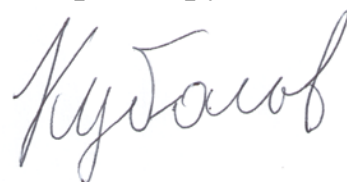


**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)**

На правах рукописи



Кубасов Алексей Сергеевич

**Синтез и реакционная способность
серосодержащих производных
клозо-декаборатного аниона**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент РАН
доктор химических наук
Жижин К. Ю.

Москва 2018

Оглавление

Введение.....	4
Глава I. Литературный обзор	9
1.1 Строение <i>клозо</i> -бороводородных анионов	9
1.2 Процессы замещения в <i>клозо</i> -декаборатном анионе.....	10
1.3 Методы получения бороводородов со связью B-S	13
1.3.1 Взаимодействие с серой, H ₂ S и тиоэфирами.....	14
1.3.2 Реакции бороводородов с тиокарбонильными соединениями	16
1.3.3 Получение диметилсульфониевых производных путем взаимодействия с диметилсульфоксидом.....	17
1.3.4 Взаимодействие с сульфенилхлоридами	19
1.3.5 Реакции радикального замещения.....	20
1.3.6 Замещение диазогруппы в кластерных анионах бора.....	21
1.3.7 Пиролиз низших бороводородов	22
1.4 Методы модификации серосодержащих производных <i>клозо</i> -боратов.....	23
1.4.1 Методы получения сульфанилборатов	23
1.4.2 Реакции с алкил- и арилгалогенидами.....	26
1.4.3 Реакции ацилирования.....	29
1.4.4 Окислительно-восстановительные реакции	30
1.4.5 Реакции с образованием связи C-гетероатом.....	32
1.5 Реакции комплексообразования	34
Заключение	38
ГЛАВА II. Экспериментальная часть.....	39
2.1 Физико-химические методы исследования	39
2.2 Синтез и очистка исходных веществ	46

2.3 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{11}]^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с тиокарбольшими соединениями.....	47
2.4 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{11}]^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с тиоэфирами.....	50
2.5 Методы получения сульфанил- <i>клозо</i> -декаборатного аниона.....	51
2.6 Реакции алкилирования аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$	53
2.7 Реакции ацилирования аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$	66
2.8 Изучение стабильности ацилированных и алкилированных производных аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$	70
2.8.1 Изучение стабильности алкилированных производных.....	70
2.8.2 Изучение стабильности ацилированных производных аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$	71
2.9 Данные рентгеноструктурного анализа	72
ГЛАВА III. Обсуждение результатов.....	74
3.1 Методы получения производных со связью B-S	74
3.1.1 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^-$ с тетрагидротиофеном.....	76
3.1.2 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^-$ с тиокарбонильными соединениями и методы получения сульфанил- <i>клозо</i> -декаборатного аниона	77
3.1.3 Реакции алкилирования аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$	83
3.1.4 Реакции ацилирования аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$	90
3.2 Данные рентгеноструктурного анализа	93
3.3 Супрамолекулярные системы с ионной проводимостью на основе $CsB_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2$	110
Выводы	114
Список литературы:	116
Приложение	125

Введение

Особый класс соединений, во всем разнообразии химии бора, представляют собой бороводороды. Ключевое звено этой области науки - класс высших полиэдрических бороводородных соединений, имеющих уникальную молекулярную архитектуру и свойства. Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n=6-12$) и их гетероаналоги – карбораны, азабораны, обширный класс металлоборанов, а также фуллерены, являются примерами «неметаллических» кластеров. Факт существования указанных систем и их физико-химические свойства во многом определяется пространственно-ароматическим характером химической связи в подобных соединениях [1]. Для большинства соединений этого класса характерны такие свойства, как высокая термостойкость и кинетическая стабильность основной борной системы, пониженная токсичность и ярко выраженная тенденция к реакциям замещения, отличающие их от большинства гидридных соединений бора [2-3].

Применение бороводородных анионов и их производных в настоящее время не ограничивается получением термо- [4] и нейтронозащитных покрытий [5] и ^{10}B -нейтронозахватной терапией (БНЗТ, BNCT) злокачественных опухолей [2]. Бурное развитие в области химии бороводородов позволило создавать на их основе фотолюминесцентные системы, в которых люминесцентные свойства можно изменять в зависимости от типа заместителя и их взаимного расположения. Соли анионов $[B_nH_n]^{2-}$ с органическими катионами используются для создания мембран для полимерных электродов и ионных жидкостей. В медицине производные анионов $[B_nH_n]^{2-}$ нашли свое применение для биологического транспорта изотопов при проведении радиотерапии, для липосомной доставки, а не так давно обнаруженная способность производных *клозо*-боратов к ингибированию протеазы ВИЧ послужила толчком к конструированию веществ с активностью против вируса иммунодефицита человека [6].

В последнее время исследования в химии кластерных соединений бора направлены на разработку методов конструирования производных с различными

органическими и металлоорганическими фрагментами [7]. Наибольшие успехи в этой области связаны с использованием в качестве молекулярных платформ таких функциональных производных, как *клозо*-декаборатный $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ [8] и *клозо*-додекаборатный $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [9] анионы.

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

За десятилетия изучения *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с момента его открытия были получены разнообразные производные с *экзо*-полиэдрическими функциональными группами, такими как -OH, -OCOR, -OR₂, -Hal, -N₃, -COOH, -NO₂, -NH₃, и другими [8]. При этом серосодержащие производные *клозо*-боратных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$), а в частности *клозо*-декаборатного, всегда имели для исследователей в данной области особое значение. Прежде всего это связано с тем, что натриевая соль сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона $Na_2[B_{12}H_{11}SH]$ (BSH) успешно используется в клинической практике лечения злокачественных опухолей головного мозга [10-11].

В тоже время описанные ранее в литературе методы получения серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона отличаются малой селективностью и не позволяют получать с хорошими выходами сульфанил-*клозо*-декаборатный анион $[B_{10}H_9SH]^{2-}$. Таким образом, **целью данной работы** стала разработка методов синтеза серосодержащих *клозо*-декаборатов: сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ и его тиоалкилированных и тиоацилированных производных.

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

-изучение взаимодействия анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^-$ с различными классами серосодержащих соединений, в частности, с тиоэфирами, тиомочевинами и тиоамидами;

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

-изучение реакционной способности аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$, в частности, реакций с ангидридами карбоновых кислот и алкилгалогенидами.

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

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

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

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

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

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

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

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

При взаимодействии аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот образуются сложные тиоэфиры сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона соответствующей кислоты $[B_{10}H_9SC(O)R]^{2-}$. Устойчивость к щелочному и кислотному гидролизу данного типа соединений сильно зависит от заместителя R: при увеличении его акцепторных свойств устойчивость данных соединений значительно падает.

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

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

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

На защиту выносятся следующие положения:

- методы получения производных *клозо*-декаборатного аниона с мочевинами и тиоамидами;

- разработка новых подходов к получению сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона;
- разработка методов получения сульфониевых производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона;
- изучение стабильности сульфониевых производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона;
- разработка методов получения компонентов для катионообменных мембран на ионы лития и уранила.

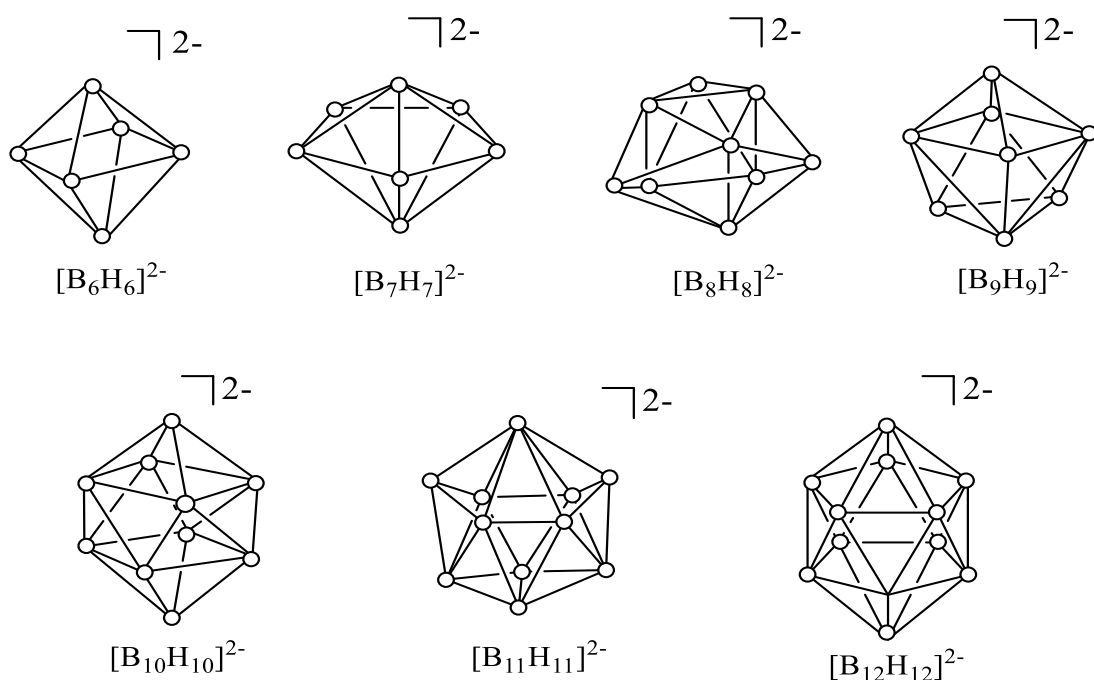
Глава I. Литературный обзор

В данной главе будут рассмотрены существующие подходы получения производных высших бороводородов со связью B-S, а так же подходы к их последующей модификации.

1.1 Строение *клозо*-бороводородных анионов

К полиэдрическим бороводородным анионам относятся двухзарядные анионы $[B_nH_n]^{2-}$, где n изменяется от 6 до 12. Все они представляют собой замкнутые («*клозо*») правильные многогранники (полиэдры) с треугольными гранями и количеством вершин, равным числу атомов бора в молекуле. При этом каждый остоновый атом бора связан двухцентровой двухэлектронной (2с2е) ковалентной связью с одним *экзо*-полиэдрическим атомом водорода, а также с четырьмя или пятью соседними атомами бора (в этом случае реализуется многоцентровая многоэлектронная делокализованная связь). Идеализированные геометрии кластеров с числом атомов бора от 6 до 12 представлены на рис. 1.

С типом связи в *клозо*-боратных анионах, а именно трехмерной ароматичностью анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$), связаны такие физико-химические свойства кластеров, как кинетическая стабильность, термическая устойчивость соединений, многообразие реакций замещения с сохранением борного остова, повышенная устойчивость к окислению и др. [3, 12-15].



○ - группы В-Н

Рис. 1. Идеализированная геометрия полиэдрических бороводородных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$).

1.2 Процессы замещения в клозо-декаборатном анионе

Пространственно-ароматический характер кластерных анионов бора $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 10, 12$) определяет основные аспекты свойственных им реакций. В основном это процессы замещения экзо-полиэдрических атомов водорода, протекающие с сохранением борного остова. Степень замещения и направление процесса замещения зависит от условий реакции (типа реагента, времени процесса, температуры). В анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ имеются два типа атомов бора: с координационными числами 5 и 6 (рис. 2), поэтому возможность образования позиционных изомеров возникает уже при введении в кластер первого заместителя [16].

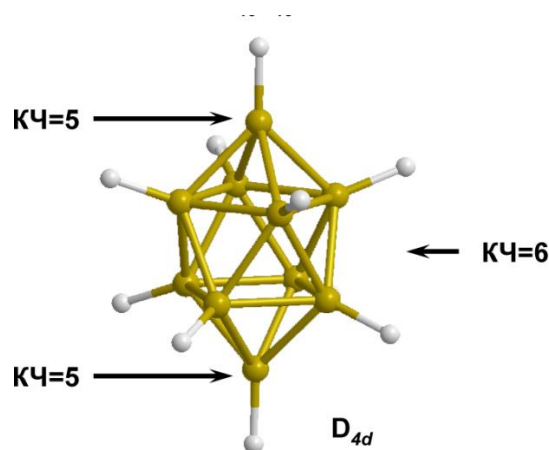


Рис. 2. Строение клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$.

В свою очередь в анионе $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (рис. 3) все двенадцать атомов бора эквивалентны, и образование изомеров возможно при введение второго заместителя.

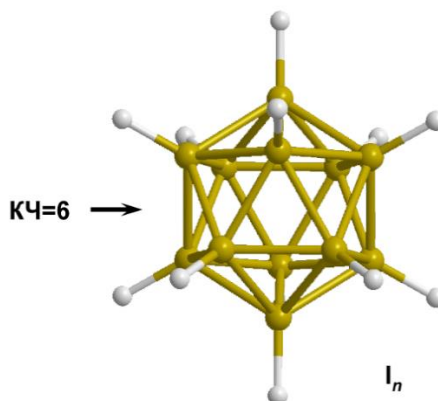


Рис. 3. Строение клозо-дodeкаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Порядок введения заместителей в анионах $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ не является случайным, а отражает пространственно-ароматическую природу этих структур, носит ярко выраженный региоселективный характер. Естественно, что ключ к решению этих вопросов кроется в механизмах реакций и зависит от влияния заместителя на распределение внутрикластерной электронной плотности.

Так, электрофильные и радикальные процессы замещения протекают с низкой селективностью: образуются, как правило, смеси продуктов с разной степенью замещения, а первый заместитель чаще всего расположен у апикального атома бора. Реакции нуклеофильного замещения, протекающие при содействии нуклеофильных индукторов, более селективны и обладают выраженной ступенчатостью.

