1.496
N–O (Å)	1.365(3)–1.380(3) ср. 1.372	1.360(2)–1.375(2) ср. 1.368
C=N (Å)	1.300(3)–1.316(3) ср. 1.308	1.297(3)–1.303(3) ср. 1.300
C–C (Å)	1.419(4)–1.434(4) ср. 1.424	1.427(3)–1.431(3) ср. 1.428
N=C–C=N, град	5.6(3)–7.9(4) ср. 7.0	6.3(2)–7.1(2) ср. 6.6
φ , град	18.9	17.1
α , град	78.7	78.5
h , Å	2.37	2.39

ДМФА и пиридине соответственно. Интенсивности отражений кристалла $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ зарегистрированы на дифрактометре Bruker Quest, оснащённом двухкоординатным детектором Photon, с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$) и графитового монохроматора. Данные для кристалла $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Pu}$ измерены при 100 К на четырехкружном дифрактометре Rigaku Synergy S, оснащённом двухкоординатным детектором HyPix6000HE, с использованием монохроматического $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Структуры решены с использованием программы SHELXT [28] и уточнены по F^2 с помощью SHELXL-2018 [29] и OLEX2 [30]. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Координаты атомов Н(С) рассчитывали геометрически, а атомы Н(О) обнаружены на картах разностной электронной плотности. Атомы водорода уточнены в изотропном приближении по модели “наездника”.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные величины факторов недостоверности для вышеупомянутых кристаллов приведены в табл. S1 (Дополнительная информация), основные длины связей и углы в их клеточных остовках суммированы в табл. 1. Координаты атомов и величины температурных параметров депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под номерами CCDC 2236950 и 2236951; они могут быть получены по электронному адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/structures>.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее оптимальный способ получения целевых клатрохелатных комплексов с реакционно-способными (донорными) терминальными группами в их апикальных заместителях при сшивающих атомах бора основан на темплатной конденсации хелатирующего α -диоксиматного лигандного синтона — глиоксима — и подходящего сшивающего агента — монофункционализированной бороновой (3-карбоксифенилбороновой или 4-карбоксифенилбороновой) кислоты Льюиса — в кипящем нитрометане как растворителе на матрице — ионе железа(II). Мелкокристаллические продукты оранжево-красного цвета выделялись из реакционной смеси в виде осадков с относительно высоким выходом.

Состав и строение макробициклических комплексов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ установлены с использованием данных элементного анализа, ЭСП, ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, а также методом РСА.

Число и положение сигналов в ^1H и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектрах растворов полученных диамагнитных макробициклических комплексов железа(II) (в частности, протонов апикальных ароматических заместителей и метиновых групп хелатирующих α -глиоксиматных фрагментов), а также соотношение интегральных интенсивностей их сигналов в ^1H ЯМР-спектрах (рис. S1 и S3) подтвердили состав и C_3 -псевдосимметрию молекул $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$. В частности, число сигналов в $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектрах (рис. S2 и S4) указывает на эквивалентность апикальных сшивающих и реберных хелатирую-

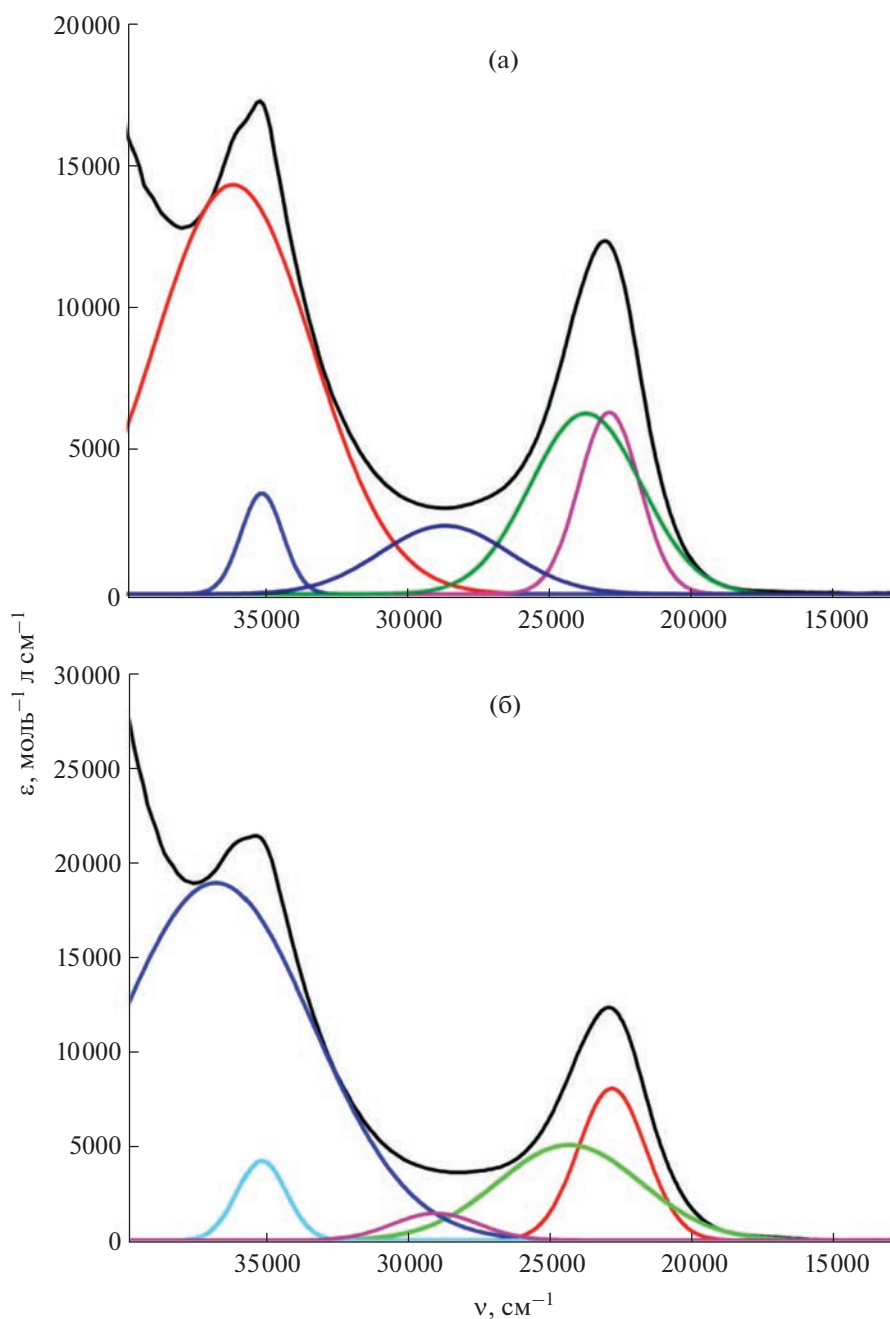


Рис. 1. ЭСП растворов клатрохелатов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ (а) и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ (б) и их разложение на гауссовы компоненты.

ших фрагментов инкапсулирующих лигандов в этих молекулах.

ЭСП растворов полученных макробициклических *трис*-глиоксиматов железа(II), представленные на рис. 1, практически совпадают. Они содержат в видимой и УФ-областях по одной высокоинтенсивной ($\epsilon \sim 1\text{--}2 \times 10^4$ моль $^{-1}$ л см $^{-1}$), существенно асимметричной, полосе поглощения. Их разложение на гауссовы компоненты позволило выделить две полосы поглощения в види-

мой области, отнесенные к переносу заряда металл–лиганд $\text{Fed} \rightarrow \text{L}\pi^*$, тогда как три полосы в УФ-области обусловлены внутрилигандными $\pi\text{--}\pi^*$ -переходами в квазиароматическом *трис*- α -диоксиматном макробициклическом остоле и в апикальных ароматических заместителях при его сшивающих атомах бора. Наблюдаемые незначительные изменения в этой области в спектрах клатрохелатов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ объяснены их структур-

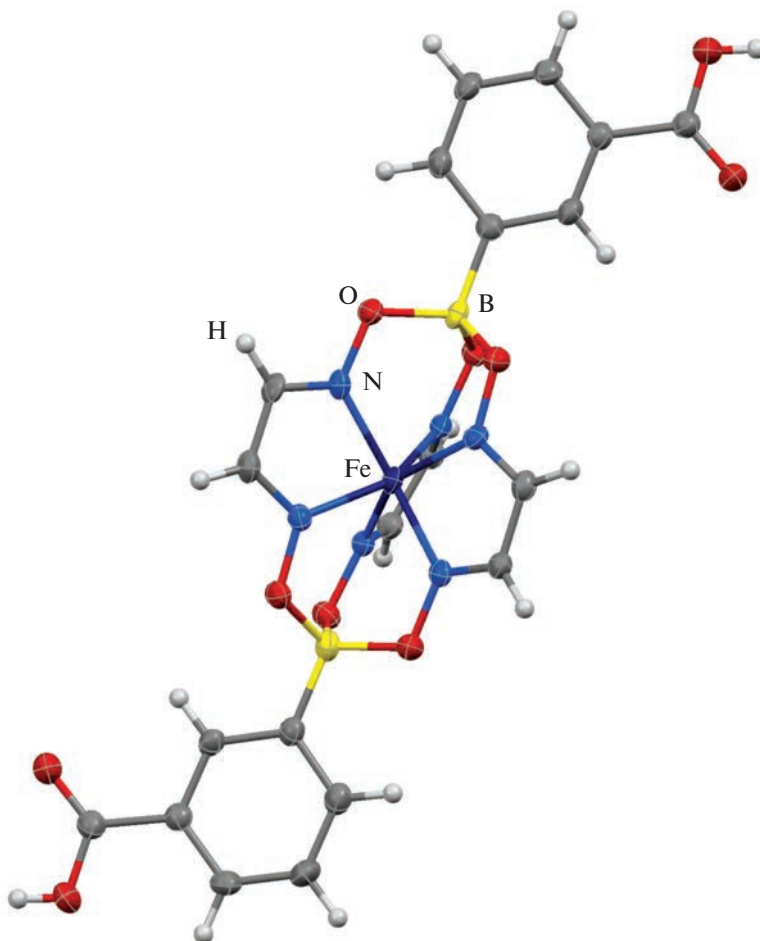


Рис. 2. Молекулярная структура клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в представлении его атомов в виде тепловых эллипсоидов ($p = 50\%$).

ной изомерией (*мета*- и *пара*-положениями терминальных карбоксилатных групп).

Кристаллическая и молекулярная структуры комплексов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Ру}$ установлены методом РСА. Элементарные ячейки их монокристаллов содержат помимо молекулы клатрохелата две молекулы соответствующего растворителя, которые образуют водородные связи с ее функционализирующими карбоксильными группами. Длины связей $\text{C}-\text{O}$ в этих терминальных группах и возможность локализации атомов водорода на картах разностной электронной плотности однозначно свидетельствуют о том, что при образовании таких ассоциатов не происходит депротонирование макробициклического комплекса и его внутрикомплексные молекулы остаются нейтральными. Молекулярные структуры полученных клеточных комплексов железа(II) представлены на рис. 2 и 3. Инкапсулированный ион железа(II) в их молекулах находится в центре образованного

им FeN_6 -координационного полиэдра. Расстояния $\text{Fe}-\text{N}$ в нем изменяются от 1.901(2) до 1.924(2) Å (табл. 1), что свидетельствует о низкоспиновом диамагнитном состоянии инкапсулированного иона железа(II). Длины связей $\text{B}-\text{O}$ и $\text{N}-\text{O}$ в макробициклических лигандах характерны для борсодержащих *трис*-диоксиматных клатрохелатов *d*-металлов [1]. Вместе с тем, в молекулах полученных макробициклических производных глиоксима связи $\text{C}=\text{N}$ в донорных оксимных группах укорочены, а связи $\text{C}-\text{C}$ в хелатирующих глиоксиматных фрагментах увеличены по сравнению с их алифатическими аналогами, в частности, производными шестичленного алициклического α -диоксима — ниоксима (H_2Nx). Так, в молекулах $\text{FeNx}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeNx}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ длины связей $\text{C}-\text{C}$ в их α -диоксиматных фрагментах изменяются от 1.446 до 1.460 Å [2], тогда как в *трис*-глиоксиматных комплексах $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ они находятся в пределах 1.419–1.434 Å. Геомет-

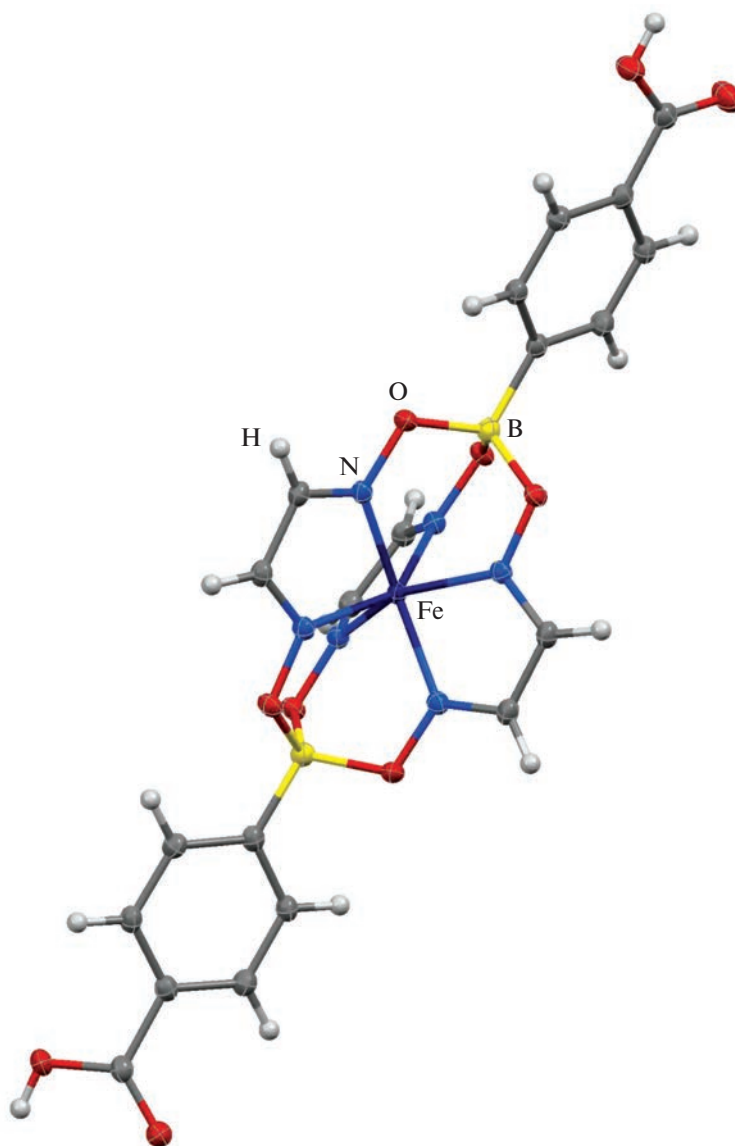


Рис. 3. Молекулярная структура клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в представлении его атомов в виде тепловых эллипсоидов ($p = 50\%$).

рия их FeN_6 -координационных полиэдров промежуточная между тригональной призмой (ТП, угол искажения $\varphi = 0^\circ$) и тригональной антипризмой (ТАП, $\varphi = 60^\circ$); величины угла φ в них составляют 17.1° и 18.9° соответственно, что практически не отличается от таковых (18.8° – 22.2°) для борсодержащих *трис*-ниоксиматов железа(II) с аналогичными апикальными заместителями.

Свободное вращение таких апикальных ароматических заместителей при сшивающих атомах бора в молекулах $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ относительно одинарных связей В–С определяет отсутствие их копланарности. Внутримолекулярные расстояния С...С между терминальными карбоксильными груп-

пами в апикальных сшивающих фрагментах $\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ и $\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ этих молекул составляют $15.693(4)$ и $17.888(3)$ Å соответственно. Несмотря на то, что в кристалле $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{ДМФА}$ такие функционализирующие группы имеют противоположную ориентацию ($\angle \text{C} \dots \text{Fe} \dots \text{C}$ составляет $175.2(1)^\circ$), вращение вышеупомянутых апикальных заместителей при квазиароматическом клатрохелатном остоле относительно связей В–С позволяет реализовать угловую геометрию соответствующего потенциального дикарбоксилсодержащего клатрохелатного лиганда с образованием $\angle \text{C} \dots \text{Fe} \dots \text{C} \sim 145^\circ$ между ними. Таким образом, комплекс $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ может выступать как в ка-

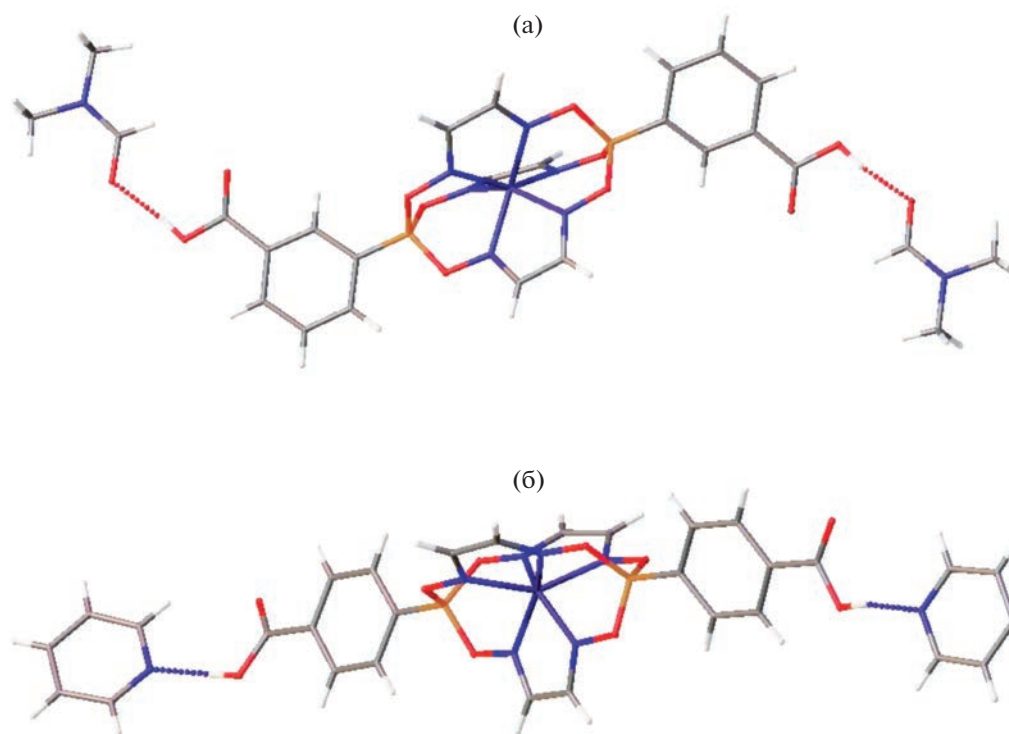


Рис. 4. Фрагменты Н-связанных клатрохелатных ассоциатов в кристаллах $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{DMFA}$ (а) и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Py}$ (б).

честве углового, так и линейного трехмерного лиганда, тогда как клатрохелат $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ представляется перспективным линейным металлолигандом. Следовательно, они способны образовывать соответствующие клатрохелатсодержащие Н-связанные МОКП, координационные полимеры и капсулы, а также олигоклатрохелатные полиядерные комплексы (в том числе, магнитно-активные системы [31]). Действительно, клатрохелатные частицы в кристаллах $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{DMFA}$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Py}$ образуют Н-связанные тримеры (рис. 4) за счет водородных связей типа $\text{O-H}\cdots\text{O}$ и $\text{O-H}\cdots\text{N}$ с сольватными молекулами ДМФА и пиридина соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлены синтез и структурная характеристика макробициклических комплексов — производных простейшего α -диоксима (глиоксима), молекулы которых содержат две терминальные карбоксильные О-донорные группы в *мета*- и *пара*-положениях их апикальных ароматических заместителей при сшивающих атомах бора и не содержат объемные реберные заместители. Полученные апикально-функционализированные клатрохелаты железа(II), содержащие биорелевантные карбоксильные группы, также пред-

ставляются потенциальными биоэффекторами, способными к супрамолекулярному связыванию в качестве трехмерных “гостей” с макромолекулами глобулярных белков как “хозяевами”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез клеточных комплексов выполнен при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00765). Спектральные измерения выполнены в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований. Эксперименты РСА выполнены с использованием оборудования Центра исследований строения молекул ИНЭОС РАН и Отдела структурных исследований ИОХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Рис. S1. ^1H ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в $\text{DMCO-}d_6$.

Рис. S2. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в $\text{DMCO-}d_6$.

Рис. S3. ^1H ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в $\text{DMCO-}d_6$.

Рис. S4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр раствора клатрохелата $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ в $\text{DMSO-}d_6$.

Табл. S1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения для кристаллов $\text{FeGm}_3(\text{B3-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{DMFA}$ и $\text{FeGm}_3(\text{B4-C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 2\text{Py}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voloshin Y.Z., Belaya I., Kramer R. Cage Metal Complexes: Clathrochelates Revisited, Springer, 2017. [Волошин Я.З., Белая И.Г., Кремер Р. Клеточные комплексы металлов: клатрохелаты возвращаются. М., 2019.]
2. Marmier M., Wise M.D., Holstein J.J. et al. // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 4006. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00276>
3. Planes O.M., Jansze S.M., Scopelliti R. et al. // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 14544. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02358>
4. Lebed E.G., Belov A.S., Dolganov A.V. et al. // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 33. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2013.04.021>
5. Pascu M., Marmier M., Schouwey C. et al. // Chem. Eur. J. 2014. V. 20. P. 5592. <https://doi.org/10.1002/chem.201400285>
6. Wise M.D., Holstein J.J., Pattison P. et al. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 1004. <https://doi.org/10.1039/c4sc03046j>
7. Jansze S., Cecot G., Wise M.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 2046. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13190>
8. Cecot G., Marmier M., Geremia S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 8371. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b04861>
9. Jansze S.M., Wise M.D., Vologzhanina A.V. et al. // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 1901. <https://doi.org/10.1039/C6SC04732G>
10. Jansze S.M., Ortiz D., Fadaei T.F. et al. // Chem. Commun. 2018. V. 54. P. 9529. <https://doi.org/10.1039/C8CC04870C>
11. Bila J.L., Marmier M., Zhurov K.O. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2018. V. 26. P. 3118. <https://doi.org/10.1002/ejic.201800045>
12. Cecot G., Doll M.T., Planes O.M. et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. P. 2972. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900483>
13. Dudkin S.V., Chuprin A.S., Belova S.A. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2022. V. 26. <https://doi.org/10.1142/s1088424622500924>
14. Lesnikowski Z.J. // J. Med. Chem. 2016. V. 59. P. 7738. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.5b01932>
15. Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 3497. <https://doi.org/10.1039/C9CS00197B>
16. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 421. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
17. Voloshin Y., Novikov V., Nelyubina Y. // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 72621. <https://doi.org/10.1039/C5RA10949C>
18. Novikov V.V., Varzatskii O.A., Negrutskaya V.V. et al. // J. Inorg. Biochem. 2013. V. 124. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2013.03.005>
19. Varzatskii O.A., Novikov V.V., Shulga S.V. et al. // Chem. Commun. 2014. V. 50. P. 3166. <https://doi.org/10.1039/C3CC47018K>
20. Varzatskii O.A., Shul'ga S.V., Belov A.S. et al. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 17934. <https://doi.org/10.1039/C4DT01557F>
21. Belov A., Vologzhanina A., Novikov V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V. 421. P. 300. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.06.016>
22. Varzatskii O.A., Vologzhanina A.V., Novikov V.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 482. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.004>
23. Kovalska V.B., Vakarov S.V., Kuperman M.V. et al. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 1036. <https://doi.org/10.1039/C7DT03731G>
24. Kovalska V., Vakarov S., Chornenka N. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1513. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100137>
25. Kovalska V.B., Losytskyy M.Y., Varzatskii O.A. et al. // Bioorg. Med. Chem. 2014. V. 22. P. 1883. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2014.01.048>
26. Park D.J., Stern A.G., Wilier R.L. // Synth. Commun. 1990. V. 20. P. 2901. <https://doi.org/10.1080/00397919008051503>
27. Wojdyr M. // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1126. <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>
28. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. A71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
29. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
30. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
31. Belova S.A., Belov A.S., Efimov N.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1151. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080034>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.736:546.27:535.37

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

β-ДИКЕТОНАТЫ ДИФТОРИДА БОРА: СТРОЕНИЕ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ

© 2023 г. А. Г. Мирочник^а, Е. В. Федоренко^{а, *}, А. В. Герасименко^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: gev@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Систематизированы данные по фосфоресценции β-дикетонатов дифторида бора различного строения. Для молекул β-дикетонатов дифторида бора, имеющих неплоское строение, характерна инверсия S₁- и T₂-уровней, что способствует эффективному заселению триплетных уровней и интенсивной фосфоресценции или замедленной флуоресценции кристаллов. Для молекул плоского строения характерны классическая последовательность синглетных и триплетных уровней и копланарное расположение антипараллельных молекул, что способствует эксимерной замедленной флуоресценции.

Ключевые слова: хелаты бора, структура, люминесценция, замедленная флуоресценция, фосфоресценция

DOI: 10.31857/S0044457X22602334, EDN: UFTQBB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования органических красителей, обладающих фосфоресценцией и замедленной флуоресценцией при комнатной температуре [1–5]. Такие материалы перспективны для создания органических светоизлучающих диодов (OLEDs), хемосенсоров, датчиков температуры, биовизуализации и т.д. Органические фотолюминесцентные материалы обычно считаются нефосфоресцирующими из-за чрезвычайно слабой спин-орбитальной связи и высокой чувствительности к температуре и доступу кислорода [6]. β-Дикетонаты дифторида бора, как правило, обладают фосфоресценцией только при низких температурах, когда безызлучательная релаксация триплетного состояния ингибируется низкой подвижностью молекулы красителя [7, 8]. Для разработки оптических функциональных материалов, обладающих интенсивной фосфоресценцией при комнатной температуре, актуальным является выявление взаимосвязи электронного и геометрического строения люминофоров и эффективности заселения триплетных состояний молекул [9, 10].

В последнее время появились работы, посвященные фосфоресценции β-дикетонатов бора при комнатной температуре [11, 12]. β-Дикетонаты дифторида бора, в отличие от большинства орга-

нических соединений, ярко люминесцируют не только в растворе, но и в кристаллах [13, 14]. Благодаря яркой люминесценции и хорошей фотостойкости в кристаллическом состоянии β-дикетонаты дифторида бора могут использоваться в качестве люминофора в OLEDs [15]. Среди β-дикетонатов дифторида бора встречаются соединения, имеющие в кристаллическом состоянии люминесценцию от ярко-голубой до инфракрасной. Характерной особенностью комплексов бора является образование в кристаллах молекулярно-организованных систем, в том числе димеров, тримеров и агрегатов сопряженных молекул, супрамолекулярная архитектура которых и приводит к возникновению уникального комплекса межмолекулярных взаимодействий, включающего в себя димерное (эксимерное), междимерное и стэкинг-взаимодействие. В связи с этим для понимания особенностей люминесценции кристаллических β-дикетонатов дифторида бора необходимо сопоставление их спектральных и структурных характеристик.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного анализа строения и люминесцентных свойств ряда β-дикетонатов дифторида бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения выделены в виде монокристаллов и параметры ячеек кристаллов соответствуют данным, указанным в работах, приведенных в табл. 1. Исследуемые комплексы получены и очищены в соответствии с методиками, приведенными в работах [16–22]: **2** и **9** — взаимодействием соответствующих β-дикетонатов с эфиром трифторида бора [16]; **1**, **3–5** — ацилированием ароматических соединений уксусным ангидридом и газообразным трифторидом бора [17]; **6** и **7** — ацилированием α- и β-нафтолов уксусным ангидридом и *бис*-ацетатом трифторида бора [18]; **8** — ацилированием *пара*-ацетоксиацетофенона уксусным ангидридом и α-эфиром трифторида бора [19]; **10**, **11** — ацилированием α- и β-нафтолов уксусным ангидридом и эфиром трифторида бора [20]; **12** — взаимодействием *орто*-гидроксидибензоилметана с эфиром трифторида бора и борнобутиловым эфиром [21]; **13** — ацилированием антрацена уксусным ангидридом и газообразным трифторидом бора [22].

1 — Бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 103–104^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1611, 1590 (C_6H_4), 1554, 1541 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1156, 1138 (B–F), 1072, 1050 (B–O). Найдено, %: C 61.36, H 6.09. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 61.94, H 6.00.

2 — Бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 155–156^{\circ}\text{C}$; ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3138 ($\text{OH}_{ас}$), 2928 ($\text{C}-\text{H}_{ph}$), 1597 ($\text{C}=\text{O}$), 1547 ($\text{C}=\text{C}$), 1439 (CH_3), 1367, 1358 ($\delta_s(\text{B}-\text{O})$), 1156, 1138, 1113 ($\delta(\text{B}-\text{F})$), 1090, 1057 ($\delta_{ас}(\text{B}-\text{O})$). Найдено, %: C 55.96, H 4.82. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 55.72, H 4.78.

3 — Бесцветные игольчатые кристаллы, $t_{пл} = 158–159^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1610, 1592 (C_6H_4), 1550, 1510 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1164, 1143 (B–F), 1085, 1050 (B–O). Найдено, %: C 59.32, H 4.89. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 58.02, H 4.95.

4 — Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, $t_{пл} = 147–149^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1606 (C_6H_4), 1561, 1511 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1222, 1189 (B–F), 1085, 1053 (B–O). Найдено, %: C 54.55, H 4.70. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_3$, %: C 54.82, H 4.62.

5 — Желто-оранжевые кристаллы, $t_{пл} = 260–261^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1560, 1543 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1152, 1128 (B–F), 1059, 1024 (B–O). Найдено, %: C 68.63, H 4.36. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 68.50, H 4.40.

6 — Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, $t_{пл} = 153–155^{\circ}\text{C}$, ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3145, 3062 ($\text{C}-\text{HAr}$), 1627 (C_{10}H_7), 1598, 1541 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1373 (B–O), 1184, 1155 (B–F), 1078, 1053 (B–O). Найдено, %: C 64.45, H 4.22. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 64.66, H 4.26.

7 — Ярко-желтые кристаллы, $t_{пл} = 182–183^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3145, 3064 ($\text{C}-\text{HAr}$), 1627 (C_{10}H_7), 1598, 1542 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1373 (B–O), 1184, 1153 (B–F), 1078, 1049 (B–O). Найдено, %: C 64.40, H 4.28. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 64.66, H 4.26.

8 — Палево-желтые кристаллы, $t_{пл} = 160–161^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1756 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 1586 (C_6H_4), 1543, 1506 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1350 (B–O), 1197, 1172 (B–F), 1047, 1012 (B–O). Найдено, %: C 53.74, H 4.12. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_4$, %: C 53.78, H 4.14.

9 — Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, $t_{пл} = 190–191^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1595 (C_6H_5), 1547, 1488 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1373 (B–O), 1247, 1153 (B–F), 1103, 1045 (B–O). Найдено, %: C 66.28, H 4.11. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 66.22, H 4.08.

10 — Оранжевые кристаллы, $t_{пл} = 193–194^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1619, 1599 (C_{10}H_7), 1565, 1530, 1459 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1200–1170 (B–F), 1062–1044 (B–O). Найдено, %: C 61.61, H 3.92. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 61.59, H 3.88.

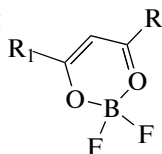
11 — Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, $t_{пл} = 156–157^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1627, 1580 (C_{10}H_7), 1545, 1490, 1474 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1200–1190, 1062 (B–F, B–O). Найдено, %: C 61.56, H 3.90. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 61.59, H 3.88.

12 — Палево-желтые кристаллы, $t_{пл} = 195–196^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3459 (O–H), 1624 (C_6H_5 , C_6H_4), 1566, 1539 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1157, 1134 (B–F), 1083, 1049 (B–O). Найдено, %: C 62.36, H 3.74. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_3$, %: C 62.54, H 3.85.

13 — Коричневые кристаллы, $t_{пл} = 228–229^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , см^{-1} : 1626 (C_{10}H_7), 1571, 1541 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1190, 1167 (B–F), 1086, 1065 (B–O). Найдено, %: C 69.27, H 4.23. Вычислено, для $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 69.23, H 4.26.

Температуру плавления определяли на приборе Buchi Melting Point B-540. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum BX 400 (Perkin Elmer, США). Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF 5301 (Shimadzu, Япония). Спектры и время жизни фосфоресценции при комнатной температуре записывали на спектрометре Varian Cary Eclipse (Agilent Technologies Inc., США), при 77 К — на приборе Fluorolog 3 (Япония).

Рентгеноструктурное исследование кристалла **8**, полученного перекристаллизацией из ацетонитрила, выполнено в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker при температуре 296(2) К с использованием MoK_α -излучения. Сбор экспериментальных данных с образца проведен тремя груп-

Таблица 1. Люминесцентные свойства кристаллов и элементы кристаллической структуры комплексов **1–13** общей формулы

№ соединения	R	R1	$I_{\text{отн.}}$, отн. ед.**	$\lambda_{\text{фл.}}$, нм	$\lambda_{\text{3ф}}^*/\lambda_{\text{фос.}}$, нм	τ , мкс	Ссылка, CCDC	Структурный элемент
1	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	CH ₃	116	395	535	0.20	[28] 794178	Одиночные молекулы, отсутствие стопок
2	C ₆ H ₅	CH ₃	16	420/450	480/600	0.06/0.31	[30] 1118051	Стопка антипараллельных молекул
3	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	120	435	545	0.14	[31] 184216	Стопка параллельных молекул
4	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	240	475	495/522	0.14	[32] 184216	Стопка антипараллельных молекул
5		CH ₃	7	480	480/520	0.02	[33] 751758	Стопка из димеров
6	α -C ₁₀ H ₇	CH ₃		423	463/598	33/10*	[18] 721686	Димеры
7	β -C ₁₀ H ₇	CH ₃		537	527/607, 667	8/17*	[34] 21686	Стопка из димеров
8		CH ₃	4	400/510	550	0.23	Наст. работа	Стопка параллельных молекул
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1	460/520	460/550	0.03	[13] 937594	Кирпичная кладка
10			—	520	—	—	[20] QELWIO1	Стопка антипараллельных молекул
11			14	450	490	0.20/1.54	[20] QELWOU	Димеры
12	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	180	460	535	0.10/1.25	[21] 1866695	Кирпичная кладка
13		CH ₃	90	555	610	0.29/1.58	[22] 653442	Стопки из антраценовых фрагментов

* Спектры отмеченных соединений записаны при 77 К, спектры остальных — при комнатной температуре.

