

Новый метод синтеза оксониевых производных клозо-боратных анионов $[B_n H_n]^{2-}$

Е.С. Бояринова¹, Д.В. Филин¹,
Е.А. Ештукова-Щеглова¹, И.Е. Соколов²,
А.А. Медведев³, А.И. Ничуговский¹,
Е.Ю. Матвеев^{1*}

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Москва, Россия

³Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

*e-mail: cat1983@yandex.ru

В настоящей работе исследовано взаимодействие тетрабутиламмониевых солей анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с тетрагидрофураном, 1,4-диоксаном и тетрагидропираном в присутствии водных растворов $H[Bf_4]$ и $H_2[SiF_6]$. Показано, что в результате данных реакций с высокими выходами образуются монозамещенные производные клозо-декаборатного аниона ($[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4]^-$, $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$, $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_5]^-$) и клозо-додекаборатного анионов ($[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]^-$, $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4O]^-$, $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5]^-$). Доказано, что в случае аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ взаимодействие протекает региоселективно и приводит именно к продукту с заместителем в экваториальном поясе борного кластера. Производное клозо-додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическим тетрагидропирановым заместителем было далее функционализировано за счет реакции с цианидом калия в среде ДМФА. Исследования показали, что в результате происходит раскрытие циклического заместителя с образованием производного, содержащего пendentную циано-группу, присоединенную к борному кластеру через пентаметиленовый спейсер. Данное соединение может быть далее модифицировано за счет концевой группы с целью получения биологически активных борсодержащих производных, перспективных для применения в ¹⁰B-нейтронзахватной терапии злокачественных опухолей, а также антимикробной и противовирусной терапии.

Строение всех полученных производных было подтверждено с помощью комплекса современных физических и физико-химических методов анализа (элементный анализ, ИК-спектроскопия, мультаядерная ЯМР-спектроскопия, ESI масс-спектрометрия).

Ключевые слова: кластерные анионы бора; клозо-декаборатный анион; клозо-додекаборатный анион; синтез замещенных производных; EINS; раскрытие циклических заместителей.

$[B_n H_n]^{2-}$ клозо-бораттық аниондарының оксоний туындыларын синтездеудің жаңа әдісі

Е.С. Бояринова¹, Д.В. Филин¹,
Е.А. Ештукова-Щеглова¹, И.Е. Соколов²,
А.А. Медведев³, А.И. Ничуговский¹,
Е.Ю. Матвеев^{1*}

¹МИРЕА – Ресей технологиялық университеті, Мәскеу, Ресей

²Федералды тамақтану, биотехнология және тамақ қауіпсіздігі ғылыми-зерттеу орталығы, Мәскеу, Ресей

³Н.Д. Зелинский атындағы Органикалық химия институты, Мәскеу, Ресей

*e-mail: cat1983@yandex.ru

Бұл жұмыста тетрабутиламмоний $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ және $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ аниондары тұздарының тетрагидрофуранмен, 1,4-диоксанмен және тетрагидропиранмен сулы $H[Bf_4]$ және $H_2[SiF_6]$ ерітінділерінің қатысуымен әрекеттесуі зерттелді. Осы реакциялар нәтижесінде клозо-декабораттық анионның ($[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4]^-$, $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$, $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_5]^-$) және клозо-додекабораттық анионның ($[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]^-$, $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4O]^-$, $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5]^-$) моноалмастырылған туындылары жоғары шығыммен түзілетіні көрсетілген. $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ анионы жағдайында әрекеттесу региоселективті түрде жүретіні және борон кластерінің экваториалды белдеуінде орынбасары бар өнімге әкелетіні дәлелденді. Экзо-полиэдрлік тетрагидропиран орынбасары бар клозо-додекабораттық анион туындысы ДМФА ортасында калий цианидімен реакция арқылы одан әрі функционализацияланды. Зерттеулер нәтижесінде циклдік орынбасардың ашылуымен, борон кластеріне пентаметилендік спейсер арқылы қосылған циано-топты қамтитын туындының түзілетінін көрсетті. Бұл қосылыс қатерлі ісіктерді ¹⁰B-нейтронды ұстау терапиясында (BNCT), сондай-ақ микробқа қарсы және вирусқа қарсы терапияда қолдануға перспективалы биологиялық белсенді бор құрамды туындыларды алу мақсатында соңғы топ арқылы одан әрі модификациялануы мүмкін.

Алынған барлық туындылардың құрылысы заманауи физикалық және физико-химиялық талдау әдістерінің кешені (элементтік талдау, ИК-спектроскопия, көп ядролы ЯМР-спектроскопия, ESI масс-спектрометрия) арқылы расталды.

Түйін сөздер: бор кластерлік аниондары; клозо-декабораттық анион; клозо-додекабораттық анион; алмастырылған туындылардың синтезі; EINS; циклдік орынбасарлардың ашылуы.

New method for the synthesis of oxonium derivatives of closo-borate anions $[B_n H_n]^{2-}$

Е.С. Boyarinova¹, D.V. Filin¹,
E.A. Yeshtukova-Shcheglova¹, I.E. Sokolov²,
A.A. Medvedev³, A.I. Nichugovskii¹,
E.Y. Matveev^{1*}

¹MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

²Federal Research Center for Nutrition, Biotechnology and Food Safety, Moscow, Russia

³Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: cat1983@yandex.ru

This work investigates the reaction of tetrabutylammonium salts of $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ and $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ anions with tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, and tetrahydropyran in the presence of aqueous $H[Bf_4]$ and $H_2[SiF_6]$ solutions. It is shown that these reactions yield mono-substituted derivatives of the closo-decaborate anion ($[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4]^-$, $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$, $[2-B_{10}H_9O(CH_2)_5]^-$) and closo-dodecaborate anion ($[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4]^-$, $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_4O]^-$, $[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5]^-$) in high yields. It was proven that in the case of the $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ anion, the reaction proceeds regioselectively, leading specifically to products with substituents in the equatorial belt of the boron cluster. The closo-dodecaborate anion derivative with an exo-polyhedral tetrahydropyran substituent was further functionalized by reaction with potassium cyanide in DMF. Studies showed that this reaction results in the opening of the cyclic substituent, forming a derivative containing a pendant cyano group attached to the boron cluster via a pentamethylene spacer. This compound can be further modified at the terminal group to obtain biologically active boron-containing derivatives, promising for use in ¹⁰B-neutron capture therapy (BNCT) of malignant tumors, as well as antimicrobial and antiviral therapy.

The structures of all obtained derivatives were confirmed using a comprehensive set of modern physical and physicochemical analytical methods (elemental analysis, IR spectroscopy, multinuclear NMR spectroscopy, ESI mass spectrometry).

Keywords: boron cluster anions; closo-decaborate anion; closo-dodecaborate anion; synthesis of substituted derivatives; EINS; cyclic substituent opening.



Статья (Article)

Новый метод синтеза оксониевых производных *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$

Е.С. Бояринова¹, Д.В. Филин¹, Е.А. Ештукова-Щеглова¹, И.Е. Соколов²,
А.А. Медведев³, А.И. Ничуговский¹, Е.Ю. Матвеев^{1*}

¹МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского 86, Москва 119571, Россия

²Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи, Устьинский проезд, дом 2/14, Москва 109240, Россия

³Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр. 47, Москва 119991, Россия

*e-mail: cat1983@yandex.ru

1. Введение

Полиэдрические анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (6-12) представляют собой особый тип высших борных кластеров. Они включают борный остов, состоящий из треугольных фрагментов В-В, объединенных в единую замкнутую структуру (серия *клозо*-бороводородов). Благодаря уникальному пространственному строению анионы $[B_nH_n]^{2-}$ обладают пространственной ароматичностью, которая обуславливает многие интересные особенности, например, повышенную термическую и кинетическую стабильность, а также относительную устойчивость по отношению к окислителям [1-2].