С формальной точки зрения, процессы нуклеофильного замещения в кластерных анионах бора протекают с отщеплением гидрид-иона и, соответственно, могут быть классифицированы по типам реагентов, связывающих H^- .

Следует выделить несколько типов нуклеофильных процессов экзо-полиэдрического замещения.

К первому типу относят нуклеофильное замещение экзо-полиэдрических атомов водорода в присутствии H^+ -кислот, которое сопровождается выделением водорода. Реакции этого типа, в которых в качестве исходного соединения фигурирует анион $B_{10}H_{10}^{2-}$, как известно, протекают через образование активного интермедиата – ундекагидродекаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$ (рис. 4) [17]. Данный анион был выделен и использован для получения продуктов нуклеофильного замещения.

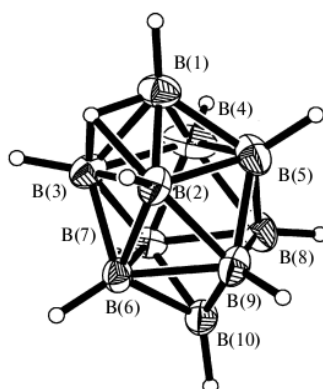


Рис. 4. Строение аниона $[B_{10}H_{11}]^{1-}$ по данным РСА.

Второй тип – реакции нуклеофильного замещения, протекающие в присутствии кислот Льюиса, например, BF_3 , приводящее к образованию аниона $BH_4F_3^-$. Данный тип реакций так же, как и предыдущий предположительно протекает через образование интермедиата $[B_{10}H_{10}MX_3]^{2-}$ с соответствующей кислотой Льюиса (рис. 5) [18]:

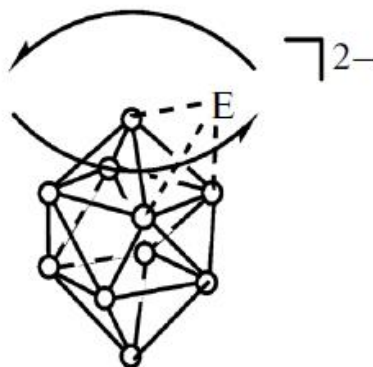
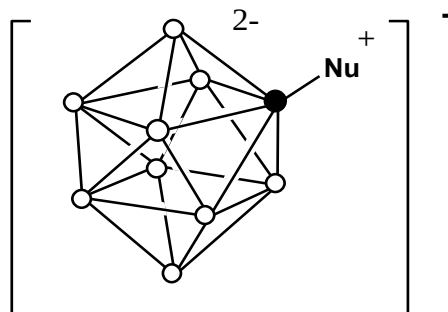


Рис. 5 Анион $[B_{10}H_{10}E]^{1-}$ ($E=BF_3, AlCl_3$ и др.).

Третий тип реакций – это взаимодействие *клозо*-боратных анионов с С-Н и N-Н кислотами (выделение водорода в отсутствии протонных кислот), а также с другими похожими нуклеофилами.

Другой вид акцепторов гидрид-иона - карбокатионы, такие как трифенилметильный катион, адамантил-катион и др.

Процесс нуклеофильного замещения при участии нейтральных нуклеофилов часто приводит к образованию заряд-компенсированных систем, при этом образующийся замещенный продукт имеет строение биполярного иона:



Положительно заряженный фрагмент аниона представляет собой нуклеофильную группировку, присоединенную к кластеру путем образования связи B-Nu и, соответственно, содержащую ониевый атом кислорода либо тиониевый атом серы, либо аммониевый атом азота.

1.3 Методы получения бороводородов со связью B-S

Серосодержащие производные *клозо*-додекаборатного аниона и особенно *клозо*-декаборатного гораздо менее разнообразны, чем их кислород- и азот-замещенные аналоги. Большая часть работ в данной области посвящена

получению серосодержащих производных карборанов, которые также будут рассмотрены в данной главе.

1.3.1 Взаимодействие с серой, H₂S и тиоэфирами

Впервые тиопроизводное *клозо*-додекаборатного аниона было получено при взаимодействии (H₃O)₂[B₁₂H₁₂]·nH₂O с гидросульфидом натрия в 1960 годах (рис 6) [19]. Как позже было показано, в реакции образуется смесь моно- и димеркаптопроизводных, а также гидроксипроизводные. При этом выход мономеркаптопроизводного [B₁₂H₁₁SH]²⁻ после выделения и очистки не превышает 25%.

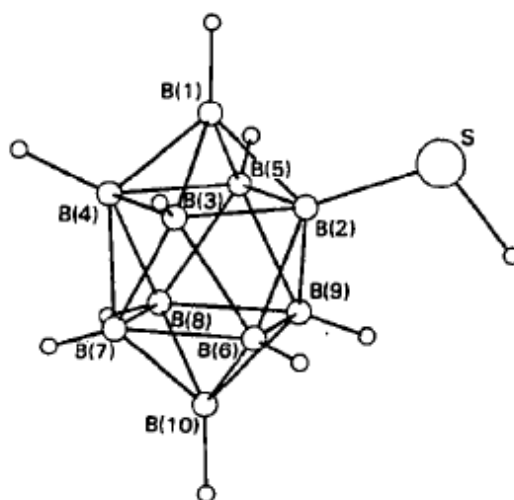
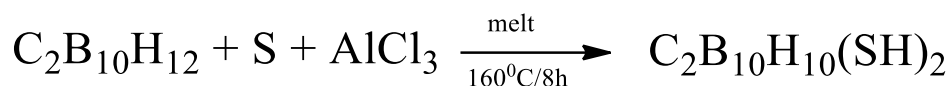


Рис. 6. Строение анионов [2-B₁₀H₁₀SH]²⁻ по данным РСА.

В литературе описан способ получения дисульфониевых производных карборанов C₂B₁₀H₁₂, основанный на взаимодействии карборанов с серой при сплавлении с AlCl₃ [20]:



Как сообщают авторы работы, взаимодействие *о*-карборана с серой в данных условиях приводит главным образом к образованию 9,12-замещенного дитиола 9,12(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀, а в реакции с *м*-карбораном образуется в основном 9,10(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ дисульфанильное производное и небольшое количество 5,9(HS)₂-1,2-C₂B₁₀H₁₀ изомера.

Взаимодействие *клозо*-боратных анионов с тиоэфирами так же, как и с их кислородсодержащими аналогами, протекает в присутствии электрофильного индуктора (H_2SO_4 , CF_3COOH , AlCl_3 и др.) и приводит к образованию соответствующих сульфониевых производных [18, 21].

Меркаптобораты были также получены взаимодействием триметилдисульфида с $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$. Интересно, однако, что в данной реакции образовывалась смесь моно- и дизамещенных метилсульфидных продуктов: $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCH}_3]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCH}_3)_2]^{2-}$, которые обычно получают деалкилированием сульфоанионных производных [19].

Образование диметилсульфидных производных [1,7 и 1,12- $\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)_2$] было обнаружено при взаимодействии аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с $[\text{PdCl}_2(\text{SMe}_2)_2]$ в стехеометрическом соотношении [22].

Реакции $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ с тиоэфирами в присутствии кислот Льюиса имеют ярко выраженный селективный характер и протекают с замещением по второму положению (рис 7). При повышении концентрации кислоты Льюиса образуется дизамещенное производное [18].

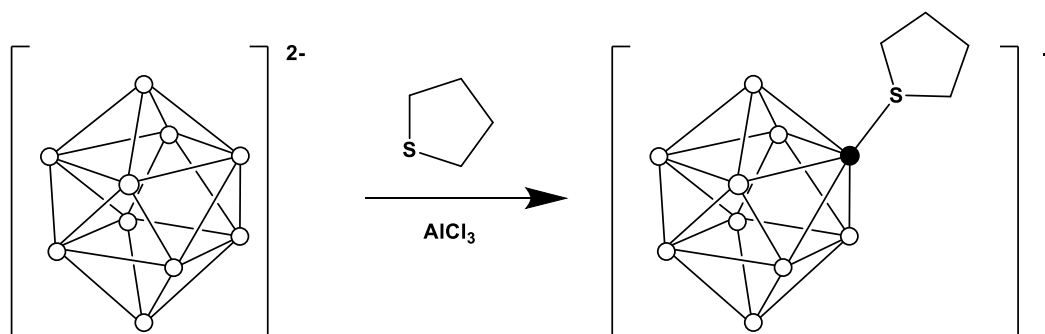
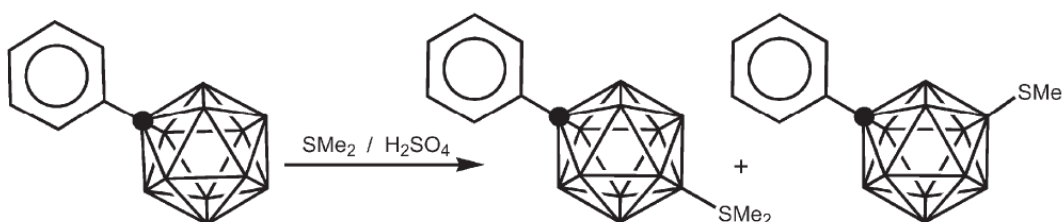


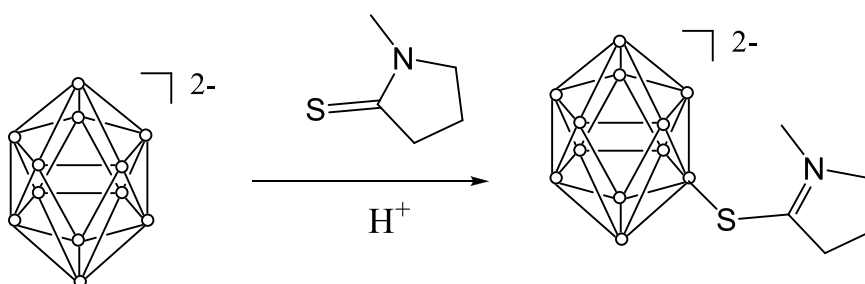
Рис. 7. Взаимодействие аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ с тетрагидротиофеном в присутствии двух эквивалентов AlCl_3 .

Реакции нуклеофильного замещения в кластерном остове также характерны и для карборанов. Так, взаимодействие $[1\text{-Ph-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ с диметилсульфидом в присутствии серной кислоты приводит к образованию нейтрального продукта $[1\text{-Ph-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}\text{-12-(SMe}_2)]$ с 47% выходом и аниона $[1\text{-Ph-closo-1-CB}_{11}\text{H}_{10}\text{-7-SMe}]^-$ [23]:

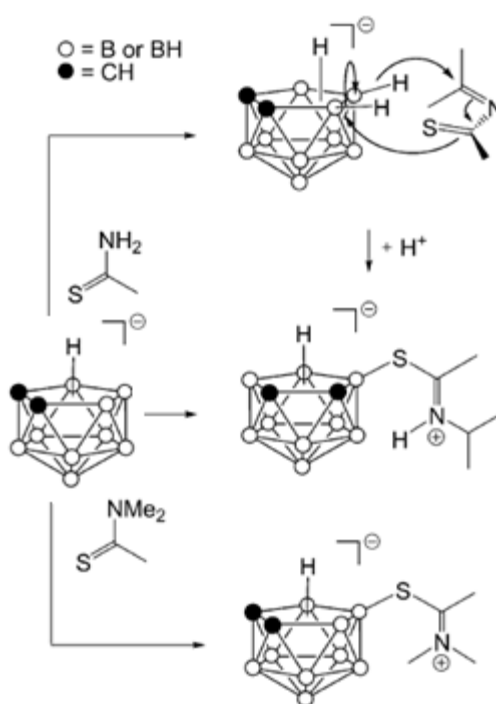


1.3.2 Реакции бороводородов с тиокарбонильными соединениями

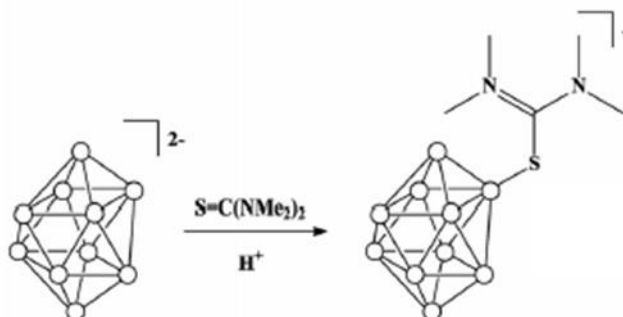
Реакции кластерных анионов бора с тиокарбонильными соединениями, подобно реакциям с их кислородсодержащими аналогами, протекают в присутствии электрофильных индукторов и приводят к присоединению молекулы к кластерному остову с образованием связи B-S [24-25]:



Реакции карборанов с тиомочевинами и тиофармамидами не носят региоселективного характера и приводят к образованию смеси изомеров [26]:



Как и в случае с тиоэфирами, взаимодействие аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ с данным классом соединений носит региоселективный характер и приводит к замещению атомов водорода в экваториальном положении с образованием тиопроизводных [27]:

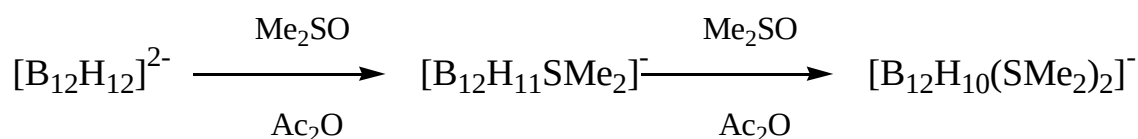


В литературе сообщалось также, что ацетилсульфаниловое производное $[B_{12}H_{11}SC(O)Me]^{2-}$ было получено нагреванием аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в тиоуксусной кислоте [28].