** За единицу принята интенсивность фосфоресценции дибензоилметаната дифторида бора **9**.

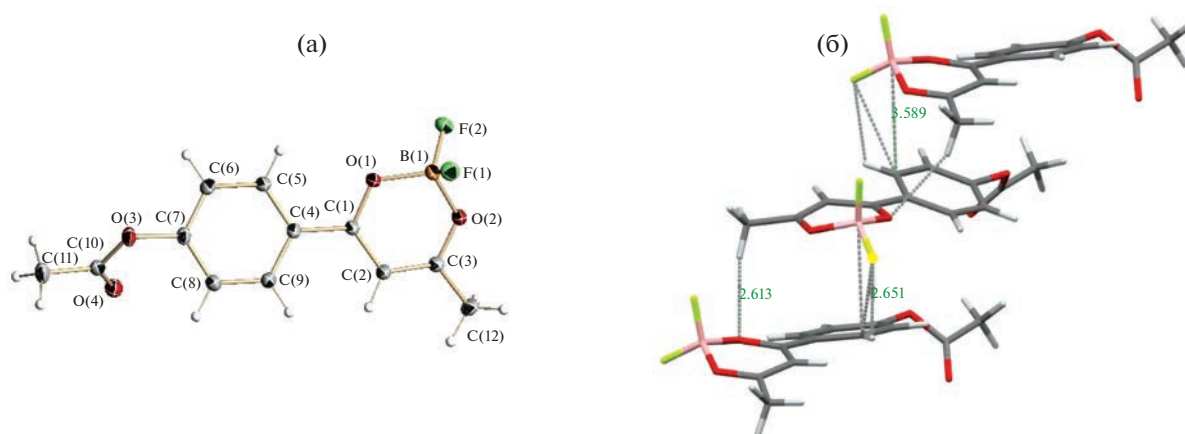


Рис. 1. Кристаллическое строение комплекса **8**: строение молекулы (а), стопочный фрагмент кристалла (б).

пами по 906 кадров при значениях углов $\varphi = 0^\circ$, 90° и 180° ω -сканированием с шагом 0.2° и экспозицией по 20 с на каждый кадр. Уточнение параметров элементарной ячейки и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проведены с помощью программного комплекса APEX2 [23].

Структура **8** определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам SHELXTL [24]. Положения атомов водорода определены и уточнены по модели “наездника” с расстоянием C—H 0.93 Å.

Кристаллографические данные для $C_{12}H_{11}O_4BF_2$: призма ($0.35 \times 0.16 \times 0.10$ мм), моноклинная сингония, пр. гр. *Cc*, $a = 11.6171(6)$, $b = 11.5684(6)$, $c = 10.4190(5)$ Å, $\beta = 122.097(2)^\circ$, $V = 122.097(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{расч}} = 1.501$ г/см³, $\mu = 0.130$ мм^{−1}, MoK α -излучение ($\lambda = 0.71073$ Å), область сбора данных по θ 2.717° – 31.103° , количество измеренных отражений (R_{int}) 13780, количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 3630, число уточняемых параметров 174, для $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0762$; для всех отражений $R_1 = 0.0291$, $wR_2 = 0.0776$.

Кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 2225753, откуда может быть получена по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования взаимосвязи кристаллической структуры и люминесцентных свойств были выбраны 13 ярко люминесцирующих кристаллических соединений, кристаллическая структура 12 из них изучена ранее, ссылки на соответствующие работы приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлена структура молекулы исследуемого в настоящей работе комплекса **8**. С одной стороны, это соединение можно рассматривать как сложный эфир уксусной кислоты (ацетат), а с другой — как β -дикетонат дифторида бора с акцепторным заместителем. Следует отметить следующие особенности: молекула является неплоской, атом бора и центральный атом углерода дикетонатного цикла приподняты над плоскостью молекулы по типу “ванны”. Ацетатная группа находится в *para*-положении фенильного кольца, угол между плоскостями фенильного кольца и ацетатной группы составляет 60° , при таком наклоне *n*-электроны атома O(3) слабо взаимодействуют с π -электронами фенильного кольца. В молекуле **8** присутствуют три атома, которые могут образовывать водородные связи: атомы фтора и атом кислорода карбоксильной группы, что способствует эффективному межмолекулярному взаимодействию. В кристалле **8** молекулы организованы в стопки, параллельные оси *a*. Внутри стопки наблюдается π – π -стекинг-взаимодействие между фенильным кольцом одной молекулы и хелатным циклом другой (16). Взаимодействующие молекулы также связаны с соседними π – π -стекинг-взаимодействием в структуру типа “скошенная лестница”, характерную для J-агрегатов. Стопки соединяются между собой связями C—F...H и C=O...H (рис.1б), характерными для кристаллов фторорганических соединений [25–27].

Для исследуемых кристаллов **1–13** обнаружена фосфоресценция, для ряда соединений наблюдается и замедленная флуоресценция. Среди исследуемых соединений выделяются две пары изомеров (**6** и **7**, **10** и **11**) и соединения **1** и **2**, имеющие одинаковое строение π -системы молекулы (рис. 2). При одинаковом количестве π -электронов у одинаковых атомов соединения отличаются геометрическим строением: в молекулах **1**, **6**, **11** аромати-

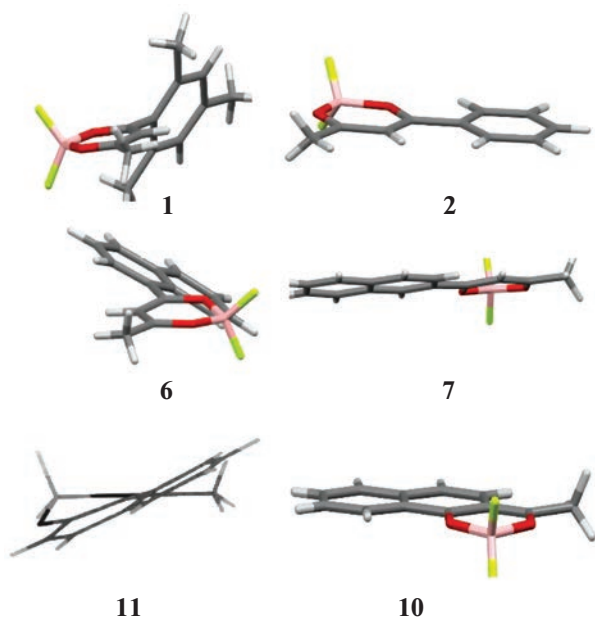


Рис. 2. Строение молекул комплексов **1** и **2**, **6** и **7**, **10** и **11**.

ческий заместитель находится под углом к хелатному циклу, а молекулы **2**, **7**, **10** их аналогов плоские.

На примере соединения **2**, имеющего плоские молекулы, и соединения **1**, фенильное кольцо которого развернуто на 55° относительно хелатного цикла, рассмотрим влияние геометрического фактора на пути дезактивации возбужденного состояния в кристаллах. Наличие метильных заместителей в *орто*-положениях фенильного кольца в **1** приводит к иному типу кристаллической упаковки по сравнению с **2** и, как следствие, к различным типам межмолекулярных взаимодействий [28].

В кристаллах **1** фенильные кольца соседних молекул расположены друг к другу *T*-образно, при этом перекрытие π -систем соседних молекул отсутствует. Молекулы **2** упакованы в виде стопок, параллельных оси *c*, с межмолекулярным расстоянием $3.44 \text{ \AA}$, в кристалле **2** реализуется эффективное π - π -стекинг-взаимодействие. Различные виды взаимодействия в кристаллах **1** и **2** приводят к образованию различных по своей природе люминесцирующих центров. На рис. 3 представлены спектры флуоресценции и фосфоресценции кристаллов **1** и **2**. Для кристаллов **1** наблюдается мономерная флуоресценция ($\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ нм}$) и фосфоресценция ($\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ нм}$, $\tau = 0.20 \text{ мкс}$) (рис. 3). В спектре фосфоресценции **2** наблюдаются две полосы с максимумами при 480 и 600 нм, относящиеся к замедленной флуоресценции эксимеров и фосфоресценции соответственно.

Геометрия изомеров **10** и **11** также различна. Молекулы **10** являются плоскими и упакованы в стопки с эффективным π -стекинг-взаимодей-

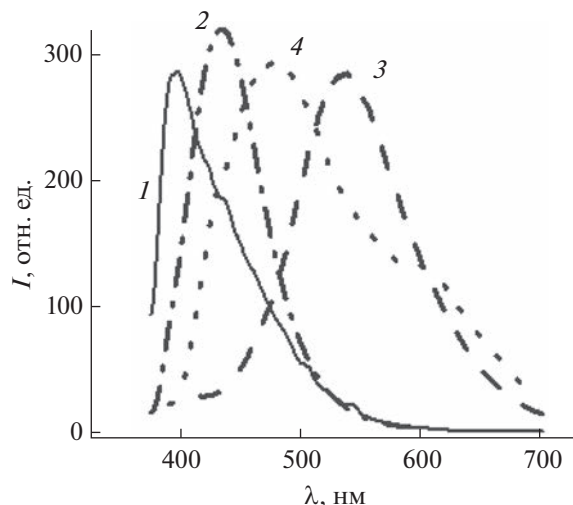


Рис. 3. Спектры люминесценции кристаллов **1** (**1** – флуоресценция, **3** – фосфоресценция) и **2** (**2** – флуоресценция, **4** – фосфоресценция).

ствием, приводящим к эксимерной люминесценции с максимумом при 523 нм. Молекулы **11** имеют излом по линии бор–центральный атом углерода хелатного кольца и способны к образованию только димеров [20], при этом максимум спектра люминесценции кристаллов при 450 нм соответствует мономерной флуоресценции. Для **10** фосфоресценция и замедленная флуоресценция отсутствуют. Для **11** наблюдается фосфоресценция с максимумом при 590 нм (рис. 4).

Для выявления причины различных путей дезактивации энергии электронного возбуждения в исследуемых изомерах проведено квантово-химическое моделирование молекул **10** и **11** [29]. Для **11**, в отличие от **10**, наблюдается инверсия

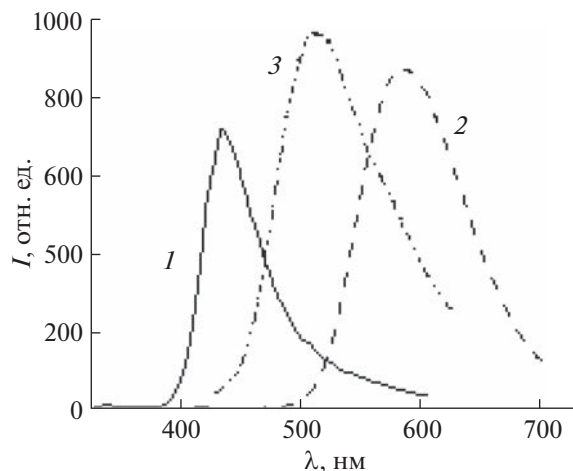


Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов **11** (**1** – флуоресценция, **2** – фосфоресценция) и **10** (**3** – флуоресценция).

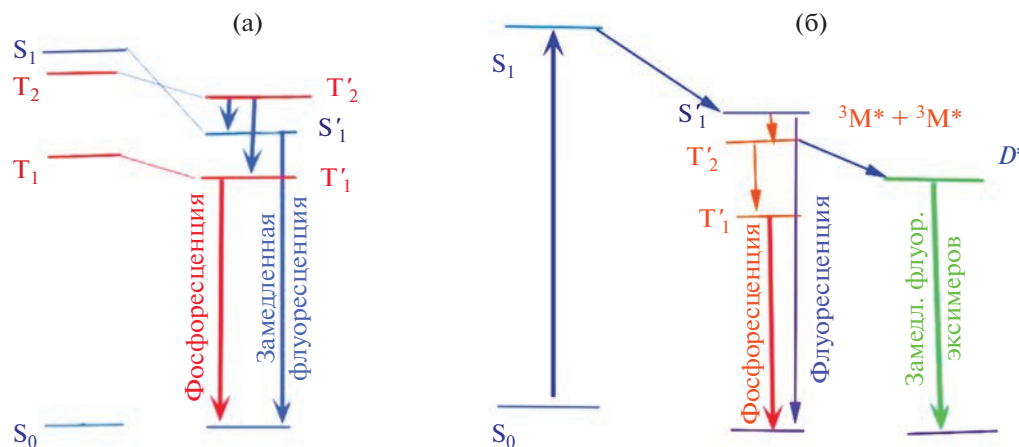


Рис. 5. Диаграмма фотофизических процессов в кристаллах неплоских молекул (а), плоских молекул β-дикетонатов дифторида бора (б).

уровней S₁ и T₂ при колебательной релаксации из геометрии S₀ в оптимальную геометрию S₁, что определяется пересечением поверхностей потенциальной энергии в состояниях S₁ и T₂. Далее следуют процессы внутренней конверсии T₂ → T₁ и наблюдается эмиссия при переходе T₁ → S₀ (рис. 5а).

Для кристаллов **6** и **7** кроме фосфоресценции наблюдается замедленная флуоресценция. В случае кристаллов **7** наблюдается малоинтенсивная замедленная флуоресценция и яркая фосфоресценция, а для **6**, наоборот, в спектре превалирует полоса замедленной флуоресценции, совпадающая с полосой флуоресценции разбавленного раствора [18] (рис. 6).

Для выявления причины различных путей дезактивации энергии электронного возбуждения в

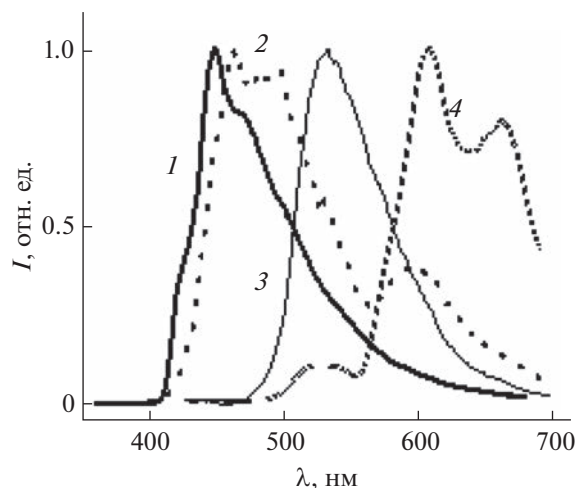


Рис. 6. Спектры люминесценции кристаллов: 1 — флуоресценция **6**, 2 — замедленная флуоресценция **6**, 3 — флуоресценция **7**, 4 — фосфоресценция **7**.

исследуемых изомерах проведено квантово-химическое моделирование молекул **6** и **7** [18]. Для **6**, в отличие от **7**, наблюдается инверсия уровней S₁ и T₂ при колебательной релаксации из геометрии S₀ в оптимальную геометрию S₁, что обуславливает пересечение поверхностей потенциальных энергий в состояниях S₁ и T₂ (рис. 5а). В случае **6** инверсия уровней S₁ и T₂ при релаксации из геометрии S₀ в оптимальную геометрию S₁ способствует заселению T₂-уровня, фосфоресценции по каналу T₂ → T₁ → S₀ и замедленной флуоресценции по каналу T₂ → S₁ → S₀. Замедленная флуоресценция кристаллов **6**, как и флуоресценция **7**, является мономерной [18] (рис. 6).

Для **7** наблюдается классическое расположение синглетных и триплетных уровней (рис. 5б). Заселение T₂-уровня происходит с S₁ (T₂ → T₁ → S₀). Флуоресценция кристаллов **7** (530 нм) совпадает с эксимерной флуоресценцией растворов с высокой концентрацией **7** и является эксимерной. Замедленная флуоресценция кристаллов (531 нм) также эксимерная [18]. Обращает на себя внимание значительно большая интенсивность и длительность замедленной флуоресценции кристаллов **6** по сравнению **7**.

Таким образом, анализ люминесцентных свойств трех пар соединений: **1** и **2**, **6** и **7**, **10** и **11** позволяет выявить некоторые закономерности. Неплоское строение молекулы β-дикетоната дифторида бора (**1**, **6**, **10**) способствует инверсии S₁- и T₂-уровней, и наблюдается интенсивная фосфоресценция, что определяется пересечением поверхностей потенциальных энергий в состояниях S₁ и T₂ (рис. 5а). Для молекул **3**, **8**, **12** и **13**, не образующих характерных для β-дикетонатов дифторида бора димеров антипараллельных молекул, наблюдается только фосфоресценция (табл. 1).

В то же время плоское строение молекул, их копланарное расположение, классическая последовательность синглетных и триплетных уровней, небольшой энергетический зазор между S_1 , T_1 и T_2 способствуют эксимерной замедленной флуоресценции. Для кристаллов **2**, **4**, **7** и **9**, молекулы которых плоские, с антипараллельным расположением в стопках, благоприятным для образования эксимеров, наблюдается интенсивная эксимерная замедленная флуоресценция P -типа, которая происходит в результате триплет-триплетной аннигиляции с образованием эксимера (рис. 5б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематизированы данные по фосфоресцентным свойствам β -дикетонатов дифторида бора различного строения: 1) с плоскими молекулами, когда вся молекула лежит в одной плоскости, 2) с неплоскими молекулами, когда вследствие стерических затруднений ароматический заместитель развернут под углом к хелатному циклу. Неплоское строение молекулы β -дикетоната дифторида бора способствует инверсии S_1 - и T_2 -уровней, эффективному заселению триплетных уровней и интенсивной фосфоресценции кристаллов. В то же время для молекул, имеющих плоское строение, характерна классическая последовательность синглетных и триплетных уровней, а небольшой энергетический зазор между S_1 , T_1 и T_2 способствует заселению триплетного уровня. Для плоских молекул с антипараллельным расположением в стопках, благоприятным для образования эксимеров, наблюдается интенсивная эксимерная замедленная флуоресценция P -типа, при этом происходит триплет-триплетная аннигиляция с образованием эксимера. При расположении, неблагоприятном для образования эксимеров, происходит фосфоресценция кристаллов. Полученные в работе данные могут быть полезны для разработки перспективных люминесцентных материалов, обладающих долгоживущей эмиссией.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания № FWFN (0205) -2022-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gan N., Shi H., An Z. et al. // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 51. P. 1802657
<https://doi.org/10.1002/adfm.201802657>
2. Zhang T., Ma X., Wu H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2020. V. 28. P. 11206.
<https://doi.org/10.1002/anie.201915433>
3. Wang X., Dong M., Li Z. et al. // Dyes Pigm. 2022. V. 204. P. 110400.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110400>
4. Wu Z., Nitsch J., Marder T.B. // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. P. 2100411.
<https://doi.org/10.1002/adom.202100411>
5. Chikineva T.Y., Koshelev D.S., Medved'ko A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 170.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020054>
6. Ma H., Lv A., Fu L. et al. // Ann. Phys. 2019. V. 531. P. 1800482.
<https://doi.org/10.1002/andp.201800482>
7. Chow Y.L., Johansson C.I., Zhang Y. et al. // J. Phys. Org. Chem. 1996. V. 9. P. 7.
8. Xu P., Chen H., Duan H. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 1814.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222090225>
9. Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V. et al. // Liq. Cryst. 2016. V. 16. № 4. P. 9.
<https://doi.org/10.18083/LCAppl.2016.4.9>
10. Zhinzhiro V.A., Uflyand I.E. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. V. 92. P. 1937.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222100097>
11. Zhang G., Chen J., Payn S.J. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
<https://doi.org/10.1021/ja0720255>
12. Li J., Wang X., Zhao X. et al. // Chin. J. Chem. 2022. V. 40. № 21. P. 2507.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.202200354>
13. Sakai A., Tanaka M., Ohta E. et al. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 53. P. 4138.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.05.122>
14. Poggi B., Lopez E., Mütivier R. et al. // Macromol. Rapid Commun. 2022. V. 43. P. 2200134.
<https://doi.org/10.1002/marc.202200134>
15. Domercq B., Grasso C., Maldonado J.-L. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 8647.
<https://doi.org/10.1021/jp036779r>
16. Карасев В.Е., Коротких О.А. // Журн. неорганической химии. 1986. Т. 31. С. 869.
17. Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1425. [Мироchnik А.Г., Пузырьков З.Н., Федоренко Е.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1292.]
<https://doi.org/10.1134/S003602362209008X>
18. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al. // J. Photochem. Photobiol. Chem. 2021. V. 412. P. 113220.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113220>
19. US Pat. 004846; 16.20.2003 Publ.
20. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мироchnik А.Г. и др. // Журн. структур. химии. 2006. Т. 47. № 1. С. 60.
21. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al. // Dyes Pigm. 2018. V. 159. P. 557.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.022>
22. Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G. et al. // J. Lumin. 2010. V. 130. № 5. P. 756.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.027>

23. Bruker. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, 2012.
24. *Sheldrick G.M.* SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, 1998.
25. *Thalladi V.R., Weiss H.-C., Blažer D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 12. № 34. P. 8702. <https://doi.org/10.1021/ja981198e>
26. *Brammer A., Bruton E., Sherwood P.* // Cryst. Growth Des. 2001. V. 1. P. 277. <https://doi.org/10.1021/cg015522k>
27. *Rohde D., Yan C.-J., Wan L.-J.* // Langmuir. 2006. V. 22. P. 4750. <https://doi.org/10.1021/la053138+>
28. *Федоренко Е.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2009. № 11. С. 2174.
29. *Tikhonov S.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2019. V. 214. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.02.002>
30. *Hanson A.W., Macaulay E.W.* // Acta Crystallogr. 1972. V. 28. P. 1961.
31. *Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V. et al.* // J. Fluor. 2003. V. 13. № 2. P. 157. <https://doi.org/10.1023/A:1022939209971>
32. *Dromzee Y., Kossanyi J., Wintgens V.* // Z. Kristallogr. 1997. V. 212. P. 372. <https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.5.372>
33. *Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г.* // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 1. С. 223.
34. *Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г. и др.* // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 3. С. 563.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

СИНТЕЗ КОНЬЮГАТОВ КАТИОННЫХ МЕЗО-АРИЛПОРФИРИНОВ С ЗАМЕЩЕННЫМ ПРОИЗВОДНЫМ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА $[B_{10}H_9NH=C(CH_3)CH_2C\equiv CH]^-$

© 2023 г. Ю. С. Бортневская^а, Н. С. Захаров^а, А. П. Жданов^б,
М. С. Григорьев^с, К. А. Жданова^{д, *}, Н. А. Брагина^а, К. Ю. Жижин^{б, **}

^аМИРЭА — Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

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

^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский пр-т, 31, Москва, 117342 Россия

^дИнститут “Международный Томографический Центр” СО РАН,
ул. Институтская, 3а, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: zhdanova_k@mirea.ru

**e-mail: zhizhin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 07.03.2023 г.

Принята к публикации 07.03.2023 г.

Представлен подход к получению водорастворимых конъюгатов катионных мезо-арилпорфиринов типа A_3B и производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9NH=C(CH_3)NHCH_2C\equiv CH]^-$ на основе клик-реакции. Строение полученных конъюгатов установлено современными методами анализа. Исследованы их основные спектрально-люминесцентные характеристики.

Ключевые слова: катионные мезо-арилпорфирины, замещенные клозо-декабораты, клик-реакция

DOI: 10.31857/S0044457X23600238, **EDN:** UGMJJE

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время онкологические заболевания являются одной из главных причин смертности во всем мире [1]. Традиционные методы лечения рака, такие как химиотерапия, хирургия и лучевая терапия, имеют ряд тяжелых побочных эффектов, что обуславливает актуальность поиска новых методов лечения раковых заболеваний или повышение эффективности уже существующих [2, 3]. Одними из таких методов являются фотодинамическая (ФДТ) и ^{10}B -нейтронозахватная (БНЗТ) терапия. Оба метода отличаются неинвазивностью и практическим отсутствием токсического воздействия на организм человека, а также отсутствием множественной лекарственной устойчивости [4–9]. Для успешного проведения процедуры ФДТ необходимо совместное действие трех компонентов: фотосенсибилизатора (ФС), лазерного излучения и кислорода в тканях [9]. Для БНЗТ требуется наличие борсодержащего агента и нейтронного излучения [10]. Общей задачей данных подходов является поиск терапевтических агентов и средств их доставки, отвечающих условиям биобезопасности, биосовместимости и таргетности [11–20]. Создание агентов для возможного бинарного применения в ФДТ и БНЗТ

может решить сразу несколько задач: придание водорастворимости обычно гидрофобным ФС за счет наличия кластерного аниона бора; появление флуоресцентных свойств у борсодержащих препаратов, позволяющих осуществлять визуализацию тканей *in vivo*; таргетность за счет эффекта повышенной проницаемости и удержания. Учитывая вышесказанное, создание подобных конъюгатов является актуальной задачей бионеорганической химии.

Ранее нами были разработаны подходы к получению конъюгатов нитрилевых производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и аминоксодержащих мезо-арилпорфиринов, изучены их фотофизические свойства [21, 22]. Выход полученных конъюгатов составлял величину ~70%. В настоящее время широкое распространение получили линкеры на основе 1,2,3-триазола, образующегося в ходе биполярного циклоприсоединения ароматических азидов к алкинам или клик-реакции, что может значительно увеличить общий выход в реакциях [23, 24]. В связи с этой целью настоящей работы — синтез водорастворимых конъюгатов мезо-арилпорфиринов и клозо-декаборатного аниона с помощью клик-реакции, установление оптимальных параметров проведе-

ния реакции и выделения продуктов, изучение физико-химических свойств полученных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В работе использовали коммерческие препараты аналитической чистоты фирмы Sigma-Aldrich, силикагель для колоночной хроматографии (Macherey-Nagel), пластины для ТСХ, покрытые силикагелем 60 F254 (Macherey-Nagel), а также органические растворители отечественного производства (ООО “Химмед Синтез”): хлористый метилен (х. ч.), гексан (х. ч.), этилацетат (х. ч.), метанол (х. ч.) и этанол (х. ч.), очищенные по стандартным методикам.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C растворов исследуемых веществ в CDCl_3 ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

MALDI масс-спектры записывали на масс-спектрометре Bruker autoflex speed time-of-flight (TOF) (Bruker Daltonics Inc., Germany), оснащенном твердотельным УФ-лазером с длиной волны 355 нм (частота 1 кГц, 1000 импульсов для каждого образца) и рефлектроном и работающем в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Для регистрации масс-спектров MALDI использовали стальную мишень MTP 384 ground steel (Bruker Daltonics Inc., Германия).

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре TermoSpectronic Helios Alpha в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см, стационарные спектры флуоресценции — на спектрофлуориметре Панорама Флюорат-02 (Люмекс) с $\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгенодифракционный эксперимент проводили в ЦКП ИФХЕ РАН на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α) с использованием фрагмента кристалла размерами $0.12 \times 0.08 \times 0.04$ мм при температуре 100 К.

Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных. Структура расшифрована прямым методом (SHELXTL) [25] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для неводородных атомов, кроме разупорядоченных, с помощью программного комплекса OLEX2 [26]. Атомы Н боргидридного фрагмента локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений. Атомы Н групп NH, CH, CH_2 и CH_3 размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температур-

ными параметрами, равными $1.2U_{\text{экв}}$ атома N или C для NH, CH, CH_2 и $1.5U_{\text{экв}}$ атома C для CH_3 .

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2240403).

Синтез 4-(4-бром-*n*-бутоксифенил)бензальдегида (1). В 30 мл ацетона растворяли 3 г (24.6 ммоль) *n*-гидроксифенилбензальдегида, 6.89 г (31.9 ммоль) 1,4-дибромбутана и 4.41 г (3.9 ммоль) карбоната калия. Реакционную массу перемешивали при кипячении в течение 12 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и фильтровали через бумажный фильтр. Экстрагировали в системе хлористый метилен—вода с подкислением 1 М раствором соляной кислоты до нейтральной среды. Реакционную массу концентрировали под вакуумом. Целевой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле G 60, элюировали смесью хлористый метилен—гексан (5 : 1) и сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход составил 4.52 г (76%).

$R_f = 0.4$ (дихлорметан : гексан = 7 : 1). ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2928, 2849 (CH_2), 1675 ($\text{C}=\text{O}$), 1467 (Ar), 1160, 1138 ($\text{C}-\text{O}$), 642, 550 ($\text{C}-\text{Br}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.73 (2H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.87 (2H, м, OCH_2CH_2), 2.55 (2H, т, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.43 (2H, т, OCH_2), 7.51 (2H, д, 2,6-(ArH)), 8.22 (2H, д, 3,5-(ArH)), 9.9 (1H, с, CHO).

Синтез 5-(4-ацетамидофенил)-10,15,20-трис(4-(4-бром-*n*-бутоксифенил)порфирина (2). В 200 мл хлористого метилена растворяли 200 мг (3.00 ммоль) пиррола, 0.580 г (2.20 ммоль) 4-(4-бром-*n*-бутоксифенил)бензальдегида и 0.122 г (0.75 ммоль) 4-ацетиминобензальдегида. Реакционную массу насыщали инертным газом при перемешивании в течение 15 мин, добавляли 40 мкл (0.28 ммоль) эфирата трехфтористого бора и 200 мкл абсолютно-го этанола и перемешивали 40 мин в токе инертного газа при комнатной температуре, после чего добавляли 0.681 г (3.00 ммоль) DDQ и перемешивали еще в течение 60 мин. Затем реакционную смесь подвергали экстракции в системе хлористый метилен—вода и концентрировали под вакуумом. Целевой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле G 60, элюировали смесью хлористый метилен—этилацетат (30 : 1) и сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 0.174 г (15%).

$R_f = 0.5$ (хлористый метилен : этилацетат = 30 : 1). Масс-спектр, m/z : найдено: 1120.434 $[\text{M}-1]^+$ (для $\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{Br}_3\text{N}_5\text{O}_4$ рассчитано: 1121.79). Электронный спектр (хлористый метилен, λ_{max} , нм (lg ϵ)): 423.4 (6.30), 519.4 (4.79), 558.8 (4.67), 594.4 (4.20), 652.6 (4.32). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): -2.75 (2H, с, NH-пиррол), 2.07–2.17 (6H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 2.19–2.28 (6H, м, OCH_2CH_2), 2.30 (3H, с, NHCH_3), 3.62 (6H, т, CH_2Br), 4.23 (6H, т, OCH_2), 7.17 (6H, д, 3,5-

(ArH)), 7.80 (2H, д, β -ArNHAc), 8.03–8.16 (8H, м, 2,6-(ArH) + α -ArNHAc), 8.86 (8H, д, СН-пиррол).

Синтез 5-(4-аминофенил)-10,15,20-трис(4-(4-бром-*n*-бутокси)фенил)порфирина (3). В 8 мл трифторуксусной кислоты растворяли 0.050 г (0.10 ммоль) 5-(4-ацетидафенил)-10,15,20-трис(4-(4-бром-*n*-бутокси)фенил)порфирина и в течение 30 мин прикапывали 12 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при кипячении на масляной бане в течение 40 ч при температуре 80°C, охлаждали до комнатной температуры, экстрагировали в системе хлористый метилен–вода и промывали водным раствором аммиака до изменения окраски органического слоя с зеленой на бордовую. Реакционную массу концентрировали под вакуумом. Целевой продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле G 60, элюировали смесью хлористый метилен–этилацетат (70 : 1) и сушили в вакууме над P₂O₅. Выход 0.045 г (87%).

$R_f = 0.6$ (хлористый метилен : этилацетат = 70 : 1) Масс-спектр, m/z : найдено: 1077.95 [M]⁺ (для C₈₇H₁₁₅N₅O₃ рассчитано: 1077.9). Электронный спектр (хлористый метилен, $\lambda_{\max}$, нм (lgε)): 423.8 (6.07), 519.9 (4.76), 559.2 (4.63), 594.7 (4.18), 652.4 (4.29). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): –2.74 (2H, с, NH-пиррол), 2.12–2.18 (12H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂Br), 3.76 (6H, т, CH₂Br), 4.27 (6H, т, OCH₂), 7.06 (2H, д, β -ArNH₂), 7.25 (6H, д, 3,5-ArH), 7.99 (2H, д, α -ArNH₂), 8.11 (6H, д, 2,6-ArH), 8.85–8.94 (8H, дд, СН-пиррол).

Синтез 5-(4-азидофенил)-10,15,20-трис(4-(4-бром-*n*-бутокси)фенил)порфирина (4). В круглодонной колбе растворяли 0.112 г (0.103 ммоль) порфирина 3 в 10 мл ледяной TFA. К полученному раствору в течение 15 мин прикапывали раствор 0.014 г (0.21 ммоль) нитрита натрия в 5 мл воды. Полученную смесь перемешивали на ледяной бане при 0°C 30 мин, после чего к реакционной массе прикапывали в течение 15 мин раствор 0.027 г (0.42 ммоль) азидата натрия в 5 мл воды. Вторую стадию реакции проводили при комнатной температуре. После окончания реакции смесь подвергали экстрагированию в системе хлористый метилен–вода и обрабатывали водным раствором аммиака до изменения окраски органического слоя с зеленой на бордовую. Органический слой упаривали на ротаторном испарителе. Для выделения целевого соединения реакционную массу очищали с помощью колоночной хроматографии на силикагеле G 60, элюировали в системе органических растворителей хлористый метилен–гексан (3 : 1) (целевое соединение элюируется с первой фракцией), сушили в вакууме над P₂O₅. Выход 0.091 г (80%).

