

УДК 546.271

**СИНТЕЗ ТЕТРАГИДРОПИРАНОВОГО ОКСОНИЕВОВОГО ПРОИЗВОДНОГО 7,8-ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА [10-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]**© 2013 г. М.Ю. Стогний,<sup>1</sup> И.Б. Сиваев,<sup>1</sup> Ю.Б. Малышева,<sup>2</sup> В.И. Брегадзе<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва<sup>2</sup>Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

stogniyarina@rambler.ru

Поступила в редакцию 09.01.2013

Реакцией калиевой соли 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона K[7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] с хлоридом ртути(II) и тетрагидропираном в среде бензола получено циклическое оксониевое тетрагидропирановое производное *нидо*-карборана [10-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>].

*Ключевые слова:* *нидо*-карборан, оксониевые производные, полиэдрические гидриды бора.

**Введение**

Нуклеофильное раскрытие циклических оксониевых производных полиэдрических гидридов бора (боранов, карборанов, металлокарборанов) представляет собой удобный способ синтеза их различных функциональных производных, а также введения борных кластеров в сложные органические молекулы и биомолекулы [1, 2]. Оксониевые пирановые производные были получены на таких борных кластерах как додекаборат [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> [3], кобальтбис(дикарболлид) [Co(C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> [4], декаборат [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> [5]. Для 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона (*нидо*-карборана) ранее было описано получение оксониевых производных на основе тетрагидрофурана [6, 7] и 1,4-диоксана [8, 9], а также были изучены реакции их раскрытия различными нуклеофилами [8–11].

Цель данной работы – синтез неизвестного ранее циклического оксониевого производного *нидо*-карборана на основе тетрагидропирана.

**Результаты и их обсуждение**

Впервые синтез оксониевого производного *нидо*-карборана на основе тетрагидрофурана был описан в работе [6]. Авторы использовали реакцию 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона [7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> с безводным хлоридом железа(III) в смеси бензола и тетрагидрофурана. Это привело к получению смеси изомеров [9-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] и [10-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]. Позднее авторами работы [7] было обнаружено, что в случае использования хлорида ртути(II) получается единственный продукт [10-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]. Реакция *нидо*-карборана с 1,4-

диоксаном в аналогичных условиях приводит к [10-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] [8].

Мы обнаружили, что реакция калиевой соли 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона K[7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>] с хлоридом ртути(II) и тетрагидропираном в среде бензола приводит к получению симметрично замещенного продукта [10-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>] с высоким выходом (85%):

