

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ *орто*-КАРБОРАНИЛЛИТИЯ С 3,6-БИС(3,5-ДИМЕТИЛ- 1*H*-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)-1,2,4,5-ТЕТРАЗИНОМ

© 2024 г. Т. Д. Мосеев^{1,*}, Л. А. Смышляева¹, Д. С. Копчук^{1,2}, Р. И. Ишметова²,
П. А. Слепухин^{1,2}, А. В. Рыбакова³, Г. Л. Русинов², Г. В. Зырянов^{1,2},
М. В. Вараксин^{1,2}, В. Н. Чарушин^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620062 Россия

² Институт органического синтеза, Уральское отделение Российской академии наук,
Екатеринбург, 620990 Россия

³ Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: timofey.moseev@urfu.ru

Поступило в редакцию 7 августа 2024 г.

После доработки 22 сентября 2024 г.

Принято к печати 26 сентября 2024 г.

Действие генерированного *in situ* *орто*-карбораниллития на 3,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин приводит к образованию бис(*орто*-карборанил)диформилгидразида как продукта раскрытия 1,2,4,5-тетразинового цикла с выделением молекулы азота, при этом ожидаемые продукты *инсо*-замещения пиразольного фрагмента не обнаружены. Структура полученного симметричного бис(*орто*-карборанил)диформилгидразида установлена на основании данных спектроскопии ЯМР, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: *орто*-карборан, карбораниллитий, 1,2,4,5-тетразин, трансформация цикла, бис(*орто*-карборанил)диформилгидразид, рентгеноструктурный анализ

DOI: 10.31857/S00444460X24060048, **EDN:** EZOTGB

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к производным карборана обусловлен уникальными физико-химическими свойствами полиэдрических соединений бора, что открывает широкие возможности их практического применения в качестве перспективных объектов для медицинской химии, материалов катализа и фотолюминесценции [1–5]. Одним из эффективных подходов в синтезе карборансодержащих соединений являются реакции сочетания *орто*-карбораниллития, генерированного *in situ* из *орто*-карборана, с различными субстратами [6, 7]. В данном случае вышеупомянутое литиевое производное карборана может выступать в качестве нуклеофильной частицы при проведении прямой

или металл-катализируемой функционализации. Данный тип модификации органических структур может быть отнесен к активно развивающемуся за последние десятилетия направлению C–N или C–X (X = Hlg, OTf или другие уходящие группы) функционализации [8–10].

Известно, что 1,2,4,5-тетразины благодаря их исключительной хелатирующей способности находят широкое применение в целевом синтезе *аза*-лигандов и природных гетероциклических систем [11, 12]. 1,2,4,5-Тетразины чаще всего участвуют в реакциях *аза*-Дильса–Альдера с обращенными электронными требованиями [13], кроме того, тетразиновый цикл восприимчив к нуклеофильной атаке по углеродным

атомам C^3 и C^6 [14–16]. Известно множество случаев нуклеофильной функционализации азагетероциклов при участии *орто*-карбораниллития, однако до настоящего времени сведения об использовании 1,2,4,5-тетразинов в данном процессе не были представлены [17]. Кроме этого, ранее было описано лишь очень немногочисленное количество примеров получения молекул, одновременно включающих карборановый и 1,2,4,5-тетразиновый фрагменты. В частности, для синтеза таких структур были использованы реакции нуклеофильного *ипсо*-замещения 4-метил-1*H*-имидазол-1-ильного фрагмента под действием 9-меркаптокарборана как S-нуклеофила [18] или N-ацилирование 3-(4-аминометилфенил)-1,2,4,5-тетразина хлорангидридом карборан-1-карбоновой кислоты [19]. В аспекте получения карборанил-функционализированных гетероциклов с использованием 1,2,4,5-тетразинов можно упомянуть также использование 1- или 9-аллилкарборана [20] и карборанонорборнадиенов [21] в качестве диенофилов в реакциях с 1,2,4,5-тетразинами.