$R_f = 0.85$ (дихлорметан). ИК-спектр (ν , см^{–1}): 3020, 2950 (C–H); 2150–2200 (–N₃); 1450–1580

(NH, пиррол); 1300 (C–O); 1150–1290 (–N₃); 1020 (Ar–O–); 860 (1,4-замещ. Ar); 820 (δ -CH–Ar); 750 (δ -(CH₂)₄). Электронный спектр (хлористый метилен, $\lambda_{\max}$, нм (lgε)): 423.6 (6.15), 519.6 (4.78), 558.0 (4.65), 594.4 (4.19), 652.5 (4.31). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): –2.74 (2H, с, NH-пиррол), 2.04–2.20 (12H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂Br), 3.75 (6H, т, CH₂Br), 4.23 (6H, т, OCH₂), 7.21 (6H, д, 3,5-ArH), 7.32 (2H, д, β -ArN₃), 8.10 (6H, д, 2,6-ArH), 8.18 (2H, д, α -ArN₃), 8.91–8.98 (8H, д, СН-пиррол). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 158.91, 151.66, 151.00, 148.08, 142.75, 141.53, 134.85, 133.29, 132.13, 131.89, 131.46, 130.73, 126.68, 120.65, 120.00, 116.97, 114.08, 69.64, 33.04, 29.20, 28.93.

Синтез комплекса цинка 5-(4-азидофенил)-10,15,20-трис(4-(4-бром-*n*-бутокси)фенил)порфирина (5). К раствору 0.030 г (0.023 ммоль) порфирина 4 в 10 мл хлористого метилена приливали раствор 0.062 г (0.249 ммоль) дигидрата ацетата цинка в 5 мл метанола. Полученную смесь перемешивали в течение 3 ч, экстрагировали в системе дихлорметан–вода. Органический слой собирали и упаривали на ротаторном испарителе. Твердое вещество пурпурного цвета очищали колоночной хроматографией на силикагеле G 60, в качестве элюента использовали смесь растворителей хлористый метилен–гексан (8 : 1). Целевое соединение элюируется с первой фракцией. Продукт перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме над P₂O₅. Выход 0.030 г (94%).

$R_f = 0.82$ (хлористый метилен). Электронный спектр (хлористый метилен, $\lambda_{\max}$, нм (lgε)): 424.0 (6.17), 558.3 (4.69), 594.8 (4.22). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.08–2.18 (12H, м, OCH₂CH₂CH₂CH₂Br), 3.69 (6H, т, CH₂Br), 4.43 (6H, т, OCH₂), 7.26 (6H, д, 3,5-ArH), 7.35 (2H, д, β -ArN₃), 8.15 (6H, д, 2,6-ArH), 8.19 (2H, д, α -ArN₃), 8.94–8.99 (8H, д, СН-пиррол).

Синтез производного клозо-декаборатного аниона (Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH=C(CH₃)NHCH₂C≡CH] (6). К раствору 0.408 г (1.015 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉NCCH₃] в 20 мл хлористого метилена приливали 0.097 мл (1.514 ммоль) пропаргиламина. Полученный реакционный раствор перемешивали при комнатной температуре в атмосфере сухого аргона в течение 1 ч. После прекращения реакции раствор концентрировали на ротаторном испарителе, полученный твердый остаток перекристаллизовывали из смеси этанола и изопропилового спирта. Продукт сушили над P₂O₅. Выход 0.376 г (82%).

Спектр ЯМР ¹¹B (CDCl₃, δ, м.д.): 0.8 (д, 1В, В(10)), J^{B–H} = 146 Гц), –6.6 (д, 1В, В(1), J^{B–H} = 139 Гц), –17.3 (с, 1В, В(2)), –26.0 (д, 4В, В(3,5,6,9), J^{B–H} = 116 Гц), –29.2 (д, 3В, В(3,7,8), J^{B–H} = 122 Гц); Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 2.08–2.18 (12H, м,

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.69 (6H, т, CH_2Br), 4.43 (6H, т, OCH_2), 7.26 (6H, д, 3,5- ArH), 7.35 (2H, д, $\beta\text{-ArN}_3$), 8.15 (6H, д, 2,6- ArH), 8.19 (2H, д, $\alpha\text{-ArN}_3$), 8.94–8.99 (8H, д, CH -пиррол). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.50...–1.00 (м, 9H, B_{10}H_9), 8.20 (с, 1H, $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$), 6.25 (с, 1H, $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$), 3.86 (д, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $J = 2.4$ Гц), 2.85 (т, 1H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$, $J = 2.0$ Гц), 3.03 (м, 8H, Bu_4N), 2.30 (с, 3H, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.46 (м, 8H, Bu_4N), 1.28 (м, 8H, Bu_4N), 0.82 (м, 12H, Bu_4N); Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 165.4 ($\text{C}=\text{NH}$), 81.1 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 70.4 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 33.9 ($\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 58.4 (Bu_4N), 24.6 (Bu_4N), 23.2 ($\text{CH}_3-\text{C}=\text{NH}$), 20.7 (Bu_4N), 14.1 (Bu_4N). HRMS (ESI) $m/z = 213.3151$ а.е.м. (найденно для $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}]$, для $\{[\text{A}]\}$ вычислено: 213.3124).

Синтез конъюгата 7. К раствору 0.050 г (0.043 ммоль) соединения **5** в 15 мл THF добавляли 0.020 г (0.043 ммоль) соединения **6**. К полученной смеси приливали раствор 0.013 г (0.051 ммоль) пентагидрата сульфата меди(II) и 0.013 г (0.064 ммоль) раствора аскорбата натрия в 3 мл воды. Реакционную массу кипятили в течение 15 ч, затем экстрагировали в системе хлористый метилен–вода. Органический слой концентрировали при пониженном давлении. Твердое вещество пурпурного цвета очищали колоночной хроматографией на силикагеле G 60. В качестве элюента использовали смесь хлористого метилена и метанола в объемном соотношении 30 : 1. Целевое соединение элюируется со второй фракцией. Сушили в вакууме над P_2O_5 . Выход 0.042 г (85%).

$R_f = 0.4$ (дихлорметан : метанол = 30 : 1). ESI-MS масс-спектр, m/z : найдено: 691.1524 $[\text{M}+]^2+$ (для $\text{C}_{61}\text{H}_{65}\text{B}_{10}\text{Br}_3\text{N}_9\text{O}_3\text{Zn}$ рассчитано: 1382.3040). ЭСП (CH_2Cl_2 , λ_{max} , нм ($\lg\epsilon$)): 426 (5.62), 554 (4.18), 595 (3.87). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.76–1.35 (9H, уш. м, B_{10}H_9), 1.88–1.99 (6H, м, CH_2Br), 3.35 (6H, с), 2.91 (6H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.61 (6H, м, OCH_2CH_2), 4.09 (6H, м, OCH_2), 5.78 (1H, м, $\text{NH}=\text{CH}$), 7.12 (8H, м, 3,5- ArH), 8.03 (8H, уш. с, 2,6- ArH), 8.39 (1H, м, NH), 8.69 (2H, с, βPyg), 8.89 (6H, уш. с, βPyg). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.): 165.26, 158.33, 150.63, 150.44, 149.49, 144.06, 142.09, 135.77, 134.74, 132.29, 131.22, 121.30, 120.73, 118.43, 117.72, 112.28, 67.12, 58.63, 44.93, 29.44, 26.73, 23.61, 19.37, 13.39.

Синтез конъюгата 8. Навеску 0.030 г (0.021 ммоль) соединения **7** растворяли в 15 мл безводного пиридина. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 10 ч. Осадок, образовавшийся в ходе реакции, отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Затем растворяли в метаноле и переосаждали диэтиловым эфиром. Целевое соединение сушили при пониженном давлении над P_2O_5 . Выход 0.022 г (73%).

$R_f = 0.1$ (метанол). ESI-MS масс-спектр, m/z : найдено: 668.2897 $[\text{M}-\text{Zn} + \text{Na}]^{2+}$ (для $\text{C}_{76}\text{H}_{76}\text{B}_{10}\text{N}_{12}\text{O}_3\text{Na}$ рассчитано: 1335.7064). ЭСП (ДМФА, λ_{max} , нм ($\lg\epsilon$)): 429 (5.70), 562 (4.24), 610 (3.93). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD , δ , м.д.): 1.18 (3H, м, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$), 1.87–1.99 (9H, м, B_{10}H_9), 2.22 (6H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$), 3.79 (6H, м, OCH_2CH_2), 4.25 (6H, м, OCH_2), 4.76 (6H, м, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py}$), 5.27 (2H, с, $-\text{CH}_2\text{NH}-$), 7.29 (8H, м, 3,5- ArH), 8.01 (8H, м, 2,6- ArH), 8.21 (6H, м, 3,5- Py), 8.32 (4H, м, 4- Py), 8.38 (2H, д, $J = 8$ Гц), 8.62 (2H, м, $\beta\text{-Pyg}$), 8.76 (6H, м, $\beta\text{-Pyg}$), 9.06 (1H, с, $\text{CH}=\text{NH}$), 9.17 (6H, м, $\beta\text{-Pyg}$). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$, δ , м.д.): 158.58, 150.03, 149.35, 146.16, 144.96, 143.46, 142.62, 135.33, 131.43, 128.60, 122.50, 120.67, 117.88, 113.50, 67.14, 60.78, 46.11, 29.48, 28.45, 26.44, 25.54, 16.15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе предложен подход к получению новых конъюгатов катионных мезо-арилпорфиринов с производными аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ на основе клик-реакции. Для этого на первом этапе работы получены ω -бромзамещенные порфирины типа АЗВ, содержащие реакционноспособную аминогруппу (схема 1). Бензальдегид **1** получен по стандартному методу О-алкилирования 4-гидроксibenзальдегида 1,4-дibромбутаном в ацетоне в присутствии избытка основания карбоната калия (5 экв) с выходом 76%.

Ранее для получения аминопорфиринов типа АЗВ нами предложен удобный подход по модифицированному методу Адлера [21], когда синтез проводили при кипячении в смеси трех растворителей: нитробензола, уксусной и пропионовой кислот. Однако оказалось, что использование данного подхода для синтеза порфирина **2** приводит к образованию трудноразделимой смеси продуктов. По всей видимости, в этих условиях (кипячение выше 150°C) происходит отщепление молекулы бромоводорода от терминальной метиленовой группы с образованием смеси побочных продуктов. В связи с этим для синтеза мезо-арилпорфирина **2** была использована монопиррольная конденсация по Линдсею [27]. Данный метод является более мягким: реакция протекает при комнатной температуре в хлороформе с использованием катализатора Льюиса — эфирата трехфтористого бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$). После хроматографической очистки выход соединения **2** составил 13%.

Для получения аминосодержащего порфирина **3** удаляли ацетильную защитную группу в соединении **2** при кипячении и перемешивании в трифторуксусной кислоте (TFA) с медленным введением по каплям концентрированной соляной кислоты. Очистку целевого соединения проводили колоночной хроматографией на силикагеле. Выход соединения **3** составил 87%, его строение и

индивидуальность подтверждены методами ТСХ, ЯМР ^1H , ИК- и УФ-спектроскопии, а также масс-спектрометрии MALDI-TOF. В спектре ЯМР ^1H соединения **3** присутствуют сигналы от протонов в β -положениях пиррольных групп при 8.85–8.91 м.д., а также сигналы в форме дублетов от протонов *мета*-фенильных групп при 7.85 и 7.25 м.д. с интегральной интенсивностью 1 : 3, что свидетельствует о наличии несимметричной системы

протонов в порфирине типа АЗВ. По сравнению с порфирином **2** было зафиксировано исчезновение сигналов от протонов ацетильной группы в области сильного поля, что подтверждало исчерпывающее удаление ацетильной защиты. В ИК-спектре соединения **3** в диапазонах 3380–3310 и 1650–1590 см^{-1} присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний первичной аминогруппы.

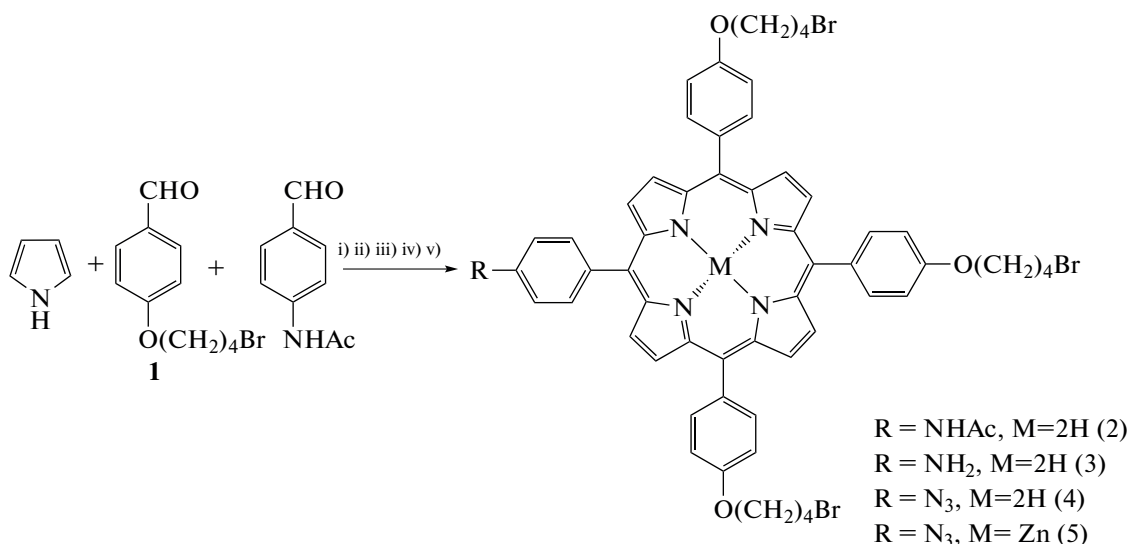


Схема 1. Реагенты и условия проведения реакций: i) ацетон, K_2CO_3 , $t^\circ\text{C}$; ii) CHCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, DDQ, rt ; iii) TFA, HCl, 80°C ; iv) TFA, NaNO_2 , 0°C , затем NaN_3 rt ; v) ZnOAc_2 , CH_2Cl_2 – CH_3OH .

Для получения целевого конъюгата с помощью клик-реакции требовалось получить азидо-содержащий порфирин **4** по методу Хьюсгена–Мельдаля–Шарплесса [23]. На начальном этапе аминпорфирин обрабатывали смесью TFA и водного раствора нитрита натрия при 0°C во избежание получения побочных продуктов и сильного экзотермического эффекта. Образовавшееся диазосоединение обрабатывали водным раствором азидата натрия при комнатной температуре (схема 1) для получения целевого продукта **4**. Выход соединения **4** составил 80%. Наличие азидной группы в полученном соединении подтверждено методом ИК-спектроскопии, в диапазонах 2150–2200 и 1150–1290 см^{-1} наблюдаются полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний азидной группы. В спектре ЯМР ^{13}C азидата **4** наблюдается пик при 70 м.д., соответствующий сигналу фенильной группы, связанной с N_3 . Для проведения клик-реакции необходимо защитить полость порфиринового макроцикла, так как в клик-реакции участвуют соли меди, способные к комплексообразованию с исходным порфирином. Поэтому на основе порфирина **4** стандартным методом был получен его комплекс цинка **5**.

Для синтеза соединения **6** использовали подход, основанный на процессе нуклеофильного

присоединения первичных аминов к активированным тройным связям нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона [13]. В данном случае в качестве нуклеофила использовали пропаргиламин. Реакция протекает в мягких условиях и позволяет селективно получать производные с терминальной тройной связью. Соединение было охарактеризовано методами мультядерной ЯМР-спектроскопии и ESI-масс-спектрометрии. Кроме того, структура полученного соединения была установлена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Так, структура амидина **6** построена из тетрабутиламмониевых катионов и замещенных *клозо*-декаборатных анионов. Экзополлиэдрический заместитель в анионе расположен в экваториальном поясе. Длина связи $\text{B}(1)\text{N}(1)$ составляет 1.524 Å, что соответствует ординарной связи бор–азот [28]. Амидиновый заместитель плоский, длины связей $\text{N}(1)\text{C}(1)$ и $\text{C}(1)\text{N}(2)$ составляют 1.303 и 1.335 Å соответственно, что указывает на наличие сопряжения в заместителе. Пропаргильная группа имеет линейную геометрию и параметры связей, характерные для данного типа заместителей. Стоит отметить, что структура стабилизирована за счет диводородных связей. Так, *Z*-конфигурация амидинового фрагмента обусловлена образованием внутримолекулярной

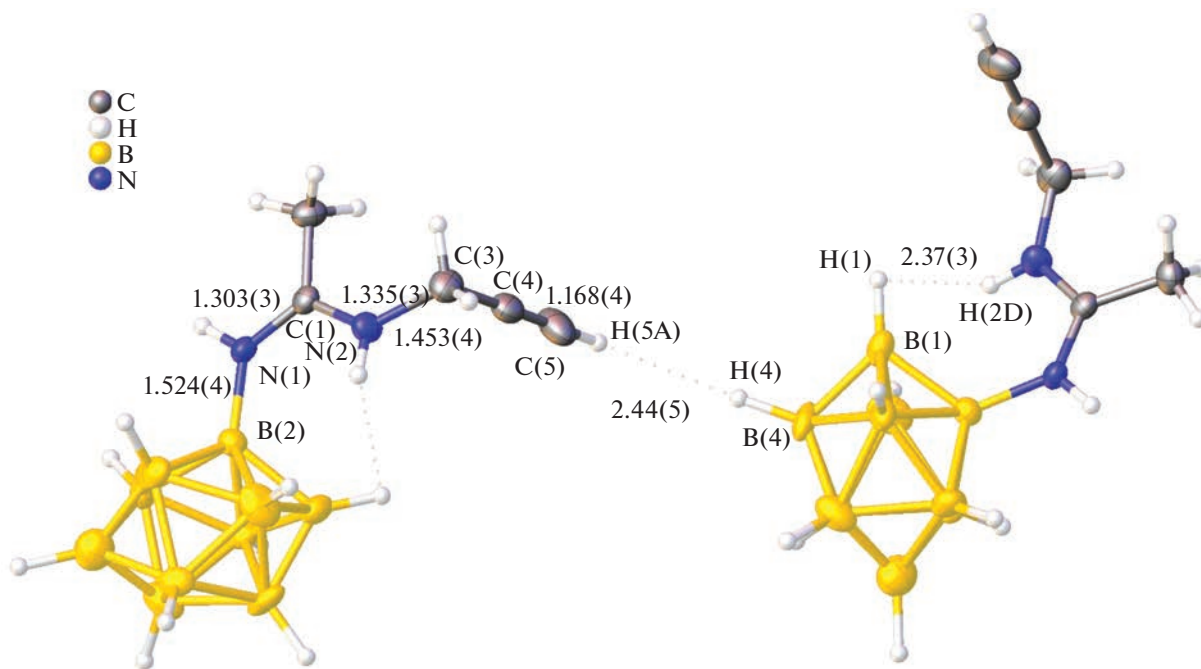
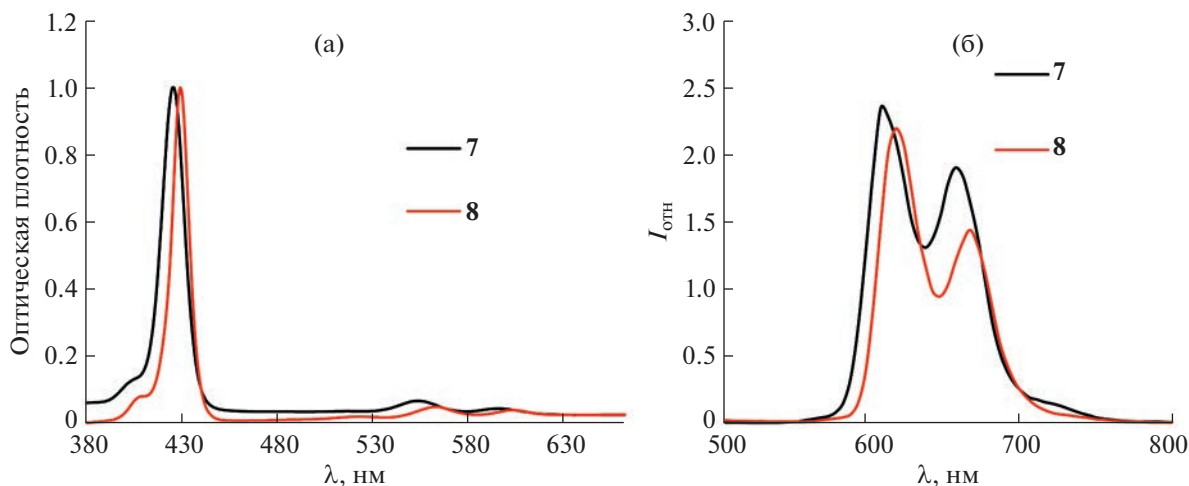


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения 6.


 Рис. 2. Нормализованные спектры поглощения соединений 7, 8 в ДМФА (а); спектры стационарной флуоресценции соединений 7 и 8 в ДМФА ($\lambda_{\text{ex}} = 420$ нм, $C = 1 \times 10^{-6}$ М) (б).

связи между протоном аминогруппы и апикальным атомом водорода кластера $\text{N}(2)\text{H}(2\text{D})\dots\text{H}(1)\text{B}(1)$ (2.37 Å). Протон терминальной тройной связи участвует в образовании межмолекулярного протон-гидридного взаимодействия с атомом водорода соседнего кластера $\text{C}(5)\text{H}(5\text{A})\dots\text{H}(4')\text{B}(4')$ (2.44 Å). Данный тип связи обуславливает образование полимерных цепей из замещенных анионов.

Ключевой этап в синтезе конъюгата порфирина с замещенным производным *клозо*-декаборатного аниона состоял в проведении реакции 1,3-бипольного циклоприсоединения производных кластерных анионов бора с терминальной тройной

связью к азидопорфиру. В качестве ацетиленовой компоненты использовали соединение 6 (схема 2). Катализатором реакции служила водная смесь медного купороса и аскорбата натрия, генерирующая соль одновалентной меди *in situ*. Были подобраны оптимальные условия проведения данной реакции. Так, использовали два существующих подхода: кипячение в системе вода–ТГФ или перемешивание при небольшом нагреве (40°C) в системе ДМФА–*трет*-бутиловый спирт. Реакционную массу подвергали экстракции. Выход соединения 6 составил 88%, что свидетельствует о высокой эффективности синтеза.

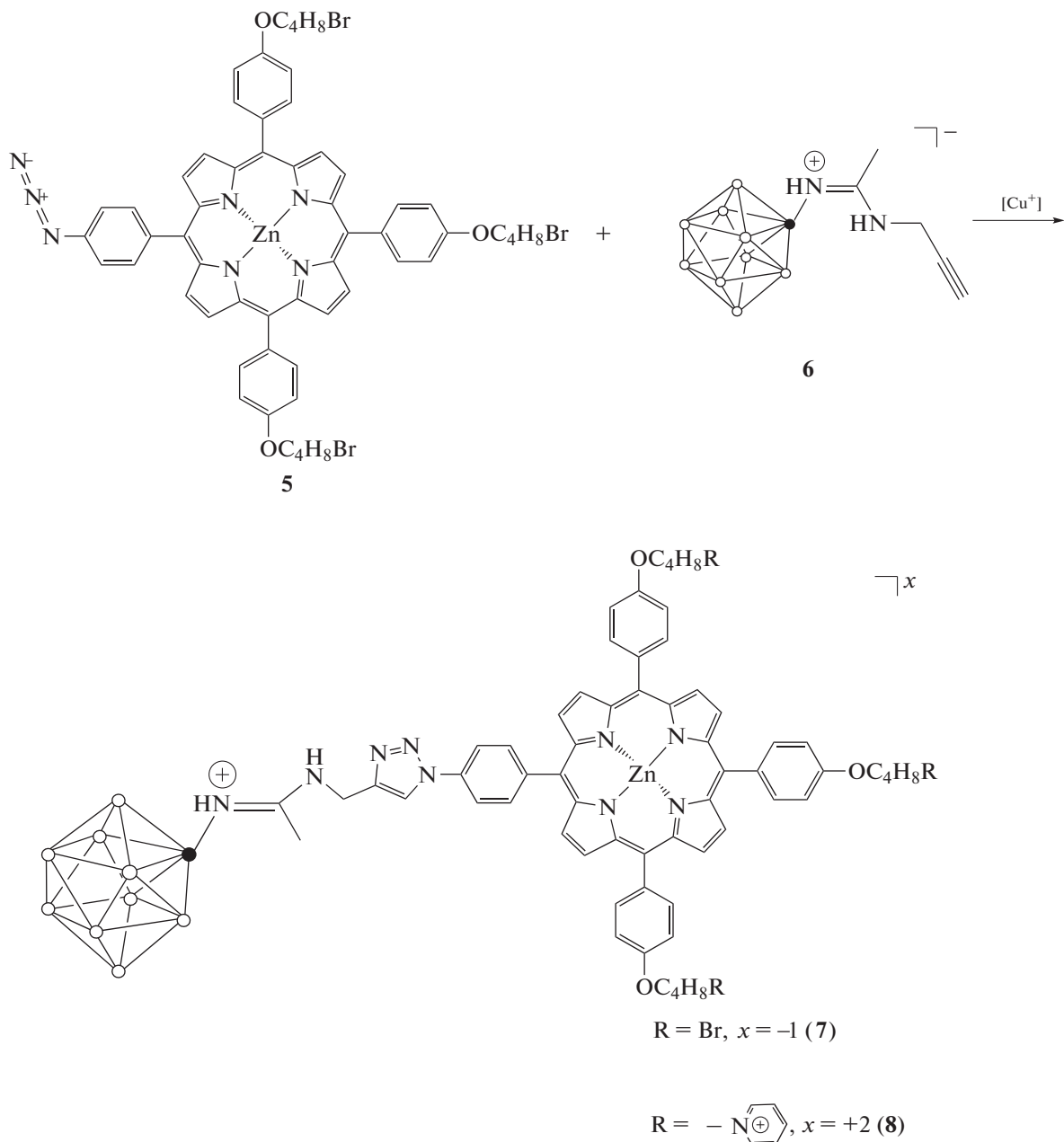


Схема 2.

Конечная стадия получения положительно заряженного производного борсодержащего порфиринового конъюгата (соединение **8**) заключается в проведении реакции кватернизации пиридином бромзамещенного порфирина **7**. Катионный порфирин с терминальными пиридиновыми группами, отделенными от макроцикла алифатическими спейсерами, синтезировали в соответствии со стандартной методикой кватернизации при кипячении в пиридине. Целевой конъюгат в ходе реакции выпадает в осадок. Продукты синтеза очищали и выделяли путем перекристаллизации в системе диэтиловый эфир–метанол. Выход

соединения **8** составил 95%. Структура и индивидуальность полученных соединений подтверждены методами ТСХ, ^1H ЯМР- и УФ-спектроскопии, а также ESI масс-спектрометрии.

В электронных спектрах поглощения полученных борсодержащих конъюгатов наблюдается bathochromный сдвиг полос порядка 8–10 нм по сравнению со спектрами исходных порфиринов (рис. 2а). Так, значения полосы Соре для соединения **5** составляет 420 нм, тогда как для конъюгата **8** — 429 нм. Данное явление можно объяснить сопряжением между кластерным анионом бора и порфирином. В спектрах флуоресценции для конъюгата **8** также

наблюдается батохромный сдвиг полос (10–15 нм) и небольшое уменьшение интенсивности флуоресценции (рис. 2б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработана стратегия, позволяющая получать водорастворимые конъюгаты порфиринов и производных *клозо*-декаборатного аниона, установлены оптимальные условия проведения реакции, выделения продуктов, все полученные соединения исследованы современными физико-химическими методами.

Клик-реакции являются перспективными методами для дальнейшего получения конъюгатов с азидозамещенными порфиринами, позволяющими получать целевые соединения с высоким выходом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10239).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vaccarella S., Georges D., Bray F. et al. // The Lancet Regional Health – Europe. 2022. P. 100551. <https://doi.org/10.1016/j.lanepe.2022.100551>
2. Prasad R., Jain N.K., Conde J. et al. // Mater. Today Adv. 2020. 100087. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2020.100087>
3. Trotti A., Pajak T.F., Gwede C.K. et al. // The Lancet Oncology. 2007. V. 8. № 7. P. 613. [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(07\)70144-4](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(07)70144-4)
4. Chen C., Wu C., Yu J. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 461. P. 214495. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214495>
5. Zhdanova K.A., Ivantsova A.V., Vyalba F.Yu. et al. // Pharmaceutics. 2023. V. 15. P. 269. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15010269>
6. Barth R., Mi P., Yang W. et al. // Cancer Commun. 2018. V. 38. № 35. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s40880-018-0299-7>
7. Suzuki M. // Int. J. Clin. Oncol. 2020. V. 25. P. 43. <https://doi.org/10.1007/s10147-019-01480-4>
8. Dąbrowski J.M., Arnaut L.G. // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. V. 14. № 10. P. 1765. <https://doi.org/10.1039/c5pp00132c>
9. Mironov A.F., Zhdanova K.A., Bragina N.A. // Russ. Chem. Rev. 2018. V. 87. P. 859. <https://doi.org/10.1070/RCR4811>
10. Worm D.J., Hoppenz P., Els-Heindl S. et al. // J. Med. Chem. 2020. V. 63. № 5. P. 2358. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.9b01136>
11. Zhou Z., Zhang L., Zhang Z. et al. // Asian J. Pharm. 2021. V. 16. P. 668. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2020.12.003>
12. Matveev E.Yu., Novikov S.S., Levitskaya V.Y. et al. // Fine Chemical Technologies. 2022. V. 17. № 5. P. 427. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-5-427-438>
13. Нелюбин А.В., Соколов М.С., Селиванов Н.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1562.
14. Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Быков А.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1588.
15. Kanygin V., Zaboronok A., Taskaeva I. et al. // J. Fluor. 2021. V. 31. P. 73. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02637-5>
16. Matsumoto Y., Hattori K., Arima H. et al. // Appl. Radiat. Isot. 2020. V. 163. P. 109201. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109201>
17. Li Y., Chyan M.-K., Hamlin D.K. et al. // Nucl. Med. Biol. 2021. V. 92. P. 217. <https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2020.04.005>
18. Lee W., Sarkar S., Ahn H. et al. // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2020. V. 522. № 3. P. 669. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2019.11.144>
19. Korolkov I.V., Ludzik K., Kozlovskiy A.L. et al. // Mater. Today Commun. 2020. V. 24. P. 101247. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101247>
20. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 35.
21. Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 194. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0413-1>
22. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Yu., Kluykin I.N. et al. // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505. <https://doi.org/10.6060/mhcl171254z>
23. Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. № 14. P. 2596. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020715\)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020715)41:14<2596::AID-ANIE2596>3.0.CO;2-4)
24. Polevaya Y.P., Tyurin V.S., Beletskaya I.P. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2014. V. 18. № 1. P. 20. <https://doi.org/10.1142/S1088424613500636>
25. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/doi.org/10.1107/S2053273314026370>
26. 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>
27. Lindsey J.S., Hsu H.C., Schreiman I.C. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 4969. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)85109-6](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)85109-6)
28. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1987. P. S1. <https://doi.org/10.1039/p298700000s1>

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.271

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ (HL)₂[B₁₀Cl₁₀] · 3CH₃CN (L = Bipy, Phen)

© 2023 г. В. В. Авдеева^a, * (ORCID: 0000-0002-0655-1052),
А. В. Вологжанина^b (ORCID: 0000-0002-6228-303X), С. Е. Никифорова^a,
Г. А. Бузанов^a, Е. А. Малинина^a, Н. Т. Кузнецов^a

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

^bИнститут элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: avdeeva.varvara@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

При взаимодействии (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] и органических лигандов 2,2'-бипиридила (Bipy) и 1,10-фенантролина (Phen) в системе ацетонитрил–трифторуксусная кислота получены соединения состава (HL)₂[B₁₀Cl₁₀] · 3CH₃CN (L = Bipy, Phen). Соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа (CCDC 2224377, 2224378). Показано, что в присутствии трифторуксусной кислоты происходит протонирование органических лигандов с образованием солей бипиридия и фенантролина, которые стабилизируются декахлор-клозо-декаборатным анионом. Установлено, что катионы участвуют в образовании водородных связей с сольватными молекулами ацетонитрила, тогда как для кластерных анионов бора наблюдаются только слабые взаимодействия C–H...Cl и B–Cl...π.

Ключевые слова: декахлор-клозо-декаборатный анион, бипиридил, фенантролин, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S0044457X22602176, **EDN:** UEPURW

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора [B_nH_n]^{2–} (n = 10, 12) [1–3] обладают трехмерной ароматичностью и децентрализованной электронной плотностью [4, 5], что позволяет им участвовать в реакциях комплексообразования [6–9] путем замещения концевых атомов водорода на различные функциональные группы [10–14]. Замещенные производные кластерных анионов бора также способны образовывать комплексы с атомами металлов, действуя как лиганды внутренней сферы (за счет координации B–H-групп атомом металла или за счет координации функциональной группы введенного заместителя) или противоанионы [15–17].

Реакции комплексообразования с участием кластерных анионов бора [B_nH_n]^{2–} (n = 10, 12) и их производных [18–22] могут сопровождаться другими конкурирующими процессами, такими как замещение экзополитетрических атомов водорода на молекулы растворителей или лигандов [23–26], окислительно-восстановительные реакции с участием кластерных анионов бора и металлов [27–30] и процессы протонирования органических

лигандов в условиях гидролиза катионов металлов [31].

Ранее в работах [31–34] описан синтез и строение солей кластерных анионов бора [B_nH_n]^{2–} (n = 10, 12) с протонированными азатетрациклическими лигандами 2,2'-бипиридилом (Bipy), 1,10-фенантролином (Phen), 2,2'-бипиридиламином (BPA) и 7-NH₃-4-CH₃-кумарином и показано, что протонирование органических лигандов происходит с образованием катионов HL⁺ или H₂L²⁺ и может протекать в системе ацетонитрил–уксусная кислота либо в водном растворе металлов, которые подвергаются гидролизу по катиону с образованием слабой кислотной среды, что приводит к частичному протонированию лигандов в реакционном растворе и образованию клозо-боратов с протонированными лигандами в качестве побочных продуктов реакций комплексообразования металлов.

В настоящей работе изучен процесс протонирования органических лигандов Bipy и Phen в присутствии декахлор-клозо-декаборатного аниона в системе ацетонитрил–трифторуксусная кислота.