Клозо-боратные анионы и соединения на их основе перспективны для применения в самых разных областях науки и техники, например, системах для хранения энергии, материалах для электронной техники, получении композиционных материалов, нейтронозащитных тканей и т.д. [3-8]. Особое внимание данные соединения привлекают в области ¹⁰B-нейтронозахватной терапии (¹⁰B-NЗТ) злокачественных опухолей, а также противовирусных и антимикробных препаратов [9-19]. Одним из наиболее важных факторов для применения в ¹⁰B-NЗТ является максимально высокое содержание атомов бора в молекуле, поэтому применение кластерных анионов бора здесь более чем актуально. Классическим препаратом для применения в ¹⁰B-NЗТ является натриевая соль сульфанильного производного *клозо*-додекаборатного аниона $Na_2[B_{12}H_{11}SH]$ (BSH) [9-11,15]. В настоящее время

активно исследуются и его производные с присоединенными пendantsкими аминокислотными группами, а также аналогичные соединения с В-О связью. Противовирусная и антибактериальная активность является относительно новой областью применения производных анионов $[B_nH_n]^{2-}$; здесь необходимо отметить различные оксазол-производные *клозо*-додекаборатного аниона, а также производные *клозо*-декаборатного аниона с присоединенными пendantsкими warhead-группами и остатками аминокислот [12,14,16].

Присоединенные к атомам бора (*экзо*-полиэдрические) атомы водорода способны замещаться на различные функциональные группы. Эта важная особенность используется для получения широкого круга замещенных производных кластерных анионов бора, в том числе производных с *экзо*-полиэдрическими связями В-С (карбонильные, карбоксильные, циано-группы и т.д.), В-N (амидо-, amino-, диазо-группы и т.д.), В-О (гидроксо-, алкокси-, оксониевые фрагменты и т.д.), В-Hal и т.д. [20-25]. Для этого применяют различные подходы, но наиболее удобными являются реакции, протекающие по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (electrophilic-induced nucleophilic substitution, EINS). Таким образом в борный кластер могут быть введены как нейтральные, так и отрицательно заряженные заместители. Существует ряд подходов для дальнейшей функционализации получаемых производных, например, соединений с *экзо*-полиэдрическими изонитрильной и сульфанильной группами [26-32]. В частности, в [26-29]

Received 04 May 2025; Received in revised form 05 Jun 2025; Accepted 12 Jun 2025; Available online 29 Jun 2025.

© 2025 The Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

авторами был получен обширный ряд продуктов взаимодействия анионов $[B_nH_{n-1}NR]^-$ с водой, спиртами и различными аминами. В [30-32] была проведена модификация анионов $[B_nH_{n-1}SH]^{2-}$ за счет реакций алкилирования и ацилирования экзо-полиэдрического заместителя. Однако особенно в качестве прекурсоров привлекают внимание монозамещенные производные наиболее устойчивых анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с общей формулой $[B_nH_{n-1}X]^-$, где X – молекулы простых циклических эфиров. Такие производные, содержащие циклические заместители оксониевого типа, весьма актуальны по причине удобства их дальнейшей модификации. В частности, они достаточно легко вступают в реакции раскрытия заместителя оксониевого заместителя при взаимодействии с нуклеофильными реагентами. В результате таких реакций образуются производные, содержащие пendants C-, N-, O-, S- и т.д. функциональные группы, отделенные от борного кластера алкоксильной спейсерной цепью [33-46]. Меняя структуру вводимого заместителя, можно регулировать состав и строение спейсерной группы. Пendants группа дистанционирована от борного кластера и поэтому способна к дальнейшей модификации за счет стандартных органических реакций. Таким образом могут быть получены производные с «настраиваемой» биологической, координационной и т.д. активностью.

В связи с этим достаточно актуальной является разработка новых эффективных методов введения экзо-полиэдрических заместителей (особенно заместителей оксониевого типа) в анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В качестве электрофильных индукторов в реакциях, протекающих по механизму EINS, могут быть использованы различные кислоты Бренстеда, галогениды элементов 13 и 14 групп, а также протонированная форма *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{11}]^+$. Однако применение большинства из используемых электрофилов имеет и недостатки, связанные с труднодоступностью реагентов, проблемами при выделении продуктов либо относительно невысокими выходами. Поэтому в данной работе был предложен и успешно реализован новый метод синтеза оксониевых производных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ основанный на использовании $H[BF_4]$ и $H_2[SiF_6]$ в качестве электрофильных индукторов.

2. Эксперимент

2.1 Материалы

Тетрагидропиран (99%, Aldrich), этанол (99,9 %, Merck), цианид калия (98%, Aldrich), диметилформамид (ДМФА, 99,9%, Aldrich), хлорид тетрафенилфосфония (99,9%, Aldrich), тетрафтороборная кислота (48%, Aldrich), гексафторокремниевая кислота (25%, Aldrich) использовались без дополнительной очистки. 1,4-диоксан и тетрагидрофуран очищали согласно [47]. Декагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония $(n-Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ и додекагидро-*клозо*-додекаборат тетрабутиламмония $(n-Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$ получали согласно [48].

2.2 Методы физико-химического анализа

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 $DMSO-d_6$ 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 записывали с использованием четырехканального насоса Agilent 1200 (G1311A) и тройного квадрупольного масс-спектрометра TSQ Quantum Access MAX (Thermo Scientific).

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».

2.3 Получение монозамещенных производных *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов

Реакции проводились согласно двум методикам: с использованием $H[BF_4]$ (методика 1) и $H_2[SiF_6]$ в качестве электрофильных индукторов (методика 2).

$(n-Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ (0,90 г, 1,5 ммоль) или $(n-Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$ (0,94 г, 1,5 ммоль) и $H[BF_4]$ (0,39 мл 48% водного раствора, 3,0 ммоль) или $H_2[SiF_6]$ (1,4 мл 25% водного раствора, 3,0 ммоль) добавляли в атмосфере сухого аргона в 20 мл нуклеофильного реагента (1,4-диоксан, тетрагидрофуран или тетрагидропиран). Полученную систему нагревали при температуре кипения в течение 1 ч, при этом наблюдали полное растворение соли. Далее полученный раствор упаривали на ротационном испарителе до вязкой массы, добавляли 30 мл этанола и перемешивали 15 мин. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промывали этанолом (2×20 мл) и высушивали на глубоком вакууме при 50°C в течении 2 ч.

[2-(1-(1,4-диоксаний))]нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония, $(n-Bu_4N)[2-B_{10}H_9O(CH_2)_4O]$.

Выход: методика 1 – 0,61 г (91%), методика 2 – 0,59 г (88%). 1H ЯМР ($DMSO-d_6$, δ , м.д.): -0.50 – 0.50 (м, 9H, $B_{10}H_9$), 0.94 (т, n-Bu), 1.30 (м, n-Bu), 1.57 (м, n-Bu), 3.17 (м, n-Bu), 3.69 (т, CH_2 (β)), 4.10 (т, CH_2 (α)). ^{11}B { 1H } ЯМР ($DMSO-d_6$, δ , м.д.): 8.1 (с, B(2)), 1.6 (с, B(1)), -5.7 (с, B(10)), -20.7, -22.5 (с, B(3,5,6,9)), -28.9 (с, B(4,7,8)). ^{13}C (APT) ЯМР ($DMSO-d_6$, δ , м.д.): 13.5 (n-Bu), 19.3 (n-Bu), 23.1 (n-Bu), 57.6 (n-Bu), 64.3 (CH_2 (β)), 81.1 (CH_2 (α)). ИК (KBr), cm^{-1} : 2458 (ν (B-H)); 1110 (δ (B-B-H)); 695 (δ (B-B-B)); 975 (ν(C-O) C-O(B)-C); 1089 (ν(C-O) C-O-C). Найдено, %: B 23.96, C 53.29, H 11.87, N 3.07. Вычислено, %: B 24.15, C 53.65, H 11.93, N 3.13. ESI MS. Найдено, m/z (анионная часть) 205,26 а.е.м., $[B_{10}H_9O_2C_4H_8]^-$. $C_4H_7B_{10}O_2$. Вычислено 205,29 а.е.м.