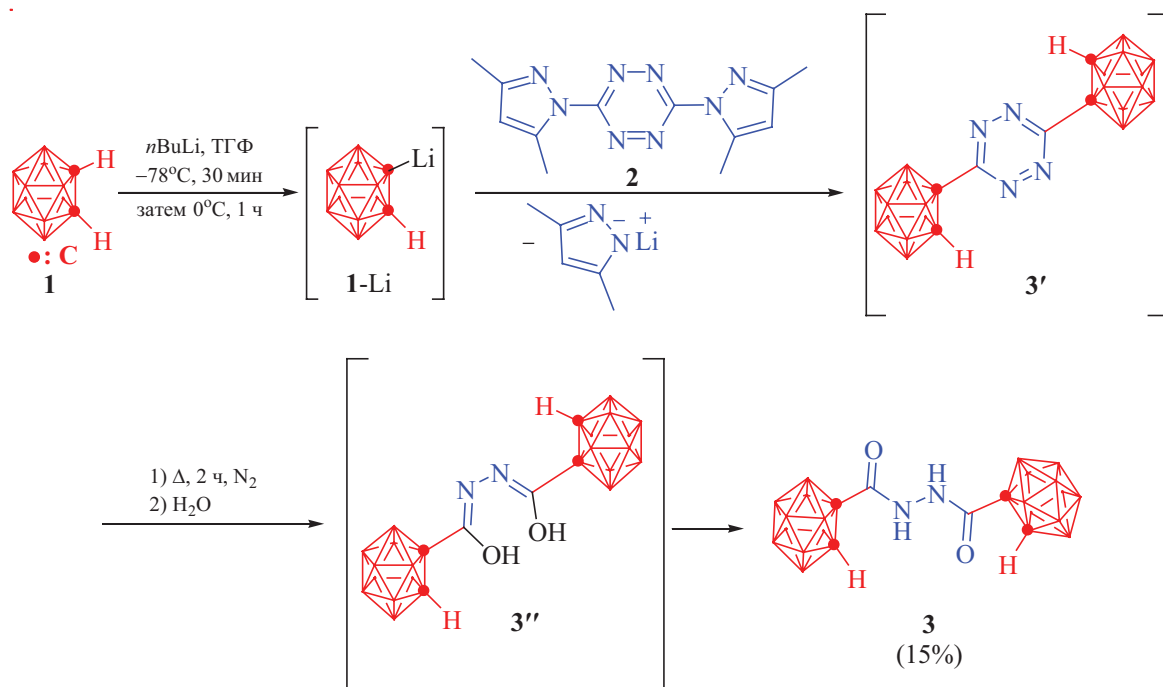
Настоящая работа посвящена исследованию реакционной способности *орто*-карбораниллития с 3,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-

тетразином. Известно, что 3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил (DMP) наряду с галогенами является хорошо уходящей группой в реакциях нуклеофильного *ипсо*-замещения [22, 23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

орто-Карбораниллитий **1-Li** генерировали из *орто*-карборана **1** путем прибавления *n*-BuLi в течение получаса в абсолютном ТГФ при -78°C в атмосфере аргона, затем полученный раствор добавляли к раствору тетразина **2** при 0°C , реакционную смесь выдерживали еще 1 ч при данной температуре. Стоит отметить, что в этих условиях, согласно данным ТСХ, протекания реакции не наблюдалось, тогда как при нагревании реакционной массы до кипения с последующим выдерживанием в течение 2 ч происходило снижение содержания вышеупомянутого азагетероцикла и фиксировалось образование нового продукта. Превращение сопровождалось существенным осмолением реакционной массы, тем не менее, с помощью колоночной хроматографии полученный продукт был выделен в индивидуальном виде с выходом 15% (схема 1).

Схема 1.