Таблица 1. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур I и II

Параметр	I	II
Химическая формула	(HBipy) ₂ [B ₁₀ Cl ₁₀] · 3CH ₃ CN	(HPhen) ₂ [B ₁₀ Cl ₁₀] · 3CH ₃ CN
<i>FW</i>	900.14	948.18
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 4	
<i>a</i> , Å	10.3031(2)	10.3566(7)
<i>b</i> , Å	16.7003(3)	16.6602(10)
<i>c</i> , Å	24.0297(5)	24.2387(15)
β, град	100.022(1)	94.533(1)
<i>V</i> , Å ³	4071.58(14)	4169.1(5)
<i>d_x</i> , г/см ³	1.468	1.511
μ, мм ⁻¹	0.717	0.705
<i>F</i> 000	1808	1904
<i>T</i> , К	120.0(2)	
Излучение, λ, Å	MoK _α , 0.71073	
Размер образца, мм	0.48 × 0.22 × 0.19	0.38 × 0.19 × 0.17
θ _{max} , град	45.489	30.698
Область <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–20 < <i>h</i> < 20 –33 < <i>k</i> < 32 –48 < <i>l</i> < 48	–14 < <i>h</i> < 14 –23 < <i>k</i> < 23 –34 < <i>l</i> < 34
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁)	361783/34123,	57142/12867,
<i>R</i> _{int} / <i>c I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	0.0511/23677	0.0534/9833
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	
Число уточняемых параметров	481	517
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.025P)^2 + 2.0P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0320)^2 + 3.0612P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Факторы недостоверности:		
<i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0936	0.1039
<i>R</i> ₁ по <i>N</i> ₂	0.0397	0.0410
<i>S</i>	1.027	1.012
Остаточная электронная плотность	0.952/–0.797	0.545/–0.277
Δρ _{max} /Δρ _{min} , е/Å ³		

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил (HPLC grade, 99.9%), ледяную трифторуксусную кислоту CF₃COOH (99%), а также твердые реагенты Bipy (99%), Phen (99%) производства Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. Соль (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] получали в результате многостадийного синтеза при взаимодействии декаборана-14 с триэтиламинобораном через стадию образования 1,6-бис(триэтиламин)декаборана [35], соединение (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] – хлорированием (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] в водном растворе по методике [36].

Синтез (HL)₂[B₁₀Cl₁₀] · 3CH₃CN (L = Bipy (I), Phen (II)). К раствору (Et₃NH)₂[B₁₀Cl₁₀] (0.5 ммоль) в ацетонитриле (10 мл) добавляли раствор L (1 ммоль) в том же растворителе (10 мл). К полученным реакционным смесям по каплям добавляли ледяную трифторуксусную кислоту CF₃COOH (5 мл). Реакционную смесь оставляли при комнатной тем-

пературе в стакане, накрытом часовым стеклом. Через 48 ч наблюдали образование бесцветных кристаллов I · 3H₂O или II · 3H₂O, которые отфильтровывали, промывали ацетонитрилом (2 × 5 мл) и высушивали на воздухе. Выход составил 78% для I и 81% для II.

	C	H	N	B
Найдено, %:	30.8;	2.2;	7.3;	13.8.
Для C ₂₀ H ₁₈ N ₄ B ₁₀ Cl ₁₀				
(I) вычислено, %:	30.91;	2.33;	7.21;	13.91.

ИК-спектр (NaCl, см⁻¹): ν(NH) 3145 ш; ν(CN) 2295; ν(BCl) 1004, 1154; ν(Bipy) 1600–700; π(CH) 761.

	C	H	N	B
Найдено, %:	34.8;	2.1;	6.6;	12.9.
Для C ₂₄ H ₁₈ N ₄ B ₁₀ Cl ₁₀				
(II) вычислено, %:	34.94;	2.20;	6.79;	13.10.

ИК-спектр (NaCl , см^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3110 ш; $\nu(\text{CN})$ 2305; $\nu(\text{BCl})$ 1004, 1155; $\nu(\text{Bipy})$ 1600–700; $\pi(\text{CH})$ 761.

Элементный анализ на углерод, водород и азот проводили на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba), содержание бора определяли методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo с индуктивно связанной плазмой. Перед проведением экспериментов образцы высушивали до постоянной массы.

ИК-спектры синтезированных комплексов записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (НПФ АП “Люмэкс”) в области 4000–600 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в вазелиновом масле (Aldrich).

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены на автоматическом дифрактометре с двумерным детектором Bruker Smart 1000 при 120.0(2) К. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [37]. В экспериментально определенные значения интенсивности рефлексов внесены поправки на поглощение с использованием программы SADABS [38]. Структуры расшифрованы методом сопряженного пространства, реализованным в программе SHELXT [39], и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов SHELXL-2014 [40] по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H(N) определены на картах разностной электронной плотности, а ато-

мы водорода H(C) помещены в геометрически рассчитанные позиции и уточнены в модели “наездника” с изотропными тепловыми параметрами, равными $U_{\text{изо}} = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для метильных групп и $1.2U_{\text{экв}}(\text{X})$ для остальных атомов, где $U_{\text{экв}}(\text{X})$ – эквивалентные изотропные тепловые параметры атомов, связанных с атомом водорода.

Параметры рентгеноструктурного эксперимента и окончательные значения факторов недостовренности для кристаллов I и II приведены в табл. 1. Координаты атомов и значения температурных параметров депонированы в Кембриджском банке кристаллографических данных под номерами CCDC 2224377 и 2224378 для I и II соответственно.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в ЦКП ИОНХ РАН ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов 2θ 5°–80° с шагом 0.01125°. Для получения дифрактограмм образцы I и II тщательно растирали в агатовой ступке непосредственно перед съемкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез целевых соединений проводили в системе ацетонитрил–трифторуксусная кислота с использованием соли $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ и лигандов Bipy и Phen в качестве исходных соединений. Реакции протекали по схеме 1.

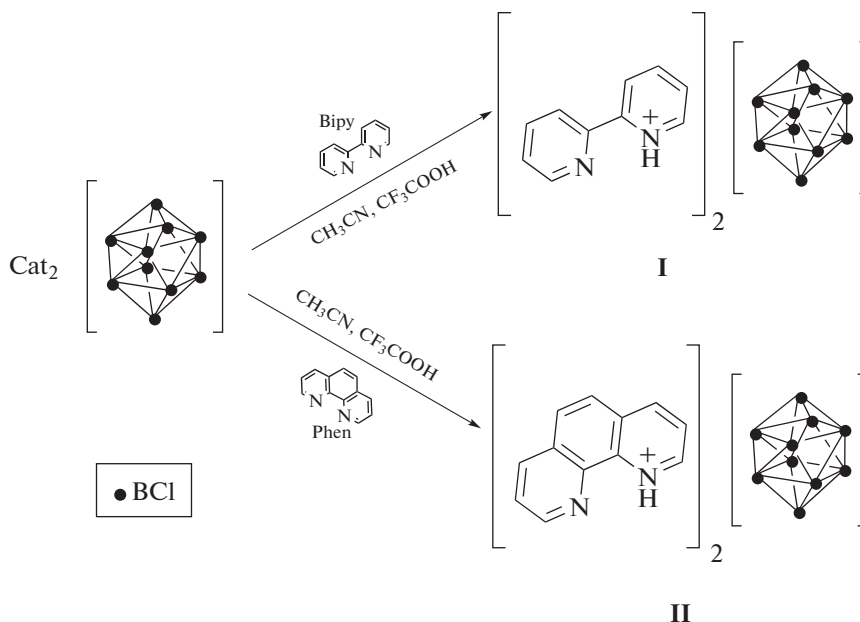


Схема 1. Синтез соединений $(\text{HL})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (L = Bipy (I); Phen (II)).

В ИК-спектрах соединений I, II присутствует уширенная полоса $\nu(\text{NH})$ в области 3100 см^{-1} , ко-

торая соответствует наличию NH-групп в катионной части соединений, и полосы $\nu(\text{BCl})$ с мак-

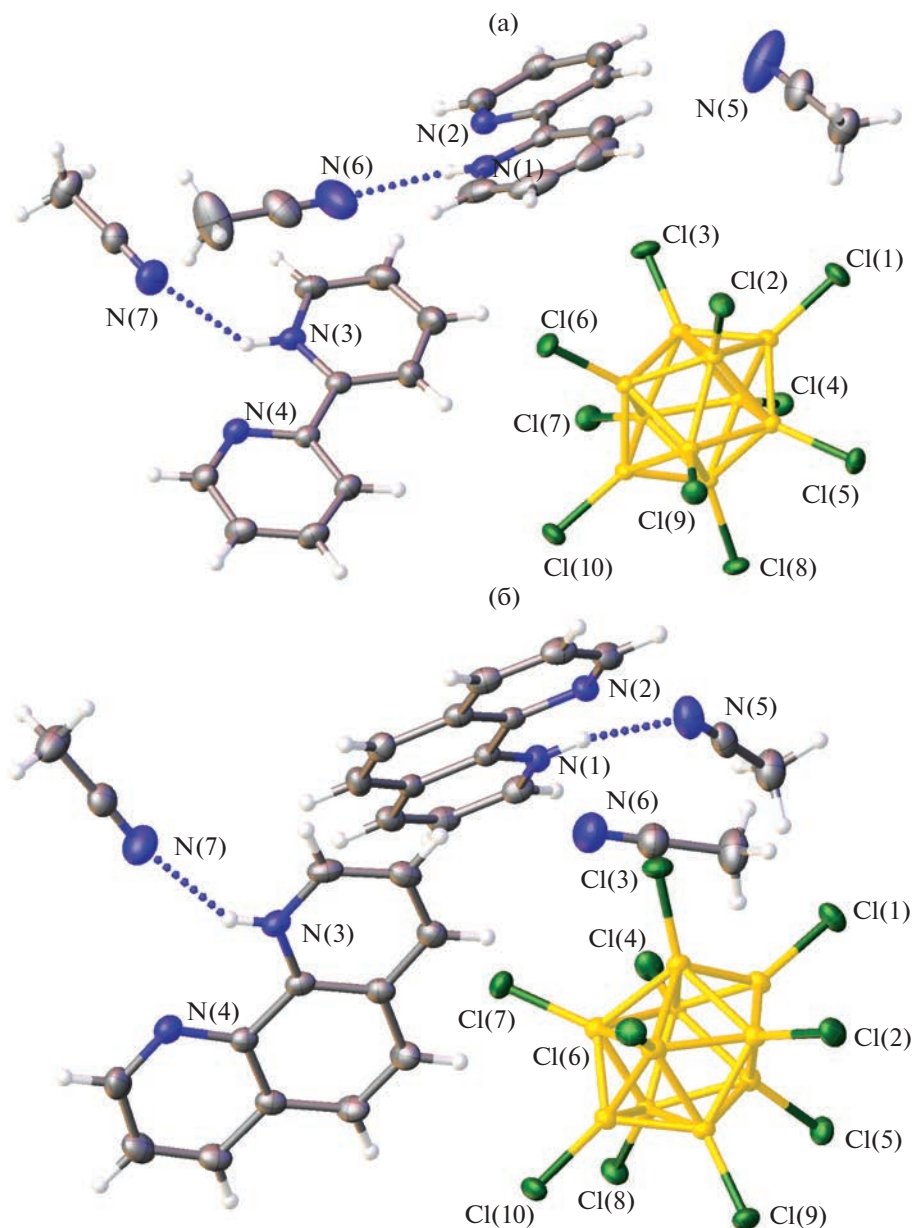


Рис. 1. Молекулярное строение $(\text{Hbipy})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (I) (a) и $(\text{Hphen})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (II) (б) в представлении атомов эллипсоидами температурных смещений ($p = 50\%$). Водородные связи изображены пунктиром.

симумами при 1155 и 1005 см^{-1} , связанные с наличием перхлорированного кластера в составе соединений. Кроме того, в спектрах кристаллов $(\text{HL})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}$ (I, II) присутствуют полосы колебаний $\nu(\text{CN})$ молекул ацетонитрила при 2300 см^{-1} .

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, соединения I и II изоструктурны (табл. 1). Независимая часть ячейки содержит один дека-хлор-клого-декаборатный анион, два катиона HL^+ ($\text{L} = \text{Bipy}, \text{Phen}$) и три молекулы ацетонитрила

(рис. 1). Положение всех атомов водорода, включая $\text{H}(\text{N})$, может быть локализовано на картах электронной плотности, это однозначно позволит установить, какие атомы участвуют в образовании водородных связей (табл. 2). В отличие от анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, склонных к образованию диводородных связей с участием протонированных гетероциклических органических катионов [31], в структурах I и II катионы участвуют в образовании водородных связей с сольватными молекулами ацетонитрила, тогда как для анионов наблюдаются только слабые взаимодействия $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \text{Cl}$.

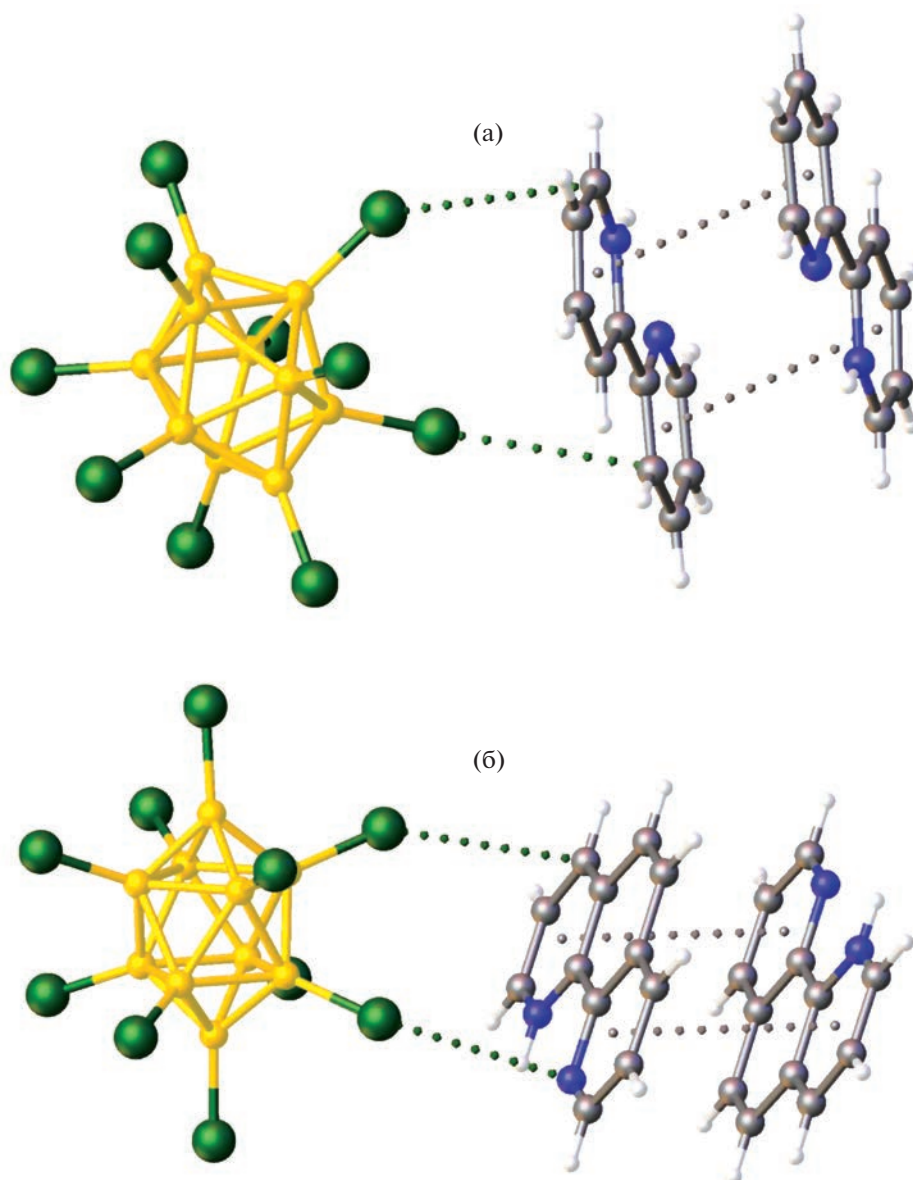


Рис. 2. Фрагменты кристаллической структуры I (а) и II (б), связанные между собой B—Cl...π- и π...π-взаимодействиями (изображены пунктиром).

Несмотря на отсутствие прочных межмолекулярных взаимодействий, анионы в структурах I и II полностью упорядочены. Длины связей C—Cl с апикальными атомами бора (1.782(1)–1.784(1) Å в

структуре I и 1.777(2)–1.781(2) Å в структуре II) укорочены по сравнению с экваториальными атомами (в среднем 1.800 и 1.796 Å). Разница в длинах связей борсодержащего кластера еще бо-

Таблица 2. Основные геометрические параметры водородных связей в структурах I и II

D—H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D—H	H...A	D...A	
(HBipy) ₂ [B ₁₀ Cl ₁₀] · 3CH ₃ CN (I)				
N(1)—H(1)...N(6)	0.88	2.173	2.934(2)	145
N(3)—H(3a)...N(7)	0.88	2.179	2.876(2)	136
(HPhen) ₂ [B ₁₀ Cl ₁₀] · 3CH ₃ CN (II)				
N(1)—H(1)...N(5)	0.88	2.152	2.878(3)	142
N(3)—H(3a)...N(7)	0.88	2.033	2.800(3)	145

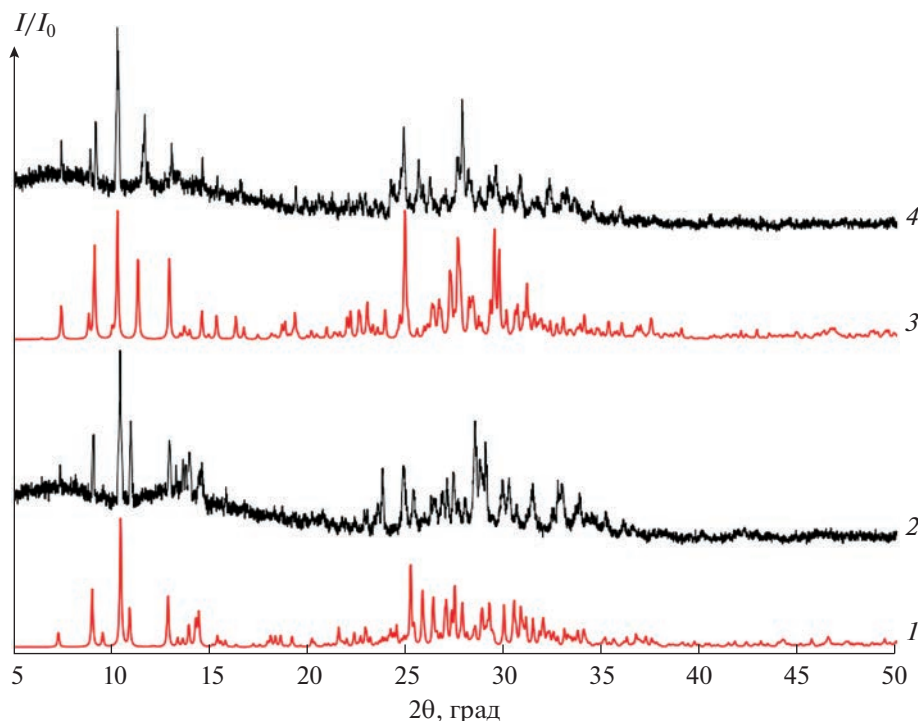


Рис. 3. Экспериментальные (2, 4) и рассчитанные (1, 3) дифрактограммы соединений I (3, 4) и II (1, 2).

лее выражена: длины связей В—В с участием апикальных атомов бора составляют в среднем 1.688 и 1.683 Å, тогда как длины связей между экваториальными атомами изменяются от 1.827 до 1.847 Å и от 1.816 до 1.845 Å.

Присутствие в солях I и II в качестве катионов гетероциклических органических катионов позволяет реализовать стекнинг-взаимодействие между ними. Действительно, в структурах этих соединений можно обнаружить антипараллельно расположенные катионы (рис. 2). В структуре I ближайшие атомы азота и углерода находятся на расстояниях 3.342(1) и 3.716 Å, а межплоскостное расстояние составляет 3.341(1)—3.541(4) Å. В структуре II аналогичные величины составляют 3.496—3.590(1) Å и 3.294(1)—3.432(1) Å. Можно предположить, что помимо слабых водородных связей С—Н...Cl анионы участвуют в образовании контактов В—Cl...π, в которых σ-дырки экваториальных атомов галогена, расположенные на продолжении связей В—Cl, находятся над плоскостью гетероциклических фрагментов катиона.

На основании данных РФА можно предположить однородность полученных образцов (рис. 3).

В работах [31–33] получены соли *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов, которые содержат моно- и дипротонированные молекулы Віру (соединения $(\text{ВіруН})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, $(\text{ВіруН}_2)[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$) и ВРА (соединение $(\text{НВРА})_2(\text{Н}_2\text{ВРА})[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2$), тогда как для Phen

выделены соли $(\text{PhenH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ и $(\text{PhenH})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ в системе ацетонитрил—трифторуксусная кислота и $(\text{PhenH})_2(\text{Phen})_{2.5}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, полученное в ходе реакции комплексообразования кобальта в воде в качестве второго продукта после образования *трис*-хелатного комплекса $[\text{Co}(\text{Віру})_3][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Полученные данные указывают на меньшую склонность молекулы фенантролина к протонированию и выведению полученного катиона из реакционного раствора при стабилизации кластерным анионом бора по сравнению с Віру и ВРА. В настоящей работе соединения, содержащие дипротонированные лиганды, не получены. Вероятно, они образуются в реакционном растворе, однако наименее растворимыми соединениями оказываются монопротонированные соли Віру и Phen с декахлор-*клозо*-декаборатным анионом.

Отметим, что протонирование лигандов Віру и Phen наблюдалось в ходе реакций комплексообразования меди(II), кобальта(II) и редкоземельных металлов в присутствии других анионов [41–46].

Таким образом, в настоящей работе изучен процесс протонирования органических лигандов Віру и Phen в системе ацетонитрил—трифторуксусная кислота в присутствии декахлор-*клозо*-декаборатного аниона. Выделены и исследованы, в том числе методом РСА, соли $(\text{HL})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ (L = Віру (I), Phen (II)). В структурах соединений имеются водородные связи между катионами и сольватными молекулами ацетонитрила, а также слабые взаи-

модействия С–Н...Cl и В–Cl...π между кластерными анионами бора и органическими катионами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы статьи выражают благодарность А.Ф. Смольякову (ИНЭОС РАН) за проведение рентгеноструктурных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

РСА соединений проведен в рамках государственного задания № 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации. Синтез соединений и исследования методом РФА выполнены в рамках госзадания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Muetterties E.L., Knoth W.H.* Polyhedral Boranes. N.Y.: Dekker, 1968.
2. Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2012.
3. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
4. *King B.R.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1119. <https://doi.org/10.1021/cr000442t>
5. *Chen Z., King R.B.* // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3613. <https://doi.org/10.1021/cr0300892>
6. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
7. *Авдеева В.В., Короленко С.Е., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т.* // Журн. общей химии. 2022. Т. 92. № 3. С. 443.
8. *Alexandrova A.N., Boldyrev A.I., Zhai H.J., Wang L.S.* // Coord. Chem. Rev. 2006. V. 250. P. 2811. <https://doi.org/10.1039/D2QI00890D>
9. *Zhao X., Yang Z., Chen H. et al.* // Coord. Chem. Rev. 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
10. *Суваев И.Б.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 9. С. 1192. [*Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1289.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621090151>
11. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 139. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020133>
12. *Shmal'ko A.V., Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1726. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140067>
13. *Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
14. *Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D.* // Collect. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
15. *Avdeeva V.V., Buzanov G.A., Malinina E.A. et al.* // Crystals. 2020. V. 10. P. 389. <https://doi.org/10.3390/cryst10050389>
16. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Ugolkova E.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2021. V. 296. P. 121989. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.121989>
17. *Matveev E.Yu., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
18. *Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. P. 238. <https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
19. *Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижикин К.Ю., Кузнецов Н.Т.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 8. С. 457.
20. *Malinina E.A., Korolenko S.E., Zhdanov A.P. et al.* // J. Clust. Chem. 2021. V. 32. P. 755. <https://doi.org/10.1007/s10876-020-01840-5>
21. *Суваев И.Б.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 789.
22. *Axtell J.C., Saleh L.M.A., Qian E.A. et al.* // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 5. P. 2333. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02912>
23. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1673. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130022>
24. *Dzjiova A.E., Avdeeva V.V., Polyakova I.N. et al.* // Dokl. Chem. 2011. V. 440. P. 253. <https://doi.org/10.1134/S0012500811090035>
25. *Elrington M., Greenwood N.N., Kennedy J.D., Thornton-Pett M.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987. V. 2. P. 451. <https://doi.org/10.1039/DT9870000451>
26. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Churakov A.V. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 162. P. 65. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.01.051>
27. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2014. V. 640. P. 2149. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400137>
28. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Goeva L.V. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2015. V. 428. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.029>
29. *Avdeeva V.V., Dzjiova A.E., Polyakova I.N. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 430. P. 74. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.029>
30. *Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 284. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.024>
31. *Avdeeva V.V., Vologzhanina A.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Crystals. 2019. V. 9. P. 330. <https://doi.org/10.3390/cryst9070330>
32. *Chantler C.T., Maslen E.N.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1989. V. 45. P. 290.
33. *Fuller D.J., Kepert D.L., Skelton B.W., White A.H.* // Aust. J. Chem. 1987. V. 40. P. 2097.
34. *Goeva L.V., Zhuchkova A.F., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1144. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080149>

35. *Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3885.
36. *Kravchenko E.A., Gippius A.A., Korlyukov A.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2016. V. 447. P. 22.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.03.025>
37. SAINT-Plus (Version 7.68) // Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 2007.
38. SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
39. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71A. № 1. P. 3.
40. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. 2015. V. 71C. № 1. P. 3.
41. *Martsinko E.E., Seifullina I.I., Chebanenko E.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2018. V. 44. P. 393.
<https://doi.org/10.1134/S1070328418060039>
42. *Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A. et al.* // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 532.
<https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
43. *Petrosyants S.P., Ilyukhin A.B.* // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. P. 825.
<https://doi.org/10.1134/S107032841410008X>
44. *Yin P., Xue C., Yan Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 456.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622040222>
45. *Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. P. 1132.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619090043>
46. *Petrosyants S.P., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 29. P. 3561.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700537>

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗИМИДАЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА

© 2023 г. С. Е. Никифорова^а, *, А. С. Кубасов^а, О. Н. Белоусова^а,
В. В. Авдеева^а, Е. А. Малинина^а, Н. Т. Кузнецов^а

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

*e-mail: korolenco0110@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 29.12.2022 г.

Изучен процесс комплексообразования меди(I) с органическими лигандами — люминофорами 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-*N*-фенилметанимином (L^1), 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазолом (L^2) и 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-циклогексилметанимином (L^3) в присутствии клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Показано, что при проведении синтеза в ацетонитриле протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием *трис*-хелатных комплексов меди(II) $[Cu^{II}L_3][B_{12}H_{12}]$. При использовании диiodметана в качестве растворителя удалось стабилизировать медь в степени окисления +1, в результате получены смешанолигандные биядерные комплексы $[Cu^I_2L_2(\mu-I)_2]$, не содержащие кластерный анион. Методом РСА определены структуры комплексов $[Cu^{II}(L^1)_3][B_{12}H_{12}]$ и $[Cu^I_2(L^3)_2(\mu-I)_2]$.

Ключевые слова: координационные соединения, кластерные анионы бора, окислительно-восстановительные реакции, медь(II)

DOI: 10.31857/S0044457X2260219X, **EDN:** UEQTWF

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день основные задачи современной координационной химии связаны с получением соединений, потенциально перспективных для практического применения. Среди них особый интерес представляют комплексы *d*-элементов с бензимидазолами и их производными из-за их широкого использования в различных областях науки и техники: медицине [1–4], магнетиках [5–8], катализе [9–13], люминесценции [14–20] и т.д.

Интерес к исследованию процессов комплексообразования меди обусловлен ее способностью находиться в двух стабильных степенях окисления и переходить из одной в другую в результате окислительно-восстановительных превращений, что может помочь в получении соединений с заданными свойствами.

В работах [21, 22] показано, что при взаимодействии $CuCl$ с азаетероциклическими лигандами (bpa, bipu, phen) в органических растворителях происходит окисление меди $Cu(I) \rightarrow Cu(II)$,

приводящее к выделению моно- или биядерных комплексов меди(II) состава $[Cu(bpa)_2Cl]Cl$, $[Cu_2(bpa)_2(CO_3)_2] \cdot H_2O$, $[Cu_2(bipu)_4(\mu-CO_3)]Cl_2 \cdot bipu \cdot H_2O$ или $[Cu_2(phen)_4(\mu-CO_3)]Cl_2 \cdot DMF \cdot H_2O$.

Известно, что кластерные анионы бора обладают восстановительной способностью [23], это позволяет предположить, что они способны перенаправить окислительно-восстановительный процесс в сторону стабилизации определенной степени окисления меди. В результате могут быть получены как комплексы $Cu(I)$ или $Cu(II)$, так и гетеровалентные соединения $Cu(I, II)$ [21, 22].

Действительно, проведение реакций комплексообразования меди(I) с органическими лигандами L , используемыми в настоящей работе, в присутствии клозо-додекаборатного аниона в CH_3CN привело к образованию биядерных комплексов меди(I) $[Cu^I_2L_2(\mu-B_{10}H_{10})]$ ($L = L^1 - L^3$) [24].

В рамках исследования процесса комплексообразования металлов d^{10} с производными бензи-

мидазола — люминофорами в присутствии кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [24–26] для дальнейшего анализа изменения люминесцентных свойств при модификации органического лиганда, а также для оценки влияния природы металла и кластерного аниона на интенсивность и положение полосы эмиссии в настоящей работе изучено взаимодействие меди(І) с 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-*N*-фенилметанимином (L^1), 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазолом (L^2) и 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-циклогексилметанамином (L^3) в присутствии *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил (CH_3CN , HPLS grade), дийодметан (CH_2I_2 , HPLS grade) фирмы Sigma-Aldrich использовали без дополнительной очистки. $\{(Ph_4P)Cu^I[B_{12}H_{12}]\}_n$ был получен по методике, описанной в [27]. Производные бензимидазола L получали по известным методикам: 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-*N*-фенилметанимин (L^1) [28], 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол (L^2) [24], 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-циклогексилметанимин (L^3) [25].

$[Cu^II L_3][B_{12}H_{12}]$ ($L = L^1$ (1), L^2 (2), L^3 (3)). Раствор органического лиганда L (3 ммоль) в 10 мл ацетонитрила добавляли к раствору $\{(Ph_4P)Cu^I[B_{12}H_{12}]\}_n$ (3 ммоль) в том же объеме растворителя. При этом наблюдали появление красно-коричневой окраски реакционного раствора. В результате изотермического упаривания на воздухе в течение 48 ч выпадал зеленый кристаллический осадок, который отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе. Выход комплекса **1** составил 65%, комплекса **2** — 72%, комплекса **3** — 60%.

Монокристалл комплекса $[Cu^II(L^1)_3][B_{12}H_{12}] \cdot 2CH_3CN$ ($1 \cdot 2CH_3CN$) получен непосредственно из реакционного раствора. Для проведения спектральных исследований образец сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы.

$[Cu^II(L^1)_3][B_{12}H_{12}]$ (**1**). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2470, 2453; $\nu(C=N)_{\text{линкер}}$ 1614; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1585; out-of-plane(CH) 766, 741, 694.

	C	H	N	B	Cu
Найдено для 1 , %:	59.23;	5.72;	13.76;	13.7;	7.08.
Вычислено для					
$CuC_{45}H_{51}N_9B_{12}$, %:	59.31;	5.64;	13.83;	14.2;	6.97.

$[Cu^II(L^2)_3][B_{12}H_{12}]$ (**2**). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2490, 2459, 2430; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1596, 1571; out-of-plane(CH) 784, 748, 706.

	C	H	N	B	Cu
Найдено для 2 , %:	55.18;	5.73;	16.16;	12.7;	5.98.
Вычислено для					
$CuC_{48}H_{60}N_{12}O_3B_{12}$, %:	55.10;	5.78;	16.06;	12.4;	6.07.

$[Cu^II(L^3)_3][B_{12}H_{12}]$ (**3**). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(BH)$ 2472, 2441; $\nu(C=N)_{\text{линкер}}$ 1611; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1586; out-of-plane(CH) 747, 723, 691.

	C	H	N	B	Cu
Найдено для 3 , %:	65.32;	7.13;	10.81;	11.7;	5.41.
Вычислено для					
$CuC_{63}H_{81}N_9B_{12}$, %:	65.36;	7.05;	10.89;	11.2;	5.49.

$[Cu^I_2 L_2(\mu-I)_2]$ ($L = L^1$ (4), L^2 (5), L^3 (6)). При добавлении раствора лиганда L (3 ммоль) в 10 мл дийодметана к раствору $\{(Ph_4P)Cu^I[B_{12}H_{12}]\}_n$ (3 ммоль) в том же объеме CH_2I_2 наблюдали появление темно-красной окраски реакционного раствора. В ходе изотермического упаривания на воздухе в течение 48 ч происходило образование красного-коричневого кристаллического осадка, который отфильтровывали, промывали и высушивали на воздухе. Выход комплекса **4** составил 70%, комплекса **5** — 75%, комплекса **6** — 63%.

$[Cu^I_2(L^1)_2(\mu-I)_2]$ (**4**). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(C=N)_{\text{линкер}}$ 1613; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1587; out-of-plane(CH) 764, 745, 697.

	C	H	N	Cu
Найдено для 4 , %:	42.26;	3.15;	9.91;	14.87.
Вычислено для				
$Cu_2C_{30}H_{26}N_6I_2$, %:	42.32;	3.08;	9.87;	14.93.

$[Cu^I_2(L^2)_2(\mu-I)_2]$ (**5**). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1596; out-of-plane(CH) 763, 748, 702.

	C	H	N	Cu
Найдено для 5 , %:	40.88;	3.32;	11.82;	13.61.
Вычислено для				
$Cu_2C_{32}H_{32}N_8O_2I_2$, %:	40.82;	3.43;	11.90;	13.50.