[2-(1-тетрагидрофураний))]нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония, $(n-Bu_4N)[2-B_{10}H_9OC_4H_8]$.

Выход: методика 1 – 0,52 г (81%), методика 2 – 0,51 г (79%). 1H ЯМР ($DMSO-d_6$, δ , м.д.): -0.50 – 0.50 (м, 9H, $B_{10}H_9$), 0.93 (т, n-Bu), 1.31 (м, n-Bu), 1.49-1.60 (м, n-Bu + CH_2 (β)), 3.17

(м, n-Bu), 4.10 (т, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 7.6 (с, В(2)), 1.5 (с, В(1)), -5.4 (с, В(10)), -20.6, -22.4 (с, В(3,5,6,9)), -28.7 (с, В(4,7,8)). ^{13}C (АРТ) ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 13.4 (n-Bu), 19.1 (n-Bu), 23.1 (n-Bu), 24.5 (CH_2 (β)), 57.6 (n-Bu), 83.4 (CH_2 (α)). ИК (KBr), см^{-1} : 2449 (ν (B-H)); 1104 (δ (B-B-H)); 697 (δ (B-B-B)); 968 (ν(C-O) C-O(B)-C). Найдено, %: В 24.88, С 55.30, Н 12.32, N 3.20. Вычислено, %: В 25.04, С 55.64, Н 12.37, N 3.24. ESI MS. Найдено, m/z (анионная часть) 189,27 а.е.м., $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8]^-$. $\text{C}_4\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{O}$. Вычислено 189,29 а.е.м.

[2-(1-тетрагидропираний)]нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония, (n-Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC₅H₁₀].

Выход: методика 1 – 0,60 г (90%), методика 2 – 0,58 г (86%). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): -0.50 – 0.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 0.94 (т, n-Bu), 1.31 (м, n-Bu), 1.49-1.65 (м, n-Bu + CH_2 (β) + CH_2 (γ)), 3.17 (м, n-Bu), 4.11 (т, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 7.5 (с, В(2)), 1.5 (с, В(1)), -5.3 (с, В(10)), -20.8, -22.5 (с, В(3,5,6,9)), -28.7 (с, В(4,7,8)). ^{13}C (АРТ) ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 13.5 (n-Bu), 19.2 (n-Bu), 20.2 (CH_2 (γ)), 23.1 (n-Bu), 24.3 (CH_2 (β)), 57.6 (n-Bu), 82.9 (CH_2 (α)). ИК (KBr), см^{-1} : 2452 (ν (B-H)); 1105 (δ (B-B-H)); 696 (δ (B-B-B)); 954 (ν(C-O) C-O(B)-C). Найдено, %: В 24.06, С 56.20, Н 12.38, N 3.10. Вычислено, %: В 24.25, С 56.58, Н 12.44, N 3.14. ESI MS. Найдено, m/z (анионная часть) 203,29 а.е.м., $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]^-$. $\text{C}_5\text{H}_{19}\text{B}_{10}\text{O}$. Вычислено 203,31 а.е.м.

(1-(1,4-диоксаний))ундекагидро-клозо-додекаборат тетрабутиламмония, (n-Bu₄N)[B₁₂H₁₁O(CH₂)₄O].

Выход: методика 1 – 0,59 г (84%), методика 2 – 0,58 г (82%). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): -0.50 – 0.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 0.93 (т, n-Bu), 1.30 (м, n-Bu), 1.56 (м, n-Bu), 3.17 (м, n-Bu), 3.69 (т, CH_2 (β)), 4.11 (т, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 11.2 (с, В(1)), -14.7 (с, В(2-11)), -17.5 (с, В(12)). ^{13}C (АРТ) ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 13.5 (n-Bu), 19.2 (n-Bu), 23.1 (n-Bu), 57.6 (n-Bu), 64.5 (CH_2 (β)), 81.2 (CH_2 (α)). ИК (KBr), см^{-1} : 2480 (ν (B-H)); 1110 (δ (B-B-H)); 695 (δ (B-B-B)); 972 (ν(C-O) C-O(B)-C); 1089 (ν(C-O) C-O-C). Найдено, %: В 27.14, С 50.71, Н 11.70, N 2.93. Вычислено, %: В 27.52, С 50.96, Н 11.76, N 2.97. ESI MS. Найдено, m/z (анионная часть) 228,89 а.е.м., $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]^-$. $\text{C}_4\text{H}_{19}\text{B}_{12}\text{O}_2$. Вычислено 228,92 а.е.м.

(1-тетрагидрофураний)ундекагидро-клозо-додекаборат тетрабутиламмония, (n-Bu₄N)[B₁₂H₁₁OC₄H₈].

Выход: методика 1 – 0,51 г (75%), методика 2 – 0,51 г (75%). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): -0.50 – 0.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 0.92 (т, n-Bu), 1.30 (м, n-Bu), 1.50-1.61 (м, n-Bu + CH_2 (β)), 3.17 (м, n-Bu), 4.48 (т, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 10.9 (с, В(1)), -14.9 (с, В(2-11)), -17.7 (с, В(12)). ^{13}C (АРТ) ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 13.5 (n-Bu), 19.4 (n-Bu), 23.2 (n-Bu), 24.6 (CH_2 (β)), 57.8 (n-Bu), 82.5 (CH_2 (α)). ИК (KBr), см^{-1} : 2478 (ν (B-H)); 1107 (δ (B-B-H)); 695 (δ (B-B-B)); 964 (ν(C-O) C-O(B)-C). Найдено, %: В 28.11, С 52.50, Н 12.11, N 3.02. Вычислено, %: В 28.49, С 52.75, Н 12.17, N 3.08. ESI MS. Найдено, m/z (анионная часть) 212,90 а.е.м., $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_4\text{H}_8]^-$. $\text{C}_4\text{H}_{19}\text{B}_{12}\text{O}$. Вычислено 212,93 а.е.м.

(1-тетрагидропираний)ундекагидро-клозо-додекаборат тетрабутиламмония, (n-Bu₄N)[B₁₂H₁₁OC₅H₁₀].

Выход: методика 1 – 0,59 г (84%), методика 2 – 0,57 г (81%). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): -0.50 – 0.50 (м, 9H, B_{10}H_9),

0.94 (т, n-Bu), 1.31 (м, n-Bu), 1.58 (м, n-Bu + CH_2 (γ)), 1.78 (CH_2 (β)) 3.17 (м, n-Bu), 4.45 (т, CH_2 (α)). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 11.1 (с, В(1)), -14.8 (с, В(2-11)), -17.7 (с, В(12)). ^{13}C (АРТ) ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 13.9 (n-Bu), 19.7 (n-Bu), 20.8 (CH_2 (γ)), 23.6 (n-Bu), 24.6 (CH_2 (β)), 58.1 (n-Bu), 82.1 (CH_2 (α)). ИК (KBr), см^{-1} : 2485 (ν (B-H)); 1110 (δ (B-B-H)); 691 (δ (B-B-B)); 950 (ν(C-O) C-O(B)-C). Найдено, %: В 27.32, С 53.55, Н 12.19, N 2.95. Вычислено, %: В 27.63, С 53.73, Н 12.24, N 2.98. ESI MS. Найдено, m/z (анионная часть) 226,92 а.е.м., $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{10}]^-$. $\text{C}_5\text{H}_{21}\text{B}_{12}\text{O}$. Вычислено 226,95 а.е.м.