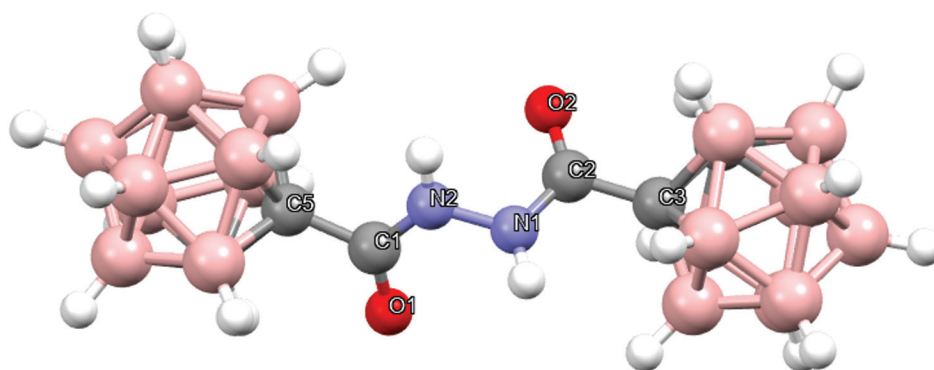


Рис. 1. Общий вид молекулы соединения **3** в кристалле по данным PCA (CCDC 2385134). Длины связей, Å: C⁵–C¹ 1.515, C¹–O¹ 1.212, C¹–N² 1.339, N²–N¹ 1.393, N¹–C² 1.335, C²–O² 1.214, C²–C³ 1.511.

С целью установления структуры продукта реакции нами использованы методы спектроскопии ЯМР ¹H, масс-спектрометрии, а также элементный анализ. Так, в спектре ЯМР ¹H отсутствовали сигналы протонов фрагментов 3,5-диметил-1*H*-пиразола (DMP). Предположение, что выделенное соединение является продуктом дизаменения остатков DMP на фрагменты карборана, не подтверждалось, так как помимо ожидаемых в этом случае сигналов протонов карборана [синглет в области 3.55 м. д. (CH-протон, а также уширенный синглет в диапазоне 2.62–1.78 м. д. (BH-протоны)] присутствовал синглет в области 5.89 м. д. при соотношении интегральных интенсивностей данных сигналов 1:10:1 соответственно. Также на основании данных масс-спектрометрии фиксировался пик молекулярного иона со значением *m/z* 373 вместо 376, который должен иметь место в случае продукта дизаменения. Таким образом, очевидным стал факт модификации/трансформации 1,2,4,5-тетразинового кольца в ходе реакции. Обнаруженное химическое превращение может быть отнесено к синтетической стратегии «от сложного к простому» (деструктивная химия), которая позволяет получать структуры, которые чрезвычайно трудно или практически невозможно получить классическими химическими методами [24, 25]. При использовании рентгеноструктурного анализа удалось установить структуру продукта реакции как бис(*орто*-карборанил)диформилгидразида **3** (рис. 1).

Согласно полученным данным, соединение **3** кристаллизуется в пространственной группе *C2/c* моноклинной сингонии в виде сольвата с этанолом

состава 1:1 (табл. 1). Оба атома углерода сольватной молекулы растворителя разупорядочены по двум позициям с кратностями 0.5:0.5.

Структурная организация кристалла обусловлена образованием ассоциатов из двух молекул соединения за счет межмолекулярных коротких контактов N¹H¹...O¹, характеризующихся расстоянием 1.99 Å, что на 0.66 Å меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов [26] и углом N–H...O 155°. Молекулы сольватного растворителя

Таблица 1. Кристаллографические параметры соединения **3**.

Параметр	Значение
Формула	C ₆ H ₂₄ B ₂₀ N ₂ O ₂
<i>M</i>	376
<i>T</i> , К	295(2)
Кристаллическая система	Моноклинная
Пространственная группа	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	21.221(4)
<i>b</i> , Å	12.2490(10)
<i>c</i> , Å	21.220(3)
β, град	117.373(16)
<i>V</i> , Å ³	4898.2(11)
<i>Z</i>	8
<i>d</i> _{выч} , мг/мм ³	1.135
Размер кристалла, мм	0.16×0.27×0.39
Всего отражений	18054
Независимых отражений	6901 (<i>R</i> _{int} = 0.0539)