$[Cu^I_2(L^3)_2(\mu-I)_2]$ (**6**). ИК-спектр ($NaCl$, cm^{-1}): $\nu(C=N)_{\text{линкер}}$ 1614; $\nu(C=N)_{\text{имидаз}}$ 1602, 1582; out-of-plane(CH) 750, 722, 698.

	C	H	N	Cu
Найдено для 6 , %:	49.59;	4.62;	8.19;	12.57.
Вычислено для				
$Cu_2C_{42}H_{46}N_6I_2$, %:	49.66;	4.56;	8.27;	12.51.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур для $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**1** · $2\text{CH}_3\text{CN}$) и $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (**6**)

Соединение	$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (1 · $2\text{CH}_3\text{CN}$)	$[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6)
Брутто-формула	$\text{C}_{49}\text{H}_{57}\text{B}_{12}\text{CuN}_{11}$	$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_6$
<i>M</i>	993.31	1015.73
<i>T</i> , К	150	150.00
Сингония	Орторомбическая	Моноклинная
Пр. гр.	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> , Å	19.5684(8)	10.122(3)
<i>b</i> , Å	21.6239(7)	20.495(7)
<i>c</i> , Å	24.7192(10)	9.856(3)
β, град	90	108.952(7)
<i>V</i> , Å ³	10459.8(7)	1933.8(10)
<i>Z</i>	8	2
ρ _{расч} , г/см ³	1.262	1.744
μ, мм ^{−1}	0.465	2.735
<i>F</i> (000)	4136.0	1008.0
Излучение (λ)	MoK _α (λ = 0.71073)	MoK _α (λ = 0.71073)
Интервал углов 2θ, град	4.33–54.978	3.974–63.812
Отражение собрано	40887	19298
Число независимых отражений	11826 [<i>R</i> _{int} = 0.0739, <i>R</i> _{sigma} = 0.0839]	6014 [<i>R</i> _{int} = 0.0539, <i>R</i> _{sigma} = 0.0768]
GooF	1.016	1.011
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> _o	<i>R</i> ₁ = 0.0599, <i>wR</i> ₂ = 0.1327	<i>R</i> ₁ = 0.0403, <i>wR</i> ₂ = 0.0590
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.1111, <i>wR</i> ₂ = 0.1572	<i>R</i> ₁ = 0.0935, <i>wR</i> ₂ = 0.0695

Определение содержания бора и меди выполнено методом ICP MS на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–600 см^{−1} с разрешением 1 см^{−1}. Исследовали суспензии твердых образцов в вазелиновом (Aldrich) масле. Для записи спектров использовали пластинки NaCl.

Рентгеноструктурный анализ. Набор дифракционных отражений для кристаллов получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматических дифрактометрах Bruker SMART APEX2

(комплекс $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$) и Bruker D8 Venture (комплекс $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$) (λMoK_α, графитовый монохроматор, ω–φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [28]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [29]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода СН- и ВН-групп уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}$ ($U_{\text{изо}}$) соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для СН₃-групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [30]. Структуры расшифрованы и уточнены с помощью программного комплекса OLEX2 [31].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2225442 и 2225443).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе изучено взаимодействие меди(I) с 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-*N*-фенилме-

танимином (L^1), 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазолом (L^2) и 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-циклогексилметанимином (L^3) в присутствии *κ*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Реакцию комплексообразования меди(I) с производными бензимидазола в присутствии *κ*-додекаборатного аниона проводили в ацетонитриле, используя анионный комплекс $\{Ph_4P[Cu^I[B_{12}H_{12}]]\}_n$ в качестве исходного реагента. Установлено, что данный процесс сопровождается окислением $Cu^I \rightarrow Cu^{II}$, в результате чего из реакционных растворов селективно образуются мооядерные *трис*-хелатные комплексы меди(II) $[Cu^{II}L_3][B_{12}H_{12}]$ ($L = L^1$ (1), L^2 (2), L^3 (3)) (схема 1).

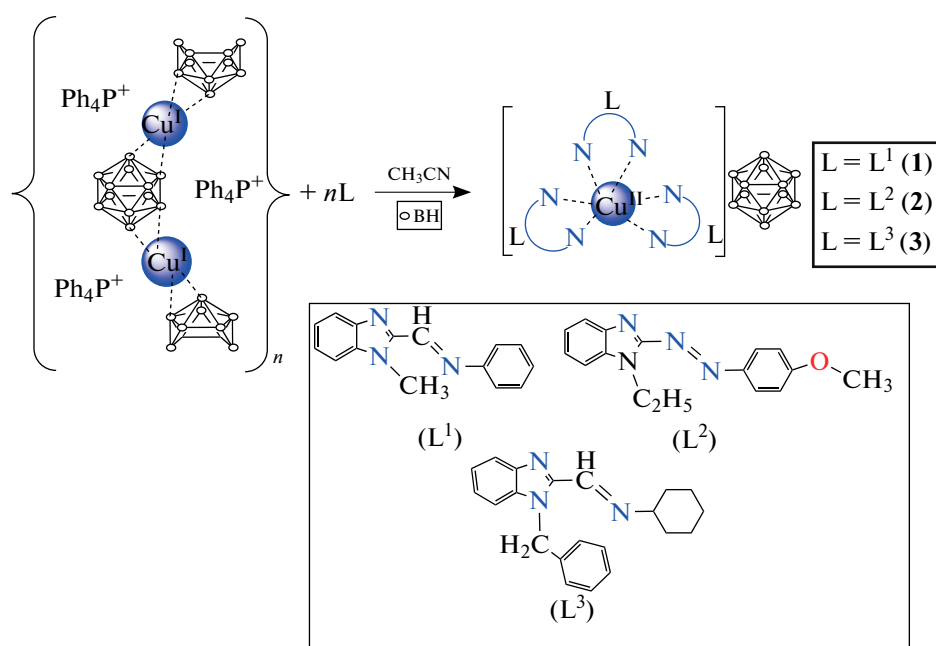


Схема 1. Синтез комплексов 1–3.

Анализируя полученный результат, можно сделать вывод, что в данном случае восстановительной способности *κ*-додекаборатного аниона недостаточно для стабилизации степени окисления меди +1. Однако именно этот факт определяет возможность образования *трис*-хелатных комплексов меди(II) $[Cu^{II}L_3][B_{12}H_{12}]$ с производными бензимидазола и анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ — первых примеров подобных соединений.

Ранее нами установлено, что процесс комплексообразования меди(I) с производными бензимидазола, используемыми в настоящей работе, в отсутствие кластерных анионов бора также сопровождается окислением меди(I) до меди(II), однако при этом происходит разрыв линкерной связи $C=N$ в 1-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-*N*-цикло-

гексилметанимине (L^3) [33]. Следует отметить, что наличие кластерных анионов бора приводит к сохранению структуры данного лиганда, что было показано ранее для *κ*-додекаборатного аниона [25], а также обнаружено для *κ*-додекаборатного аниона в настоящей работе.

В дальнейшем для стабилизации степени окисления меди +1 в системах с *κ*-додекаборатным анионом реакции комплексообразования в присутствии производных бензимидазола проводили с использованием в качестве растворителя CH_2I_2 , обладающего ярко выраженными восстановительными свойствами.

Действительно, при наличии аналогичных исходных компонентов ($\{Ph_4PCu^I[B_{12}H_{12}]\}_n$ и L^1-L^3) в CH_2I_2 наблюдали появление темно-красной окрас-

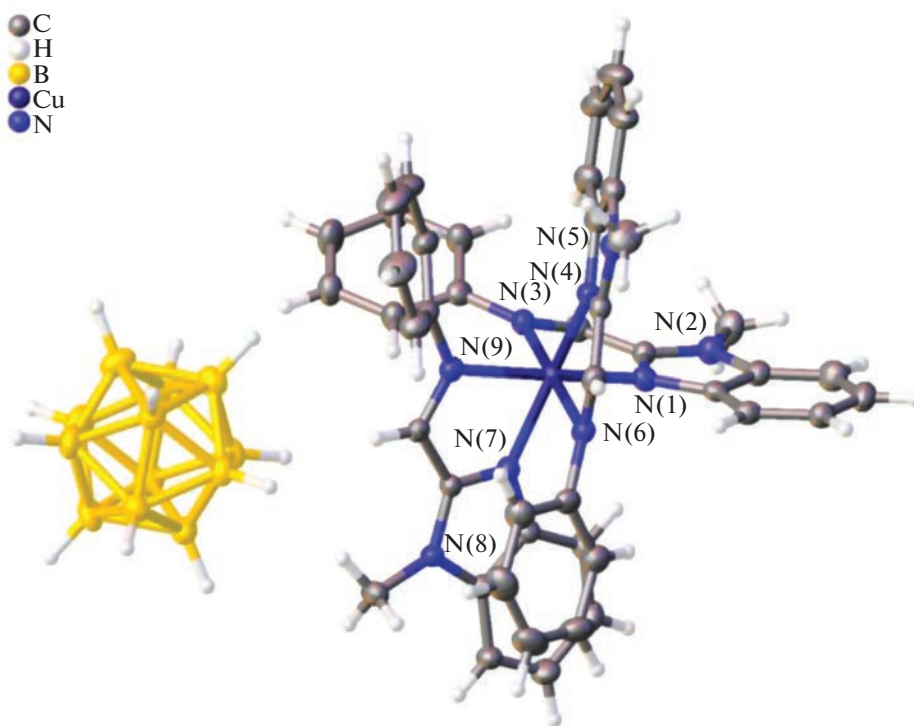


Рис. 1. Строение комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$). Молекулы растворителя не показаны.

ки реакционного раствора, свидетельствующей о сохранении в растворе ионов меди(I). Затем в ходе изотермического упаривания на воздухе в течение 48 ч наблюдали образование красно-коричневых кристаллических осадков биядерных комплексов меди(I) с органическими лигандами L и мостиковыми атомами йода (схема 2).

Следует отметить, что присутствие в составе соединений йодид-ионов обусловлено природой используемого растворителя. Ранее образование

хлорид-ионов наблюдали в системе $\text{Cu}(\text{I})\text{—bipy—}[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ при проведении реакции комплексообразования в CH_2Cl_2 [34]. Присутствующие в реакционных растворах заряженные галогенид-ионы, способные выступать в качестве конкурирующих лигандов, как правило, и обуславливают неучастие кластерных анионов в формировании координационных полиэдров меди, вплоть до их отсутствия в составе комплексов.

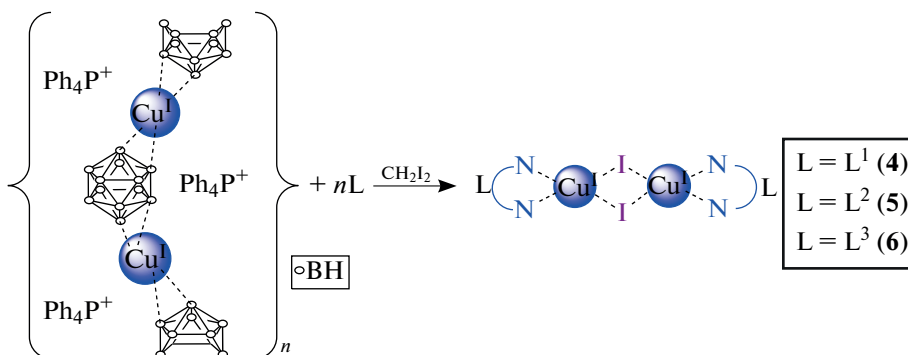


Схема 2. Взаимодействие $\{\text{Ph}_4\text{PCu}^{\text{I}}[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\}_n$ с органическими лигандами $\text{L}^1\text{—L}^3$ в CH_2I_2 .

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что в данных условиях получение комплексов меди(I) с лигандами — произ-

водными бензимидазола L и *клозо*-додекаборатным анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ не представляется возможным. В данных условиях кластерный

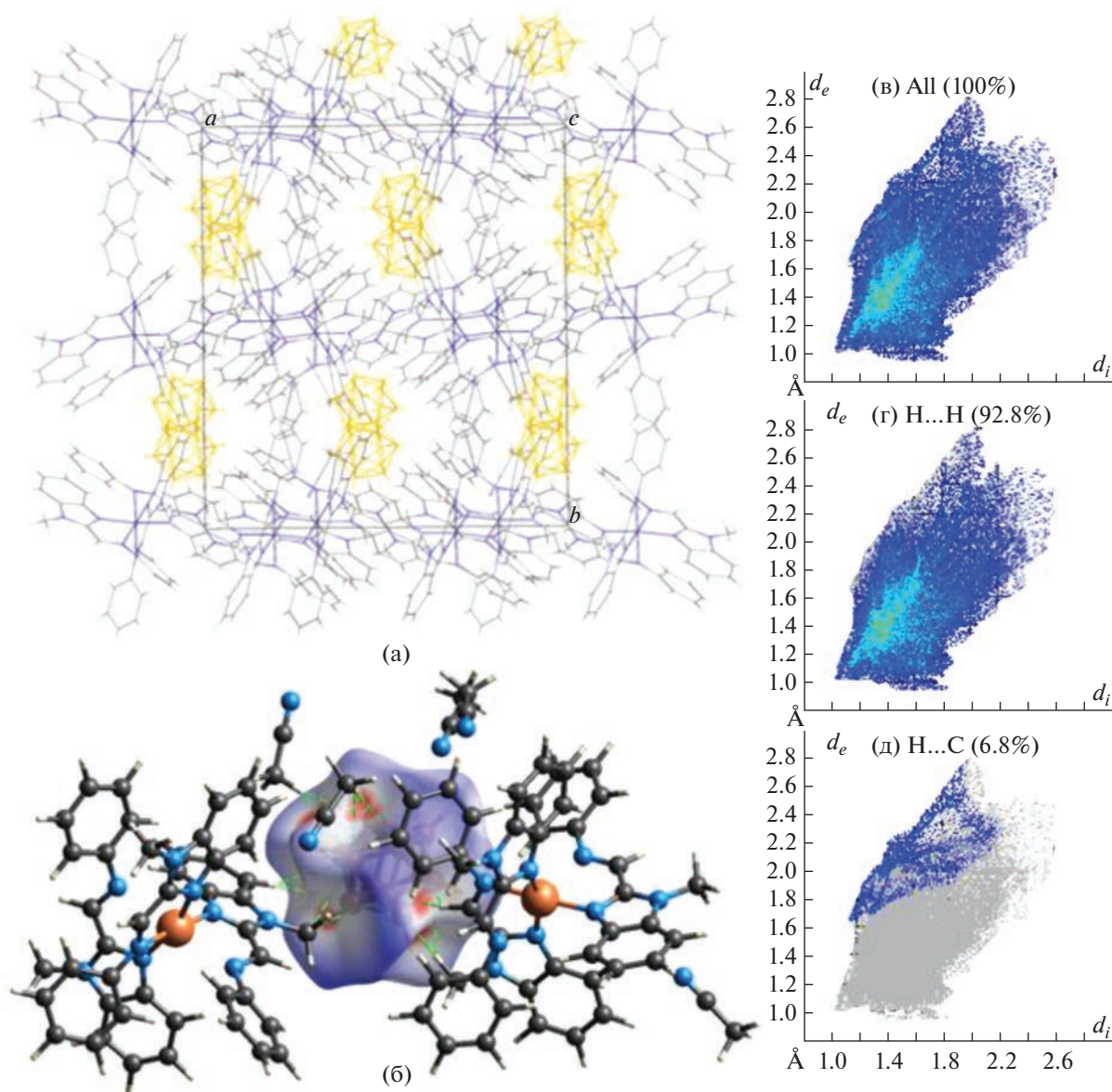


Рис. 2. Фрагмент кристаллической упаковки (а) и $d_{\text{норм}}$ поверхность Хиршфельда аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в комплексе $1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (б); 2D-развертка поверхности Хиршфельда аниона (в) и границы контактов Н...Н (г), Н...С/С...Н (д).

анион бора не может конкурировать с более “мягким” основанием — атомом йода.

Полученные соединения идентифицированы и охарактеризованы физико-химическими методами анализа, в том числе для комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) и $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6) выполнено рентгеноструктурное исследование.

Кристаллографически независимая часть орторомбической элементарной ячейки ($Pbca$) комплекса $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ($1 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) (рис. 1) содержит комплексный катион $[\text{Cu}(\text{L}^1)_3]^{2+}$, анион $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и две сольватные молекулы аце-

тонитрила. Окружение атома меди(II) в комплексе искаженно-октаэдрическое, длины связи $\text{Cu}-\text{N}_{\text{имид}}$ лежат в диапазоне 1.986(3)–2.027(2) Å, а длины связи $\text{Cu}-\text{N}_{\text{имин}}$ — в интервале 2.124(3)–2.479(2) Å. Такой разброс значений может быть связан со стерическими затруднениями при координации лиганда. Валентные углы N1Cu1N3 , N1Cu1N6 и N1Cu1N4 составляют 74.47(9)°, 104.27(9)° и 91.55(10)° соответственно. Разворот фенильной группы относительно основной плоскости лиганда L^1 в комплексе составляет 34°, 42° и 48°.

При упаковке катионы $[\text{Cu}(\text{L}^1)_3]^{2+}$ образуют слой, параллельные плоскости ac , в то время как

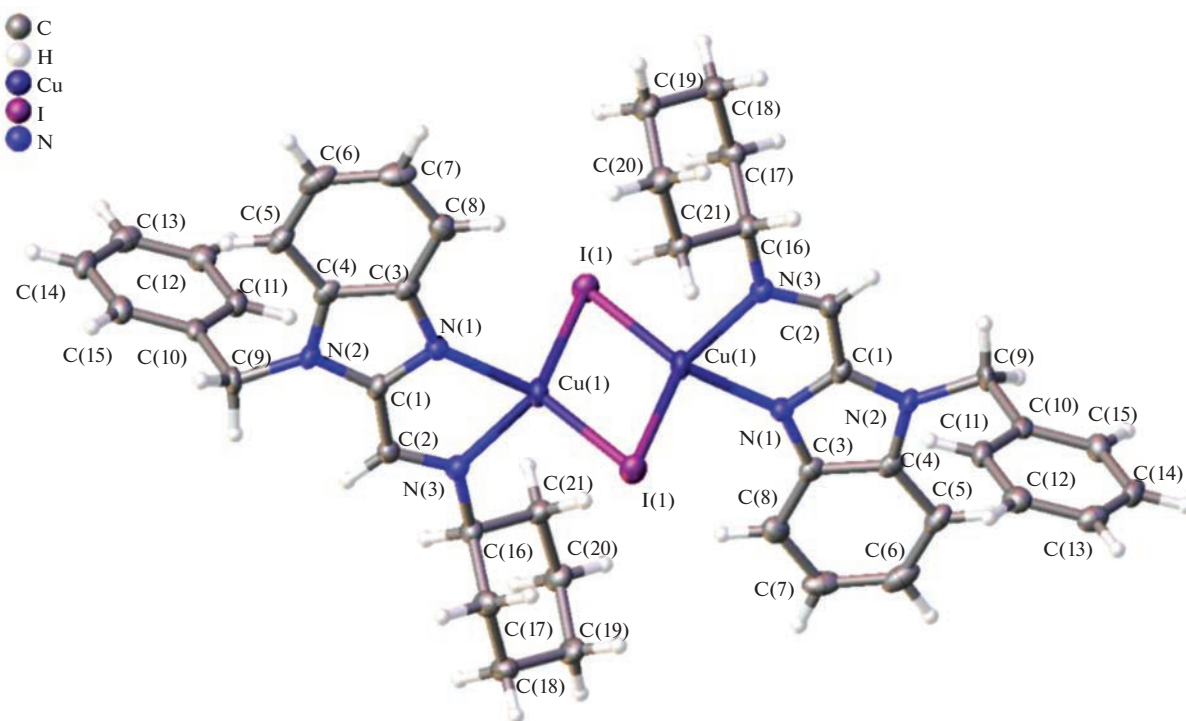


Рис. 3. Структура комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6).

анионы $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ расположены в каналах, параллельных оси c , образованных катионами (рис. 2а). Катионы и молекулы ацетонитрила связаны с *клозо*-додекаборатным анионом слабыми взаимодействиями $\text{CH}\cdots\text{NB}$, которые представлены на поверхности Хиршфельда аниона в виде красных пятен и показаны пунктирными зелеными линиями на рис. 2б. На данный тип взаимодействий приходится 92.8% поверхности Хиршфельда аниона, на контакты $\text{H}\cdots\text{C}$ – 6.8% поверхности аниона, на взаимодействия $\text{H}\cdots\text{N}$ – остальные 0.4% поверхности.

Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки ($P2_1/c$) комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6) (рис. 3) содержит половину биядерного комплекса 6. Каждый атом меди(I), находящийся в искаженно-тетраэдрическом окружении, связан с двумя мостиковыми ионами I^- ($\text{Cu}\cdots\text{I}$ 2.5773(6) и 2.6188(9) Å) и двумя атомами азота хелатирующего лиганда L^1 ($\text{Cu}\cdots\text{N}_{\text{имид}}$ 2.081(3) Å, $\text{Cu}\cdots\text{N}_{\text{имин}}$ 2.130(3) Å). Расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ в комплексе составляет 2.5760(9) Å, что сопоставимо со значениями в других подобных системах [34]. Бензимидазольный фрагмент, сопряженный с иминогруппой лиганда L^3 , практически плоский ($\text{RMSD} = 0.052$ Å). Торсионный угол C4N2C9C10 составляет 72.5° , торсионный угол C2N3C16C17 – 93.7° .

Комплексные молекулы $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (6) связаны с соседними комплексами за счет $\pi\text{--}\pi$ -взаимодействий и образуют 2D-каркас, параллельный плоскости bc . На поверхности Хиршфельда комплекса 6 $\pi\text{--}\pi$ -контакты показаны в виде красного пятна на поверхности и пунктирной зеленой линией (рис. 4). Дополнительно молекулы связаны за счет взаимодействий $\text{CH}\cdots\pi$, на которые приходится 23.1% поверхности Хиршфельда молекулы и контактов $\text{H}\cdots\text{I}$ (10.2% поверхности). На взаимодействия $\text{H}\cdots\text{H}$ приходится 59.5% поверхности комплекса.

Наличие в ИК-спектрах комплексов 1–3 только узкой интенсивной полосы валентных колебаний “свободных” BH -связей $\nu(\text{BH})$ в интервале $2500\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ и отсутствие полосы поглощения валентных колебаний координированных BH -связей $\nu(\text{BH})_{\text{МНВ}}$ свидетельствуют об отсутствии взаимодействия между атомом металла и BH -группами *клозо*-додекаборатного аниона (рис. 5). Перераспределение интенсивностей, а также изменение количества и смещение максимумов полос поглощения в области $1600\text{--}700\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах синтезированных соединений по сравнению с ИК-спектрами некоординированных лигандов отражают координацию органических лигандов $\text{L}^1\text{--}\text{L}^3$ атомом металла.

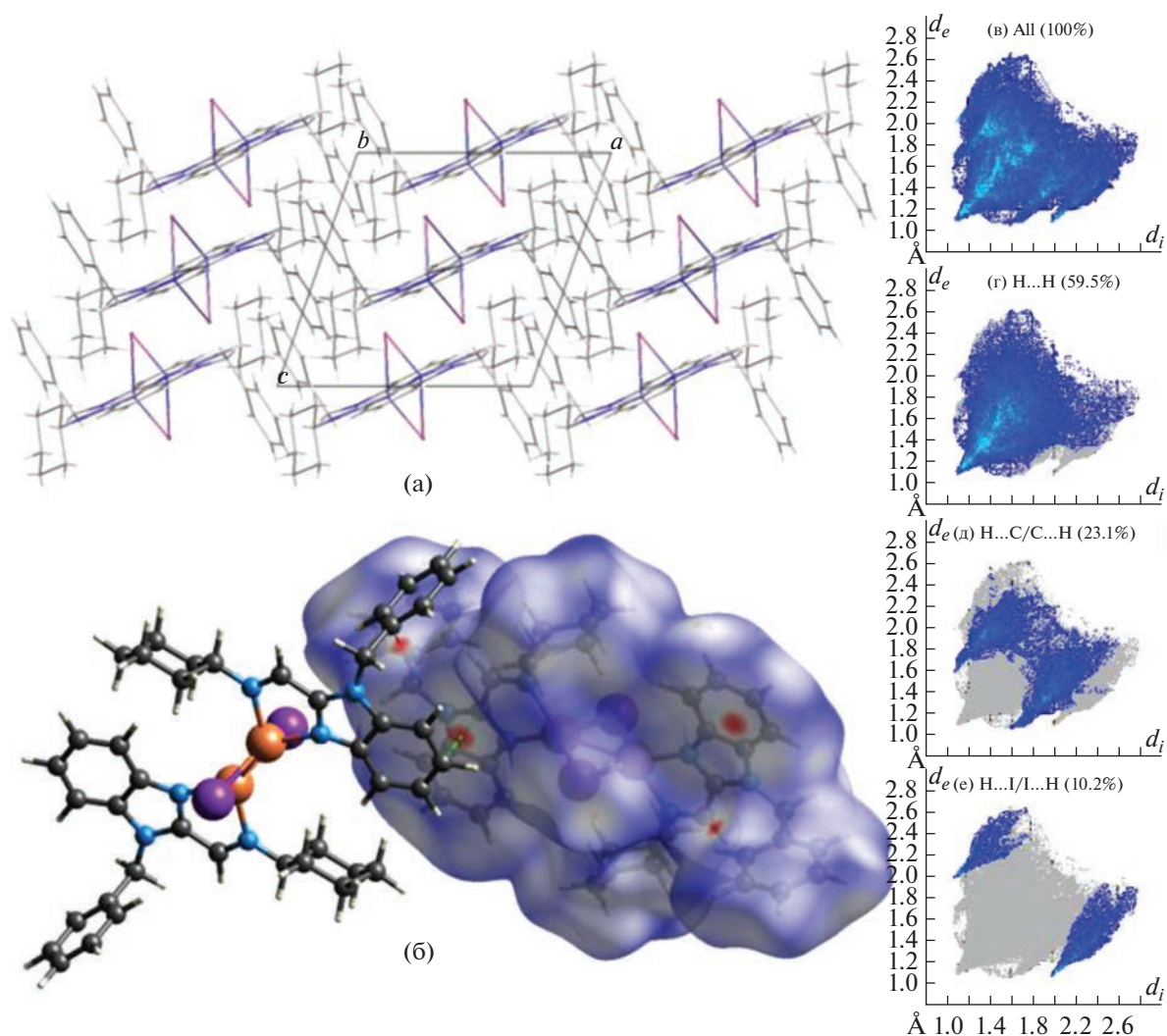


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки (а) и $d_{\text{погн}}$ поверхность Хиршфельда комплекса $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ (б); 2D-развертка поверхности Хиршфельда молекулы (в) и границы контактов Н...Н (г), Н...С/С...Н (д) и Н...I/I...Н (е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности процесса комплексообразования меди(I) с лигандами — производными бензимидазола $\text{L}^1\text{—L}^3$ в присутствии *κ*-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ в органических растворителях, в том числе обладающих восстановительными свойствами (ацетонитрил, диодметан). Установлено, что в реакциях комплексообразования, сопровождаемых окислительно-восстановительными процессами, в ацетонитриле образуются *трис*-хелатные комплексы состава $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$, последние являются первыми примерами комплексов меди(II) с производными бензимидазола и кластерными анионами бора. Проведение реакций в диодметане приводит к стабилизации степени окисления меди +1 и образованию димеров $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$ с мостиковыми атомами йода. Следует отметить, что в ходе исследуемых

превращений структура лиганда люминофора L^3 сохраняется. Методом РСА определены структуры комплексов $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{L}^1)_3][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$ и $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\text{L}^3)_2(\mu\text{-I})_2]$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеноструктурные исследования выполнены в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00265).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают, что у них нет конфликта интересов.

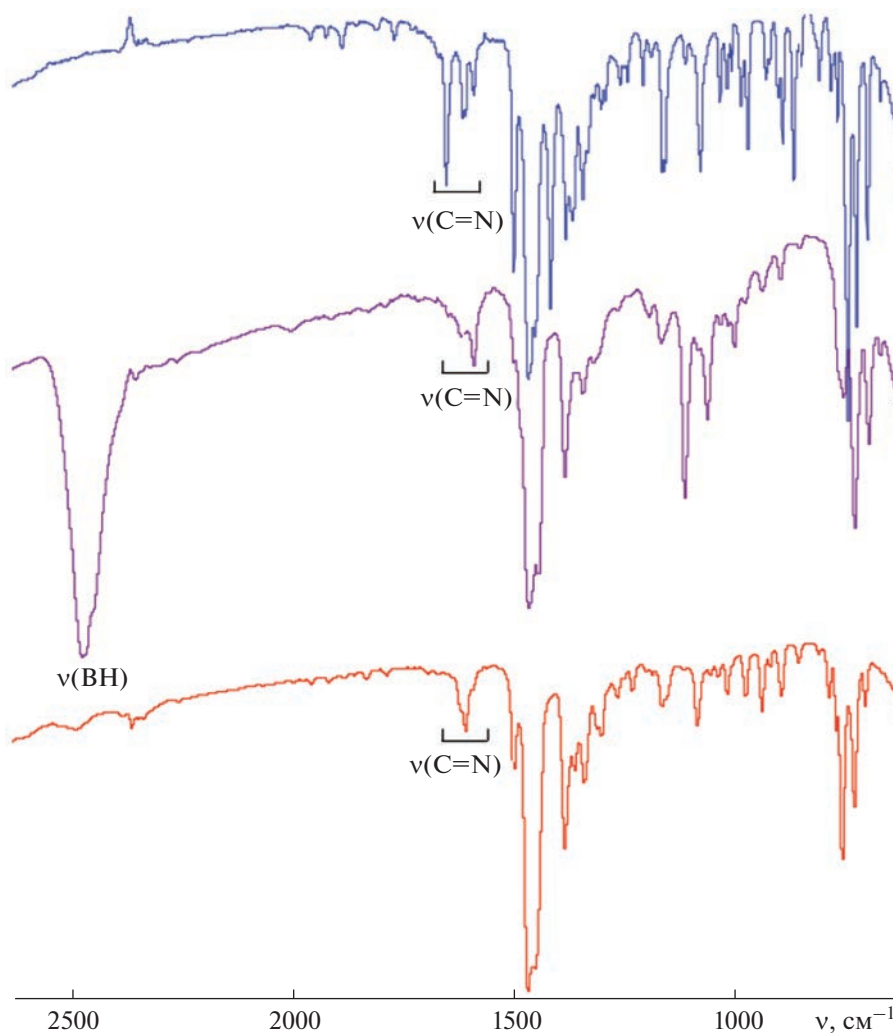


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров лиганда L^3 (синий), комплексов $[Cu^{II}(L^3)_3][B_{12}H_{12}]$ (1) (фиолетовый) и $[Cu^I_2(L^3)_2(\mu-I)_2]$ (6) (красный).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы,
доступные по адресу
<https://doi.org/10.31857/S0044457X2260219X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumaravel G., Raman N. // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 70. P. 184.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.08.069>
2. Mahmood K., Hashmi W., Ismail H. et al. // Polyhedron. 2018. V. 157. P. 326.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.10.020>
3. Rajarajeswari C., Loganathan R., Palaniandavar M. et al. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 8347.
<https://doi.org/10.1039/C3DT32992E>
4. Galal S., Hegab K., Hashem A., Youssef N. // Eur. J. Med. Chem. 2010. V. 45. P. 5685.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.09.023>
5. Gupta M., Mathur P., Butcher R. // Inorg. Chem. 2001. V. 40. P. 878.
<https://doi.org/10.1021/ic000313v>
6. Puchonová M., Švorec J., Švorec E. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2017. V. 455. P. 298.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.10.034>
7. Lavrenova L.G., Kuz'menko T.A., Ivanova A.D. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 4341.
<https://doi.org/10.1039/C7NJ00533D>
8. Иванова А.Д., Кузьменко Т.А., Смоленцев А.И. и др. // Журн. коорд. химии. 2021. Т. 47. С. 689.
9. Xiao B., Hou H., Fan Y.J. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.01.010>
10. Chen W., Xi C., Wu Y. // J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 4381.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.07.006>
11. Hao P., Zhang S., Sun W.-H. et al. // Organometallics. 2007. V. 26. P. 2439.
<https://doi.org/10.1021/om070049e>

12. Haneda S., Gan Z., Eda K., Hayashi M. // *Organometallics*. 2007. V. 26. P. 6551.
<https://doi.org/10.1021/om7008843>
13. Sun W.-H., Hao P., Zhang S. et al. // *Organometallics*. 2007. V. 26. P. 2720.
<https://doi.org/10.1021/om0700819>
14. Korolenko S.E., Zhuravlev K.P., Tsaryk V.I. et al. // *J. Lumin.* 2021. V. 237. P. 118156.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118156>
15. Yang B.B., Zhao F., Xu S.X., He H.F. // *Chin. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 35. P. 1020.
<https://doi.org/10.11862/CJIC.2019.129>
16. Wu T.-C., Zhao F.-Z., Hu Q.-L. et al. // *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. P. e5691.
<https://doi.org/10.1002/aoc.5691>
17. Huang T.-H., Hu Q.-L., Zhao F.-Z. et al. // *J. Lumin.* 2020. V. 227. P. 117530.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117530>
18. Zi X., Liu C., Lu W. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2021. V. 647. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/zaac.202100238>
19. Huang T.-H., Luo C., Zheng D. // *Org. Electron.* 2021. V. 97. P. 106273.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2021.106273>
20. Song Y.-L., Jiao B.-J., Liu C.-M. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2019. P. 107689.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2019.107689>
21. Авдеева В.В., Дзюова А.Э., Полякова И.Н. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2013. Т. 58. С. 746.
22. Avdeeva V.V., Dziova A.E., Polyakova I.N. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2015. V. 430. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.02.029>
23. Кочнев В.К., Авдеева В.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. // *Журн. неорганической химии*. 2014. Т. 59. С. 1512.
24. Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V. et al. // *Polyhedron*. 2021. V. 194. P. 114902.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114902>
25. Nikiforova S.E., Kubasov A.S., Goeva L.V. et al. // *Polyhedron*. 2022. V. 226. P. 116108.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116108>
26. Korolenko S.E., Kubasov A.S., Khan N.A. et al. // *J. Cluster Sci.* 2022.
<https://doi.org/10.1007/s10876-022-02263-0>
27. Greenwood N.N., Morris J.H. // *Proc. Chem. Soc.* 1963. V. 11. P. 338.
28. Авдеева В.В., Полякова И.В., Гоева Л.В. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2015. Т. 60. С. 901.
29. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
30. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M., Stalke D. // *J. Appl. Crystallogr.* 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
31. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
32. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
33. Korolenko S.E., Malinina E.A., Avdeeva V.V. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2022. V. 539. P. 121038.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121038>
34. Малинина Е.А., Авдеева В.В., Короленко С.Е. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 69. С. 1208.
35. Xu Ch., Lv Le, Zhang Zh., Liu W. // *J. Cluster Sci.* 2020.
<https://doi.org/10.1007/s10876-020-01886-5>

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.45+546.05

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Ti–B НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ

© 2023 г. А. С. Константинов^a, *, А. П. Чижиков^a, М. С. Антипов^a, П. М. Бажин^a

^aИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: mora1997@mail.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 02.02.2023 г.