2.4 Синтез производного клозо-додекаборатного аниона с пendantsной циано-группой

(n-Bu₄N)[B₁₂H₁₁OC₅H₁₀] (0,47 г, 1 ммоль) и KCN (0,072 г, 1,1 ммоль) добавляли в 15 мл ДМФА перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре в атмосфере аргона. Далее полученную систему выливали в 50 мл раствора 0,82 г Ph_4PCl в воде. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (2×30 мл) и диэтиловым эфиром (20 мл). Полученный белый порошок высушивали на глубоком вакууме при 60°C в течении 2 ч.

[5-цианопентокси]нонагидро-клозо-декаборат тетрафенилфосфония, (Ph₄P)₂[B₁₂H₁₁O(CH₂)₅CN]

Выход 0,82 г (88%). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): -0.50 – 0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 1.33 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 1.54 (4H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 2.43 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 3.27 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 9,0 (с, В(1)), -14,2 (с, В(2-6)), -15,9 (с, В(7-11)), -20,7 (с, В(12)). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 16,7 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 25,4 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 25,7 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 31,5 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 68,1 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 121,3 (C≡N). ИК (KBr), см^{-1} : 2475 (ν (B-H)), 2247 (ν (C≡N)), 1108 (ν (C-O)). Найдено (%): В, 13.64; С, 69.44; Н, 6.55; N, 1.47; $\text{C}_{54}\text{H}_{61}\text{B}_{12}\text{Cs}_2\text{NOP}$. Вычислено (%): В, 13.92; С, 69.61; Н, 6.60; N, 1.50. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 253,96 $\{[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CN}]^2 + \text{H}^+\}$. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}_{12}\text{NO}$. Вычислено: M=253,98. Найдено, а.е.м.: 592,33 $\{[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CN}]^2 + \text{Ph}_4\text{P}^+\}$. $(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{B}_{12}\text{NOP})$. Вычислено: M=592,36.

3. Результаты и обсуждение

Разработка новых методов функционализации кластерных анионов бора $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ является актуальной задачей, решение которой позволяет существенно расширить круг получаемых производных, упростить уже известные подходы с сохранением и увеличением выходов желаемых продуктов. Очень удобным методом функционализации клозо-декаборатного и клозо-додекаборатного анионов являются реакции, протекающие по механизму EINS и требующие применения электрофильных индукторов. В их качестве используются сильные кислоты Бренстеда, галогениды элементов 13 и 14 групп, карбокатионы; отдельного внимания заслуживает предварительно синтезируемый анион, сочетающий в своем составе в себе борный кластер

и электрофил H^+ – ундекагидродекаборатный анион $[B_{10}H_{11}]^-$. Однако многие известные подходы связаны с протеканием побочных реакций, снижающих общий выход, сложностями при выделении продуктов и относительной труднодоступностью реагентов.

В данной работе предложен и реализован метод синтеза замещенных производных *клозо*-декаборатного и *клозо*-декаборатного анионов, связанный с использованием очень сильных комплексных неорганических кислот $H[BF_4]$ и $H_2[SiF_6]$. Этот позволил получить с высокими выходами (75-91%), минимумом нежелательных реакций и отличается простотой исполнения.

Исследования показали, что взаимодействие тетрабутиламмониевых солей анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с циклическими простыми эфирами (1,4-диоксаном, тетрагидропираном, тетрагидрофураном) в присутствии одного эквивалента вышеуказанных электрофильных индукторов протекает селективно и приводит монозамещенным производным (рисунок 1). Необходимо отметить, что в ходе реакции снижается заряд системы и образуются однозарядные анионы.

В случае *клозо*-декаборатного аниона процесс отличается высокой региоселективностью и приводит к производному с заместителем оксониевого типа в экваториальном поясе.

Первичная информация о ходе процесса была получена из ^{11}B и $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР спектров полученных соединений. Так, в $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР спектре производного с молекулой 1,4-диоксана в качестве заместителя $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$ присутствуют два сигнала в слабом поле при 1.6 и -5.7 м.д., отвечающие неэквивалентным апикальным борным вершинам (рисунок 2). Сигнал при 8,1 м.д. отвечает замещенной позиции (*ипсо*-атому бора), и именно он не расщепляется в отсутствии широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия B-H, то есть в ^{11}B ЯМР спектре. Сигналы при -20.7 и -22.5 м.д. соответствуют

двум парам неэквивалентных атомов бора, прилежащих к *ипсо*-позиции. Сигнал при -28.9 м.д. отвечает трем атомам бора, противолежащим замещенному атому бора. Такой вид спектра однозначно доказывает, что разработанный подход позволяет региоселективно получать монозамещенное производное *клозо*-декаборатного аниона по экваториальному поясу.

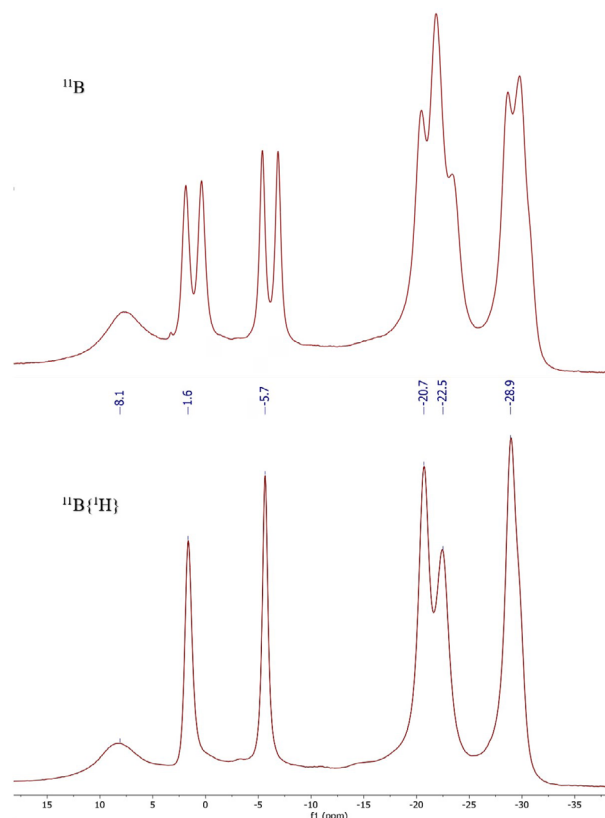


Рисунок 2 – ^{11}B и $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР спектры $(n-Bu_4N)[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]$

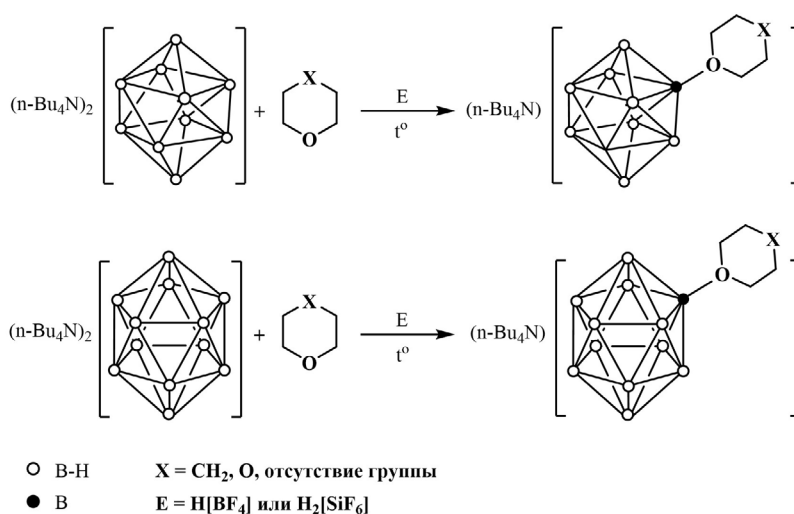


Рисунок 1 – Схема синтеза монозамещенных производных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Необходимо также отметить, что $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры остальных производных аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ ($[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8]^-$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]^-$) имеют очень схожий вид с данным спектром из-за одинакового характера заместителя (оксониевого типа).