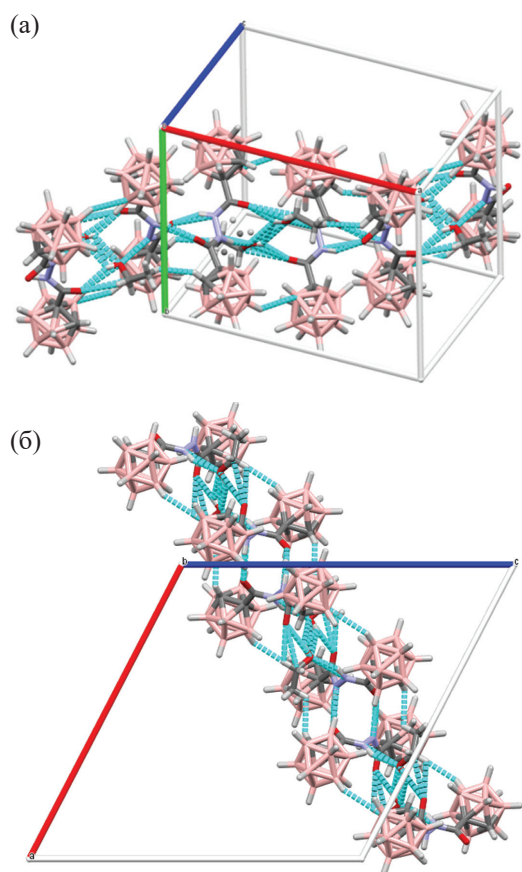


Рис. 2. Кристаллическая упаковка соединения **3** по результатам РСА (а), проекция вдоль оси *b* (б) (пунктирными линиями обозначены короткие контакты).

также связаны в димерные ассоциаты посредством межмолекулярных водородных связей $O^{1S}H^{1S}\cdots O^{1S}$ (2.48 Å), $O-H\cdots O$ 115°. В упаковке молекул наблюдается формирование цепочечной структуры вдоль телесной диагонали элементарной ячейки с чередованием звеньев, состоящих из пары молекул соединения и пары молекул этанола (рис. 2).

При этом формирование цепочечной структуры обусловлено короткими контактами $N^2-H^2\cdots O^{1S}$ (1.96 Å, 156°) между молекулами соединения и молекулами этанола с доминированием контактов, в которых акцепторным атомом выступает атом кислорода формилгидразида, не участвующий в образовании димеров соединения: $O^{1S}-H^{1S}\cdots O^2$ (2.23 Å, 150°) и $C^{1S}-H^{1SB}\cdots O^2$ (2.56 Å, 116°) (рис. 3).

Кроме того, взаимное расположение молекул в кристалле относительно друг друга определяется расстояниями $B-H\cdots B$ в пределах 3.12–3.20 Å, немного превышающих сумму ван-дер-ваЛЬсовых радиусов данных атомов.

Структура соединения **3** не противоречит данным спектроскопии ЯМР 1H . Так, сигнал при 5.89 м. д. в спектре может быть отнесен к резонансу протонов фрагмента гидразида. В соответствии с предполагаемым механизмом образования соединения **3** (схема 1), после замещения остатков DMP двумя фрагментами карборана в условиях повышенной