Изучено влияние соотношения исходных компонентов порошков титана и бора на температуру и скорость горения в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также на микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства стержней, полученных методом СВС-экструзии. Объектами исследования служили материалы с расчетным фазовым составом продуктов синтеза TiB–(20–40) мас. % Ti. Рассмотрен вопрос об образовании твердого раствора бора в титане. На основании результатов СЭМ, РФА и измеренных механических характеристик установлена текстурированность полученных материалов (вискеры TiB выстраиваются вдоль направления приложения внешнего давления). Электрическая проводимость всех изученных составов близка к проводимости чистого титана, а при увеличении массовой доли бора происходит незначительное повышение электрического сопротивления. Установлено, что с ростом массовой доли твердого раствора бора в титане от 20 до 40 мас. % прочность материала при трехточечном изгибе увеличивается до 1.7 раза.

Ключевые слова: борид титана, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, композит, вискер, текстура

DOI: 10.31857/S0044457X22602395, **EDN:** UFZSSY

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе титановой матрицы (ТМС) обеспечивают наиболее высокую удельную прочность и модуль упругости по сравнению со стальными и никелевыми материалами [1, 2]. Высокотемпературные ТМС могут обеспечить до 50% снижение массы конструкции по сравнению с монокристаллическими суперсплавами, сохраняя при этом эквивалентную прочность и жесткость в реактивных двигателях авиационной техники и ракетостроения [3, 4]. Благодаря нетоксичности, биоактивности и биосовместимости титана ТМС на его основе получают все большее признание в области биомедицинских имплантатов [5–9]. Спектр применения ТМС находится в областях, требующих от материала и изделия на его основе высоких значений коррозионной стойкости, высокой твердости, износостойкости и стабильности при повышенных температурах [10–12]. Независимо от вида упроч-

нения непрерывными волокнами [13–16] или мелкодисперсными частицами [17, 18], уникальные свойства ТМС выдвигают их на передний план обширных программ исследований и разработок по всему миру [19].

Упрочняющие фазы могут быть включены в матрицу двумя типами методов: *ex situ* и *in situ* в зависимости от того, происходят ли химические реакции при взаимодействии с матрицей. При *ex situ* производственных процессах стоимость конечного изделия возрастает в разы в соответствии с расходом трудо- и энергозатрат. Под воздействием высоких температур и давлений в ТМС образуются нежелательные вторичные фазы, возникают дефекты кристаллической решетки, а адгезионная прочность межфазных границ понижается [20, 21]. Наиболее прочная межфазная связь возникает между матрицей и упрочняющими частицами в случае применения методов *in situ*, что приводит к повышению трибологических показателей конечного материала [22]. Синтези-

Таблица 1. Исходные компоненты и параметры СВС-экструзии

Расчетный фазовый состав продуктов СВС-экструзии	TiB–20 мас. % Ti	TiB–30 мас. % Ti	TiB–40 мас. % Ti
Номер образца	1	2	3
Исходные компоненты, мас. %	Ti B	85.3 14.7	87.1 12.9
Относительная плотность	0.44	0.46	0.49
Температура горения, °C	1780	1700	1660
Скорость распространения фронта горения, мм/с	12.6	12.0	11.3
Давление плунжера пресса, МПа	50	50	50
Скорость перемещения плунжера пресса, мм/с	55	60	65
Время задержки перед приложением давления, с	4.0	4.5	5.0

рованные *in situ* вискеры TiB считаются одной из наиболее эффективных упрочняющих фаз для ТМС из-за их хорошей химической совместимости, близких значений плотности и коэффициента термического расширения с титаном [23, 24].

На сегодняшний день для получения ТМС используется большое количество технологий: искровое плазменное спекание [25, 26], селективное лазерное спекание [11, 27], плазменная наплавка [28], горячее изостатическое прессование [29], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [30–34] и др. Метод СВС представляет собой процесс послойного прохождения волны экзотермической химической реакции по образцу. При этом выделяемая энергия передается от слоя к слою, инициируя в нем химическую реакцию. Разработанная на базе СВС технология СВС-экструзии сочетает в себе процесс горения в режиме СВС с совместным воздействием высокотемпературного сдвигового деформирования, что позволяет за десятки секунд получать ТМС с заданной структурой и свойствами [35–40].

В данной работе методом СВС-экструзии получены цилиндрические стержни из порошковых материалов на основе системы Ti–B. Целью настоящего исследования являлось изучение влияния соотношения исходных компонентов – порошков титана и бора – на температуру и скорость горения в режиме СВС, микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства стержней, полученных методом СВС-экструзии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе для получения ТМС на основе системы Ti–B в качестве исходных реагентов использовали коммерчески доступные порошки титана (99.1 мас. %, 45 мкм) и бора (аморфный черный, 18.4 мас. %, 10 мкм). В качестве составов для проведения СВС-экструзии подобраны три, обладающих наилучшей способностью к формированию [41] (табл. 1). С учетом фазовой диаграммы Ti–B выбранные смеси порошков расположены

близко к точке перитектики ($t = 2200^\circ\text{C}$). При этом реакцией, определяющей распространение волны горения, является реакция образования моноборида титана [34].

Порошки титана и бора предварительно сушили в течение 7 ч и перемешивали в шаровых мельницах со скоростью вращения барабана 20 об/мин при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 12 ч. Просушенные порошки прессовали в цилиндрические образцы массой 35 г, диаметром 25 мм. Цилиндрические образцы помещали в пресс-форму и вольфрамовой спиралью инициировали СВС. Фронт горения представлял собой плоскую волну, которая распространялась со скоростью 11.3–12.6 мм/с в зависимости от исходного состава (табл. 1). Через время задержки 4–5 с синтезируемый материал подвергали сдвиговому высокотемпературному деформированию через фильеру диаметром 4 мм. Указанные условия реализуются в методе СВС-экструзии [41–46]. В результате были получены цилиндрические стержни длиной до 300 мм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных материалов проводили на дифрактометре ДРОН-3М. Регистрацию рентгенограмм вели с измельченных в порошок стержней в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов $2\theta = 30^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02 и экспозицией 2 с. Микроструктуру стержней исследовали на продольном и поперечном сечениях с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией Ultra plus (Carl Zeiss, Германия) сверхвысокого разрешения (SEM). Пористость измеряли методом гидростатического взвешивания, микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3, измерение предела прочности при трехточечном изгибе проводили на испытательной машине РЭМ-20А (Метротест, РФ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На дифракционной картине всех трех исследуемых составов можно наблюдать двухфазный про-

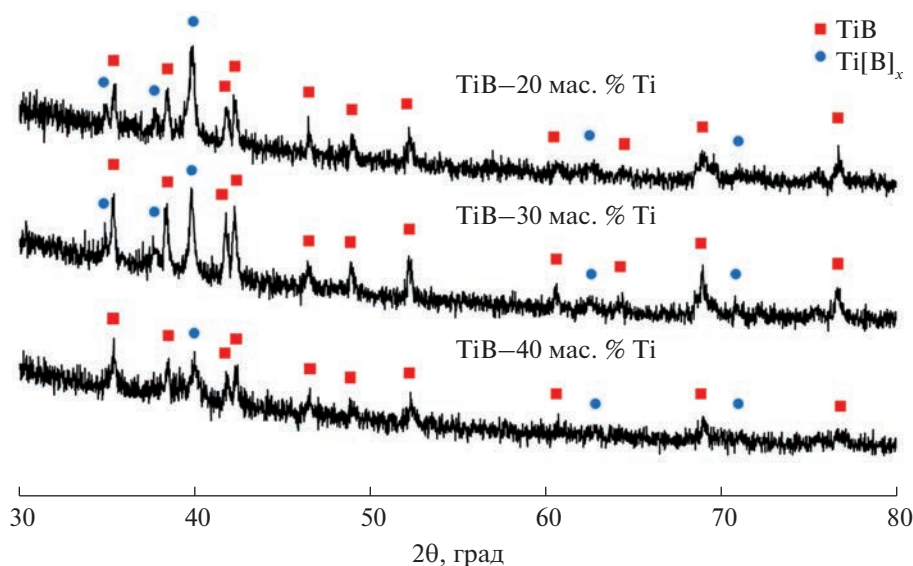


Рис. 1. Результаты РФА составов TiB–20 мас. % Ti, TiB–30 мас. % Ti, TiB–40 мас. % Ti.

дукт, в котором упрочняющей фазой является монокристаллит титана TiB (рис. 1). Дифракционные линии Ti существенно смещены в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров кристаллической ячейки и связано с образованием твердого раствора на основе титана. В качестве химических элементов, которые могли бы внедриться в решетку титана при СВС-экструзии, могли выступить бор, кислород или азот. При проведении СВС-экструзии шихтовая смесь находится в относительно изолированной от атмосферы воздуха камере пресс-формы (это не вакуум, но доступ воздуха затруднен). Можно предположить, что наличие кислорода и азота связано с их присутствием на поверхности исходных порошков в адсорбированном состоянии или в замкнутом поровом пространстве. Оценка количества кислорода для образования твердого раствора $\text{Ti}[\text{O}]_{0.325}$ показывает, что при массе исходного образца ~10 г требуется ~1 л O_2 . В работе масса образцов составляла 35 г, что должно соответствовать ~3.5 л кислорода. Такое содержание кислорода на поверхности частиц исходной смеси в адсорбированном состоянии или в виде оксидов маловероятно. Энергодисперсионный анализ свидетельствует об отсутствии азота и кислорода в составе синтезированного материала (рис. 2). Следовательно, образование твердых растворов кислорода или азота в титане за счет наличия остатков воздуха в порах исключено. Растворимость бора в титане, согласно равновесной диаграмме состояний при нормальных условиях, не превышает 0.05%. В работе [34] в инертной атмосфере методом СВС без высокотемпературного сдвигового воздействия также был получен материал с наличием бора в α -Ti. Параметры элементарной ячейки фазы твердого рас-

твора $\text{Ti}[\text{B}]_x$ ($a = 2.9703$, $c = 4.7785$ Å) [34], имеющего, как и α -Ti, гексагональную структуру, соответствуют параметрам ячейки фазы, полученной в настоящей работе (табл. 2). Таким образом, сделан вывод, что фаза, образовавшаяся в условиях СВС-экструзии, является твердым раствором бора в α -Ti с узким пределом концентрации и не зависит от массовой доли бора в исходной смеси.

Микроструктура всех полученных материалов представлена матрицей, как установлено выше, на основе твердого раствора $\text{Ti}[\text{B}]_x$ и равномерно распределенной в ней упрочняющей фазой моно-

Таблица 2. Параметры ячейки твердых растворов В, О, N в α -Ti

Фаза	Параметры ячейки TiB	
	a , Å	c , Å
α -Ti PDF № 000-004-1294	2.951	4.683
$\text{Ti}[\text{N}]_{0.3}$ PDF № 000-041-1352	2.974	4.792
$\text{Ti}[\text{O}]_{0.325}$ PDF № 001-073-1581	2.970	4.775
$\text{Ti}[\text{B}]_x$ [34]	2.970	4.778
$\text{Ti}[\text{B}]_x$ 1 (TiB–20 мас. % Ti)	2.972	4.723
$\text{Ti}[\text{B}]_x$ 2 (TiB–30 мас. % Ti)	2.970	4.770
$\text{Ti}[\text{B}]_x$ 3 (TiB–40 мас. % Ti)	2.966	4.771

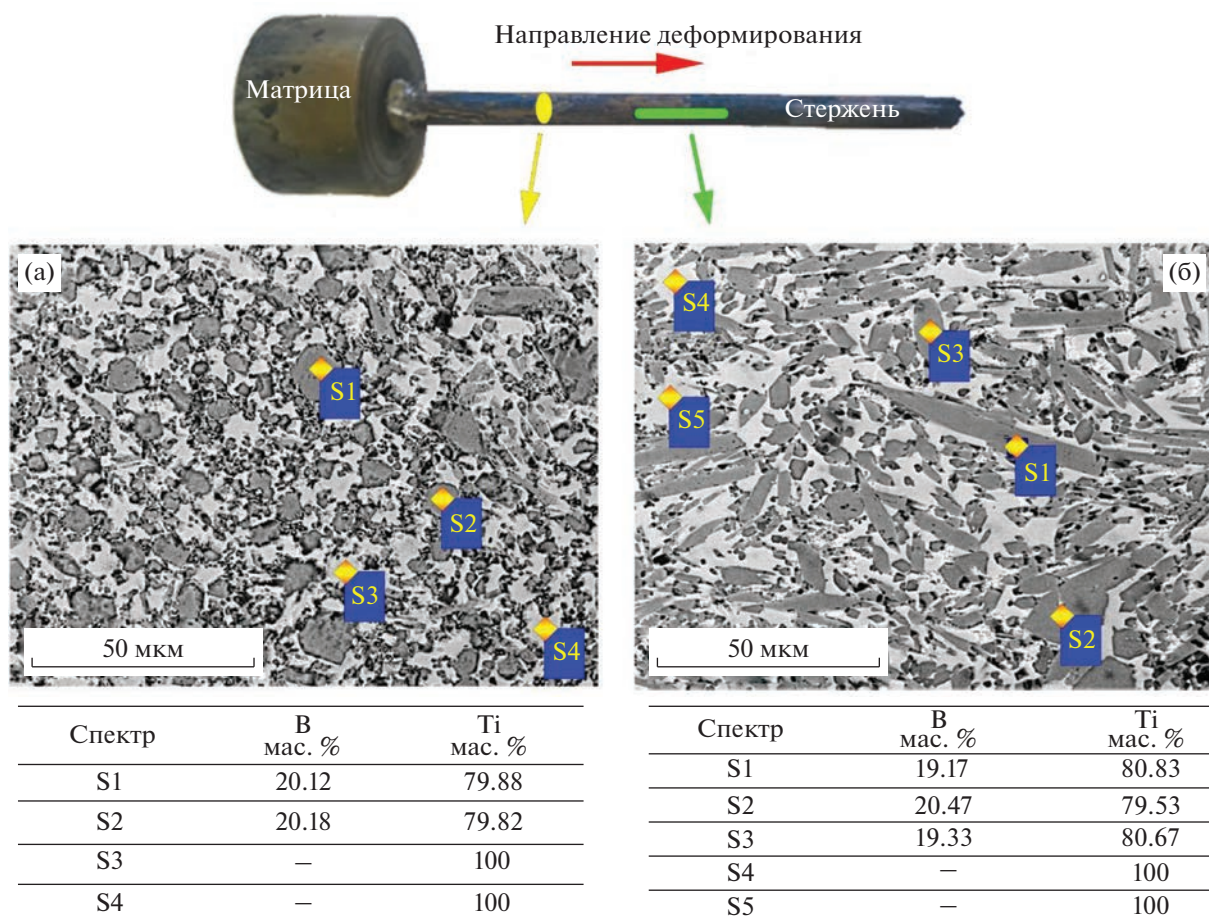


Рис. 2. СЭМ стержней TiB–30 мас. % Ti в продольном (а) и в поперечном (б) сечениях.

борида титана (TiB) (рис. 3). Зерна TiB имеют вытянутую форму вискеро́в с длиной, значительно превосходящей их ширину. Увеличение доли свободного титана в смеси от 20 до 40 мас. % приводит к росту доли жидкой фазы в процессе синтеза, что влечет за собой увеличение времени задержки (от 4 до 5 с) для нахождения материала в оптимальном температурно-временном интервале при приложении внешнего давления. В таком интервале материал обладает необходимым уровнем пластичности для получения компактного материала (композита). За счет сдвигового деформирования при СВС-экструзии происходит залечивание образовавшихся пор, трещин и дефектов, что положительно сказывается на свойствах компактного материала. Установлено, что с увеличением содержания доли твердого раствора бора в титане $Ti[B]_x$ с 20 до 40 мас. % наблюдается некоторое снижение размеров, образующихся вискеро́в. В данном случае имеет место конкуренция двух факторов. Во-первых, при уменьшении количества боридной составляющей снижается число центров кристаллизации и увеличивается их отдаленность друг от друга, появляется возможность для

роста более крупных вискеро́в. В результате в синтезированных материалах локально наблюдаются вискеро́ы шириной до 10 мкм и длиной до 30 мкм (табл. 3). Во-вторых, увеличение доли свободного титана в материале приводит к снижению температуры горения с 1780 до 1660°C за счет того, что часть теплоты расходуется на нагрев и плавление свободного титана. Чем меньше температура горения изучаемого состава, тем быстрее остывает синтезированный материал, что предотвращает рост вискеро́в TiB.

Для изучения структурных и фазовых составляющих полученные стержни разрезали в продольных и поперечных сечениях, после этого шлифы подвергали химическому травлению в растворе 30% HNO_3 + 3% HF (рис. 3). Предпочтительным ростом кристаллов моноборида титана является направление $[010]$, что становится причиной образования TiB в форме вискеро́в. Их длина может многократно превышать поперечные размеры. Вискеро́ы TiB образуют шестигранники в поперечном сечении, ограниченные плоскостями (100), (101) и (101). Реализованное в процессе СВС-экструзии высокотемпературное сдвиговое дефор-

Таблица 3. Характерные размеры вискеро́в TiB

Номер образца	Состав	Ширина вискеро́в, мкм	Длина вискеро́в, мкм
1	TiB–20 мас. % Ti	1–10	2–20
2	TiB–30 мас. % Ti	1–8	2–30
3	TiB–40 мас. % Ti	0.05–5	1–30

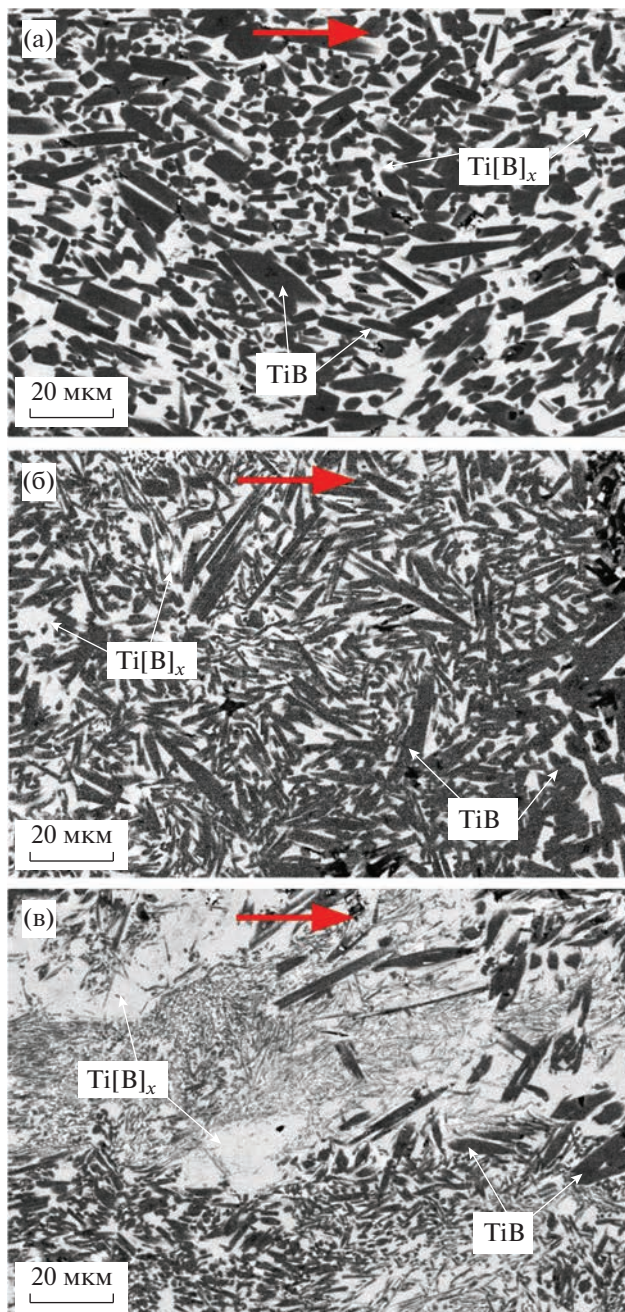


Рис. 3. СЭМ стержней составов: TiB–40 мас. % Ti (а); TiB–30 мас. % Ti (б); TiB–20 мас. % Ti (в).

мирование приводит к ориентации макрообъемов и вискеро́в TiB вдоль направления приложенного внешнего давления. Это отличает их от материалов на основе системы Ti–B, полученных методом свободного СВС-сжатия, где вискеры TiB выстраиваются в плоскости, перпендикулярной вектору приложенного внешнего давления [42].

Физико-механические свойства полученных стержней представлены в табл. 4. Микротвердость стержней измеряли в продольном и поперечном сечениях. Во всех случаях микротвердость в поперечных сечениях выше, что также подтверждает образование текстурированности в полученных материалах. Установлено, что с увеличением доли свободного титана снижается пористость за счет увеличенного объема титановой матрицы, которая при сдвиговом деформировании в большей степени заполняет поры в материале. Для всех полученных составов измерена электропроводность при комнатной температуре. Установлено, что проводимость всех изученных электродов близка к проводимости чистого титана, а при увеличении массовой доли бора в составе происходит незначительное повышение сопротивления. Также установлено, что с увеличением доли титановой матрицы в материале снижается микротвердость. Прочность при трехточечном изгибе увеличивается от 310 до 520 МПа с ростом массовой доли Ti[B]_x от 20 до 40 мас. %, что соответствует уровню свойств материалов, полученных методом СВС-прессования [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС-экструзии из порошковых смесей Ti и B получены цилиндрические стержни диаметром 4 мм и длиной до 300 мм. Исследование фазового состава показало, что материал содержит фазу TiB с орторомбической структурой и фазу твердого раствора бора в титане α -Ti[B]. Установлено, что содержание бора в α -Ti[B] существенно превышает его равновесное содержание по диаграмме состояний. С увеличением доли твердого раствора бора в титане Ti[B]_x от 20 до 40 мас. % снижается размер вискеро́в TiB. Результаты СЭМ и измерений физико-механических свойств указывают на образование текстуриро-

Таблица 4. Физико-механические свойства полученных материалов

Номер образца	Состав, мас. %	$\rho \times 10^{-7}$, Ом м	$\sigma \times 10^6$, С/м	Пористость, %	Микротвердость (продольное/поперечное сечение), HV	Прочность на изгиб, МПа
1	TiB–20 мас. % Ti	2.416	4.139	3–7	1217/1305	310 ± 10
2	TiB–30 мас. % Ti	2.222	4.500	3–4	1112/1240	411 ± 10
3	TiB–40 мас. % Ti	2.115	4.728	2–3	935/1014	520 ± 10

ванности в материале стержней. Показано, что в процессе СВС-экструзии висеры TiB выстраиваются вдоль направления приложенного внешнего давления. Электрическая проводимость всех изученных составов близка к проводимости чистого титана, а при увеличении массовой доли бора в составе происходит незначительное повышение сопротивления. Установлено, что с ростом массовой доли Ti[B]_x от 20 до 40 мас. % в материале прочность при трехточечном изгибе увеличивается до 1.7 раза.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hayat M.D., Singh H., He Z., Cao P. // Composites Part A. 2019. V. 121. P. 418. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005>
- Zhang Y., He S., Yang W. et al. // Mater. 2019. V. 12. № 23. P. 4006. <https://doi.org/10.3390/ma12234006>
- Joseph A.O., Jina Z., Yang H., Matthew S.D. // ACS Appl. Nano Mater. 2020. V. 3. № 8. P. 8208. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01640>
- Anil V.K., Gupta R.K., Prasad M.J.N.V., Narayana M.S.V.S. // J. Mater. Res. 2021. V. 36. № 3. P. 689. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00104-w>
- Comín R., Cid M.P., Grinschpun L. et al. // J. Appl. Biomater. Funct. Mater. 2017. V. 15. № 3. P. 176. <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000340>
- Chen Y., Zhang J., Dai N. et al. // Electrochim. Acta. 2017. V. 232. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.112>
- Sousa L., Alves A.C., Costa N.A. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 896. № 162965. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162965>
- Chen T., Li W., Liu D. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 1. P. 755. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.186>
- Otte J.A., Zou J., Patel R. et al. // Nanomater. 2020. V. 10. № 12. P. 1. <https://doi.org/10.3390/nano10122480>
- An Q., Huang L., Jiang S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 6. P. 8068. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.032>
- Feng Y., Feng K., Yao C. et al. // Mater. Des. 2018. V. 157. P. 258. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.045>
- Tao X., Yao Z., Zhang S. et al. // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 337. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.054>
- Zhang G., Li S., Qu H. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2022. V. 20. 8906135 <https://doi.org/10.1155/2022/8906135>
- Pathi H., Mishri T.K., Panigrahi S.R. et al. // East Eur. J. Phys. 2021. № 3. P. 5. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2021-3-01>
- Sanguigno L., Lepore M.A., Maligno A.R. // Adv. Transdisciplinary Eng. 2021. V. 15. P. 159. <https://doi.org/10.3233/ATDE210030>
- Zhang G., Yuan M., Hou H. // J. Plast. Eng. 2020. V. 27. № 9. P. 117. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-2012.2020.09.017>
- Weng F., Yu H., Du X. et al. // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 5. P. 7056. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.263>
- Song Y., Qiu F., Savvakini D. et al. // Mater. 2022. V. 15. № 3. P. 1049. <https://doi.org/10.3390/ma15031049>
- Muhammad D.H., Harshpreet S., Zhen H., Peng C. // Composites Part A. 2019. V. 121. P. 418. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005>
- Van P.P. // Eng. Struct. 2021. V. 229. 111567. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2020.111567>
- Yang Y., Chen J., Huang Z. // Int. J. Damage Mech. 2020. V. 29. № 1. P. 67. <https://doi.org/10.1177/1056789519854488>
- Dadbakhsh S., Mertens R., Hao L. et al. // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 1. 1801144. <https://doi.org/10.1002/adem.201801244>
- Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2040. [Ба- жин П.М., Константинов А.С., Чижиков А.П. и др. // Журн. неорганич. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1829. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601225>. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601696>
- Xie L., Ren S., Yin F. // Mater. Charact. 2023. V. 195. 112511. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112511>
- Tian N., Dong L.L., Wang H.L. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 867. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159093>
- Wu H., Lei C., Du Y. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 8. P. 11423. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.269>

27. *Huo P., Zhao Z., Du W., Bai P.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 14. P. 19546.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.292>
28. *Wang M., Cui H., Wei N. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 4. P. 4250.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b17286>
29. *Peng Y.B., Zhang W., Mei X.L. et al.* // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101009>
30. *Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 3. P. 433. [*Лапишин О.В., Болдырева Е.В., Болдырев В.В.* // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 3. С. 402.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21030119>
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>
31. *Chizhikov A.P., Konstantinov A.S., Bazhin P.M.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 8. P. 1115. [*Чижиков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М.* // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1002.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080031>
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080039>
32. *Radishevskaya N.I., Nazarova A.Y., L'vov O.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 2. P. 142. [*Радишевская Н.И., Назарова А.Ю., Львов О.В. и др.* // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 2. С. 151.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168520010112>
33. *Zhang X., Xu Q., Han J. et al.* // *Mater. Sci. Eng.* 2003. P. 41.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00635-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00635-4)
34. *Kovalev D.Yu., Konstantinov A.S., Konovalikhin S.V. et al.* // *Combust. Explosion Shock Waves.* 2020. V. 56. № 6. P. 648. [*Ковалев Д.Ю., Константинов А.С., Конавалихин С.В. и др.* // *Физика горения и взрыва.* 2020. Т. 56. № 6. С. 33.
<https://doi.org/10.15372/FGV20200604>
<https://doi.org/10.1134/S0010508220060040>
35. *Podlesov V.V., Radugin A.V., Stolin A.M., Merzhanov A.G.* // *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal.* 1992. V. 63. № 5. P. 525.
36. *Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P. et al.* // *Mater. Today Commun.* 2020. V. 25. P. 101484.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101484>
37. *Stel'makh L.S., Stolin A.M., Bazhin P.M.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. № 7. P. 695.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520070158>
38. *Konstantinov A.S., Bazhin P.M., Stolin A.M. et al.* // *Composites Part A.* 2018. V. 108. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.02.027>
39. *Bazhin P.M., Kostitsyna E.V., Stolin A.M. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 7. P. 9297.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.188>
40. *Bolotskaya A.V., Mikheev M.V.* // *Refract. Ind. Ceram.* 2020. V. 61. № 3. P. 336.
<https://doi.org/10.1007/s11148-020-00483-3>
41. *Antipov M.S., Bazhin P.M., Chizhikov A.P. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1658. [*Антипов М.С., Бажин П.М., Чижиков А.П. и др.* // *Журн. неорганической химии.* 2022. Т. 67. № 10. С. 1498.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22100361>
<https://doi.org/10.1134/S0036023622100564>
42. *Bazhin P., Chizhikov A., Stolin A. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 28444.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.262>
43. *Stolin A.M., Bazhin P.M.* // *J. SHS.* 2014. V. 23. № 2. P. 65.
<https://doi.org/10.3103/S1061386214020113>
44. *Bazhin P.M., Stolin A.M., Alymov M.I.* // *Nanotechnol. Russ.* 2014. V. 9. № 11–12. P. 583.
<https://doi.org/10.1134/S1995078014060020>
45. *Bazhin P.M., Kostitsyna E.V., Stolin A.M. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 7. P. 9297.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.188>
46. *Bazhin P.M., Stolin A.M., Shcherbakov V.A. et al.* // *Dokl. Chem.* 2010. V. 430. № 2. P. 58.
<https://doi.org/10.1134/S0012500810020072>

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.271;546.93;546.41;544.013

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ГЕКСАБОРИД КАЛЬЦИЯ–ИРИДИЙ

© 2023 г. В. В. Лозанов^a, *, Т. А. Гаврилова^b, Н. И. Бакланова^a

^aИнститут химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

^bИнститут физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: lozanov.25@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.12.2022 г.

После доработки 16.01.2023 г.

Принята к публикации 19.01.2023 г.

Исследованы процессы, происходящие в системе Ca–Ir–V. Изучен элементный и фазовый состав, а также морфология продуктов взаимодействия металлического иридия с гексаборидом кальция в интервале температур 700–1600°C. Установлено, что признаки начала взаимодействия наблюдаются уже при температуре 700°C, а первыми продуктами реакции являются бориды иридия IrB_{0.9} и IrB_{1.1}, причем IrB_{0.9} формируется в виде низкотемпературной и метастабильной высокотемпературной модификаций. Увеличение температуры выдержки в интервале 1000–1600°C приводит к формированию трех тройных соединений предположительного состава Ca₃Ir₈B₆, CaIr₄B₄ и CaIr₂B₂, причем о первых двух фазах ранее не сообщалось в литературе. Определены параметры элементарной ячейки новых соединений Ca₃Ir₈B₆ (на основе Sr₃Rh₈B₆) и CaIr₄B₄ (на основе LaIr₄B₄). Полученные результаты свидетельствуют о сложности происходящих в системе Ca–Ir–V процессов и многообразии тройных боридных фаз, которые могут представлять самостоятельный интерес для высокотемпературного материаловедения.

Ключевые слова: бориды иридия, тройные бориды, высокотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X22602152, **EDN:** UEPLWK

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в условиях неравновесного нагрева материала происходит диссипация тепловой энергии с помощью различных механизмов, например, излучения, испарения вещества с поверхности, теплопроводности вглубь материала, термоэлектронной эмиссии и т.д. [1–3]. Вследствие этого повышение устойчивости материалов при воздействии тепловых потоков высокой мощности в окислительной атмосфере является одним из актуальных направлений современного материаловедения. Системы на основе диборидов гафния или циркония в сочетании с карбидом кремния, формирующие в процессе окисления самозалечивающийся стеклоподобный слой, являются эффективным способом защиты конструктивных материалов от агрессивного воздействия высокоэнергетических газовых потоков [4–7]. Альтернативный подход заключается в использовании соединений на основе иридия, обладающих более высокой стойкостью к окислению [8–10].