1.3.3 Получение диметилсульфониевых производных путем взаимодействия с диметилсульфоксидом

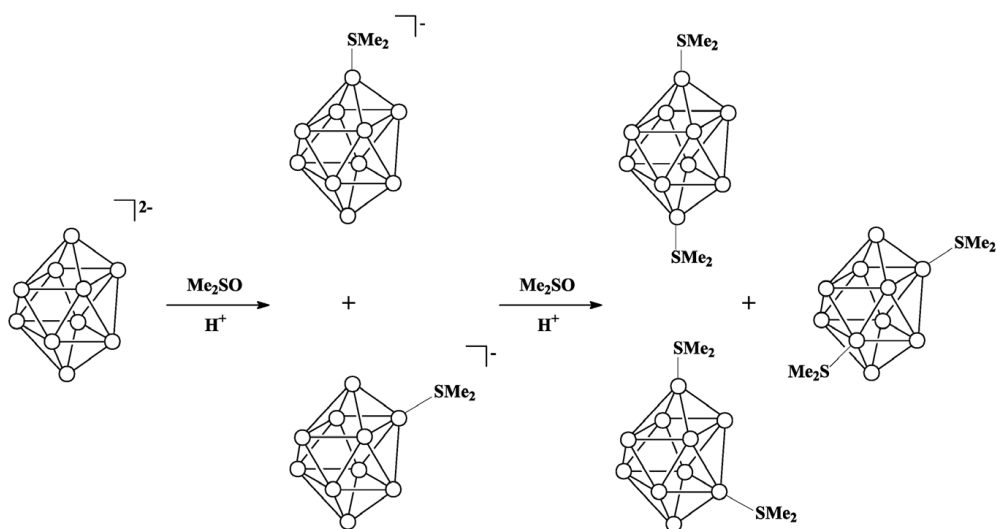
Большое количество исследований, связанных с получением серосодержащих производных связано с методом синтеза, основанным на взаимодействии борводородных анионов с диметилсульфоксидом в присутствии протонной кислоты или ангидрида уксусной кислоты. Впервые данный метод был описан Knoth, Hertler и Muettterties и в дальнейшем получил широкое распространение [29-34].

Так, при обработке додекаборатного аниона диметилсульфоксидом в присутствии уксусного ангидрида сначала образуется отрицательно заряженное диметилсульфониевое производное, а затем нейтральный дизамещенный продукт [29]:



Сообщается, что при правильно подобранных температуре и концентрациях реагентов выход желаемого продукта может быть до 90%. Похожим способом было получено дипропилсульфониевое производное $[B_{12}H_{11}SPr_2]^{2-}$ [29].

Реакция $Cs_2B_{10}H_{10}$ с диметилсульфоксидом в уксусной кислоте приводит к образованию смеси 1,10-, 1,6-, и 2,7(8)- $(Me_2S)_2B_{10}H_8$ изомеров, которые удалось разделить хроматографически на колонке с хиральным сорбентом. Авторам также удалось выделить из реакционной смеси монозамещенный продукт $[1-(Me_2S)B_{10}H_9]^-$. При повышении температуры реакции удается получить трехзамещенный продукт - 1,10 - $(Me_2S)_2$ -2-(MeS) $B_{10}H_7$ [35]:



Аналогичным образом данный тип реакций протекает и с другими представителями бороводородов. Взаимодействие анионов $[B_9H_9]^{2-}$ и $[B_{11}H_{11}]^{2-}$ с ДМСО в кислотной среде приводит к образованию смесей моно- и дизамещенных производных (рис 8) [36-37].

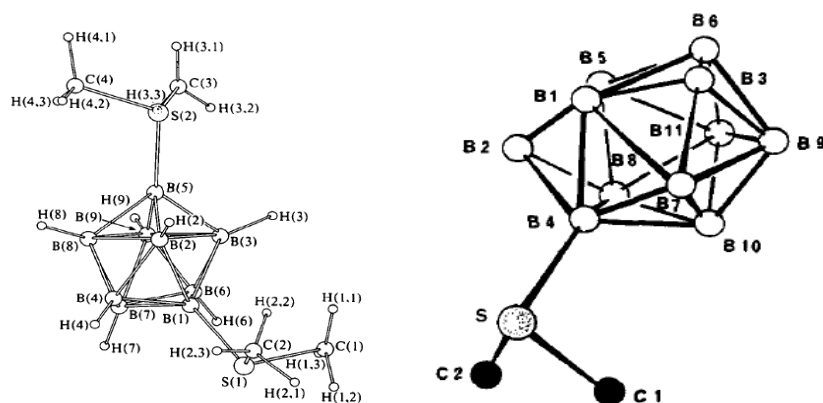


Рис. 8. Структура $[1,5-B_9H_7(S(CH_3)_2)_2]$ и $[B_{11}H_{10}S(CH_3)_2]$ по данным РСА.

Реакция аниона $[closo-1-PhCB_{11}H_{12}]^-$ с ДМСО в тех же условиях приводит к образованию нейтрального производного $[closo-1-PhCB_{11}H_{11}-12-(SMe_2)]$ и аниона $[closo-1-(C_6H_5)CB_{11}H_{11}-7-SCH_3]^-$ (рис 9) [21].

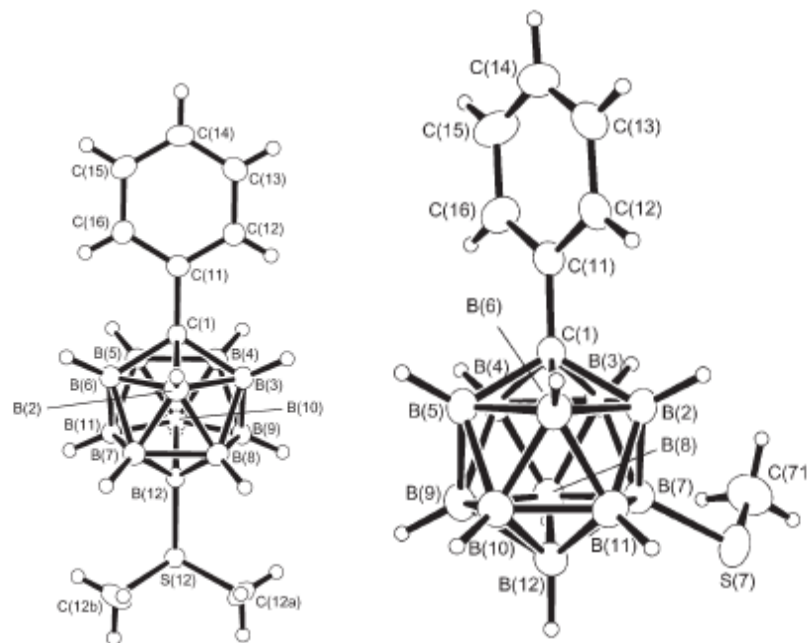


Рис. 9. Структура $[closo-1-(C_6H_5)CB_{11}H_{11}-12-S(CH_3)_2]^-$ и аниона $[closo-1-(C_6H_5)CB_{11}H_{11}-7-SCH_3]^-$ по данным РСА.

1.3.4 Взаимодействие с сульфенилхлоридами

Взаимодействие сульфенилхлоридов с бороводородами приводит к образованию замещенных продуктов со связью бор-сера. В реакциях с реагентами данного типа не требуется введение дополнительных электрофильных индукторов, так как его роль выполняет атом хлора. Примером таких реакций может служить взаимодействие ацетилсульфенилхлорида и 2,4-динитробензилсульфенилхлорида с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ (рис. 10) [38], а также взаимодействие 2,4-динитробензилсульфенилхлорида с производным $[B_{12}H_{10}(SMe)_2]$ [39].

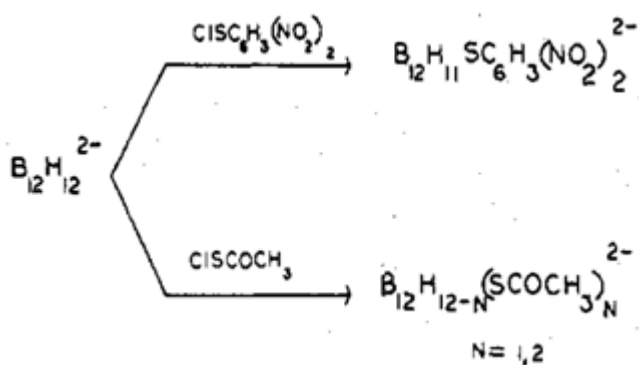


Рис. 10. Взаимодействие аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с ацетилсульфенилхлоридом и 2,4-динитробензилсульфенилхлоридом.

1.3.5 Реакции радикального замещения

Как и в реакциях с галогенами, взаимодействие кластерных анионов бора с псевдогалогенами приводит к образованию смеси продуктов из-за низкой селективности данного типа реакций. Следует отметить, однако, что в случае аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ наблюдается ярко выраженное преимущественное замещение по апикальным вершинам, и образование небольшого количества продуктов замещения по экваториальному поясу.

Реакция $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $(SCN)_2$ в дихлорметане приводит к смеси изомеров тиоцианатогидроборатов: 1-(SCN) $B_{10}H_9^{2-}$, 2-(SCN) $B_{10}H_9^{2-}$ и 1,10-(SCN) $_2B_{10}H_9^{2-}$ (рис 11) [40], которые авторам удалось разделить хроматографически на колонке с сорбентом DEAE-целлюлозой и выделить как индивидуальные соединения (рис 12).

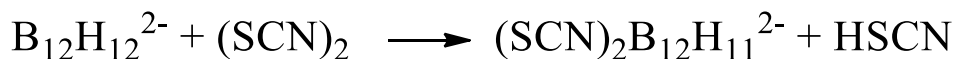
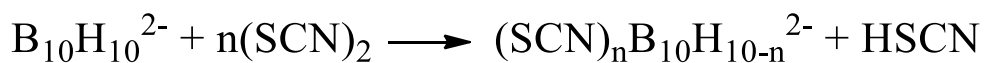


Рис. 11. Взаимодействие анионов $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ дитиоаном.

Альтернативный метод введения изотиоцианатного заместителя заключается в реакции аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с изотиоцианатным ионом в условиях электрохимического окисления. При этих условиях также образуются производные $[1,7-$ и $1,12-B_{12}H_{10}(SCN)_2]^{2-}$. Тиоцианатные группы очень лабильны и легко гидролизуются в щелочных растворах при нагревании или УФ облучении [41].

Взаимодействие анионов $[B_6H_6]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с дитроданом в ацетонитриле приводит к образованию монозамещенных производных $(SCN)B_6H_5^{2-}$ и $(SCN)B_{12}H_{11}^{2-}$ [40, 42].

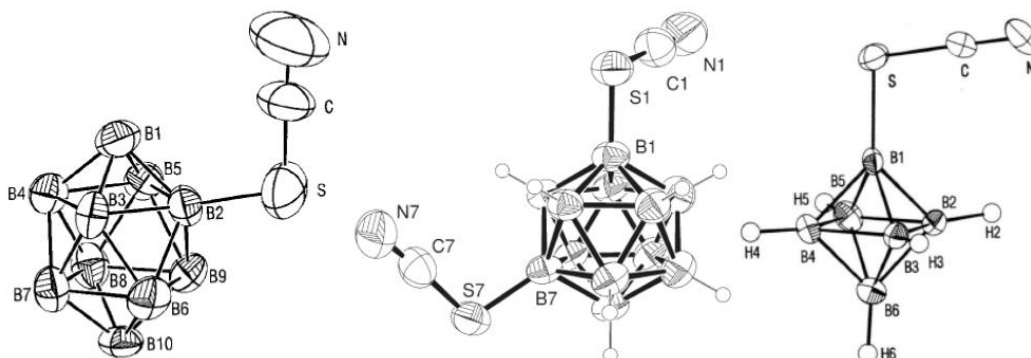
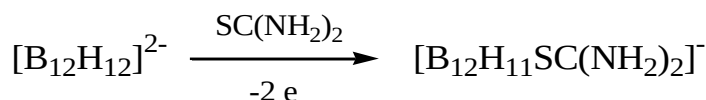


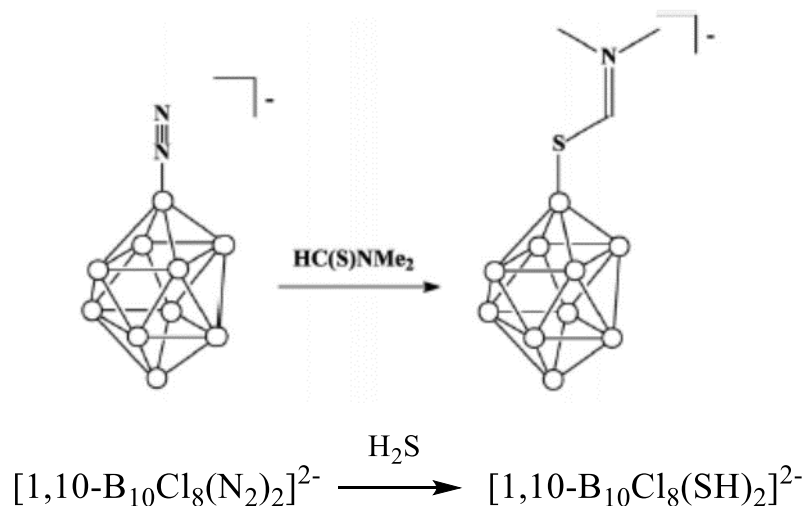
Рис. 12. Структура анионов $[2-B_{10}H_9SCN]^{2-}$, $[1,7-B_{12}H_{10}(SCN)_2]^{2-}$ и $[B_6H_5SCN]^{2-}$ по данным РСА.