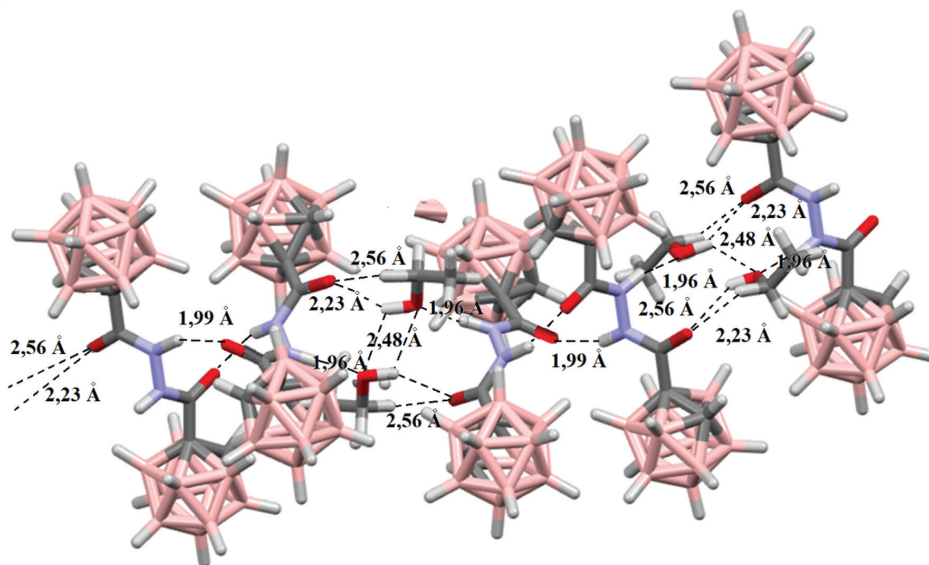


Рис. 3. Межмолекулярные взаимодействия, определяющие упаковку соединения **3**.

температуры имеет место раскрытие 1,2,4,5-тетразинового цикла с выделением молекулы азота, а дальнейший гидролиз влагой из воздуха образовавшегося продукта приводит к бис(*орто*-карборанил)-диформилгидразиду **3**.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведено исследование реакционной способности *орто*-карбораниллития в реакции с 3,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразином. Обнаружено, что взаимодействие приводит с очень низким (не более 15% вследствие осмоления реакционной массы) выходом к образованию бис(*орто*-карборанил)диформилгидразида вместо ожидаемого продукта моно- или дизамещения остатков DMP на фрагмент(ы) карборана. Структура полученного продукта была подтверждена методами ^1H ЯМР и масс-спектрометрии, а также данными элементного и рентгеноструктурного анализа. Полученные сведения расширяют представления о синтетических возможностях *орто*-карбораниллития в реакциях с азаетероциклами. В свою очередь вышеупомянутое взаимодействие как один из примеров стратегии «от сложного к простому» в химии карборанов, которую можно использовать в направленном конструировании перспективных бор-обогащенных функциональных производных, а также агентов для бор-нейтронозахватной терапии онкологических заболеваний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые реагенты коммерчески доступны. Безводный ТГФ получали посредством многократной дистилляции в атмосфере аргона в присутствии натрия и гидрида натрия непосредственно перед проведением реакции.

Спектр ЯМР ^1H записан на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц), внутренний стандарт – SiMe_4 . Масс-спектр (тип ионизации – электронный удар) записан на приборе MicrOTOF-Q II Bruker Daltonics (Германия). Элементный анализ выполнен на CHN анализаторе PE 2400 II PerkinElmer. Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом дифрактометре Xcalibur 3, оснащенном CCD-детектором, по стандартной методике [излучение CuK_α или MoK_α , графитовый монохроматор, ω -сканирование с шагом 1° при 295(2) К]. Структуры расшифрованы прямым статистическим методом и уточнены полно-

матричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода были уточнены в изотропном приближении. Расчеты выполнены с помощью программы SHELXTL.

3,6-Бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин **2** получали по методике [27].