Для повышения устойчивости защитных систем, в том числе на основе иридия, можно ввести в их состав соединения, которые обладают низкой работой выхода электронов. Это позволило бы увеличить эффект термоэлектронной эмиссии с поверхности материала и, соответственно, увеличить эффективность теплоотвода. В качестве такого соединения в настоящей работе предложено использовать гексаборид кальция CaB₆. Согласно литературным данным, соединения кальция имеют низкую работу выхода электронов (ϕ), для CaB₆ она составляет ~2.86 эВ [11]. При этом CaB₆ имеет высокую температуру плавления (2235°C) и является единственным бинарным соединением в системе Ca–V. Продукт окисления гексаборида кальция – оксид CaO – имеет еще более низкую работу выхода (1.6–2.5 эВ [11]) и высокую температуру плавления (2572°C). К сожалению, сведения о химическом взаимодействии гексаборида кальция с металлическим иридием в литературе отсутствуют. Известно лишь о существовании одного тройного соединения в системе Ca–Ir–V

(CaIr_2B_2), которое имеет орторомбическую кристаллическую решетку с симметрией $Fddd$ и было получено посредством смешения стехиометрических количеств элементов с последующим длительным прогревом при 850–950°C [12]. Таким образом, целью настоящей работы стало исследование фазообразования в системе CaB_6 –Ir в широком диапазоне температур и составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов были использованы порошки гексаборида кальция (CaB_6 , МРТУ 6-09-2914-66, чистота не менее 98%) и иридия (ИА-1, ГОСТ 12338-2020, чистота 99.97%). Порошок иридия предварительно был подвергнут механической активации в планетарной мельнице PM 200 (Retsch, Германия). Согласно методике [13], измельчение иридия проводили в смеси этанола с NaCl с использованием барабанов и мелющих тел из WC в течение 4–6 ч. Порошки тщательно смешивали вручную в мольных соотношениях CaB_6 : Ir = 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 6 до однородного цвета, помещали в контейнеры из терморасширенного графита, нагревали и выдерживали при заданной температуре в течение 4 ч в интервале 700–1600°C с шагом 100°C в вакууме.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции гексаборида кальция с иридием проводили с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, USA). Запись дифрактограмм осуществляли в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ$ – 130° с использованием CuK_α -излучения. Полученные данные обрабатывали полнопрофильным методом Ритвелда с использованием программного обеспечения Topas 4.2 (Bruker, США). В работе использовали кристаллографические файлы базы данных ICSD для фаз Ir (#64992), низко- и высокотемпературной модификаций $\text{IrB}_{0.9}$ (#42628 и #42627), $\text{IrB}_{1.1}$ (#24364), $\text{IrB}_{1.35}$ (#43319), CaIr_2B_2 (#49738). Для CaB_6 использовали структурные данные, опубликованные в Springer Materials [14].

Исследование морфологии проводили методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопов TM-1000 (Hitachi Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ, а также SU8220 (Hitachi Ltd., Япония) при 6 кВ. Элементный микроанализ частиц продуктов реакции проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) при 6 кВ на микроскопе SU8220, оснащенный ЭДС-детекторами QUAD и Quantax 60 (Bruker, USA). Использование низкого ускоряющего напряжения позволяет более точно оценить количество бора на фоне более тяжелых элементов – кальция и иридия [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ продуктов реакции иридия с CaB_6 . Согласно данным РФА, следы взаимодействия иридия с гексаборидом кальция наблюдаются уже при 700°C. На дифрактограмме появляются малоинтенсивные рефлексы при $2\theta \sim 31.7^\circ$ и 36.9° (рис. 1а). С увеличением температуры до 800–900°C в составе продуктов реакции появляются дополнительные интенсивные рефлексы фаз боридов иридия $\text{IrB}_{1.1}$ и $\text{IrB}_{0.9}$. Рефлексы при $2\theta \sim 31.7^\circ$ и 36.9° полностью совпадают с рефлексами высокотемпературной гексагональной модификации борида иридия, h - $\text{IrB}_{0.9}$ (рис. 1б). Рассчитанные нами параметры элементарной ячейки h - $\text{IrB}_{0.9}$ ($a = 2.815 \text{ \AA}$, $c = 2.833 \text{ \AA}$) отличаются от литературных данных по параметру c ($2.826 \text{ \AA}$ [16]), в то же время параметр a совпадает в пределах погрешности. Следует отметить, что, согласно работам [16, 17], эта фаза формируется в системе Ir–B только при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$. Стабилизация высокотемпературной модификации $\text{IrB}_{0.9}$ может происходить вследствие нескольких взаимосвязанных причин: 1) малый размер частиц (согласно данным РФА, область когерентного рассеяния частиц составляет $\sim 50 \text{ нм}$); 2) низкая температура и малое время выдержки. Действительно, согласно литературным данным, полный переход высокотемпературной фазы $\text{IrB}_{0.9}$ в низкотемпературную при 800°C происходит лишь после 12 ч выдержки [16]. Одновременное присутствие высоко- и низкотемпературной фаз может свидетельствовать о том, что формирующаяся в процессе реакции модификация h - $\text{IrB}_{0.9}$ постепенно переходит в низкотемпературную форму. В диапазоне температур 700–900°C качественный состав продуктов реакции в образцах с исходным соотношением CaB_6 : Ir = 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 6 одинаковый. Отличие наблюдается только в количественном соотношении фаз.

Увеличение температуры до 1000°C приводит к существенному изменению дифракционной картины продуктов реакции (рис. 2а–2в). Во-первых, наблюдается резкое снижение интенсивности рефлексов иридия (вплоть до полного исчезновения для смеси 1 : 1). Во-вторых, рефлексы низкотемпературной фазы $\text{IrB}_{0.9}$ полностью исчезают в смесях CaB_6 : Ir = 1 : 1 и 1 : 3, но еще присутствуют на рентгенограмме смеси 1 : 6 (содержание $\text{IrB}_{0.9}$ составляет $\sim 11.5 \text{ мас. \%}$). Напротив, фаза $\text{IrB}_{1.1}$ присутствует во всех образцах независимо от состава. В третьих, появляются две группы новых рефлексов. Первая группа ($F1$) – широкие рефлексы при $2\theta \sim 18.4^\circ, 19.0^\circ, 31.6^\circ, 32.1^\circ, 36.9^\circ, 45.3^\circ$, соотношение интенсивностей которых зависит от состава исходной смеси. Вторая группа рефлексов при $2\theta \sim 16.7^\circ, 27.9^\circ, 32.7^\circ, 34.8^\circ, 37.7^\circ, 40.7^\circ, 44.3^\circ, 47.1^\circ$,

48.3° (*F2*) появляется при 1000°C только в смеси с соотношением 1 : 1.

С повышением температуры до 1100 и 1200°C группа рефлексов *F1* практически полностью исчезает в образцах 1 : 1 и 1 : 3, но присутствует в образце 1 : 6. Нами была проведена попытка отнесения рефлексов группы *F1* к какому-либо известному структурному типу. Наибольшую достоверность ($R\text{-Bragg} = 6.617$) получила модель предполагаемого соединения $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$ (рис. 2г), составленная на основе известной структуры $\text{Sr}_3\text{Rh}_8\text{B}_6$ (ICSD #66771) посредством замещения атомов стронция на кальций, а атомов родия на иридий. Параметры элементарной ячейки (пр. гр. *Fmm*) составили: $a = 5.653(1)$, $b = 9.701(1)$, $c = 17.041(1)$ Å; координаты атомов представлены в табл. 1. Уточнялись только координаты атомов кальция и иридия. Описание поведения интенсивности фазы $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$ в зависимости от температуры требует отдельного детального исследования. Отметим, что малоинтенсивные рефлексы фазы $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$ все еще можно наблюдать в продуктах реакции смеси 1 : 6 вплоть до температуры 1500°C (рис. S1), хотя на рентгенограммах смесей других составов они исчезают уже при 1200°C. Таким образом, из данных РФА следует, что новая фаза $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$ устойчива в ограниченном интервале температур. Ранее при изучении системы $\text{HfB}_2\text{—Ir}$ мы также наблюдали формирование тройных боридных фаз $\text{HfIr}_{2.1}\text{B}_{1.3}$ и $\text{HfIr}_{5.7}\text{B}_{2.7}$, устойчивых в ограниченном интервале температур [18].

Группа рефлексов *F2* появляется на рентгенограммах продуктов при температуре 1100°C во всех трех смесях. В наибольшей степени совокупность этих рефлексов отвечает известной структуре LaIr_4B_4 (ICSD #100711), в которой атомы лантана замещены на атомы кальция ($R\text{-Bragg} = 5.655$). Таким образом, можно предположить, что рефлексы *F2* относятся к соединению CaIr_4B_4 (рис. 2г, 3а). Параметры элементарной ячейки (пр. гр. $P4_1/n$) составили: $a = 7.547(1)$, $c = 4.000(1)$ Å, координаты атомов не уточнялись. С увеличением температуры вплоть до 1600°C интенсивность рефлексов увеличивается. Согласно данным количественного РФА, CaIr_4B_4 является основной фазой в продуктах взаимодействия CaB_6 с иридием для смесей 1 : 3 и 1 : 6 (рис. 3а, 3б).

На дифрактограмме продуктов реакции гексаборида кальция с иридием (смесь 1 : 6) при 1600°C обнаружили еще одну интересную особенность — появление интенсивного рефлекса при $2\theta \sim 19.8^\circ$, а также рефлексов меньшей интенсивности при 30.8° и 36.3° . Эта группа рефлексов (*F3*) хорошо совпадает с рефлексами известной фазы CaIr_2B_2 (ICSD #49738) с параметрами элементарной ячейки $a = 10.743(2)$, $b = 9.262(2)$, $c = 5.869(1)$ Å (рис. 3б). Однако, как видно из рис. 3б, интенсивность основного рефлекса при $2\theta \sim 19.8^\circ$ в расчетной мо-

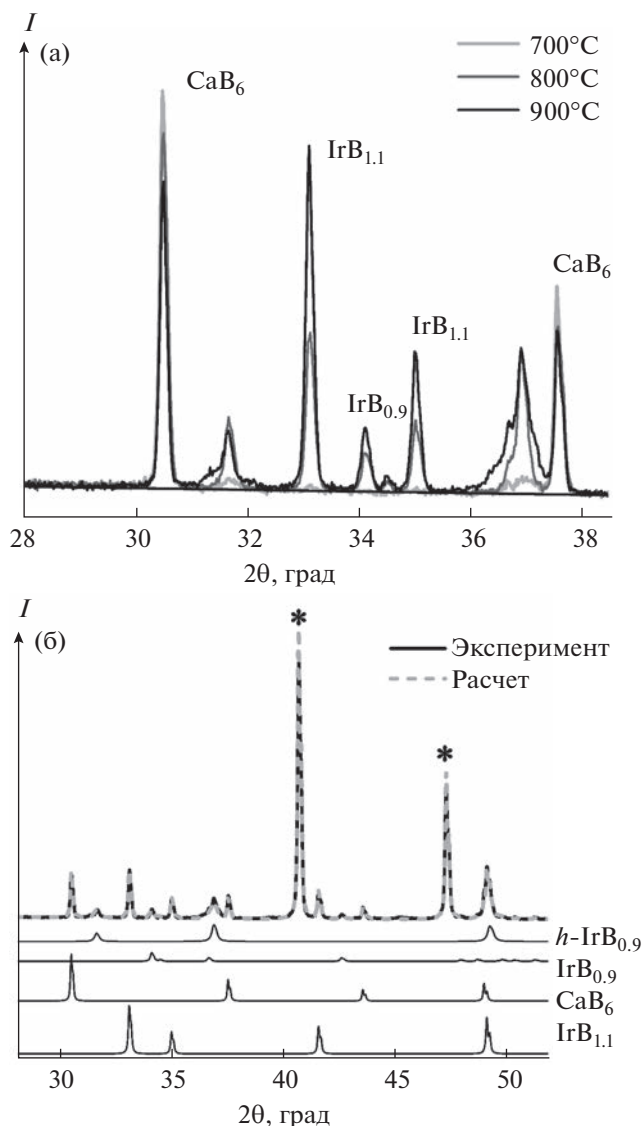


Рис. 1. РФА продуктов реакции в смеси CaB_6 : Ir = 1 : 1 (а), полнопрофильный анализ продуктов реакции после прогрева при 900°C (б). Рефлексы иридия обозначены (*).

дели лишь в два раза меньше экспериментального. Учитывая, что объем ячейки больше, чем опубликованный ранее [12], на 0.07%, можно предположить формирование твердых растворов типа $\text{Ca}_{1+x}\text{Ir}_{2-y}\text{B}_{2\pm z}$.

Исследование морфологии и элементного состава продуктов. В диапазоне температур 700–900°C образцы всех исходных составов представляют собой смесь пластинчатых частиц светлого оттенка и округлых темно-серых зерен, которые, согласно СЭМ-/ЭДС-анализу, представляют собой иридий и CaB_6 соответственно (рис. 4). Сильный контраст частиц объясняется значительной раз-

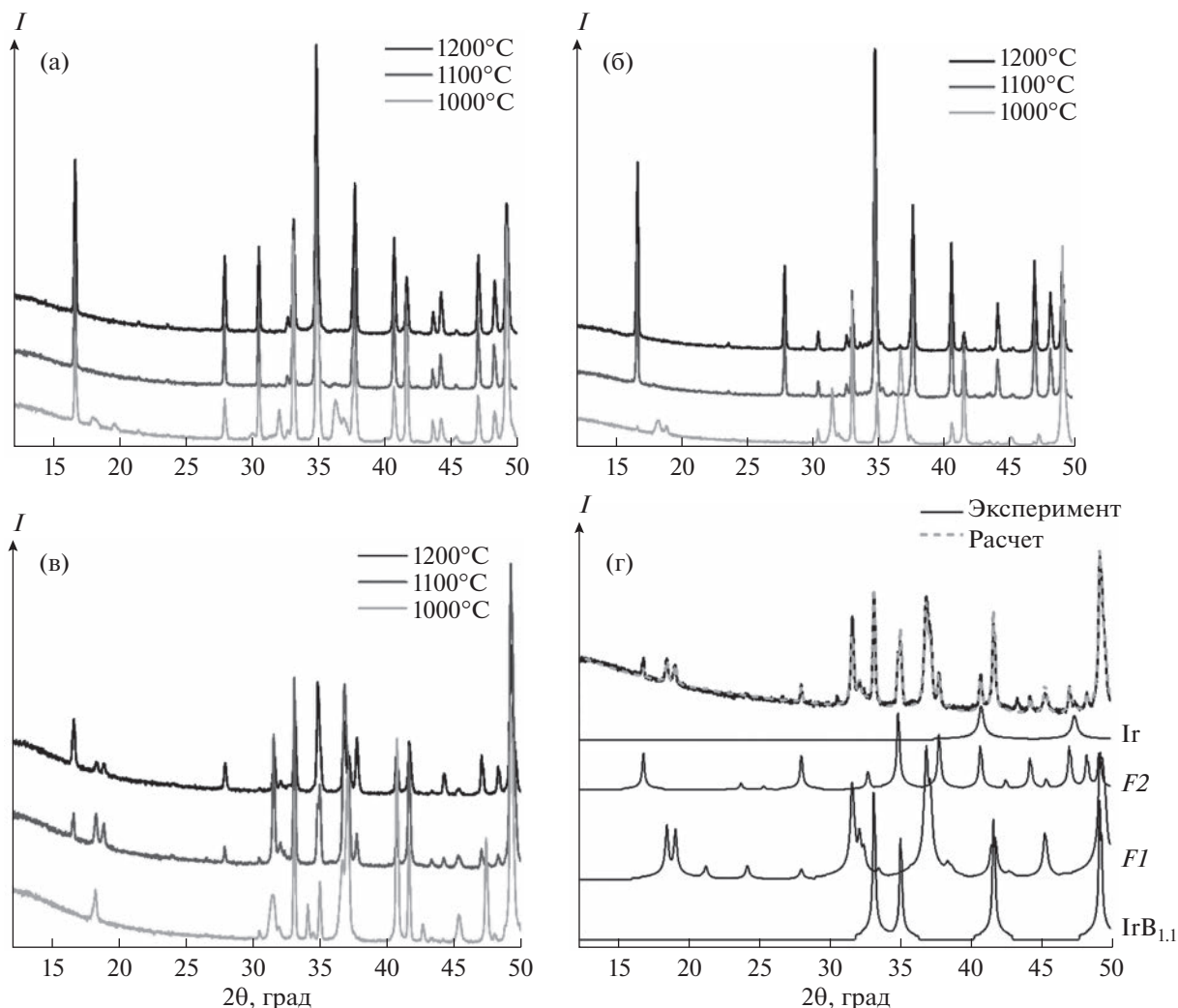


Рис. 2. РФА продуктов реакции после прогрева смесей CaB_6 : Ir = 1 : 1 (а), 1 : 3 (б), 1 : 6 (в) при 1000–1200°C. Полно-профильный анализ продуктов реакции после прогрева смеси CaB_6 : Ir = 1 : 6 при 1100°C (г).

нищей в плотности исходных веществ (2.45 г/см³ (CaB_6) по сравнению с 22.56 г/см³ (Ir)).

В смеси 1 : 6 при температуре 1000–1200°C светлые частицы начинают спекаться, формиру-

ются пористые области, состоящие из светлых вытянутых частиц (рис. 5а), которые с увеличением температуры до 1300°C приобретают округлую форму (рис. 5б). Изучение этих частиц в режиме обратнорассеянных электронов показало, что они состоят из областей разного контраста, что свидетельствует о разном элементном составе (рис. 5в). Образцы с исходным соотношением реагентов 1 : 1 и 1 : 3 проявляют аналогичное поведение. В смеси 1 : 1 из-за большого количества гексаборида кальция при 1200°C спекание практически незаметно, а крупные пористые светлые конгломераты частиц редки. С увеличением температуры до 1300–1600°C появляются крупные светлые области с вросшими в них темными хорошо ограниченными зернами (рис. 6а). Отметим, что ограниченные частицы появляются только внутри светлой фазы. Можно осторожно предположить, что огранка появилась в результате пе-

Таблица 1. Уточненные координаты атомов для соединения $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$

Атом	x	y	z
Ca1	0	0	1/2
Ca2	0	0	0.2486(15)
Ir1	0	0	0.0875(4)
Ir2	1/4	1/4	0.0823(4)
Ir3	1/4	1/4	1/4
B1	0	0.166	0
B2	0	0.161	0.1713

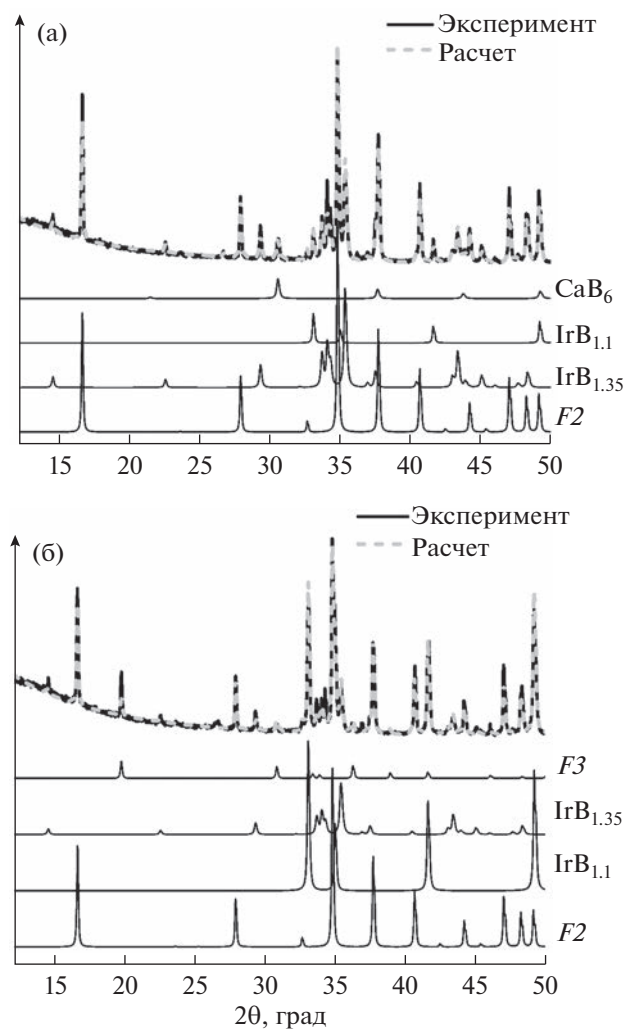


Рис. 3. Полнопрофильный анализ продуктов реакции CaB_6 и Ir при 1600°C для смесей CaB_6 : Ir = 1 : 3 (а) и 1 : 6 (б).

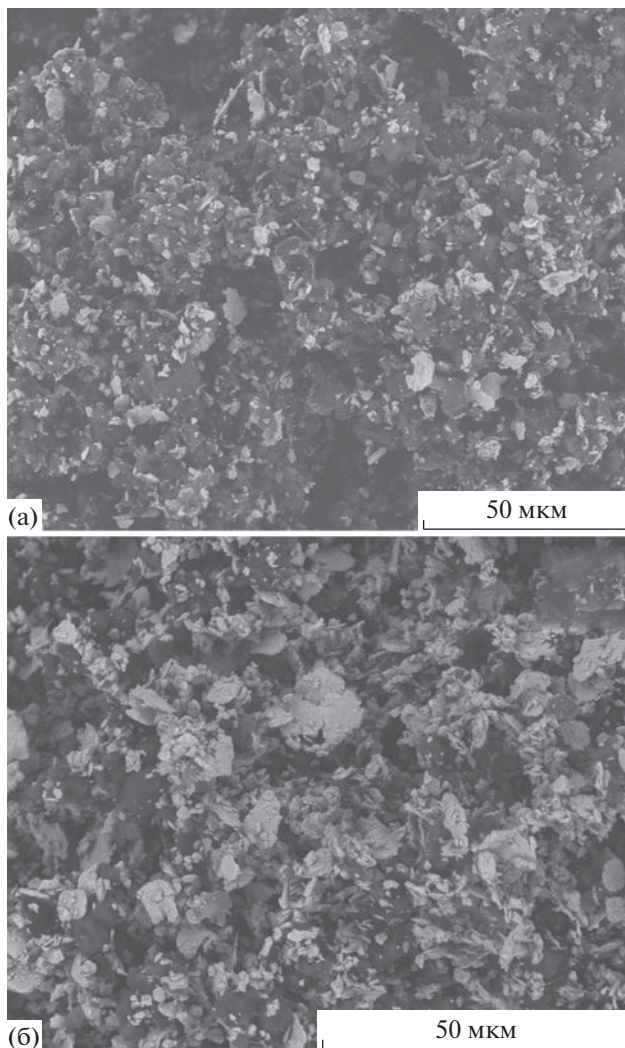


Рис. 4. СЭМ-изображение продуктов реакции после 700°C : CaB_6 : Ir = 1 : 1 (а) и 1 : 6 (б).

рекристаллизации CaB_6 . Для сравнения исходный порошок CaB_6 был также прогрет при 1600°C в течение 4 ч в вакууме, но заметных изменений морфологии порошка, в том числе роста зерен, заметного спекания или появления острых углов практически не наблюдалось (рис. 6б). Ранее в ходе исследований системы HfB_2 –Ir также наблюдали спекание иридийсодержащих фаз в монолитный конгломерат при температурах выше 1300°C , которое, однако, можно было преодолеть путем добавления в систему металлической сурьмы [18, 19].

Энергодисперсионный микроанализ, выполненный на ускоряющем напряжении 6 кВ, был проведен для продуктов, полученных в смеси 1 : 6, при температурах 1200, 1300 и 1600°C с целью идентификации элементного состава тройных фаз, формирующихся в системе CaB_6 –Ir. В качестве примера приведены ЭДС-спектры образцов, получен-

ных при 1200 и 1300°C (рис. S2). Набранная статистика точек для образцов после 1200 и 1600°C в сравнении с теоретическими составами приведена на рис. 7. Как следует из рисунка, все набранные составы имеют значительное отклонение по содержанию бора в сторону избытка (ось абсцисс). Также все найденные составы наиболее близки по отношению содержания иридия на сумму металлов к соединению CaIr_4B_4 (ось ординат). В массиве измеренных точек можно выделить три подмножества составов с малым стандартным отклонением: $\text{CaIr}_{4.4 \pm 0.2}\text{B}_{5.9 \pm 0.3}$ (12 точек), $\text{CaIr}_{3.7 \pm 0.1}\text{B}_{5.0 \pm 0.2}$ (13 точек) и $\text{CaIr}_{3.5 \pm 0.1}\text{B}_{4.7 \pm 0.1}$ (17 точек). Отклонение измеренных составов от предполагаемого стехиометричного значения может быть связано с формированием твердых растворов. Следует отметить, что хотя погрешность определения бора методом ЭДС велика ($\sim 11\%$), измеренная концентрация бора даже с учетом

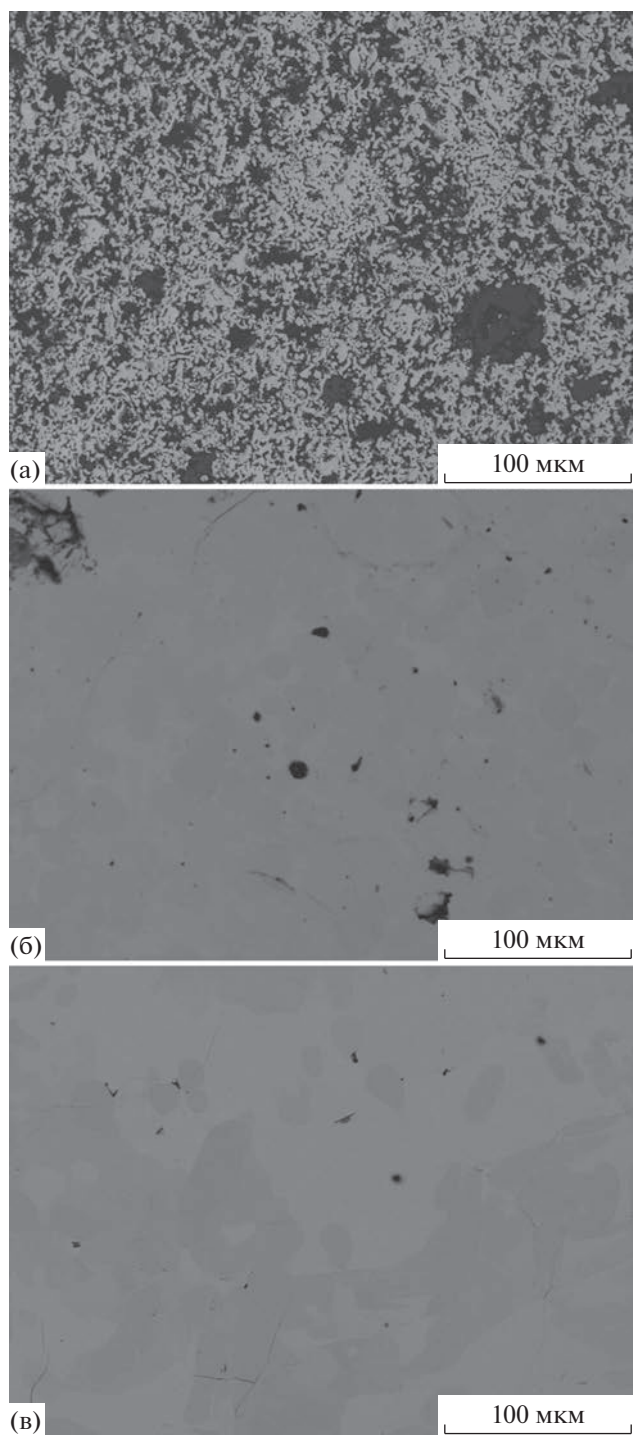


Рис. 5. Морфология продуктов реакции после прогрева смеси $\text{CaB}_6 : \text{Ir} = 1 : 6$ при 1200 (а), 1300 (б) и 1600°C (в).

ошибки измерения заметно больше, чем стехиометрическое значение в CaIr_4B_4 .

К сожалению, составов с соотношением, близким к $\text{Ca}_3\text{Ir}_8\text{B}_6$, найти не удалось. Возможная причина может заключаться в слишком малом разме-

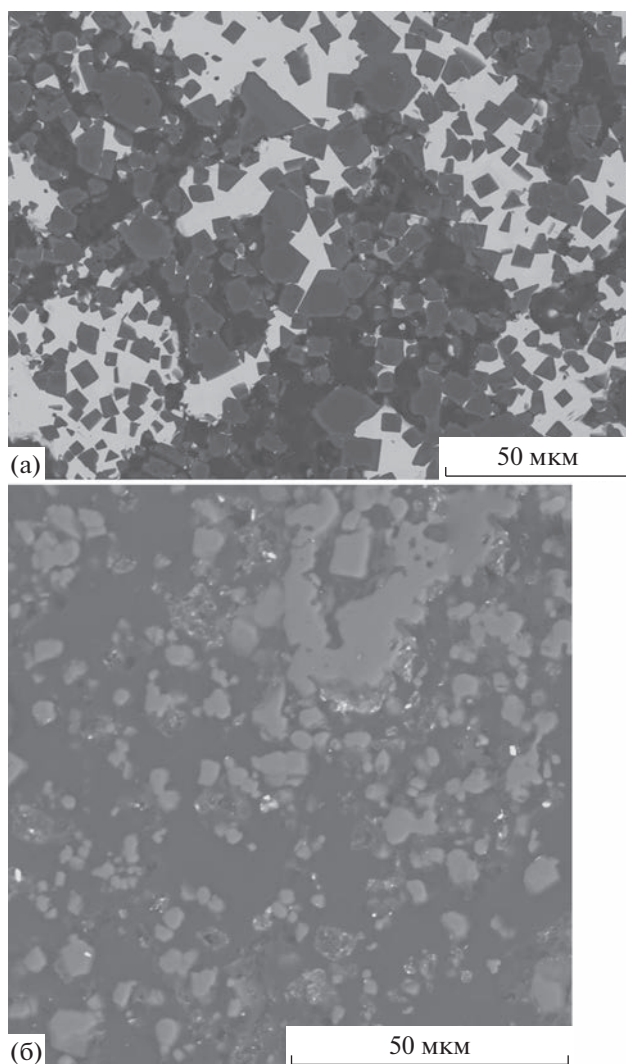


Рис. 6. Морфология продуктов реакции в смеси $\text{CaB}_6 : \text{Ir} = 1 : 1$ (а) и порошка CaB_6 (б) после термической обработки при 1600°C.

ре частиц фазы, что подтверждается и данными РФА. Также в продукте, полученном нагреванием смеси 1 : 6 при 1300°C, была найдена пара точек с отношениями $\text{B}/\text{Ca} = 1.6$ и 2.0, $\text{Ir}/\text{Ca} = 1.5$ и 1.4 (рис. S2), что близко к составу CaIr_2B_2 . К сожалению, набрать удовлетворительную статистику по данному составу для достоверной идентификации фазы нам не удалось, в том числе и по причине малого содержания фазы в образце. Кроме того, следует упомянуть определенную сложность в выборе областей для микроанализа. Как следует из рисунка S3а, образец на микрофотографии при ускоряющем напряжении 6 кВ однородный серый. Только при картировании по элементам удастся наблюдать различные области, содержащие кальций, иридий и бор (рис. S3б).

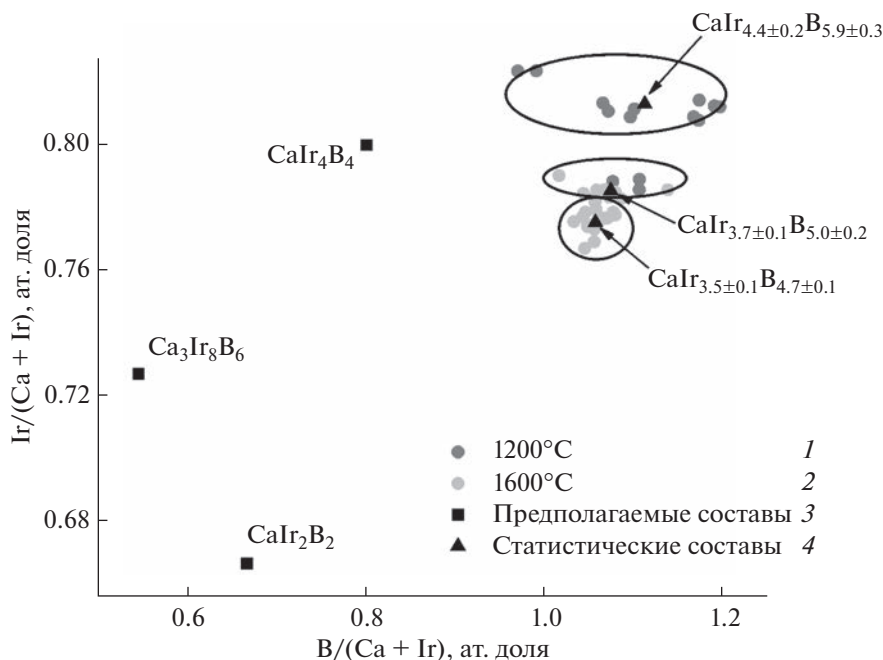


Рис. 7. Диаграмма атомных соотношений Ir/(Ca + Ir) от B/(Ca + Ir). Представлены данные, полученные с использованием ЭДС-микроанализа образцов (1, 2), статистически усредненные значения (4) и предполагаемые стехиометрические составы (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен элементный и фазовый состав, а также морфология продуктов взаимодействия металлического иридия с гексаборидом кальция в интервале температур 700–1600°C. Установлено, что следы начала взаимодействия наблюдаются уже при температуре 700°C, а в качестве первых продуктов реакции присутствуют бориды иридия IrB_{0.9} и IrB_{1.1}, причем IrB_{0.9} формируется в виде низкотемпературной и метастабильной высокотемпературной модификаций. Увеличение температуры выдержки в интервале 1000–1600°C приводит к формированию трех тройных соединений предполагаемого состава Ca₃Ir₈B₆, CaIr₄B₄ и CaIr₂B₂, причем о первых двух фазах ранее не сообщалось в литературе. С использованием данных кристаллических структур аналогов тройных боридных фаз были оценены параметры элементарной ячейки для новых соединений Ca₃Ir₈B₆ (на основе Sr₃Rh₈B₆) и CaIr₄B₄ (на основе LaIr₄B₄).

Полученные результаты свидетельствуют о сложности происходящих в системе Ca–Ir–B процессов и многообразии тройных боридных фаз, которые могут представлять самостоятельный интерес для высокотемпературного материаловедения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к. х. н. А.В. Ухиной, Т.А. Борисенко, Я.А. Никифорову, а также Центру

коллективного пользования “Наноструктуры” Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 22-79-00019.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. РФА продуктов реакции в смеси CaB₆ : Ir = 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 6 после термообработки при 1300, 1400, 1500 и 1600°C.

Рис. S2. ЭДС продуктов реакции в смеси CaB₆ : Ir = 1 : 6 после термообработки при 1200 и 1300°C.