Так же в условиях электрохимического окисления было получено производное тиомочевина, которое в дальнейшем может быть гидролизировано до сульфанильного производного [43]:

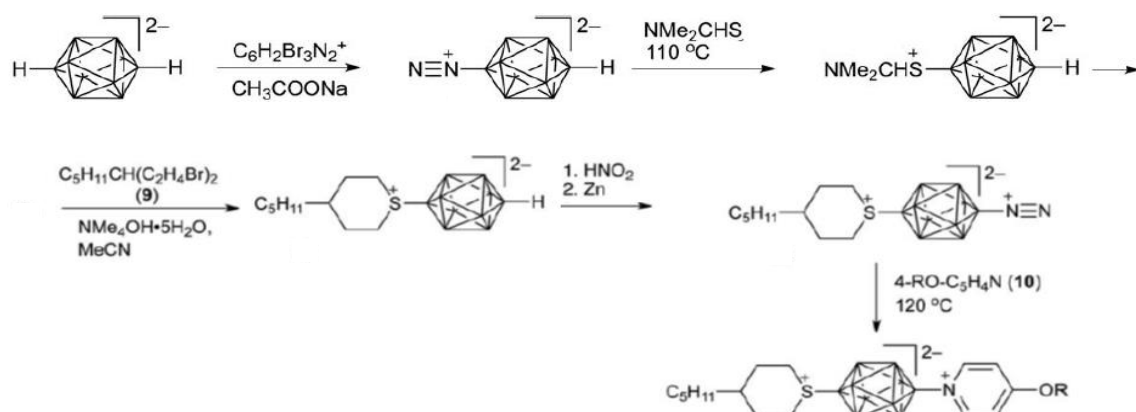


1.3.6 Замещение диазогруппы в кластерных анионах бора

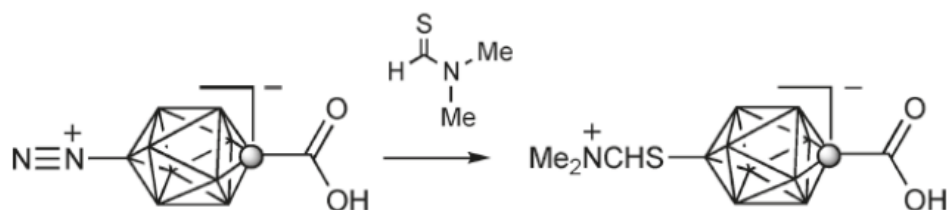
Удобным методом получения $[1-RB_{10}H_9]^{n-}$ монозамещенных и $[1,10-R_2B_{10}H_8]^{n-}$ дизамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона является замещение диазо-группы анионов $[1-N\equiv NB_{10}H_9]^{2-}$ и $[1,10-(N\equiv N)_2B_{10}H_8]^{2-}$ [27, 44, 45]:



Плюсом данного метода является то, что с использованием данного метода можно получать производные различного состава, производя замещение в несколько стадий [46]:

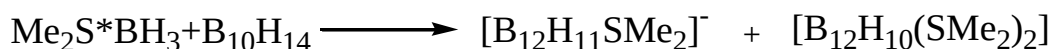
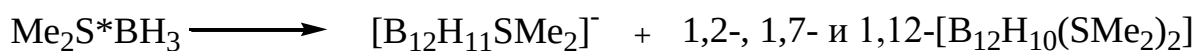


Данный метод позволяет получать так же серосодержащие производные для карборанов, в том числе содержащих функциональные группы [47]:



1.3.7 Пиролиз низших бороводородов

Пиролизом комплексов диалкилсульфидов с бораном и их реакцией с декабораном можно получить диалкилсульфониевые производные (рис 25) [48-51]:



Во всех описанных случаях главным продуктом реакции является 1,7-изомер. Впервые 1,2-изомер, образующейся в небольших количествах, удалось выделить авторам [51].

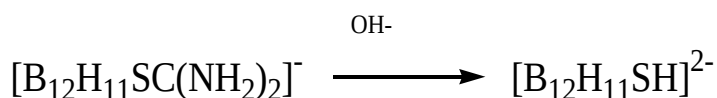
1.4 Методы модификации серосодержащих производных *клозо*-боратов

Методы модификации серосодержащих производных бороводородов, описанные в литературе, довольно разнообразны. В этом разделе будут рассмотрены основные из них.

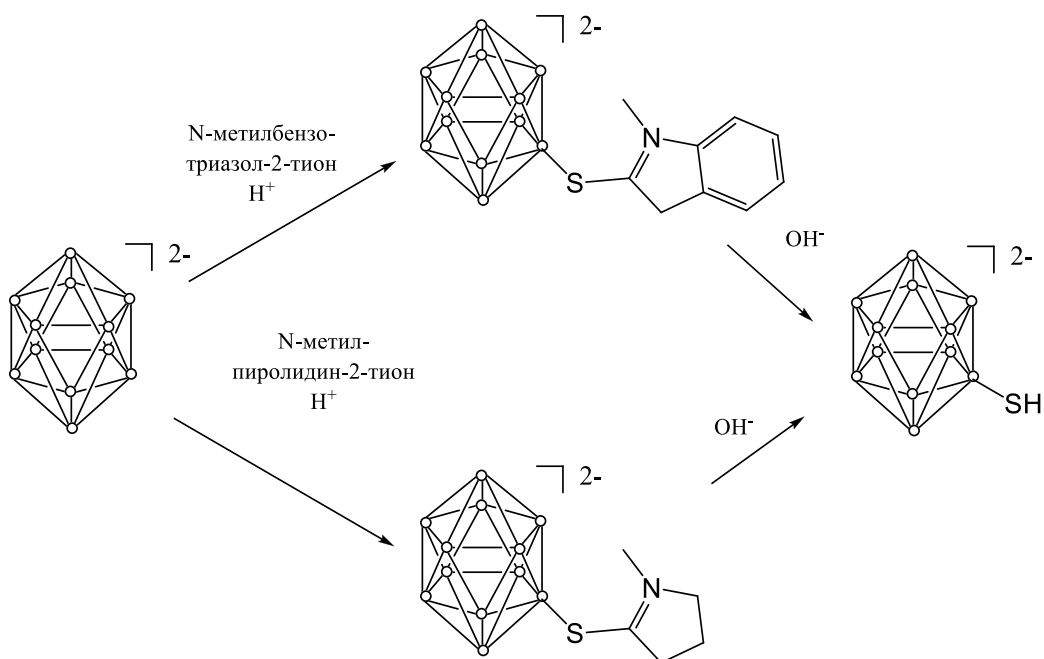
1.4.1 Методы получения сульфанилборатов

В настоящее время в литературе представлено лишь небольшое количество методов, позволяющих получать тиоловые производные бороводородов в одну стадию, причем большинство из них отличаются небольшими выходами из-за образования изомеров или других классов производных, например, гидроксо-производных, или пригодны лишь для отдельных представителей бороводородов. В тоже время сульфониевые производные представляют непосредственный интерес для бор-нейтронозахватной терапии и, кроме того, выступают как удобная платформа для дальнейшей модификации и присоединения к кластерному остову функциональной группы. Так, они способны вступать в реакции алкилирования, например, галогеналканами и ацилирования ангидридами карбоновых кислот.

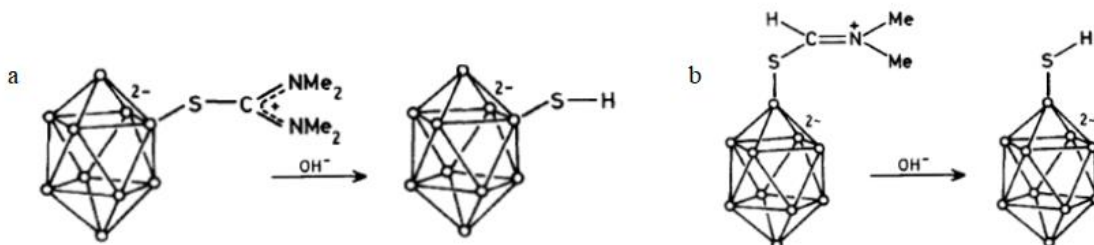
Наиболее удобный метод синтеза сульфониевых производных заключается в щелочном гидролизе тиокарбонильных производных бороводородов, например – тиомочевины [43]:



Но производные N,N'-незамещенной тиомочевины или аналогичных ей соединений, содержащих два и более доступных нуклеофильных центра, достаточно трудно получить и выделить в чистом виде с хорошими выходами, поэтому гораздо удобнее использовать тиокарбонильные производные, содержащие одну доступную нуклеофильную группу [25]:



Описанный Комура [27] метод получения сульфонильных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_{19}\text{SH}]^{2-}$, основанный на получении производных тетраметилтиомочевины и тиодиметилформамида и их последующем щелочном гидролизе, дает невысокие выходы целевых продуктов – 7% и 22%, соответственно, по отношению к исходной соли $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$:



Другой распространённый метод получения сульфанил-*клозо*-боратных и метилсульфидных производных основан на деалкилировании диметилсульфониевых производных *клозо*-бороводородных анионов. Принцип метода заключается в действии щелочных металлов или сильных оснований в восстановительной или щелочной среде на исходные соединения. При этом в зависимости от подобранных условий из монозамещенных (рис. 13, 15) [52] и дизамещенных сульфониевых соединений можно получить различные продукты (рис. 14) [53].

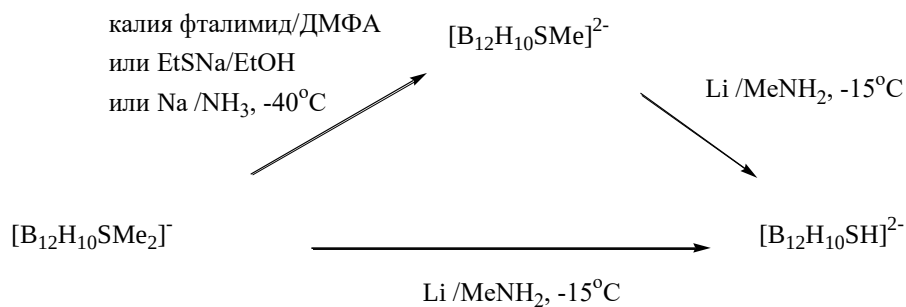


Рис. 13. Деалкилирование монозамещенных производных на примере $[B_{12}H_{11}S(CH_3)_2]^-$.

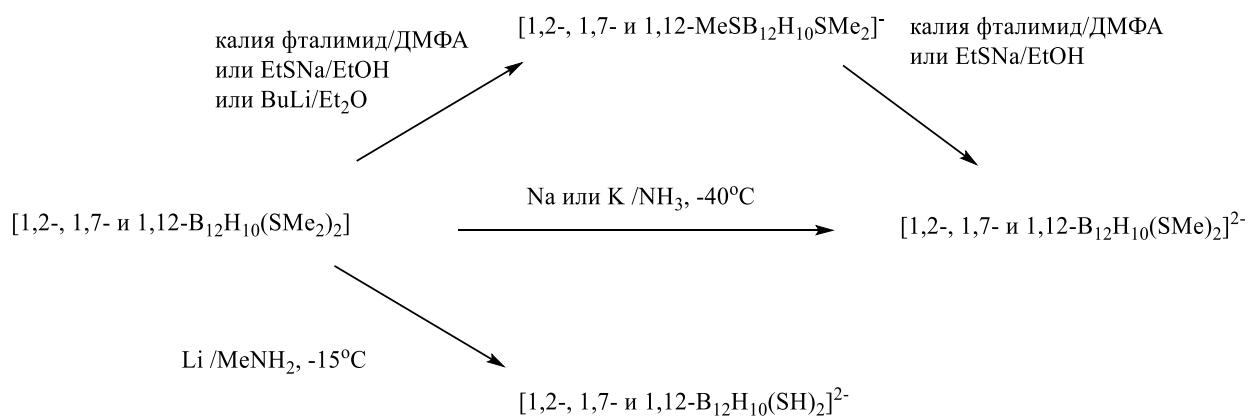


Рис. 14. Методы деалкилирования дизамещенных производных на примере $[B_{12}H_{11}(S(CH_3)_2)]^-$.