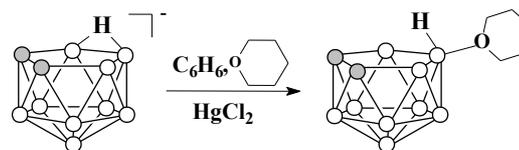
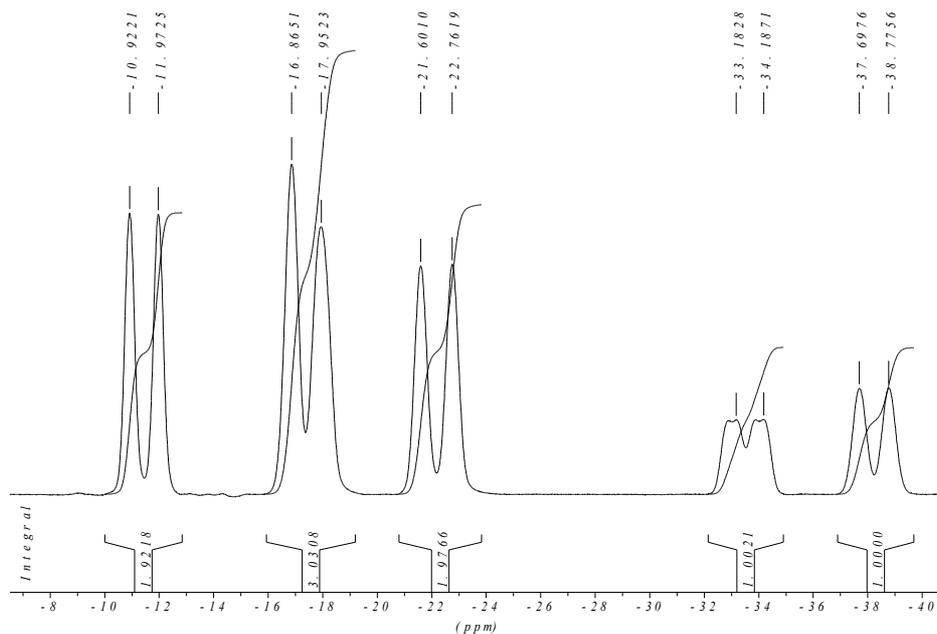
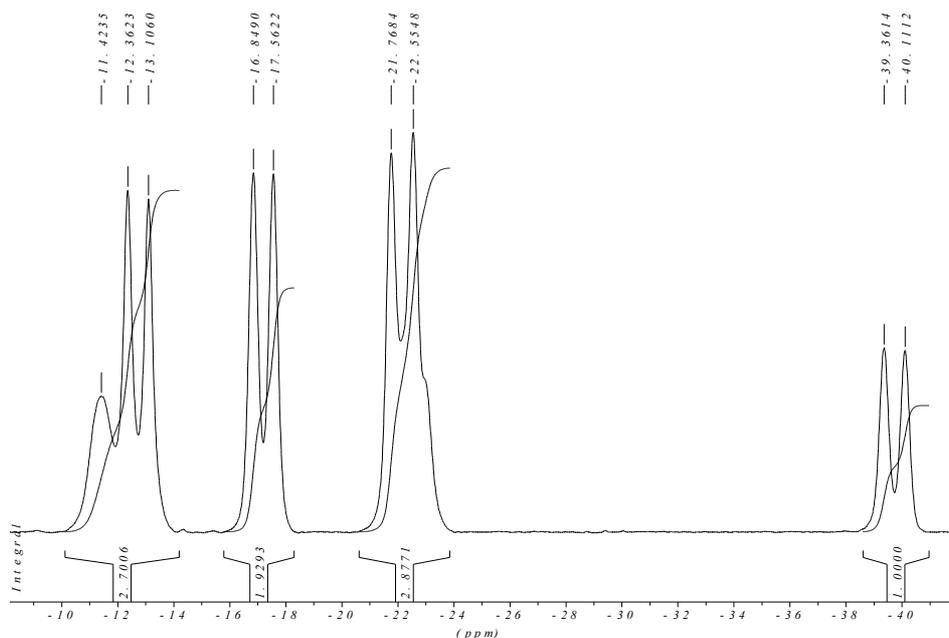


Схема 1

О том, что присоединение нуклеофила идет по десятому положению *нидо*-карборанового остова можно однозначно утверждать, исходя из сравнения спектров ЯМР <sup>11</sup>B незамещенного и замещенного *нидо*-карборана (рис. 1). Так, в спектре ЯМР <sup>11</sup>B полученного соединения проявляются все пять сигналов, имеющих в незамещенном *нидо*-карборане. Это позволяет говорить о сохранении симметрии молекулы после введения заместителя. Кроме того, в спектре ЯМР <sup>11</sup>B исходного соединения в сильном поле имеется характеристический дублет дублетов, отвечающий атому бора в десятом положении, тогда как в спектре полученного тетрагидропиранового производного этот сигнал исчезает и появляется соответствующий синглет от замещенного атома бора в слабом поле при -11.4 м.д. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H сигнал α-CH<sub>2</sub>-группы тетрагидропиранового цикла лежит при 4.66 м.д. и, таким образом, претерпевает большее смещение в слабое поле, чем в соответствующих производных *клозо*-додекаборатного аниона (4.4 м.д. [3]) и кобальтбис(дикарболлиде) (3.98 м.д. [4]).



а



б

Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  K[7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}$ ] (а) и [10- $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ] (б)

Таким образом, нами было получено тетрагидропирановое производное 7,8-дикарба-нидоундекаборатного аниона [10- $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ], которое является хорошим синтоном для синтеза функциональных производных *нидо*-карборана.

#### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{11}\text{B}$  были зарегистрированы на спектрометрах *Bruker Avance-400*. Химические сдвиги приведены относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$  и  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ . Масс-спектр снимался на хромато-

масс-спектрометре LKB-2091 при ионизирующем напряжении 70 В, температура ионного источника и молекулярного сепаратора 250°C.