Рис. S3. Морфология и элементный анализ продуктов реакции в смеси CaB₆ : Ir = 1 : 6 после термообработки при 1600°C: снимок в режиме вторичных электронов при 6 кВ, картирование этой же области по элементам.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hanquist K.M., Boyd I.D. // Front. Phys. 2019. V. 7. P. 9. <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00009>

2. *Kolychev A.V., Kernozhitskii V.A., Chernyshov M.V.* // Russ. Aeronaut. 2019. V. 62. № 4. P. 669. <https://doi.org/10.3103/S1068799819040184>
3. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 14. P. 1669. <https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
4. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 14. P. 1772. <https://doi.org/10.1134/S003602361814005X>
5. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1269. <https://doi.org/10.1134/S003602361311017X>
6. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kolesnikov A.F. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.020>
7. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 2. P. 1088. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.001>
8. *Lozanov V.V., Baklanova N.I., Bulina N.V. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 15. P. 13062. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01418>
9. *Baklanova N.I., Lozanov V.V., Titov A.T.* // Corros. Sci. 2019. V. 160. P. 108178. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108178>
10. *Baklanova N.I., Lozanov V.V., Kul'kov A.A. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 231. <https://doi.org/10.1134/S002016851903004X>
11. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981. 338 с.
12. *Schmidt B., Jung W.* // Z. Naturforsch. 1978. V. 33b. P. 1430. <https://doi.org/10.1515/znbb-1978-1211>
13. *Bannykh D.A., Golosov M.A., Lozanov V.V. et al.* // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 879. <https://doi.org/10.1134/S0020168521090028>
14. CaB₆ crystal structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1721776)
15. *Berlin J.* // Imaging Microsc. 2011. V. 13. P. 19. Available online: <https://www.yumpu.com/en/document/read/33185105/analysis-of-boron-with-energy-dispersive-x-ray-spectrometry-bruker>
16. *Rogl P., Nowotny H., Benesovsky F.* // Monatsh. Chem. 1971. V. 102. P. 678. <https://doi.org/10.1007/BF01167245>
17. *Zeiringer I., Cheng X., Chen X.-Q. et al.* // Sci. China Mater. 2015. V. 58. P. 649. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0078-6>
18. *Lozanov V.V., Utkin A.V., Gavrilova T.A. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. P. 2323. <https://doi.org/10.1111/jace.18234>
19. *Lozanov V.V., Baklanova N.I., Bannykh D.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1665. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601052>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.47

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

ПОЛУЧЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И БОРАТА ЦИНКА КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА С АНТИПИРЕНОВЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2023 г. А. С. Иванникова^{а, б}, Ю. В. Иони^а, И. В. Сапков^{а, с}, Л. О. Козлова^а, И. В. Козерожец^{а, *}

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

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

Описан новый способ получения композита на основе оксида графена и нанопорошка бората цинка путем смешивания суспензий под действием УЗ-обработки с последующим удалением воды. Обработка в сверхкритическом изопропанолe позволяет получить композит на основе восстановленного оксида графена и нанопорошка бората цинка за счет удаления из структуры оксида графена кислородсодержащих функциональных групп, что позволяет добиться равномерного распределения частиц бората цинка на поверхности восстановленного оксида графена.

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, борат цинка, композиционный материал, антипирен, сверхкритический изопропанол

DOI: 10.31857/S0044457X2360007X, **EDN:** UGEFNG

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в литературе представлено большое количество работ, направленных на поиск новых антипиренов или на улучшение способности к подавлению огня существующими их разновидностями [1–4]. Особенно актуально использование антипиренов в производстве различных полимеров, служащих для обмотки электротехнических изделий и пропитки целлюлозосодержащих материалов [5–7]. При использовании минеральных антипиренов в структуру полимеров вводятся $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гидромгнезит $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, хантит $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$ и т.д., которые под воздействием температуры разлагаются с поглощением тепла и выделением в атмосферу газов (CO_2 и H_2O), при этом образуется кокс, что приводит к снижению процессов горения. Однако для минеральных антипиренов характерна высокая добавка минеральных веществ в состав компаунда – более 50 мас. % [8–11]. Галогенсодержащие антипирены ингибируют радикальную реакцию деструкции цепи [12]. Фосфор-

содержащие антипирены приводят к формированию кокса [13]. Наиболее перспективно использование галогенсодержащих антипиренов совместно с веществами, усиливающими действие антипиренов, например с боратами цинка, оксидом сурьмы и др. [14–16].

Согласно работам [17–19], оксид графена (ГО) представляет собой двумерный слоистый материал с высоким содержанием в своей структуре кислородсодержащих функциональных групп ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ и др.), что делает его интересным для применения в огнезащитной области. Возможность применения оксида графена в качестве субстрата для синтеза и закрепления на его поверхности наночастиц уже хорошо изучена [20]. Так, в работе [21] описано, что всего 3 мас. % металлоорганического каркаса на основе молибдена и оксида графена в борсодержащей ионной жидкости, введенные в эпоксидную смолу, эффективно улучшают пожаробезопасность и механические свойства материала. При внесении в эпоксидную смолу оксида графена, функционализированного

фенилфосфинатом железа (FeHP@GO), наблюдается улучшение предельного кислородного индекса (LOI) на 42.5% и снижение пикового тепловыделения на 46.2% [22]. В работе [23] указано, что добавление фосфата аммония в суспензию ГО и последующее удаление воды до формирования композита приводят к улучшению его огнестойких свойств, что объясняется образованием связей С–Р и С–N при нагреве материала. В работе [24] рассмотрена возможность применения наноразмерного порошка бемита AlOOH игольчатой морфологии, полученного при гидротермальной обработке $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в воде при 160°C, в качестве добавки к оксиду графена. Полученную суспензию AlOOH/GO наносили на меламинамную пену с последующим ее сжиганием, это привело к улучшению огнезащитных свойств материала и сохранению его конструкционной целостности после сжигания [24].

Оксид графена применяют в качестве прекурсора для получения графена/восстановленного оксида графена (ВОГ) [25–27]. Предыдущие исследования [28, 29] показали, что ВОГ обладает улучшенными характеристиками огнестойкости по сравнению с другими материалами на основе углерода, поэтому его применение в качестве матрицы для получения композитов, обладающих антипиреновыми свойствами, является актуальной задачей.

Соединения, входящие в группу боратов, в том числе бораты кальция, магния и цинка, являются перспективными материалами в различных отраслях промышленности за счет термической стабильности, химической инертности, низкого коэффициента теплового расширения, низкой плотности и механической прочности [30, 31]. Введение бората кальция с полифосфатом аммония в огнезащитное покрытие приводит к формированию сетчатой структуры фосфобората кальция, что увеличивает прочность образующегося пенококкса [32]. Гидратированный и безводный бораты цинка являются добавками к полимерным композициям для замедления и подавления процессов дымообразования за счет способности выделять поверхность сорбированную и структурную воду в широком интервале температур при нагревании [33].

Таким образом, современные исследования [34–36] демонстрируют потенциальную возможность применения оксида графена и его восстановленной формы с различными наполнителями в качестве как самостоятельных антипиренов, так и матриц для веществ с хорошо изученными антипиреновыми свойствами.

Целью данного исследования является разработка способа получения нового композита на основе бората цинка и оксида графена как перспективного антипирена, а также исследование обработки полученного композита в сверхкритическом изопропанол с целью восстановления оксида гра-

фена с сохранением наноструктурированного бората цинка на поверхности графена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение исходных компонентов

Получение оксида графена проводили путем окисления коммерческого графита (Sigma Aldrich, фракция 200 мкм) по модифицированному методу Хаммерса [37].

Борат цинка был получен по методике, представленной в работе [33].

Получение композита на основе оксида графена и бората цинка (образец $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/GO}$). Для получения композита на основе оксида графена и бората цинка изначально были приготовлены водные суспензии каждого компонента по отдельности. С этой целью 100 мг бората цинка $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ помещали в 20 мл воды и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Навеску 50 мг оксида графена помещали в 30 мл воды и перемешивали до образования стабильного коллоидного раствора. Далее дисперсию оксида графена добавляли к суспензии порошка и обрабатывали ультразвуком на ледяной бане до полной флокуляции. Твердый осадок отделяли от жидкой фазы на центрифуге (6000 об/мин, 10 мин), промывали 3 раза водой и 2 раза ацетоном, высушивали на воздухе. В результате был получен мелкодисперсный порошок композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/GO}$ коричневого цвета.

Получение композита на основе восстановленного оксида графена и бората цинка (образец $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ВГО}$). К 40 мг порошка $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/GO}$ в кварцевой кювете приливали 5.7 мл изопропилового спирта и помещали в автоклав, который выдерживали в электрической печи СНОЛ при температуре 280°C в течение 24 ч. Затем автоклав вскрывали, полученный композит черного цвета промывали 3 раза ацетоном и 3 раза пропанолом-2 с последующим высушиванием на воздухе при 25°C.

Схема синтеза композитов $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/GO}$ и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ВГО}$ представлена на рис. 1.

Исследование образцов

Идентификацию фазового состава полученных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance, работающем в режиме отражения на CuK_α -излучении (40 кВ, 40 мА, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) с шагом сканирования 4 град/мин.

Исследование морфологии поверхности выполняли на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40 с вакуумом порядка 10^{-6} мбар при ускоряющем напряжении 1–10 кВ.

Для измерения спектров комбинационного рассеяния света использовали портативный раман-спектрометр Инспектр R532 в составе микроскопа

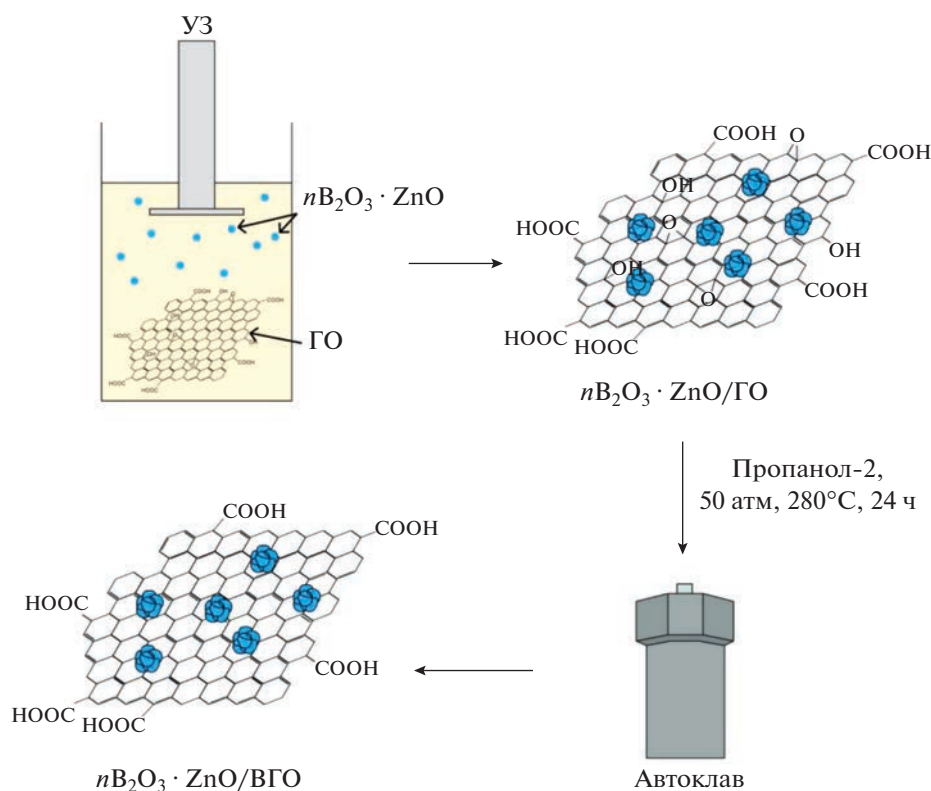


Рис. 1. Схема синтеза композитов $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ГО}$ и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ВГО}$.

Olympus CX-41. Спектры записывали в диапазоне $150\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении 4 см^{-1} . Снимки были получены с помощью цифровой камеры (TourCam 5.1 MP), встроенной в установку.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, шаг сканирования 4 см^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Борат цинка $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, синтезированный по методике [33], представляет собой агрегированные сферические наночастицы со средним диаметром $40 \pm 3\text{ нм}$ и является кристаллогидратом борного ангидрида и оксида цинка нестехиометрического состава. Борат цинка $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ имеет кристаллическую решетку с гексагональной сингонией типа вюрцит и плохо растворяется в воде ($<0.1\text{ г/100 г}$ воды).

Фазовый состав исходных компонентов $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$, оксида графена и композитов, полученных на их основе, исследовали методом РФА. На рис. 2 представлены дифрактограммы ГО (1), $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ (2) и композитов на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ГО}$ (3), $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ВГО}$ (4). На дифрактограмме оксида графена (рис. 2, кривая 1) присут-

ствует рефлекс, соответствующий фазе оксида графита в области $2\theta = 9.78^\circ$ с рассчитанным по формуле Брэгга ($\lambda = 2\sin\theta$) межслоевым расстоянием 7.24 Å . На всех дифрактограммах (рис. 2, кривые 2–4) присутствуют рефлексы, соответствующие фазе бората цинка (ICDD, PDF 01-083-14-24 и PDF 00-004-0631). Стоит отметить отсутствие в композите $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ГО}$ (рис. 2, кривая 3) рефлекса, соответствующего фазе оксида графита. Подобное явление описано в работах [34, 38], однако его трактовка до настоящего времени отсутствовала. Обработка композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO/ГО}$ в сверхкритическом изопропанолe приводит к удалению кислородсодержащих функциональных групп и восстановлению оксида графена до графена с сохранением рефлексов, соответствующих фазе бората цинка.

Данные ИК-спектроскопии представлены на рис. 3. Исходный оксид графена (рис. 3, кривая 1) содержит характерные полосы в области 1034 и 1220 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям связей C—O в алкоксидных и эпоксигруппах соответственно. Колебания в области 1417 см^{-1} относятся к колебаниям гидроксильных групп C—OH . Также к колебаниям гидроксильных групп адсорбированных молекул воды относится и уширенная полоса в интервале $3000\text{--}3450\text{ см}^{-1}$. Полосы при 1631 и 1733 см^{-1} соответствуют колебаниям C=O ,

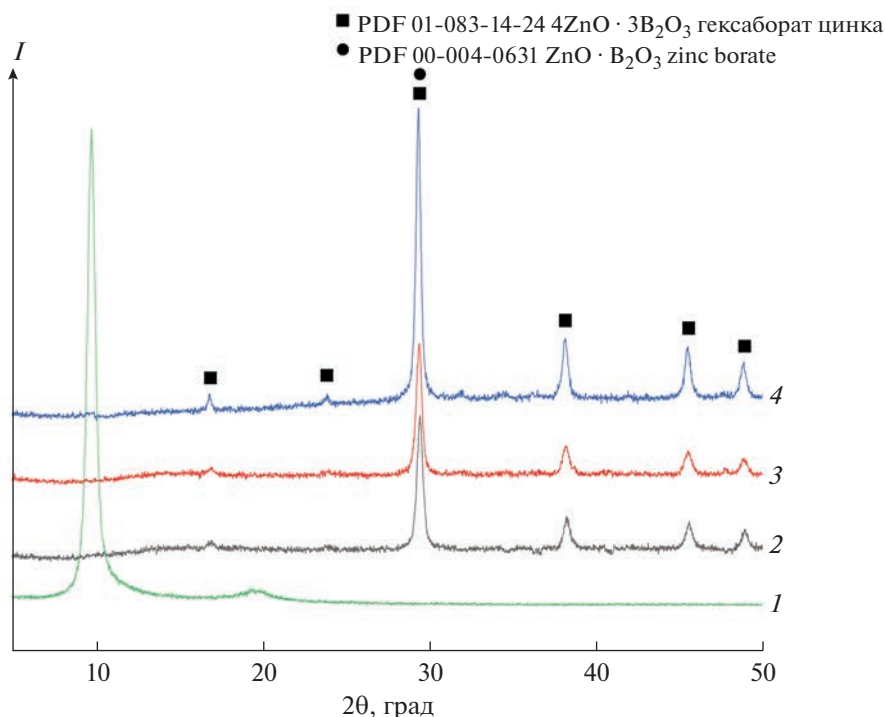


Рис. 2. Дифрактограммы оксида графена (1), бората цинка (2), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ (3), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{VGO}$ (4).

присутствующим в оксиде графена на краях листов в виде карбоксильных и лактонных групп на базальной плоскости, а также деформационным колебаниям —OH -групп [39, 40]. В спектрах композитов, как и в спектре исходного бората цинка (рис. 3, кривые 2–4), наблюдаются полностью совпадающие интенсивные полосы в области ~ 710 , ~ 897 и $\sim 1078 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к характеристичным валентным колебаниям связей B—O [41]. Образец композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ (рис. 3, кривая 3) также содержит уширенную полосу колебаний OH -групп в области $3000\text{—}3450 \text{ см}^{-1}$ и его обертона в области $\sim 1395 \text{ см}^{-1}$, что доказывает наличие оксида графена в полученном композите, несмотря на отсутствие рефлексов на дифрактограмме (рис. 2, кривая 3). Координация наночастиц $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ с оксидом графена происходит за счет поверхностного взаимодействия с кислородсодержащими группами, на это указывает возникновение полос валентных связей C—H и C—C в замещенном ароматическом кольце в области $1450\text{—}1850 \text{ см}^{-1}$ и усиление двух характерных полос при 2916 и 2957 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям групп C—H . После обработки композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ в сверхкритическом флюиде изопропанола в ИК-спектре (рис. 3, кривая 4) образца $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{VGO}$ сохраняются колебания, соответствующие наночастицам бората цинка, и исчезают колебания, относящиеся

к адсорбированной воде и поверхностным гидроксильным группам оксида графена.

Рамановская спектроскопия является одним из основных методов при исследовании углеродсодержащих материалов. Раман-спектр исходного оксида графена (рис. 4, кривая 1) характеризуется присутствием полос D (1346 см^{-1}) и G (1579 см^{-1}). D -полоса показывает степень неупорядоченности кристаллической структуры из-за понижения симметрии при искажении кристаллической решетки в оксиде графена [42]. Возникновение полосы G обусловлено плоскостными тангенциальными колебаниями sp^2 -гибридизованных атомов углерода. В образцах композитов $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{VGO}$ (рис. 4, кривые 2, 3) обе полосы соотносятся с исходным ГО, и, следовательно, максимумы полосы D составляют 1348 и 1341 см^{-1} , полосы G — 1571 и 1579 см^{-1} . Несмотря на совпадение полос D и G , соотношение их интенсивностей (I_G/I_D) различается и составляет 0.89 для исходного оксида графена, 0.88 для композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{GO}$ и 0.72 для композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{VGO}$. Уменьшение соотношения интенсивности полос происходит благодаря фрагментации sp^2 -доменов при восстановлении ГО путем обработки в сверхкритическом изопропаноле [43, 44].

Изучение морфологии композитов проводили методом СЭМ. После добавления частиц бората цинка к оксиду графена наблюдается появление

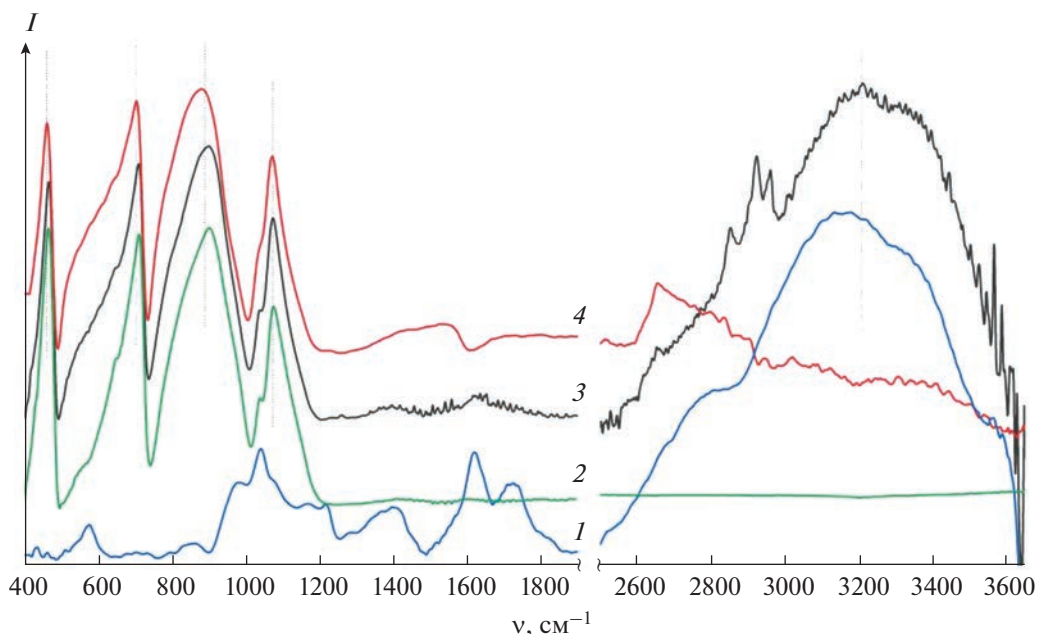


Рис. 3. ИК-спектры оксида графена (1), бората цинка (2), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ (3), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$ (4).

агломератов наночастиц различной формы и размера, находящихся как на поверхности, так и внутри, между листами оксида графена (рис. 5а, 5б). Листы оксида графена отчетливо показаны на микрофотографии (рис. 5а, 5б). После восстановления в сверхкритических условиях наблюдается некоторое изменение структуры композита (рис. 5в, 5г). Пленка восстановленного оксида графена становится более тонкой и дисперсной. Наночастицы бората цинка после удаления поверхностных групп ГО и за счет повышенной проницаемости сверхкритического флюида между графеновыми слоями становятся менее агломерированными и дисперсно рассеиваются на поверхности ВГО (рис. 5в, 5г).

Таким образом, причина отсутствия рефлекса оксида графена на дифрактограмме (рис. 2, кривая 3) связана с сильной разупорядоченностью слоев оксида графена. ГО содержит в своей структуре кислородсодержащие функциональные группы, что позволяет применять поверхность оксида графена в качестве подложки или макролиганда для наночастиц бората цинка. При этом происходит стабилизация наночастиц на протяженных листах оксида графена за счет уменьшения поверхностной энергии, что, в свою очередь, приводит к разупорядочению слоев оксида графена (рис. 1). Удаление кислородсодержащих функциональных групп при обработке в сверхкритическом изопропанолe является причиной превращения оксида графена в восстановленный оксид графена/графен, который является более химически инертным и термоустойчивым по сравнению с исходным веществом [45]. Поверхность восстановлен-

ного оксида графена также способна выступать в качестве носителя для наночастиц, при этом получаемый материал приобретает новые свойства: более высокую температуру плавления и электронную проводимость [46]. При переходе изопропилового спирта в состояние сверхкритического флюида путем одновременного увеличения темпе-

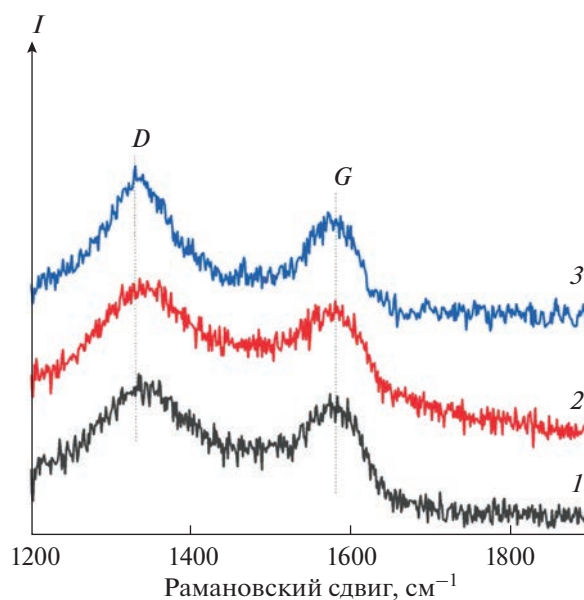


Рис. 4. Раман-спектры оксида графена (1), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ (2), композита на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$ (3).

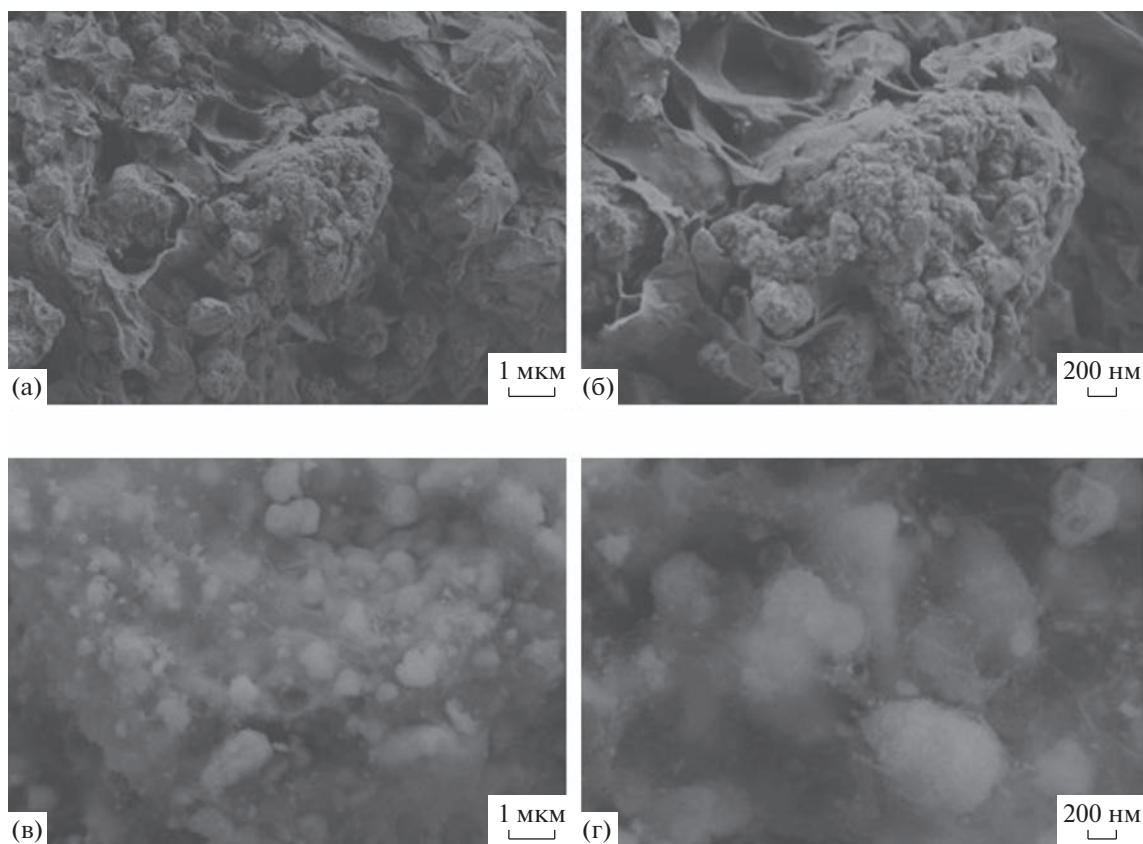


Рис. 5. СЭМ-изображения композитов на основе $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ (а, б) и $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ВГО}$ (в, г).

ратуры и давления до сверхкритической точки выделяется атомарный водород, который способен взаимодействовать с функциональными группами в оксиде графена, восстанавливая его поверхность [47]. Как показано в работах [48, 49], обработка в сверхкритических флюидах приводит к исчезновению кислородсодержащих функциональных групп с поверхности оксида графена с сохранением наночастиц в составе композита за счет возникновения между наночастицами и ВГО электростатического взаимодействия и π – π -связывания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем смешивания суспензий под действием УЗ-обработки получен композит на основе бората цинка и оксида графена. Методами ИК-спектроскопии и СЭМ показано, что наночастицы бората цинка сохраняют исходный размер, форму и стабилизированы на поверхности ГО за счет взаимодействия с кислородсодержащими функциональными группами. Обработка композита $n\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}/\text{ГО}$ в сверхкритическом изопропанол-е приводит к восстановлению оксида графена и получению нового композита, что позволяет добиться равномерного распределения частиц бората цинка на поверхности восстановленного ок-

сида графена. Синтезированные композиты могут применяться для получения новых функциональных материалов и покрытий, обладающих огнеупорными характеристиками.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методом РФА проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН; для проведения СЭМ использовали оборудование Учебно-методического центра литографии и микроскопии МГУ им. М.В. Ломоносова.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00110).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Yin P. // Case. Stud. Constr. Mater. 2023. V. 18. P. e01748. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01748>

2. Dong J., Li G., Gao J. et al. // Sci. Total. Environ. 2022. V. 848. P. 157695.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157695>
3. Ling S., Lu C., Fu M. et al. // J. Clean. Prod. 2022. V. 373. P. 133970.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133970>
4. Chai K., Xu S. // Adv. Powder. Technol. 2022. V. 33. P. 103776.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103776>
5. Pan J., Wu M., Chu H. et al. // Macromol. Mater. Eng. 2022. V. 307. P. 2200259.
<https://doi.org/10.1002/mame.202200259>
6. Zhang C., He H., Li Q. et al. // Polym. Int. V. 71. P. 1193.
<https://doi.org/10.1002/pi.6399>
7. Miao Z., Yan D., Wang X. et al. // Chin. Chem. Lett. 2021. V. 33. P. 4026.
<https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.12.003>
8. Ozyhar T., Tschannen C., Thoemen H. et al. // Fire. And. Materials. 2022. V. 46. P. 595.
<https://doi.org/10.1002/fam.3009>
9. Tong C., Zhang S., Zhong T. et al. // Chem. Eng. J. 2021. V. 413. P. 129440.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129440>
10. Yang K., Li X. // Holzforschung. 2019. V. 73. P. 599.
<https://doi.org/10.1515/hf-2018-0167>
11. M. Zia-ul-Mustafa, Faiz A., Sami U. et al. // Prog. Org. Coat. 2017. V. 102. P. 201.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.014>
12. Guo L., Lv Z., Zhu T. et al. // Sci. Total. Environ. 2023. V. 858. P. 159746.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159746>
13. Xu Z., Zhan J., Xu Z. et al. // Molecules. 2022. V. 27. P. 8783.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248783>
14. Liu J., Zeng L., Ai L. et al. // Vinyl. Addit. Technol. 2022. V. 28. P. 591.
<https://doi.org/10.1002/vnl.21909>
15. Xu Y., Zhou R., Mu J. et al. // Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 640. P. 128400.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128400>
16. Atay H.Y., Celik E. // Polym. Compos. 2016. V. 24. P. 419.
<https://doi.org/10.1177/096739111602400605>
17. Li Y., Hao Z., Cao H. et al. // Opt Laser Technol. 2023. V. 160. P. 109054.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.109054>
18. Tu M., Jia L., Kong X. et al. // J. Colloid. Interface. Sci. 2023. V. 635. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.126>
19. Sahoo S., Bhuyan M., Sahoo D. // J. Alloys Compd. 2023. V. 935. P. 168097.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168097>
20. Ma Q., Liu M., Cui F. et al. // Carbon. 2023. V. 204. P. 336.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.066>
21. Li J., Wu W., Duan R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2023. V. 611. P. 155736.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155736>
22. Chen O., Liu L., Zhang A. et al. // Chem. Eng. J. 2023. V. 454. P. 140424.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140424>
23. Zheng H., Liu H., Duan H. // Mater. Lett. 2023. V. 330. P. 133351.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133351>
24. Yang F., Zhao H., Wang Y. et al. // Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 648. P. 129326.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129326>
25. Chua C.K., Pumera M. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 291.
<https://doi.org/10.1039/C3CS60303B>
26. Agarwal V., Per B. Zetterlund. // Chem. Eng. J. 2021. V. 405. P. 127018.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>
27. Koreschkova A.N., Gupta V., Peristyy A. et al. // Talanta. 2019. V. 205. P. 120081.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.06.081>
28. Sang B., Li Zw., Li Xh. et al. // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 8271.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-0124-0>
29. Qian X., Song L., Yu B. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 6822.
<https://doi.org/10.1039/C3TA10416H>
30. Pishch I.V., Rotman T.I., Romanenko Z.A. et al. // Glass. Ceram. 1987. V. 44. P. 174.
<https://doi.org/10.1007/BF00701660>
31. Rajpoot Y., Sharma V., Basak S. et al. // J. Nat. Fibers. 2022. V. 19. P. 5663.
<https://doi.org/10.1080/15440478.2021.1889431>
32. Liu Z., Li Z., Zhao X. et al. // Polymers. 2018. V. 10. P. 625.
<https://doi.org/10.3390/polym10060625>
33. Kozerozhets I.V., Avdeeva V.V., Buzanov G.A. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. P. 212.
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110212>
34. Zhang Z., Wu W., Zhang M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 425. P. 896.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.101>
35. Zuo L., Fan W., Zhang Y. et al. // Compos. Sci. Technol. 2017. V. 139. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.12.008>
36. Leng Q., Li J., Wang Y. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 4568.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ06253J>
37. Ioni Y.V., Chentsov S.I., Sapkov I.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 1711.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
38. Yu P., Wang H., Bao R. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 1557.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02254>
39. Eigler S., Dotzer C., Hof F. et al. // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 9490.
<https://doi.org/10.1002/chem.201300387>

40. Aliyev E., Filiz V., Khan M.M. et al. // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1180.
<https://doi.org/10.3390/nano9081180>
41. Zheng Y., Qu Y., Tian Y. et al. // *Colloids. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2009. V. 349. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.07.039>
42. López-Díaz D., López Holgado M., García-Fierro J. et al. // *J. Phys. Chem.* 2017. V. 121. P. 20489.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06236>
43. Perumbilavil S., Sankar P., T. Priya Rose T.P. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. P. 051104.
<https://doi.org/10.1063/1.4928124>
44. Farah S., Farkas A., Madarász J. et al. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142. P. 331.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09719-3>
45. Liu C., Wu W., Shi Y. et al. // *Compos. B. Eng.* 2020. V. 203. P. 108486.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108486>
46. Ioni Y.V., Groshkova Y.A., Buslaeva E.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 950.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
47. Tkachev S.V., Buslaeva E.Y., Naumkin A.V. et al. // *J. Inorg. Mater.* 2012. V. 48. P. 796.
<https://doi.org/10.1134/S0020168512080158>
48. Ioni Y.V., Kraevsky S.V., Groshkova Y.A. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 35. P. 718.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.042>
49. Ioni Y.V., Voronov V.V., Naumkin A.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. P. 709.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615060066>