Однако спектры на ядрах ^{11}B не несут никакой информации о строении присоединенного экзо-полиэдрического заместителя. Поэтому нами были задействованы методы ^1H и ^{13}C (АРТ) ЯМР спектроскопии. В частности, в ^1H

спектре производного $(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ (рисунок 3) кроме сигналов при 0.94, 1.30, 1.57 и 3.17 м.д., отвечающих тетрабутиламмониевому катиону, присутствует пара сигналов при 4.10 и 3.69 м.д. от α - и β -метиленовых групп соответственно присоединенного заместителя. В ^{13}C (АРТ) ЯМР спектре этого же производного наблюдаются сигналы при 64.3 и 81.1 м.д. (от β - и α - CH_2 -групп присоединенного 1,4-диоксана), а также ряд сигналов от катионной части (при 13.5, 19.3, 23.1 и 57.6 м.д.) (рисунок 4).

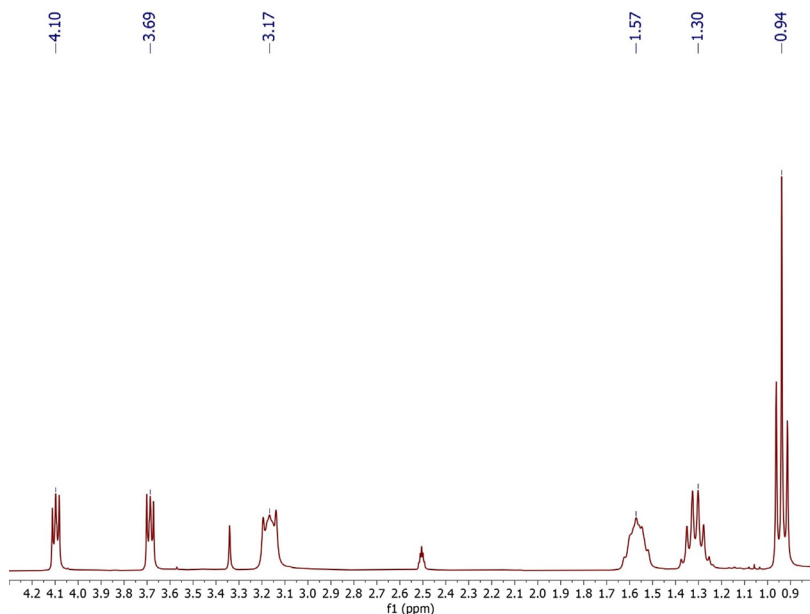


Рисунок 3 – ^1H ЯМР спектр $(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$

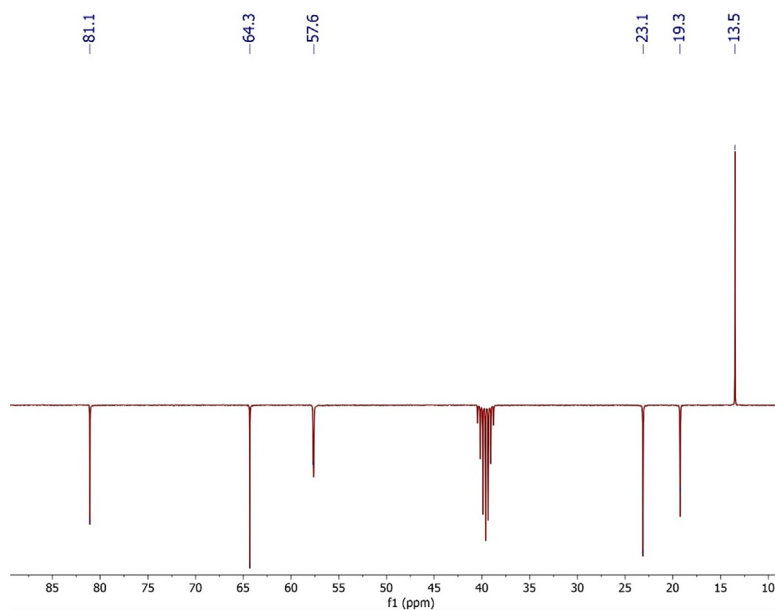


Рисунок 4 – ^{13}C (АРТ) ЯМР спектр $(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$

Метод мультаядерной ЯМР спектроскопии доказывает строение замещенных производных и *клозо*-додекаборатного аниона. Например, в ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектре соединения $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{10}]$ наблюдаются три сигнала при 11.1, -17.7 и -14.8 м.д., которые отвечают *ипсо*-атому бора, противоположному ему атому бора и всем остальным атомам бора соответственно (рисунок 5). Крайне схожими являются ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектры и остальных синтезированных замещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона. Как видно, особенностью ЯМР спектров на ядрах ^{11}B для производных аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ является их гораздо меньшая структурированность по

сравнению со спектрами производных *клозо*-додекаборатного аниона. Однако методы ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии в этом случае позволяют идентифицировать строение заместителя оксониевого типа. Так, в ^1H ЯМР спектре соли $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{10}]$ имеются сигналы, отвечающие присоединенной молекуле тетрагидропирана: при 1.58 (CH_2 (γ), частично перекрывается с сигналом от метиленовых групп катиона), 1.78 (CH_2 (β)) и 4.45 м.д. (CH_2 (α)) (рисунок 6). В спектре ^{13}C ЯМР также наблюдаются три сигнала от неэквивалентных метиленовых групп заместителя (при 20.8 (CH_2 (γ)), 24.6 (CH_2 (β)) и 82.1 (CH_2 (α)) (рисунок 7).