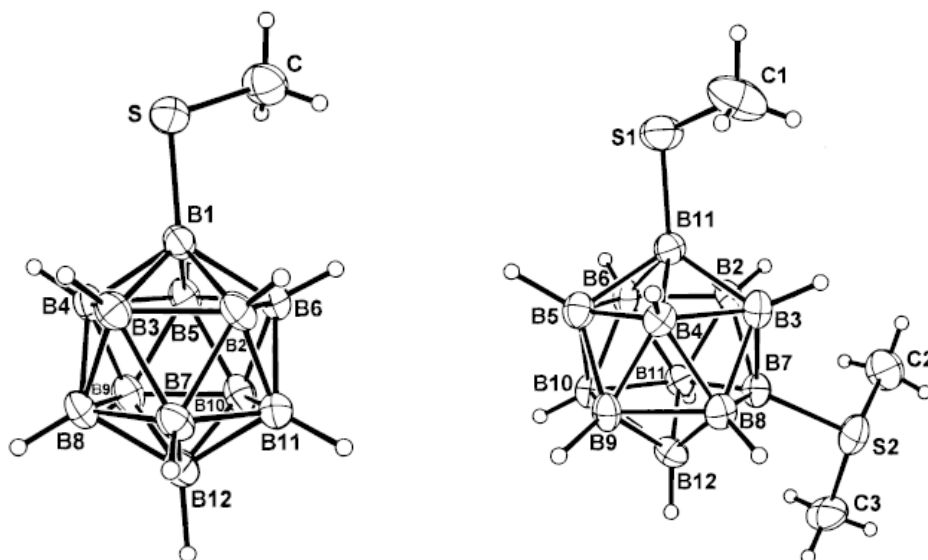
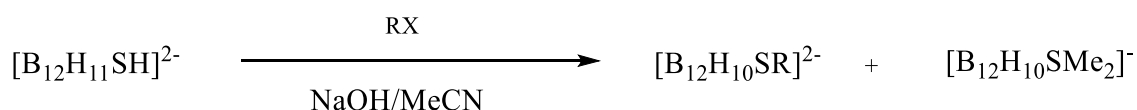


Рис. 15. Структура анионов $[B_{12}H_{11}SCH_3]^{2-}$ и $[1,7-B_{12}H_{10}(S(CH_3)_2)SCH_3]^-$ по данным РСА.

1.4.2 Реакции с алкил- и арилгалогенидами

За счет сильных нуклеофильных свойств атома серы сульфонийные производные бороводородов в достаточно мягких условиях подвергаются реакциям алкилирования, что позволяет модифицировать полученные производные, вводя различные функциональные группы.

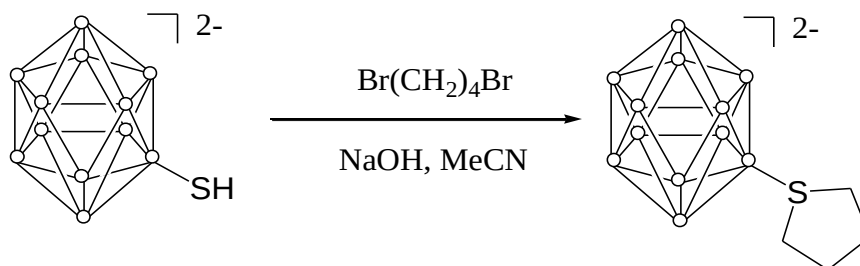
Алкилирование сульфопроизводных первичными алкилгалогенидами приводит, как правило, к смеси соответствующих сульфидных и сульфониевых производных при соотношении реагентов меньше двух. В случае избытка алкилирующего агента происходит образование устойчивых сульфониевых производных [54]:



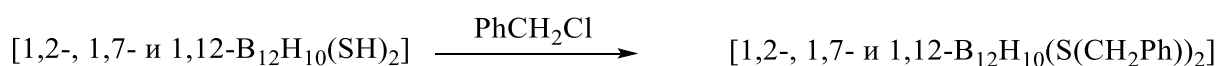
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^-$, NCCH_2^- , $\text{NCCH}_2\text{CH}_2^-$, $\text{NC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2^-$, $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2^-$,
 $(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2^-$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2^-$, 4- $\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2^-$

Вторичные алкилгалогениды, такие как 2-йодпропан, при этих же условиях образуют продукты моно-алкилирования [54].

Циклические сульфониевые производные могут быть получены из 1,4- и 1,5-галогенидов:



Алкилирование димеркапто производных [1,2-, 1,7-, и 1,12- $\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SH})_2$] $^{2-}$ дает незаряженные бисульфониевые производные (рис. 16) [53]:



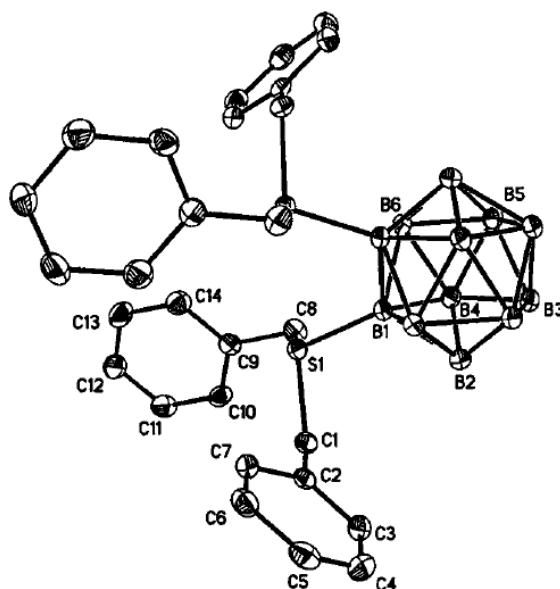


Рис. 16. Молекулярная структура 1,2-(Bn₂S)₂B₁₂H₁₀.

Метилсульфидные производные *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов могут быть успешно проалкилированы до несимметричных сульфониевых производных (рис. 17) [30, 55]:

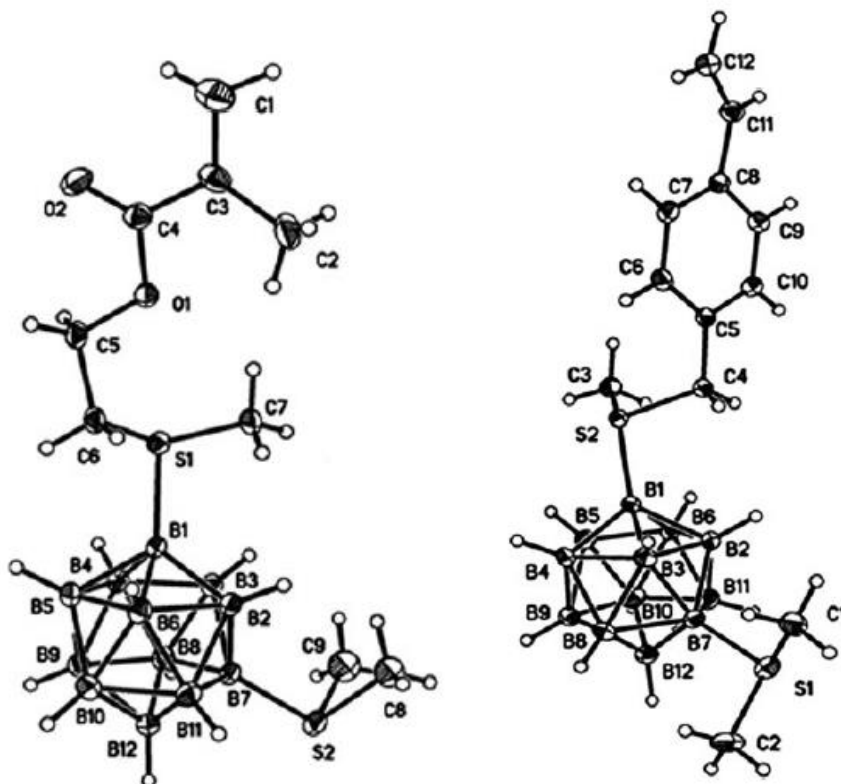
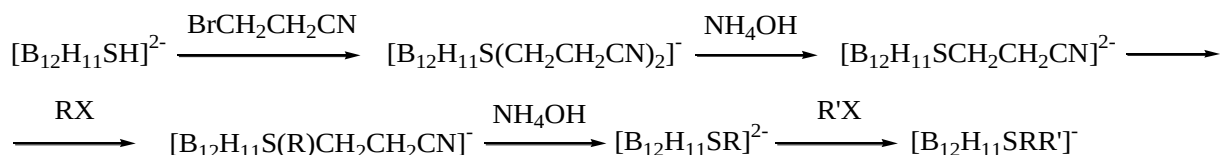
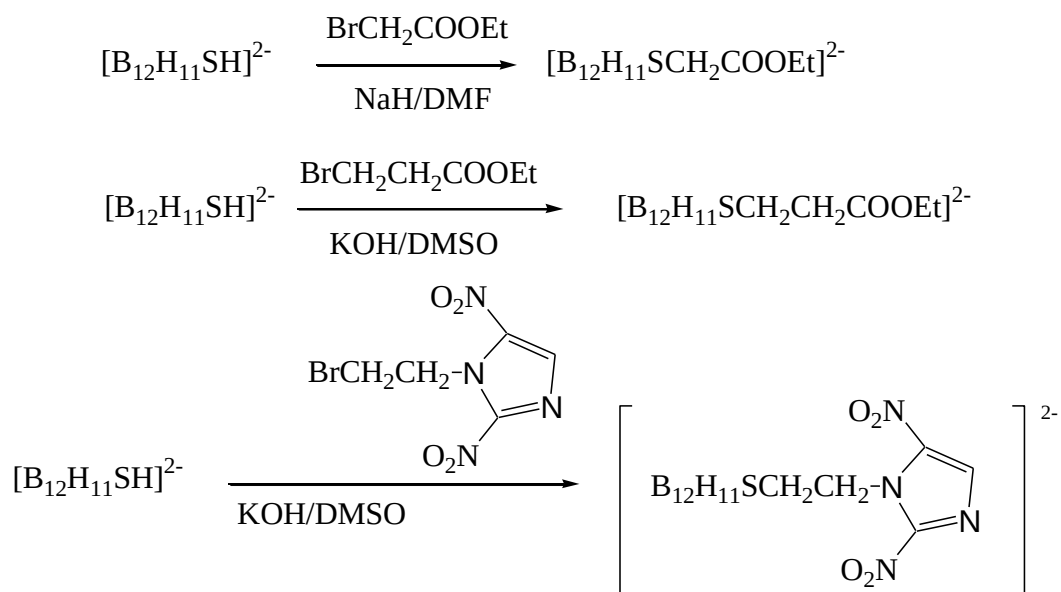


Рис. 17. Строение [B₁₂H₁₀-1-(S(CH₃)C₂H₄OOCCH(CH₃)₂-7-S(CH₃)₂)] и [B₁₂H₁₀-1-S(CH₃)CH₂C₆H₄CH₂CH₃-7-S(CH₃)₂]] по данным PCA.

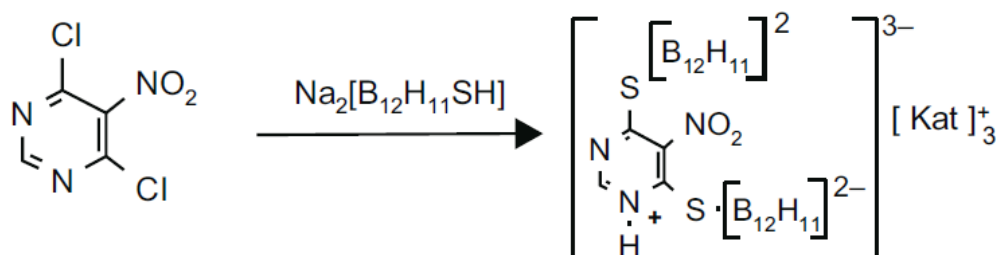
Авторы работы [54] сообщают, что цианоэтильная группа может быть легко снята с сульфониевого атома серы при обработке дизамещенного производного $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]^-$ щелочью. Данный тип реакций может быть использован как удобный способ получения моноалкил- и несимметричных диалкил-производных аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$:



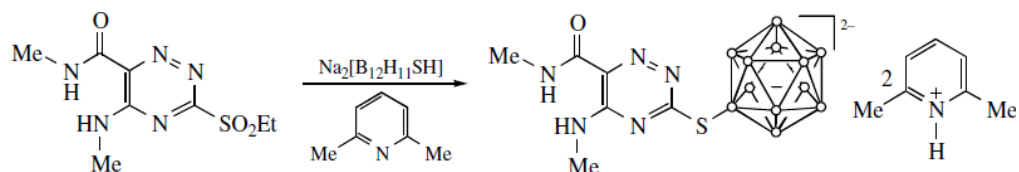
Стоит при этом заметить, что авторы некоторых работ сообщают об успешном синтезе монозамещенных производных в чистом виде [56-57]:



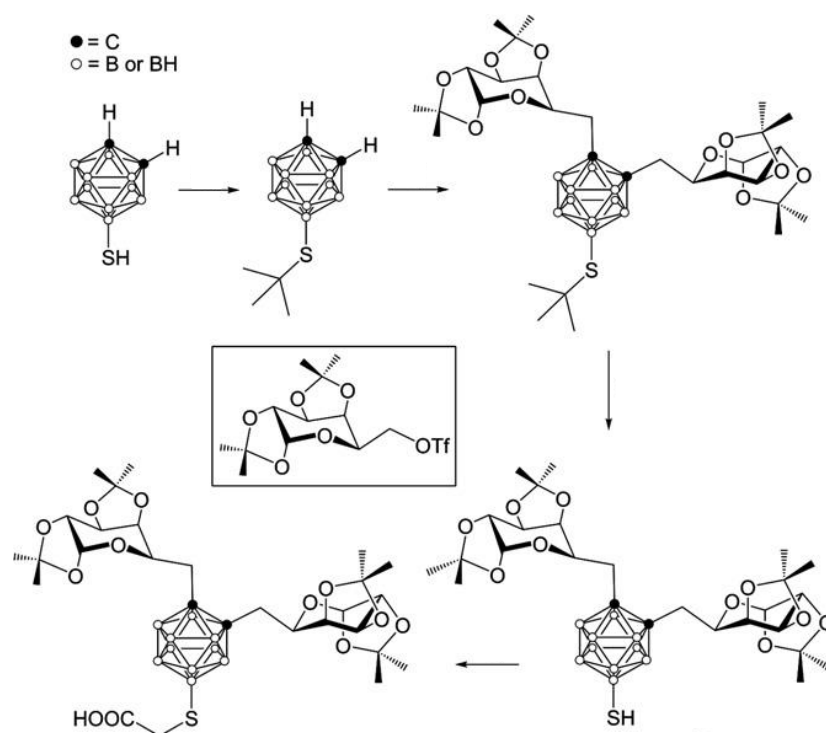
Аналогично алкил- и арилтиолам, сульфанильные производные способны вступать в реакции замещения с активированными галогенаренами и -гетероциклическими соединениями [58]:



Для получения производных с гетероциклическим фрагментом в качестве уходящей может служить алкилсульфонильная группа [59-60]:

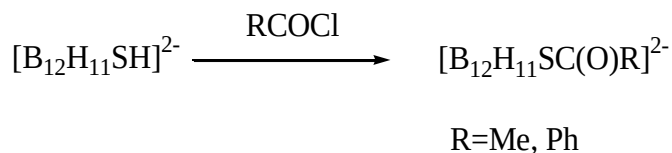


В работе [61] трет-бутильная группа используется в качестве защитной для сульфанильной группы орто-карборана. Защита накладывается в реакции трет-бутанола с сульфанил-к closo-декаборатным анионом в дихлорметане в присутствии трифторуксусной кислоты и снимается ацетатом ртути в уксусной кислоте с последующей обработкой меркаптоэтанолом. Данный подход позволяет вводить в карборановый остов другие функциональные группы:



1.4.3 Реакции ацилирования

Сложные тиоэфиры сульфанильных производных бороводородов могут быть получены с высокими выходами реакцией ангидридов и галогенангидридов с данными соединениями в ацетонитриле в присутствии основания [53, 54]:



Авторами работы [54] была исследована гидролитическая стабильность для натриевой соли полученного тиоэфира $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCOMe}]$ по периоду полураспада аниона в водных растворах в зависимости от pH. Согласно полученным данным, наибольшее время полураспада составило один месяц при pH=5.