Бис(*орто*-карборанил)диформилгидразид (3). *орто*-Карборан (100 мг, 0.69 ммоль) растворяли в 5 мл безводного ТГФ и помещали в колбу Шленка в атмосфере аргона. Раствор охлаждали до -78°C , затем добавляли *n*-BuLi (1.6 М. раствор в гексане, 0.43 мл, 0.69 ммоль). Полученную смесь перемешивали 30 мин при данной температуре, затем помещали в ледяную баню и выдерживали 1 ч, после чего полученный раствор снова охлаждали до -78°C и по каплям добавляли раствор 3,6-бис(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина **2** (187 мг, 0.69 ммоль) в безводном тетрагидрофуране (15 мл). После окончания добавления полученную смесь постепенно нагревали до комнатной температуры, выдерживали 1 ч, после чего постепенно повышали температуру и кипятили в течение 2 ч. Контроль за ходом реакции осуществляли методом ТСХ (элюент – бензол–этилацетат, 9:1) по исчезновению исходного тетразина **2**. Полученную реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, разбавляли метанолом, затем очищали колоночной хроматографией (элюент – бензол–этилацетат, 9:1). Выход 40 мг (15%), белый кристаллический порошок, т. пл. $87\text{--}89^\circ\text{C}$. Подходящий кристалл для проведения РСА анализа соединения получен посредством медленного упаривания раствора этанола. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 5.89 с (2H, NH), 3.55 с (2H, $\text{C}_{\text{carb}}\text{H}$), 2.62–1.78 м (20H, BH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 373 (100) [M] $^+$ (вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$: 373). Найдено, %: C 19.44; H 6.56; N 7.67. $\text{C}_6\text{H}_{24}\text{B}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: C 19.35; H 6.50; N 7.52; B 58.04; O 8.59.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование проводили при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-13-20023, <https://rscf.ru/project/24-13-20023>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Marfavi A., Poya K., Rendina L.M. // *Nat. Rev. Chem.* 2022. Vol. 6. N 7. P. 486. doi 10.1038/s41570-022-00400-x
2. Valliant J.F., Guenther K.J., King A.S., Morel P., Schaffer P., Sogbein O.O., Stephenson K.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2002. Vol. 232. N 1–2. P. 173. doi 10.1016/S0010-8545(02)00087-5
3. Planas J., Teixidor F., Viñas C. // *Crystals*. 2016. Vol. 6. N 5. P. 50. doi 10.3390/cryst6050050
4. Yao Z.-J., Jin G.-X. // *Coord. Chem. Rev.* 2013. Vol. 257. N 17–18. P. 2522. doi 10.1016/j.ccr.2013.02.004
5. Mukherjee S., Thilagar P. // *Chem. Comm.* 2016. Vol. 52. N 6. P. 1070. doi 10.1039/C5CC08213G
6. Galliamova L.A., Varaksin M.V., Chupakhin O.N., Slepukhin P.A., Charushin V.N. // *Organometallics*. 2015. Vol. 34. N 21. P. 5285. doi 10.1021/acs.organomet.5b00736
7. Li Y., Zhao P., Jia C., Sun N., Ma Y.-N., Zhan D. // *Organometallics*. 2024. Vol. 43. N 10. P. 1077. doi 10.1021/acs.organomet.3c00516
8. Davies H.M.L., Morton D. // *J. Org. Chem.* 2016. Vol. 81. N 2. P. 343. doi 10.1021/acs.joc.5b02818
9. Guillemand L., Kaplaneris N., Ackermann L., Johansson M.J. // *Nat. Rev. Chem.* 2021. Vol. 5. N 8. P. 522. doi 10.1038/s41570-021-00300-6
10. Чарушин В.Н., Вербицкий Е.В., Чупахин О.Н., Воробьева Д.В., Грибанов П.С., Осипов С.Н., Иванов А.В., Мартыновская С.В., Сагитова Е.Ф., Дяченко В.Д., Дяченко И.В., Кривоколыско С.Г., Доценко В.В., Аксенов А.В., Аксенов Д.А., Аксенов Н.А., Ларин А.А., Ферштат Л.Л., Музалевский В.М., Ненайденко В.Г., Гулевская А.В., Пожарский А.Ф., Филатова Е.А., Беляева К.В., Трофимов Б.А., Балова И.А., Данилкина Н.А., Говди А.И., Тихомиров А.С., Щекотихин А.Е., Новиков М.С., Ростовский Н.В., Хлебников А.Ф., Климочкин Ю.Н., Леонова М.В., Ткаченко И.М., Мамедов В.А.О., Мамедова В.Л., Жукова Н.А., Семенов В.Э., Синяшин О.Г., Борщев О.В., Лупоносов Ю.Н., Пономаренко С.А., Фисюк А.С., Костюченко А.С., Илькин В.Г., Березкина Т.В., Бакулев В.А., Газизов А.С., Загидуллин А.А., Карасик А.А., Кукушкин М.Е., Белоглазкина Е.К., Голанцов Н.Е., Феста А.А., Воскресенский Л.Г., Мошкин В.С., Був Е.М., Сосновских В.Я., Миронова И.А., Постников П.С., Жданкин В.В., Юсубов М.С.О., Яременко И.А., Виль В.А., Крылов И.Б., Терентьев А.О., Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Цивадзе А.Ю., Стужин П.А., Иванова С.С., Коифман О.И., Буров О.Н., Клецкий М.Е., Курбатов С.В., Яровая О.И., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Панова М.А., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Ситдикова А.Р., Щегравина Е.С., Федоров А.Ю. // *Усп. хим.* 2024. Т. 93. № 7. С. RCR5125; Charushin V.N., Verbitskiy E.V., Chupakhin O.N., Vorobyeva D.V., Griбанov P.S., Osipov S.N., Ivanov A.V., Martynovskaya S.V., Sagitova E.F., Dyachenko V.D., Dyachenko I.V., Krivokolytsko S.G., Dotsenko V.V., Aksenov A.V., Aksenov D.A., Aksenov N.A., Larin A.A., Fershtat L.L., Muzalevskiy V.M., Nenajdenko V.G., Gulevskaya A.V., Pozharskii A.F., Filatova E.A., Belyaeva K.V., Trofimov B.A., Balova I.A., Danilkina N.A., Govdi A.I., Tikhomirov A.S., Shchekotikhin A.E., Novikov M.S., Rostovskii N.V., Khlebnikov A.F., Klimochkin Yu.N., Leonova M.V., Tkachenko I.M., Mamedov V.A.O., Mamedova V.L., Zhukova N.A., Semenov V.E., Sinyashin O.G., Borshchev O.V., Luponosov Yu.N., Ponomarenko S.A., Fisyuk A.S., Kostyuchenko A.S., Ilkin V.G., Beryozkina T.V., Bakulev V.A., Gazizov A.S., Zagidullin A.A., Karasik A.A., Kukushkin M.E., Beloglazkina E.K., Golantsov N.E., Festa A.A., Voskresenskii L.G., Moshkin V.S., Buev E.M., Sosnovskikh V.Ya., Mironova I.A., Postnikov P.S., Zhdankin V.V., Yusubov M.S.O., Yaremenko I.A., Vil' V.A., Krylov I.B., Terent'ev A.O., Gorbunova Yu.G., Martynov A.G., Tsivadze A.Yu., Stuzhin P.A., Ivanova S.S., Koifman O.I., Burov O.N., Kletsii M.E., Kurbatov S.V., Yarovaya O.I., Volcho K.P., Salakhutdinov N.F., Panova M.A., Burgart Ya.V., Saloutin V.I., Sitdikova A.R., Shchegravina E.S., Fedorov A.Yu. // *Russ. Chem. Rev.* 2024. Vol. 93. N 7. P. RCR5125. doi 10.59761/RCR5125
11. Sun H., Xue Q., Zhang C., Wu H., Feng P. // *Org. Chem. Front.* 2022. Vol. 9. N 2. P. 481. doi 10.1039/D1QO01324F
12. Saracoglu N. // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63. N 20. P. 4199. doi 10.1016/j.tet.2007.02.051
13. Oliveira B.L., Guo Z., Bernardes G.J.L. // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46. N 16. P. 4895. doi 10.1039/C7CS00184C
14. Santos T., Rivero D.S., Pérez-Pérez Y., Martín-Encinas E., Pasán J., Daranas A.H., Carrillo R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. Vol. 60. N 34. P. 18783. doi 10.1002/anie.202106230
15. Толицина С.Г., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. // *ХГС*. 2013. Т. 49. № 1. С. 66; Tolshchina S.G., Rusinov G.L., Charushin V.N. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2013. Vol. 49. N 1. P. 66. doi 10.1007/s10593-013-1232-2
16. Choi S.-K., Kim J., Kim E. // *Molecules*. 2021. Vol. 26. N 7. P. 1868. doi 10.3390/molecules26071868
17. Smyshliaeva L.A., Varaksin M.V., Charushin V.N., Chupakhin O.N. // *Synthesis*. 2020. Vol. 52. N 3. P. 337. doi 10.1055/s-0039-1690733
18. Толицина С.Г., Ишметова Р.И., Игнатенко Н.К., Коротина А.В., Ганебных И.Н., Ольшевская В.А., Калинин В.Н., Русинов Г.Л. // *Изв. АН*. 2011. Т. 60. № 5. С. 985; Tolshchina S.G., Ishmetova R.I., Ignatenko N.K., Korotina A.V., Ganebnykh I.N., Ol'shevskaya V.A., Kalinin V.N., Rusinov G.L. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. Vol. 60. N 5. P. 985. doi 10.1007/s11172-011-0155-2