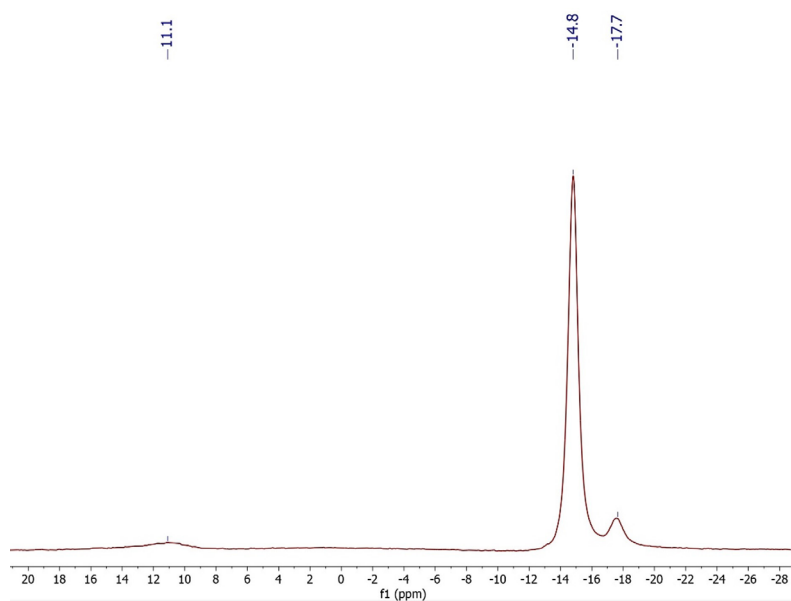


Рисунок 5 – $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{10}]$

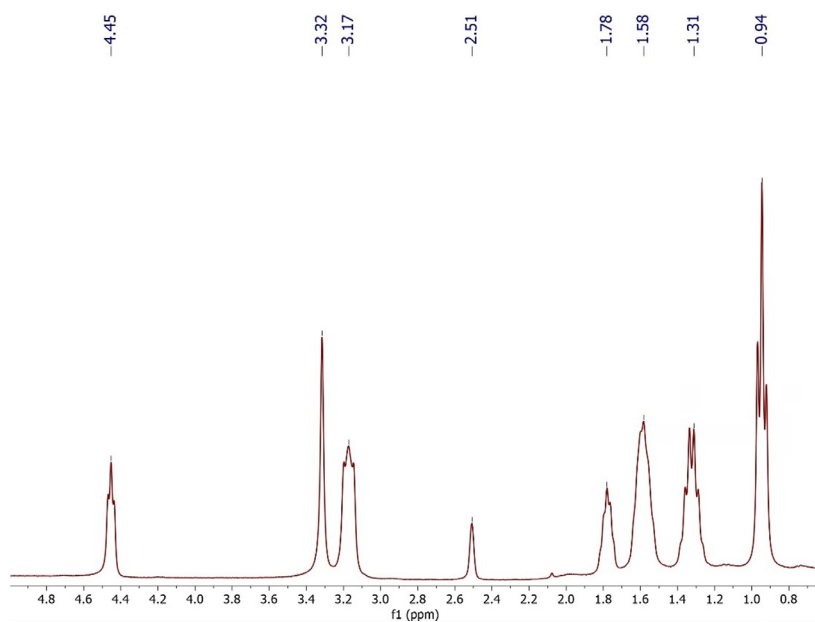
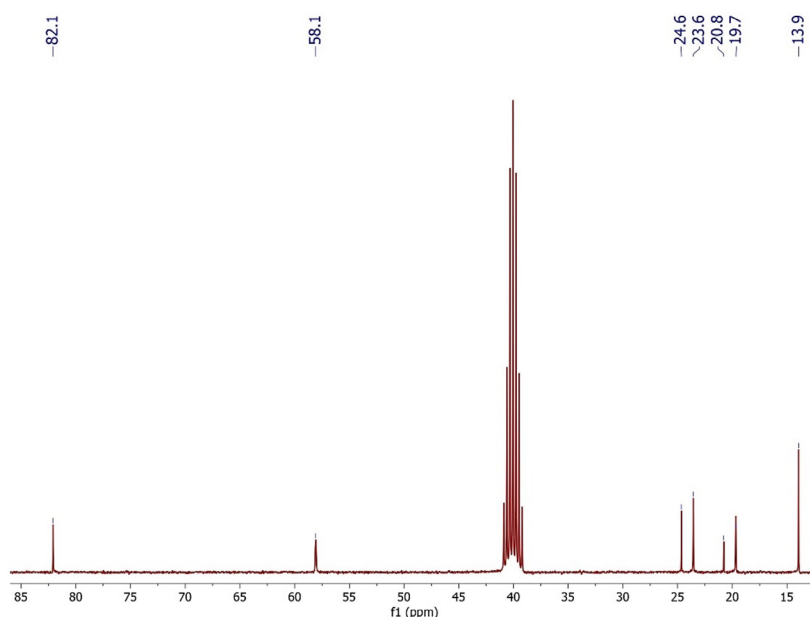


Рисунок 6 – ^1H ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{10}]$

Рисунок 7 – ^1H ЯМР спектр $(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{10}]$

Метод ИК-спектроскопии позволяет дополнительно подтвердить строение полученных монозамещенных производных. В спектрах всех синтезированных соединений присутствует сильная полоса поглощения в диапазоне $2440\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, которая отвечает валентным колебаниям В-Н и незначительно смещена в сторону коротких волн относительно аналогичной полосы в незамещенных *клозо*-боратах; также в спектрах появляется полоса поглощения валентных колебаний связей $\text{C-O}^+-\text{C}$ в районе $940\text{--}980\text{ см}^{-1}$.

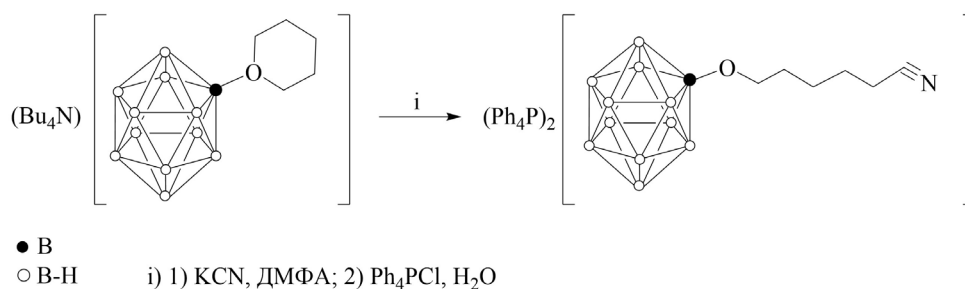
Молекулярная масса всех полученных соединений была подтверждена с помощью метода ESI масс-спектрометрии. Так, в анионной части спектра $(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{10}]$ наблюдается интенсивный пик с отношением m/z , равным 226,92 а.е.м., что соответствует молекулярной массе $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]^-$ (расчетное значение 226,95 а.е.м.).

Интересно отметить, что более высокие выходы достигаются за счет использования тетрафтороборной кислоты в качестве электрофильного индуктора, что

можно связать с ее большей концентрацией в водном растворе по сравнению с $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$. Нами была проведена серия экспериментов, которая показала действительно снижение выхода монозамещенных производных по мере разбавления $\text{H}[\text{BF}_4]$.

Производные *клозо*-боратных анионов с циклическими заместителями оксониевого типа представляют собой удобные прекурсоры для дальнейшей функционализации. Они относительно легко вступают в реакции с обширным кругом нуклеофильных реагентов, при этом происходит раскрытие заместителей с последующим присоединением пendants функциональных групп. Такие соединения в дальнейшем могут быть модифицированы при помощи стандартных органических реакций с целью получения производных с требуемым составом и свойствами, в том числе биологически активных.

В рамках данной работы была проведена направленная функционализация тетрагидропиранового производного *клозо*-декаборатного аниона за счет взаимодействия реакции с цианидом калия в ДМФА (рисунок 8).

Рисунок 8 – Схема взаимодействия $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}_5\text{H}_{10}]$ с KCN в ДМФА

В результате было получено производное аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с пendantsной циано-группой. Протекание реакции контролировалось с помощью $^{11}B \{^1H\}$ ЯМР спектроскопии (рисунок 9). В частности, в спектре происходят характерные изменения, связанные с изменением характера заместителя с оксониевого на эфирный: сигнал от *ипсо*-позиции смещается на 2 м.д. в сильное поле относительно аналогичного сигнала в спектре $(n-Bu_4N)[B_{12}H_{11}OC_5H_{10}]$, схожим образом смещается сигнал от противоположащего атома бора. Сигнал от остальных десяти атомов бора расщепляется на две компоненты (-14.2 и 15.9 м.д.). Такой вид спектра однозначно свидетельствует

о раскрытии циклического заместителя и присоединении пendantsной группы.