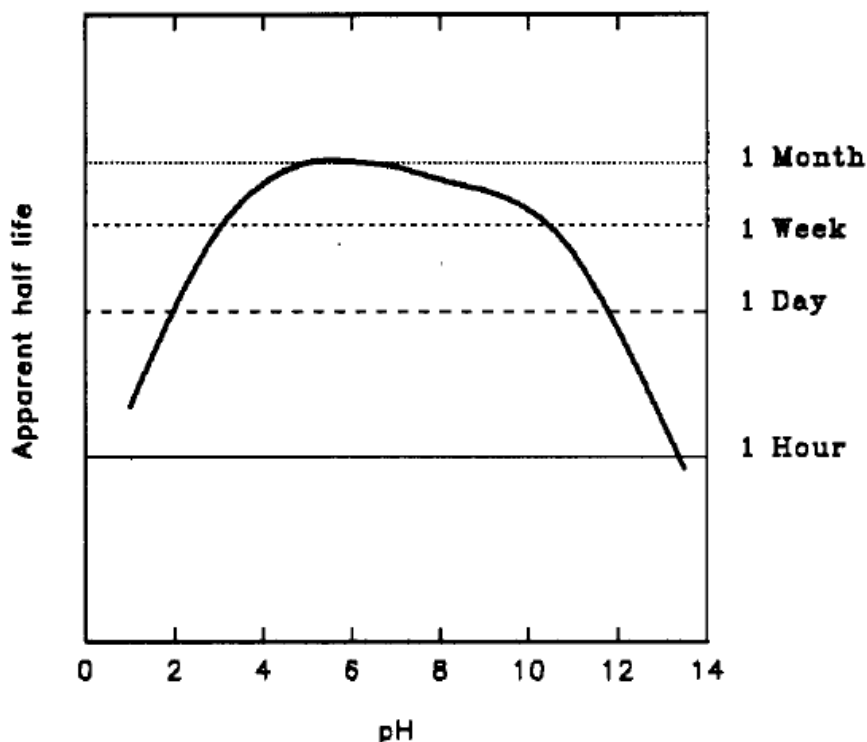


Рис. 18. Время полураспада аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCOMe}]^{2-}$ в водных растворах в зависимости от pH среды.

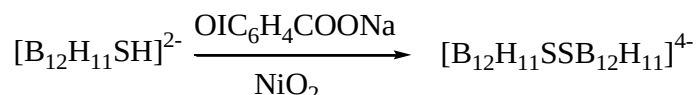
1.4.4 Окислительно-восстановительные реакции

В работах [38, 62, 63] сообщается, что сульфанильное производное клозо-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$ медленно окисляется в водных растворах, растворенным в них кислородом, с образованием дисульфидного производного $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SS B}_{12}\text{H}_{11}]^{4-}$.

Подкисление растворов дисульфида $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SSB}_{12}\text{H}_{11}]^{4-}$ в некоторых органических растворителях (ацетон, этанол, ацетонитрил, диметилформамид, диметилсульфоксид) приводит к образованию интенсивно голубого стабильного

радикала. Скорость реакции сильно зависит от концентрации кислорода и pH раствора. Данная реакция может быть использована как качественная на дисульфидный анион. Обратимое формирование радикала также было обнаружено в подкисленных водных растворах при 90°C [64].

Дисульфидное производное может быть так же получено при мягком окислении $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ с помощью йодозобензоата натрия [38, 64], или пероксида никеля [63, 65]:



Дальнейшее окисление дисульфидного производного кислородом воздуха дает сначала сульфид-сульфоксидное производное $[B_{12}H_{11}SS(O)B_{12}H_{11}]^{4-}$, а затем сульфоксид-сульфоное $[B_{12}H_{11}S(O)SO_2B_{12}H_{11}]^{4-}$ (рис. 19) [62]:

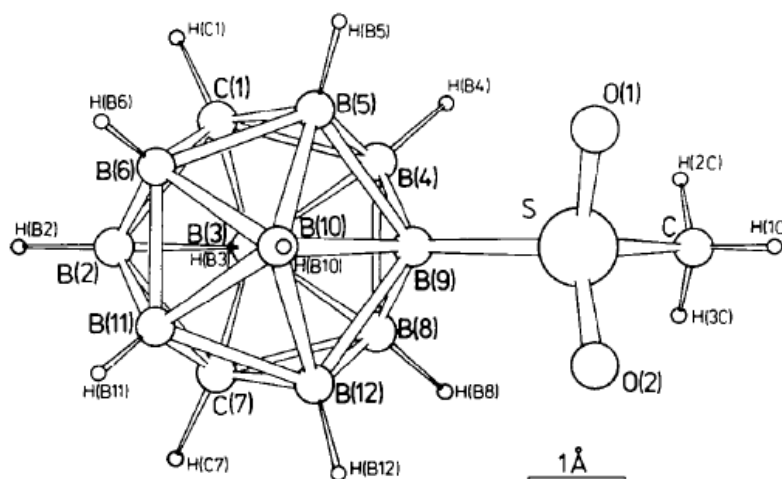
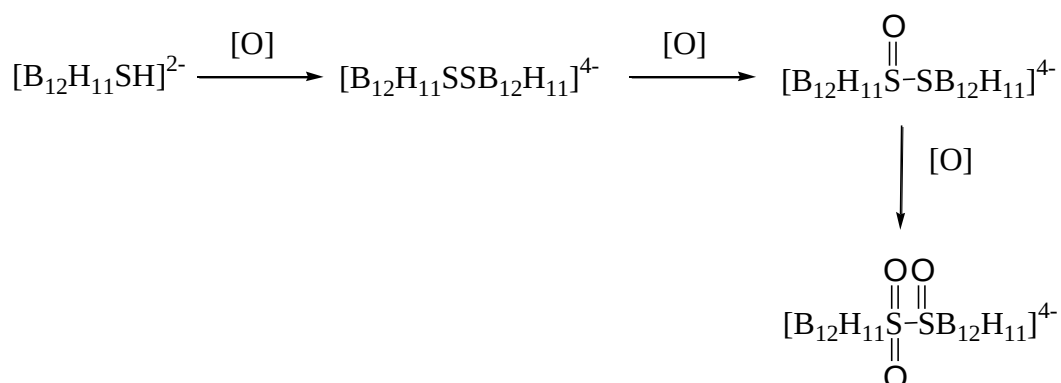
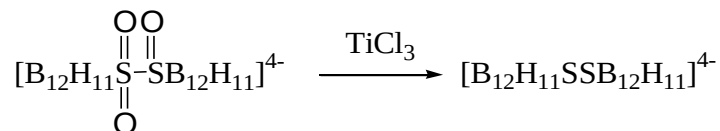


Рис. 19. Строение аниона $[B_{12}H_{11}SO_2CH_3]^{2-}$ по данным РСА.

Сульфид-сульфоксидное производное также может быть получено окислением дисульфидного производного одним эквивалентом 3-хлорпербензойной кислоты или перексидом водорода. Дальнейшее окисление

избытком 3-хлорпербензойной кислоты приводит к сульфоксид-сульфониевому производному [38], [63]. Окисленные производные сульфанил-κлозо-додекаборатного аниона можно восстановить до дисульфидного производного с помощью трихлорида титана в воде [63]:



Восстановление сульфид-сульфоксидного производного $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SS}(\text{O})\text{B}_{12}\text{H}_{11}]^{4-}$ металлическим цинком или оловом в соляной или уксусной кислоте приводит к сульфидному производному [66].

Окисление метилсульфидного производного $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SMe}]^{2-}$ пероксидом водорода приводит к образованию метилсульфона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{Me}]^{2-}$, который может быть восстановлен до меркаптопроизводного литием в метиламине при -15°C [53] (рис. 20):

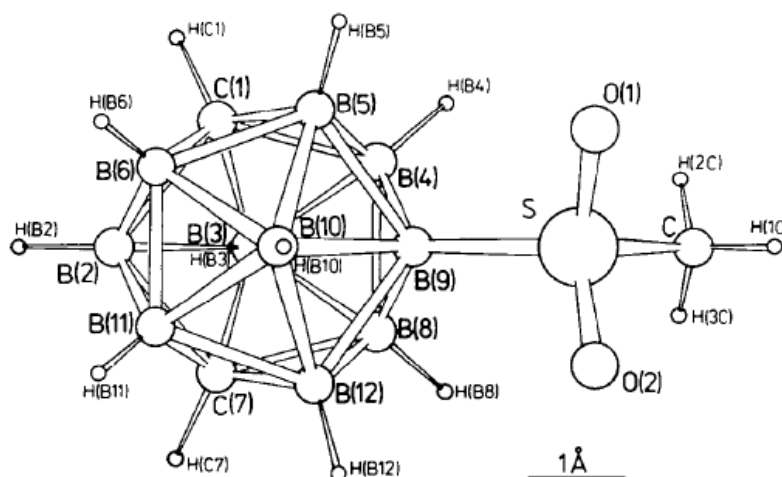
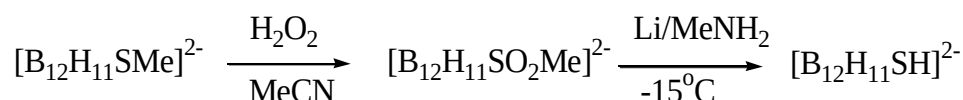


Рис. 20. Строение аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SO}_2\text{CH}_3]^{2-}$ по данным PCA.

1.4.5 Реакции с образованием связи С-гетероатом

Атом серы, связанный с кластерным атомом бора, способен образовывать устойчивые тиофосфиниты с высоким выходом. Авторы [67] получили дифенилтиофосфинитное проивзодное *орто*-карборана при взаимодействии

9-сульфанил-орто-карборана с дифенилхлорфосфином при -30°C в присутствии триэтиламина (рис. 21):

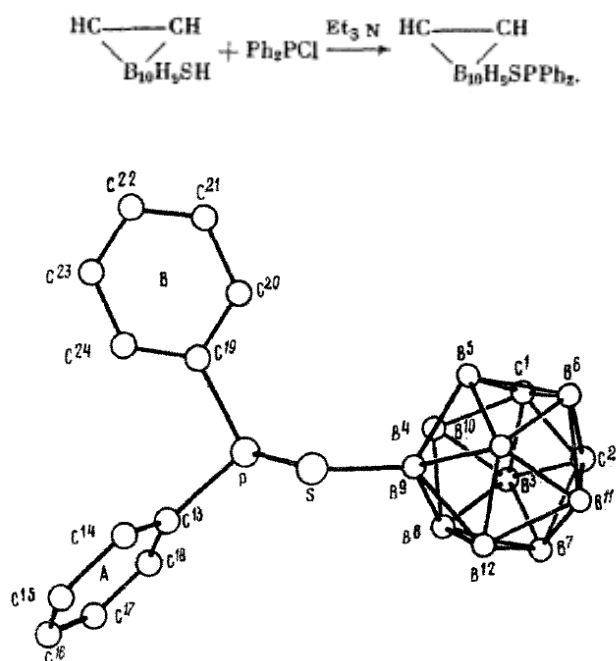
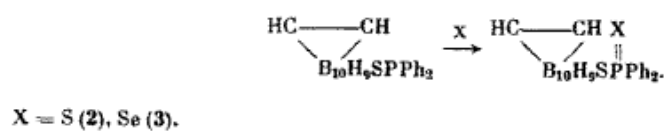
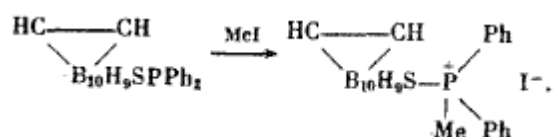


Рис. 21. Структура 9-Ph₂PS-(o-C₂B₁₀H₁₁)

При изучении свойств данного производного было установлено, что оно не окисляется кислородом воздуха при хранении, в отличие от алкил- и арил-S-фосфинитов, что может быть связано с высокими электрон-донорными свойствами борного остова. Кроме того, взаимодействие 9-Ph₂PS-(o-C₂B₁₀H₁₁) с серой и селеном протекает при кипячении в бензоле и приводит к образованию дитио- и селенотиофосфинатов [67]:



Взаимодействие с метилиодидом в бензоле приводит к образованию квазифосфониевых производных [67]:



1.5 Реакции комплексообразования

На данный момент описано сравнительно небольшое количество комплексных соединений с участием серосодержащих производных высших бороводородов.