19. Genady A.R., Tan J., El-Zaria M.E., Zlitni A., Janzen N., Valliant J.F. // J. Organomet. Chem. 2015. Vol. 791. P. 204. doi 10.1016/j.jorganchem.2015.05.033
20. Русинов Г.Л., Ишметова Р.И., Толщина С.Г., Игнатенко Н.К., Ганебных И.Н., Слепухин П.А., Ольшевская В.А., Калинин В.Н., Чарушин В.Н. // Изв. АН. 2010. Т. 59. № 1. С. 116; Rusinov G.L., Ishmetova R.I., Tolshchina S.G., Ignatenko N.K., Ganebnykh I.N., Slepukhin P.A., Ol'shevskaya V.A., Kalinin V.N., Charushin V.N. // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59. N 1. P. 116. doi 10.1007/s11172-010-0053-z
21. Zhang J., Qiu Z., Xu P.-F., Xie Z. // ChemPlusChem. 2014. Vol. 79. N 7. P. 1044. doi 10.1002/cplu.201402129
22. Bystrov D.M., Pivkina A.N., Fershtat L.L. // Molecules. 2022. Vol. 27. N 18. P. 5891. doi 10.3390/molecules27185891
23. Galeta J., Šála M., Dračinský M., Vrábel M., Havlas Z., Nencka R. // Org. Lett. 2016. Vol. 18. N 15. P. 3594. doi 10.1021/acs.orglett.6b01601
24. Neymash A.O., Ulomsky E.N., Fedotov V.V., Aminov S.V., Lyapustin D.N., Gorbunov E.B., Ishimnikov V.A., Slepukhin P.A., Rusinov V.L. // Molecules. 2023. Vol. 29. N 1. P. 134. doi 10.3390/molecules29010134
25. Savateev K.V., Gazizov D.A., Slepukhin P.A., Ulomsky E.N., Rusinov V.L. // Eur. J. Org. Chem. 2024. P. e202400426. doi 10.1002/ejoc.202400426
26. Mantina M., Chamberlin A.C., Valero R., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Ph. Chem. (A). 2009. Vol. 113. N 19. P. 5806. doi 10.1021/jp8111556
27. Coburn M.D., Buntain G.A., Harris B.W., Hiskey M.A., Lee K.Y., Ott D.G. // J. Heterocycl. Chem. 1991. Vol. 28. P. 2049. doi 10.1002/jhet.5570280844