Для установления строения концевой функциональной группы были использованы методы 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. 1H спектр содержит значительные изменения, связанные с образованием алкоксильной спейсерной группы, которая проявляется в виде сигналов при 1.33, 1.54, 2.43 и 3.27 м.д. В ^{13}C ЯМР спектре, помимо сигналов от спейсерной цепи при 16.7, 25.4, 25.7, 31.5 и 68.1 м.д., присутствует сигнал в сильном поле при 121,3 м.д., отвечающей группе $-CN$ (рисунок 10). Отсутствие других сигналов подтверждает гипотезу о селективном

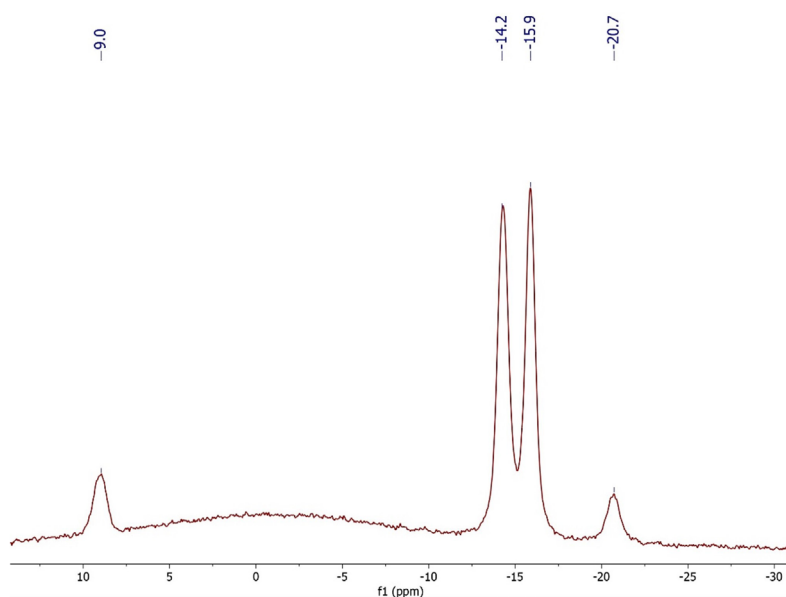


Рисунок 9 – $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР спектр $(Ph_4P)_2[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5CN]$

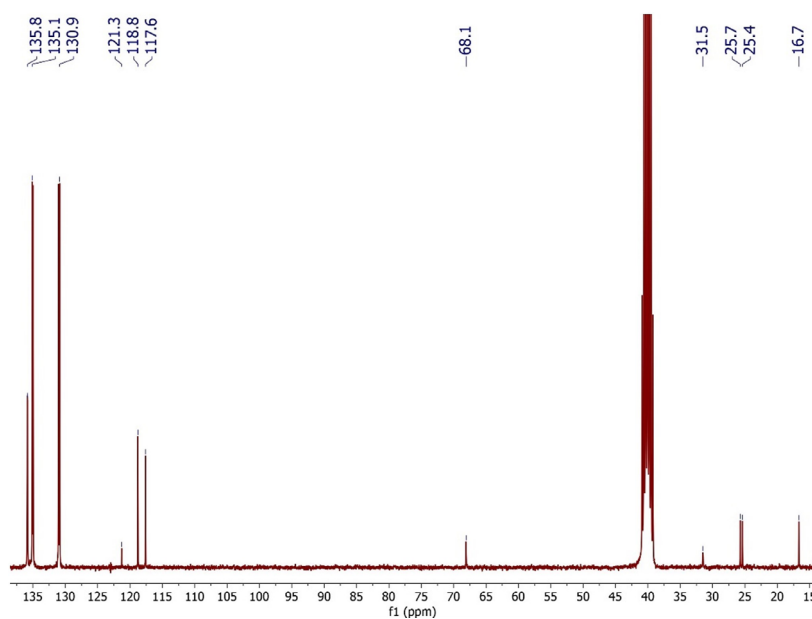


Рисунок 10 – ^{13}C ЯМР спектр $(Ph_4P)_2[B_{12}H_{11}O(CH_2)_5CN]$

протекании реакции по механизму S_N2 и присоединении цианид-иона именно через более нуклеофильный атом углерода. О присоединении группы $-CN$ также свидетельствует ИК-спектр полученного производного, в котором присутствует полоса поглощения при 2247 см^{-1} [49]. Спектральная картина также содержит сильную полосу поглощения, соответствующую валентным колебаниям $B-H$ от борного кластера при 2475 см^{-1} , а полоса при 950 см^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям $C-O^+-C$ в исходном соединении с заместителем оксониевого типа, исчезает.

Синтезированное соединение с пendantsной цианогруппой может быть использовано для дальнейшей функционализации, в частности, для синтеза *клозо*-додекаборатов с концевыми карбоксильными и амидными группами. Эти соединения, в свою очередь, за счет дистанцированной биологически активной группы могут стать основой для получения антимикробных и противовирусных производных, а также препаратов для ^{10}B -нейтронозахватной терапии злокачественных новообразований.

4. Заключение

В результате данного исследования был разработан новый эффективный способ синтеза монозамещенных производных *клозо*-додекаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов с заместителями оксониевого типа (1,4-диоксаном, тетрагидрофураном и тетрагидропираном), который заключается в использовании тетрафтороборной и гексафторокремниевой кислот в качестве электрофильных индукторов. Было

показано, что найденный подход позволяет селективно (и региоселективно – в случае аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$) и с высокими выходами получать целевые соединения; причем предпочтительно использование именно $H[B_4F_4]$ (достигаются более высокие выходы). На основе производного *клозо*-додекаборатного аниона с присоединенной молекулой тетрагидропирана было получено соединение с пendantsной цианогруппой – важный прекурсор для синтеза биологически активных борсодержащих веществ.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

Описание вклада авторов CRediT

Е.С. Бояринова – исследование, формальный анализ; Д.В. Филин – исследование; Е.А. Ештукова-Щеглова – формальный анализ; И.Е. Соколов – формальный анализ; А.А. Медведев – исследование, формальный анализ; А.И. Ничуговский – исследование, формальный анализ; Е.Ю. Матвеев – концептуализация, методология, написание.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Литература