Примером подобных соединений может служить темно-синий комплекс $[(B_{12}H_{11}S)Ru(NH_3)_5] \cdot 2H_2O$, полученный при взаимодействии цезиевой соли $Cs_2[B_{12}H_{11}SH]$ с $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$ (рис. 22) [68].

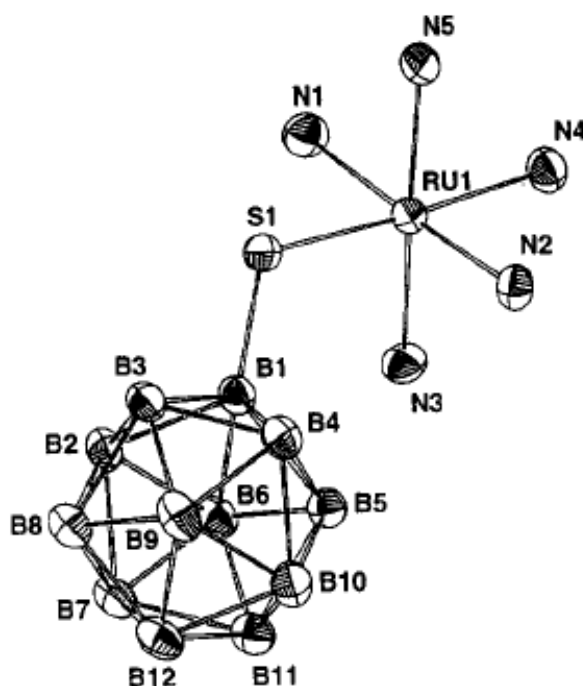


Рис. 22. Молекулярная структура соединения $[(B_{12}H_{11}S)Ru(NH_3)_5]$ (атомы водорода и молекулы воды не показаны).

Авторы работы [69] сообщают о получении координационных соединений Pt с сульфонил мета-карборана с привитой группой $CH_2CH_2PPh_2$. В зависимости от мольных соотношений реагентов и условий могут быть получены различные типы комплексных соединений (рис. 23):

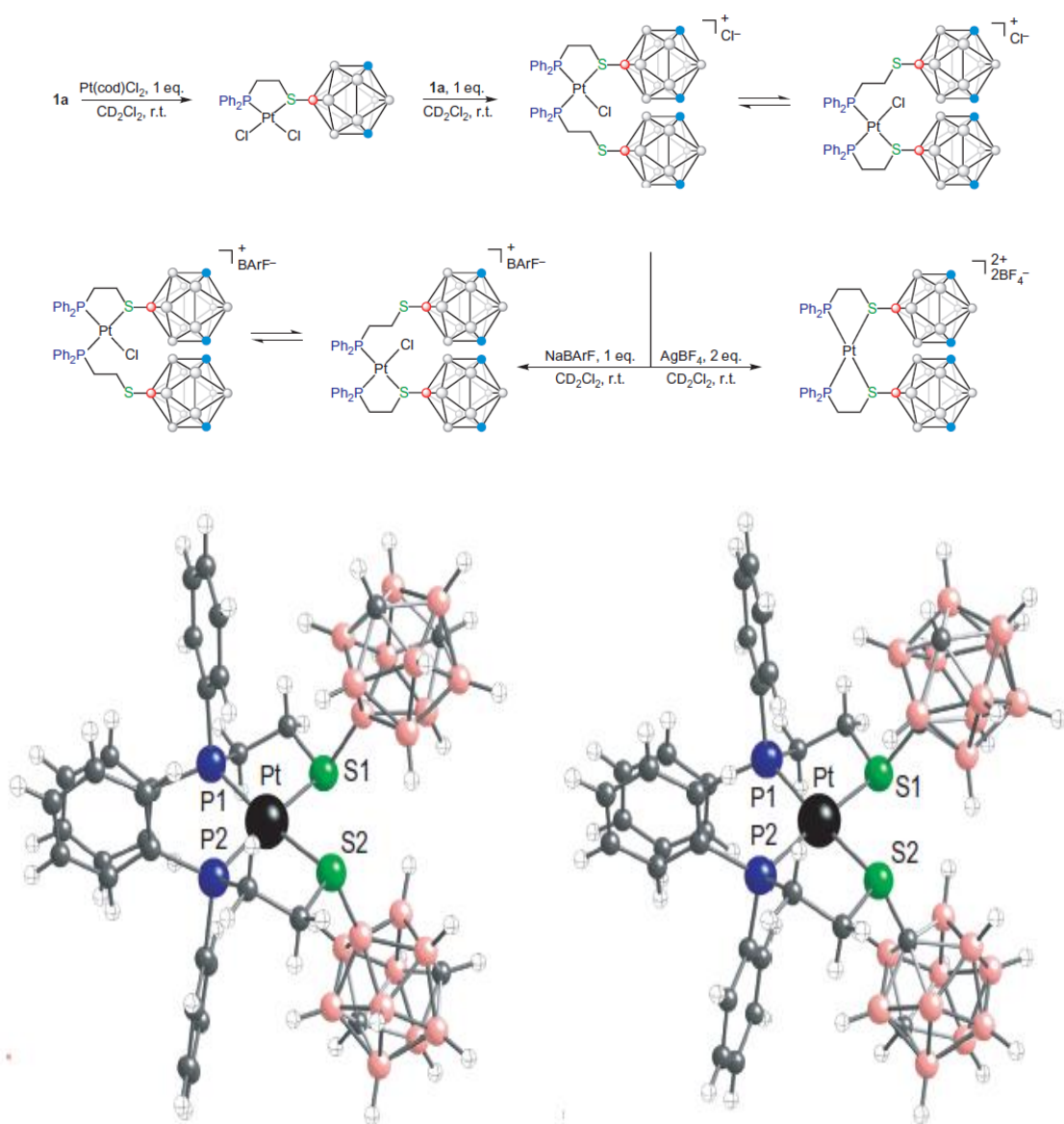


Рис. 23. Строение координационных соединений Pt с $[\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2]$.

Авторы сообщают, что замещенный через атом бора карборан обладает сильным электроно-донорным эффектом, что значительно увеличивает электронную плотность на атоме серы [69].

Авторы ряда работ получили необычные координационные соединения ди- и трисульфанил-карборанами с металлами подгруппы кобальта. Ими описаны различные типы комплексных соединений, от гомоядерных до полиядерных комплексов со связями металл-металл (рис. 24-26) [70-72].

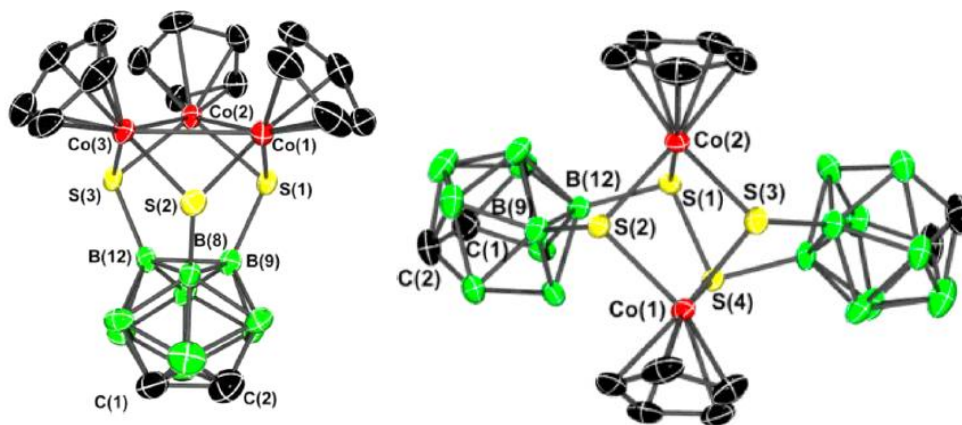


Рис. 24. Примеры молекулярных структур комплексных соединений сульфанил-карборанов с кобальтом.

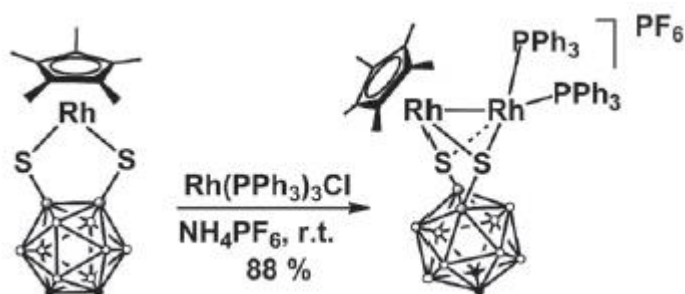


Рис. 25. Схема получения диродиевых комплексов орто-карборана-9,12-дитиоата.

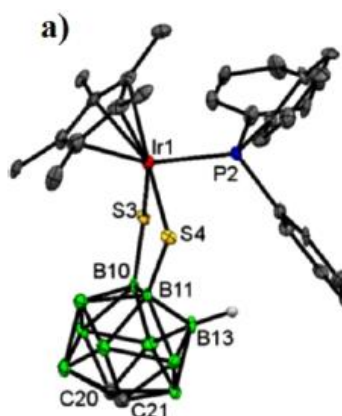
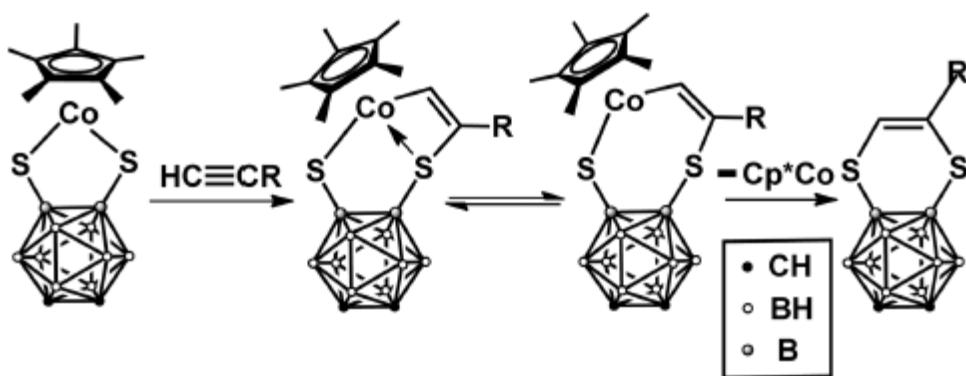


Рис. 26. Молекулярная структура мета-карборана-10,11-дитиоата с иридием.

Авторы работы [73] обнаружили, что комплекс дитиокарборана пентадиенилкобальта способен вступать в реакции с алкинами, содержащими различные функциональные группы:



Авторы предполагают следующий механизм образования соединений данного типа:



Заключение

Кластерные соединения бора со связью бор-сера являются довольно интересными объектами для исследования, так как на основе этих соединений возможно создавать разнообразный круг производных с различными классами заместителей. Также функциональные производные *клозо*-боратов способны подвергаться дальнейшим модификациям благодаря высокой устойчивости кластерных анионов. Все вышеперечисленные факты позволяют создавать на основе описанных веществ бионеорганические системы с разнообразными физико-химическими и биологическими свойствами, которые могут найти применение в медицине и технике.

Однако реакционная способность серосодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона малоизучена и на основе процессов с их участием существует сравнительно небольшое количество методов синтеза замещенных *клозо*-декаборатов. Именно этим и обусловлен выбор целей и задач настоящей работы, посвященной созданию новых методов направленного синтеза функциональных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями B-S.

ГЛАВА II. Экспериментальная часть

2.1 Физико-химические методы исследования

Элементный анализ. Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector «EuroEA 3000». Определение содержания бора выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific)¹.

ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралом ФТ–08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–600 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в тетрахлорметане.

ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹³C, ¹⁹F спектры растворов исследуемых веществ в CD₃CN или в (CD₃)₂SO записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-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.

Для изучения стабильности ацилированных производных [B₁₀H₉SCOR]²⁻ соответствующие натриевые соли растворяли в 50 мМ фосфатном буфере (pH=2, 3,5, 5, 6,5, 8 9,5, 11, и 12,5). За процессом гидролиза следили по сравнению сигналов от *инсо*-атомов бора исходного и конечного продукта в спектре ЯМР на ядрах ¹¹B. Сигналы для анализа были получены в первые 1, 2, 3, 5, 8, 12, 17, 24 ч и затем каждые последующие 24 часа.

ESI-масс-спектры растворов исследуемых веществ в CH₃CN с записывали на спектрометре Bruker MicrOTOF-Q (Bruker Daltonics, Germany). Условия ионизации: Apollo II electrospray ionization source, Ion spray voltage +(-)4500 V, температура 200°C, поток 3 мкл/мин².