#### Синтез тетрагидропиранового производного 7,8-дикарба-нидоундекаборатного аниона [10- $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ -7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ ]

К навеске калиевой соли 7,8-дикарба-нидоундекаборатного аниона массой 3.00 г (17.4 ммоль) добавили 4.72 г (17.4 ммоль)  $\text{HgCl}_2$ . Смесь залили 40 мл бензола и 40 мл тетрагидропирана. Раствор кипятили в течение 6 часов.

За ходом реакции следили с помощью метода тонкослойной хроматографии в бензоле. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры выпавший осадок металлической ртути отфильтровали, а фильтрат упарили досуха при пониженном давлении. Очистку вещества проводили на хроматографической колонке с силикагелем, используя в качестве элюента гексан. Получили 3.23 г белого кристаллического осадка  $[10\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{O-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$ . Выход 85%. Данные спектрального анализа: ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ , м.д.): 4.66 (4H, м,  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 1.99 (6H, м + с,  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2 + \text{CH}_{\text{карб.}}$ ), 1.79 (2H, м,  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 2.5 ÷ -0.3 (9H, ВН); ЯМР  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ , м.д.): -11.4 (1B, с), -12.7 (2B, д,  $J = 141$  Гц), -17.2 (2B, д,  $J = 141$  Гц), -22.1 (3B, д,  $J = 152$  Гц), -39.7 (1B, д,  $J = 141$  Гц). Масс-спектр,  $m/z$ : 218.3  $[\text{M}]^+$ , 131.4  $[\text{M-C}_5\text{H}_{10}\text{O, -H}]^+$ .

Авторы работы благодарят ФЦП «Кадры» (соглашение № 14.В37.21.2039) за материальную и техническую поддержку.

#### Список литературы

1. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // Dalton Trans. 2008. P. 977–992.
2. Sivaev I.B., Bregadze V.I. // In: Boron Science. New Technologies and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2011. P. 623–637.
3. Peymann T., Lork E., and Gabel D. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. P. 1355–1360.
4. Llop J., Masalles C., Viñas C., Texidor F., Sillanpää R. // Dalton Trans. 2003. P. 556–561.
5. Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А., Вогинова Н.А., Матвеев Е.Ю., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. // Журн. неорг. химии. 2004. Т. 49. С. 221–230.
6. Young D.C., Howe D.V., Hawthorne M.F. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 859–862.
7. Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Жигарева Г.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 2376–2377.
8. Stogniy M.Yu., Abramova E.N., Lobanova I.A., Sivaev I.B., Bragin V.I., Petrovskii P.V., Tsupreva V.N., Sorokina O.V., Bregadze V.I. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2007. V. 72. P. 1676–1682.
9. Řezáčová P., Pokorná J., Brynda J., Kožíšek M., Cígler P., Lepšík M., Fanfírlík J., Řezáč J., Šašková K.G., Siegllová I., Plešek J., Šícha V., Grüner B., Oberwinkler H., Sedláček J., Kräusslich H.-G., Hobza P., Král V., Konvalinka J. // J. Med. Chem. 2009. V. 52. P. 7132–7141.
10. Olejniczak A., Wojtczak B., Lesnikowski Z.J. // Nucleosides, Nucleotides, Nucleic Acids. 2007. V. 26. P. 1611–1613.
11. Стогний М.Ю., Сиваев И.Б., Петровский П.В., Брегадзе В.И. // Журн. общей химии 2012. Т. 82. С. 95–98.

#### SYNTHESIS OF TETRAHYDROPYRANE OXONIUM DERIVATIVE OF 7,8-DICARBA-NIDO-UNDECABORATE ANION $[10\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{O-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$

M.Yu. Stogniy, I.B. Sivaev, Yu.B. Malysheva, V.I. Bregadze

The cyclic oxonium tetrahydropyrene derivative of *nido*-carborane  $[10\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{O-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$  has been obtained in a reaction of the potassium salt of 7,8-dicarba-*nido*-undecaborane anion  $\text{K}[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{12}]$  with mercury(II) chloride and tetrahydropyrene in benzene solution.

*Keywords:* *nido*-carborane, oxonium derivatives, polyhedral boron hydrides.