- Kuznetsov NT (2002) Russ J Inorg Chem 47:S68-S104.
- Aihara J (1978) J Am Chem Soc 100(11):3339-3342. <https://doi.org/10.1021/ja00479a015>
- Jørgensen M, Hansen BR, Lee YS, Cho YW, Jensen TR (2019) J Phys Chem C 123(33):20160–20166. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06084>
- Wu JF, Zhang R, Fu QF, Zhang JS, Zhou XY, Gao P, Guo X (2021) Adv Funct Mater 31(13):2008165. <https://doi.org/10.1002/adfm.202008165>
- Yan J, Yang W, Zhang Q, Yan Y (2020) ChemComm. 56:11720–11734. <https://doi.org/10.1039/D0CC04709K>
- Kapuściński S, Hietsoi O, Pietrzak A, Friedli AC, Kaszyński P (2022) ChemComm 58:851–854. <https://doi.org/10.1039/D1CC06485A>
- Barton JL, Wixtrom AI, Kowalski JA, Qian EA, Jung D, et al. (2019) ACS Appl Energy Mater 2(7):4907-4913. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00610>
- Jacob L, Rzeszotarska E, Koyioni M, Jakubowski R, Pocięcha D, et al. (2022) Chem Mater 34(14):6476-6491. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01165>
- Suzuki M (2020) Int J Clin Oncol 25:43-50. <https://doi.org/10.1007/s10147-019-01480-4>
- Zharkov DO, Yudkina AV, Riesebeck T, Loshchenova PS, Mostovich EA, Dianov GL (2021) Am J Cancer Res 11(10):4668.
- Ali F, Hosmane N, Zhu Y (2020) Molecules 25(4):828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
- Garaev TM, Yudin II, Breslav NV, Grebennikova TV, Matveev EYu, et al. (2024) Molecules 29(24):5886. <https://doi.org/10.3390/molecules29245886>
- Sivaev IB, Bregadze VI, Kuznetsov NT (2002) Russ Chem Bull 51(8):1362-1374. <https://doi.org/10.1023/A:1020942418765>
- Matveev EYu, Garaev TM, Novikov SS, Nichugovskii AI, Sokolov IE, et al. (2023) Russ J Inorg Chem 68(6):670–677. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600533>
- Hu K, Yang Z, Zhang L, Xie L, Wang L, Xu H, Zhang MR (2020) Coord Chem Rev 405:213139. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213139>
- Fink K, Uchman M (2021) Coord Chem Rev 431:213684. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213684>
- Barba-Bon A, Salluce G, Lostalé-Seijo I, Assaf K, Hennig A, et al. (2022) Nature 603(7902):637-642. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-04413-w>

- 18 Cebula J, Fink K, Boratyński J, Goszczyński TM (2023) *Coord Chem Rev* 477:214940. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214940>
- 19 Sivaev IB, Bregadze VI, Sjöberg S (2002) *Collect Czech Chem Commun* 67(6):679-727. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
- 20 Sivaev IB, Prikaznov AV, Naoufal D (2010) *Collect Czech Chem Commun* 75(11):1149-1199. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
- 21 Al-Joumhawry M, Cendoya P, Shmalko A, Marei T, Gabel D (2021) *J Organomet Chem* 949:121967. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121967>
- 22 Laila Z, Ghaida F, Anwar S, Yazbeck O, Jahjah R, et al. (2015) *Main Group Chem* 14(4):301-312. <https://doi.org/10.3233/MGC-150173>
- 23 Zhizhin K, Mustyatsa VN, Malinina EA, Polyakova IN, Kuznetsov NT (2005) *Russ J Inorg Chem* 50(1):29-34.
- 24 Laila Z, Yazbeck O, Ghaida F, Diab M, Anwar S, et al. (2020) *J Organomet Chem* 910:121132. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121132>
- 25 Matveev EY, Kubasov AS, Razgonyaeva GA, et al. (2015) *Russ J Inorg Chem* 60(7):776-785. <https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
- 26 Laskova J, Ananiev I, Kosenko I, et al. (2022) *Dalton Trans* 51(8):3051-3059. <https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
- 27 Nelyubin AV, Klyukin IN, Novikov AS, et al. (2022) *Inorganics* 10(11):196. <https://doi.org/10.3390/inorganics10110196>
- 28 Nelyubin AV, Selivanov NA, Bykov AY, et al. (2021) *Int J Mol Sci* 22(24):13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
- 29 Zhdanov AP, Lisovsky MV, Goeva LV, Razgonyaeva GA, Polyakova IN, et al. (2009) *Russ Chem Bull* 58:1694-1700. <https://doi.org/10.1007/s11172-009-0234-9>
- 30 Gabel D, Moller D, Harfst S, et al. (1993) *Inorg Chem* 32(11):2276-2278. <https://doi.org/10.1021/ic00063a014>
- 31 Kubasov AS, Turyshchev ES, Novikov IV, et al. (2021) *Polyhedron* 206:115347. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115347>
- 32 Kubasov AS, Matveev EY, Turyshchev ES, et al. (2018) *Inorganica Chim Acta*. 477:277-283. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
- 33 Peymann T, Gabel D (1997) *Inorg Chem* 36(22):5138-5139. <https://doi.org/10.1021/ic970647t>
- 34 Sivaev IB, Semioshkin AA, Brellochs B, Bregadze VI (2000) *Polyhedron* 19(6):627-632. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)00293-X](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)00293-X)
- 35 Serdyukov A, Kosenko I, Druzina A, et al. (2021) *Organomet Chem* 946:121905. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121905>
- 36 Imperio D, Muz B, Azab AK, et al. (2019) *Eur J Org Chem* 2019(43):7228-7232. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201901412>
- 37 Semioshkin A, Laskova J, Ilinova A, Bregadze V, Lesnikowski ZJ (2011) *J Organomet Chem* 696(2):539-543. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.09.011>
- 38 Druzina AA, Zhidkova OB, Kosenko ID (2020) *Russ Chem Bull* 69(6):1080-1084. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2870-z>
- 39 Semioshkin A, Nizhnik E, Godovikov I, Starikova Z, Bregadze V (2007) *J Organomet Chem* 692(19):4020-4028. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.06.001>
- 40 Laskova J, Kozlova A, Białek-Pietras M, Paradowska E, Bregadze V, Semioshkin A (2016) *J Organomet Chem* 807:29-35. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.02.009>
- 41 Matveev EYu, Dontsova OS, Avdeeva VV, Kubasov AS, Zhdanov AP, et al. (2023) *Molecules* 28(24):8073. <https://doi.org/10.3390/molecules28248073>
- 42 Matveev EYu, Kubasov AS, Nichugovskii AI, Avdeeva VV, Zhizhin KYu, Kuznetsov NT (2023) *Russ J Inorg Chem* 68(6):644-656. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600545>
- 43 Matveev EYu, Akimov SS, Kubasov AS, Retivov VM, Zhizhin KYu, Kuznetsov NT (2019) *Russ J Inorg Chem* 64(12):1513-1521. <https://doi.org/10.1134/S003602361912009X>
- 44 Matveev EY, Limarev IP, Nichugovskii AI, Bykov AY, Zhizhin KY, Kuznetsov NT (2019) *Russ J Inorg Chem* 64(8):977-983. <https://doi.org/10.1134/S0036023619080084>
- 45 Prikaznov AV, Sivaev IB, Petrovskii PV, Bragin VI, Kisin AV, Bregadze VV (2011) *Polyhedron* 30(9):1494-1501. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
- 46 Prikaznov AV, Semioshkin AA, Sivaev IB, Kisin AV, Bregadze VI (2011) *Russ Chem Bull* 60(12):2550-2554. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0392-4>
- 47 Becker GO et al. (1992) *Organikum*. Vol. 2. Trans. from German. Mir, Moscow, Russia. (In Russian)
- 48 Miller HC, Miller NE, Muetterties EL (1963) *J Am Chem Soc* 85(23):3885-3886. <https://doi.org/10.1021/ja00906a033>
- 49 Pretsch E, Clerc T, Seibl J, et al. (2013) *Tables of spectral data for structure determination of organic compounds*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-22455-7>

Информация об авторах

Бояринова Елена Сергеевна – старший преподаватель, МИРЭА – Российский технологический университет;

Филин Данила Валентинович – студент, МИРЭА – Российский технологический университет;

Ештукова-Щеглова Елизавета Александровна – ассистент, МИРЭА – Российский технологический университет;

Соколов Илья Евгеньевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи;

Медведев Артем Анатольевич – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН;

Ничуговский Артемий Игоревич – кандидат химических наук, директор Центра коллективного пользования, МИРЭА – Российский технологический университет;

Матвеев Евгений Юрьевич – доктор химических наук, доцент, доцент, МИРЭА – Российский технологический университет.