Features of the Reaction of *ortho*-Carboranyl Lithium with 3,6-Bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine

T. D. Moseev^{1,*}, L. A. Smyshlyaeva¹, D. S. Kopchuk^{1,2}, R. I. Ishmetova², P. A. Slepukhin^{1,2},
A. V. Rybakova³, G. L. Rusinov², G. V. Zyryanov^{1,2}, M. V. Varaksin^{1,2},
V. N. Charushin^{1,2}, and O. N. Chupakhin^{1,2}

¹ Ural Federal University, Yekaterinburg, 620062 Russia

² Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, 620990 Russia

³ South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, 454080 Russia

*e-mail: timofey.moseev@urfu.ru

Received August 7, 2024; revised September 22, 2024; accepted September 26, 2024

The action of *in situ* generated *ortho*-carboranyl lithium on 3,6-bis(3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine leads to the formation of bis(*ortho*-carboranyl)diformylhydrazide as a product of the opening of the 1,2,4,5-tetrazine ring with the release of a nitrogen molecule, while the expected products of *ipso*-substitution of the pyrazole fragment were not detected. The structure of the obtained symmetrical bis(*ortho*-carboranyl)-diformylhydrazide was established based on NMR spectroscopy, mass spectrometry and single crystal X-ray structural analysis.

Keywords: *ortho*-carborane, carboranyl lithium, 1,2,4,5-tetrazine, ring transformation, bis(*ortho*-carboranyl)-diformylhydrazide, single crystal X-ray structural analysis