¹ Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН

² ESI-масс-спектры сняты в в ЦКП «Исследовательского Научно-аналитического центра ФГУП «ИРЕА»

Изготовление мембраны

Ионселективные мембраны изготавливались следующим образом: рассчитанные количества 10%-ного раствора ПВХ в циклогексаноне (ЦГ) смешиваются с жидким ионитом (раствор ионофора - $\text{Cs B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ в трис(2-этилгексил)фосфате). Смесь переносится в стеклянное кольцо, находящееся на плоской стеклянной пластинке, которая помещается в чистый бокс, при комнатной температуре и в атмосфере воздуха. После испарения циклогексанона образуется полимерная пленка толщиной 0,3 – 0,5 мм, из которой вырезаются диски диаметром 5 – 7 мм, используемые в дальнейшем в качестве мембран.

Для исследования электроаналитических свойств мембраны использовался стандартный корпус ISE (Fluka 45137), а в качестве электрода сравнения - хлорсеребряный электрод ОР – 0820Р («Раделкис», Венгрия). Измерения проводились с помощью рН – ион-анализатора ОР-300 («Раделкис», Венгрия).

В процессе исследования электроаналитических свойств разработанных мембран использовалась гальваническая цепь:

Ag, AgCl	3M KCl AgCl (насыщ.)	Исследуемый раствор	Мембрана	0.1M KCl X	AgCl, Ag
----------	----------------------------	------------------------	----------	---------------	----------

где X – 10^{-3} M $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или 10^{-2} M Li_2SO_4 .

Коэффициенты селективности были определены согласно рекомендациям IUPAC, по методу смешанных растворов на фоне постоянной концентрации мешающих компонентов 10^{-1} M. Значения рассчитанных коэффициентов селективности приведены в таблице 1 для электрода на уранил-катион и в таблице 2 на катион лития для мембраны обладающей наилучшими параметрами с точки зрения предела обнаружения и стабильности потенциала. Как показали исследования, изменение рН в пределах 5 – 8 не влияло на величину электродного потенциала.

Определение коэффициентов селективности ионоселективных электродов

Из литературы известно несколько способов определения коэффициентов селективности:

1. Если в растворе имеется только один потенциалопределяющий ион, т.е. активность мешающих ионов $a_j = 0$, то в этом случае потенциал электрода описывается уравнением:

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_1 \quad (\text{I})$$

Если раствор содержит только мешающий ион, то потенциал электрода может быть определен из уравнения:

$$E_2 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{i,j}^{nom} a_2 \quad (\text{II})$$

При условии $a_1 = a_2$, получаем:

$$\lg K_{i,j}^{nom} = \frac{E_2 - E_1}{59,2} \quad (\text{III})$$

(25⁰C, E_2 и E_1 в мВ)

2. Если концентрации раствора, содержащего ион i , и раствора, содержащего ион j , выбраны так, что $E_1 = E_2$, то уравнения I и II дают:

$$K_{i,j}^{nom} = a_1/a_2 \quad (\text{IV})$$

Этот метод применялся довольно редко.

3. Согласно Пунгору и Тот [74] измерения с использованием только раствора 1 и 2, как принято в первом и втором методах, не дают истинного значения коэффициента селективности, поскольку условия измерения заданы плохо (есть вероятность, что на поверхности электрода остаются ионы из раствора 1 во время измерения раствора 2). Поэтому авторы рекомендуют определять $K_{i,j}^{nom}$ из зависимости электродного потенциала ионоселективной мембраны от логарифма концентрации C_i иона i в присутствии иона j , концентрация которого постоянна (прямой метод), либо при постоянной C_i и изменении C_j (косвенный метод). Кривая в координатах $E - \lg C_i$ или $\lg C_j$ имеет два линейных участка, точка

пересечения которых дает значение C_i /или C_j /. В этой точке отношение C_i/C_j дает $K_{i,j}^{nom}$ (рис. 27).

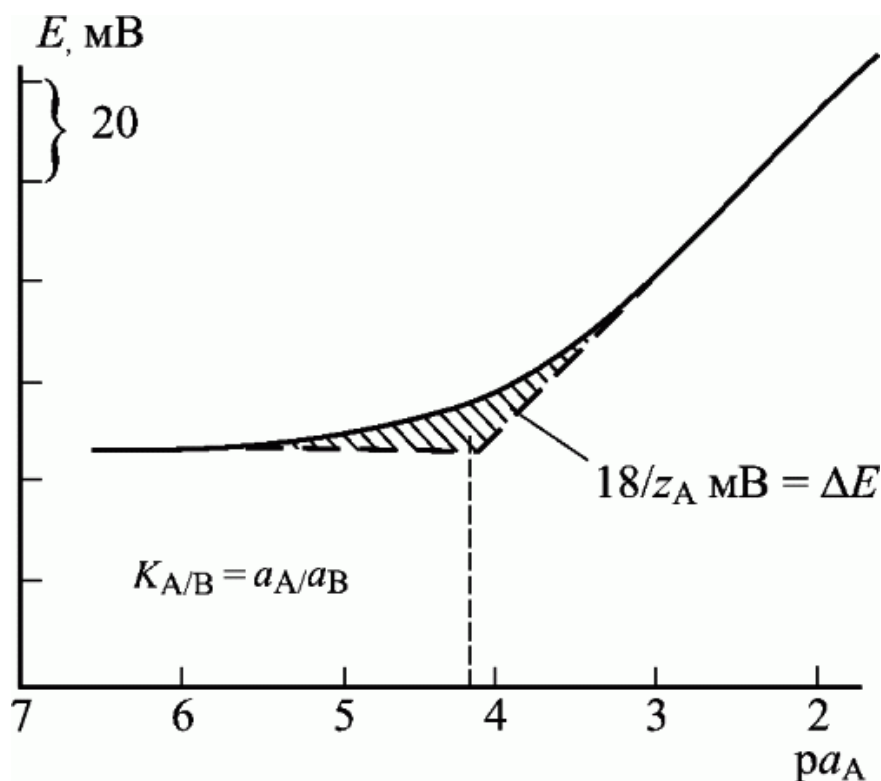


Рис. 27. Графическая иллюстрация определения коэффициента селективности при закрепленной концентрации влияющего иона: $D E = (59,16/z) \lg 2 = 18/z$ [75].

В настоящей работе был использован прямой метод определения коэффициента селективности. С этой целью готовились растворы с различным соотношением ионов i и j , при этом концентрация C_j поддерживалась постоянной ($C_j = \text{const}$). Концентрация i -иона менялась в интервале 10^{-2} м – 10^{-7} м. По данным изменения потенциала исследуемого электрода строился график зависимости $E - \lg a_i$ (рис. 27) и отсюда находили коэффициент селективности электрода $K_{i,j}^{nom}$.

Определение предела обнаружения ионов

Одной из важнейших характеристик ионоселективного электрода является предел обнаружения анализируемого иона в растворе. Предел обнаружения жидкого ионоселективного электрода зависит от коэффициента распределения иона между водным раствором и фазой мембраны, а также от концентрации ионообменника в мембране. Кроме того, на предел обнаружения иона могут

оказывать влияние чистота реагентов, наличие в растворе комплексообразователей и т.п.

Различают статистический и нестатистический пределы обнаружения. В настоящей работе предел обнаружения иона был определен согласно рекомендациям IUPAC (нестатистический предел обнаружения). Согласно этим рекомендациям, предел обнаружения ионоселективного электрода находится из зависимости его потенциала от логарифма концентрации анализируемого иона (рис. 28). Линейный участок зависимости $E=F(\lg C_i)$ экстраполируется до пересечения с прямой ЭДС электрода в чистом растворе. Точка пересечения c' дает предел обнаружения иона данным электродом (рис. 28).

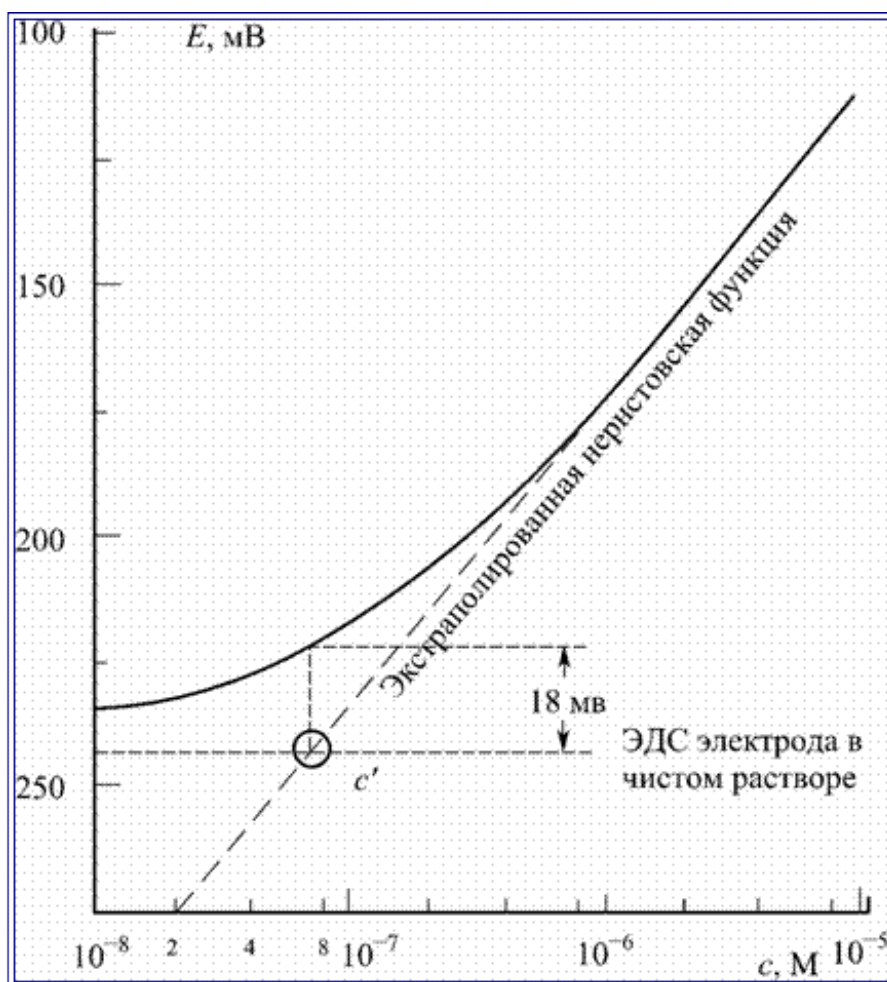


Рис. 28. Графический способ определения фоновой концентрации электрода [76]

Рентгеноструктурный анализ

Рентгенодифракционный эксперимент выполнен совместно с к.х.н. Поляковой И.Н., набор дифракционных отражений для кристаллов получен в Центре коллективного пользования ИОХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 при 150 К ($\lambda_{Mo}=0.71073\text{\AA}$, графитовый монохроматор, ω -сканирование) [77]. При сборе и обработке массива отражений использовались программы APEX2, SAINT и SADABS [77]. Структуры расшифрованы и уточнены с помощью программ комплекса SHELX [78].

В элементарной ячейке **(*n*-Bu₄N)₂6** содержатся три независимых катиона *n*-Bu₄N⁺ и полтора независимых аниона [B₁₀H₉SH]²⁻. Анион с заселенностью позиции $q = 0.5$ разупорядочен вокруг поворотной оси второго порядка. Концевые атомы некоторых бутильных групп катионов разупорядочены по двум позициям с разной заселенностью. Все разупорядоченные атомы уточнены в изотропном приближении с наложением ограничений на геометрию фрагментов, в которые они входят. Кроме того, принято, что атомы C(4) и C(4A), C(8) и C(8A) попарно имеют одинаковые U_{iso} .

Кристалл **2**, по-видимому, содержал небольшой двойной компонент, который проявился в относительно высоком пике ($1.15 \text{ e/\AA}^3$) на нулевом синтезе Фурье и систематическом соотношении $F_o^2 > F_c^2$ для большинства непринятых отражений.

Кристалл **17** был уточнен как двойник ($BASF = 0.22118$). Несколько пиков на нулевом синтезе Фурье **17** можно было бы присвоить йодным заместителям на борном полиэдре. Два самых сильных из них (0.95 и $0.71 \text{ e/\AA}^3$) расположены на расстоянии $\sim 2.06 \text{ \AA}$ от атомов бора в положениях 7 и 8 двух *клиззо*-боратных полиэдров. Они были включены в уточнение с фиксированным $U_{iso}=0.04 \text{ \AA}^2$. Заселения атомов йода оказались $0.015(1)$ и $0.013(1)$. Один из этих атомов был стерически несовместим с неупорядоченной бутильной группой катиона. Поскольку было невозможно корректно локализовать атомы углерода в очень слабо заселенных позициях, вкладом атомов йода пренебрегали.

В кристалле **11** имеются два независимых катиона и аниона. Один из анионов упорядочен, а другой разупорядочен в трех перекрывающихся положениях в

отношении 0.35:0.30:0.35 (см. приложение). В одном из катионов только одна концевая метильная группа разупорядочена, тогда как в другом катионе три бутильные группы неупорядоченны.

В **11** и других разупорядоченных структурах отношения заселенности позиций были определены уточнением при равных тепловых параметрах компонентов соответствующих атомов, а затем округлены и зафиксированы. В структуре $2((\text{PhP})_2\text{23}) \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ два независимых аниона разупорядочены по трем перекрывающимся позициям каждый, в соотношении 0.60:0.30:0.10 и 0.50:0.35:0.15 (см. приложение). Основная позиция второго аниона сопровождается либо $0.25(\text{CH}_3\text{CN} + \text{O1w})$ или $0.25(\text{O2w})$.

В структуре **25** два из трех независимых катиона Bu_4N разупорядочены. В структуре $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Cs}_5\text{24}$ две бутильные группы катиона NBu_4^+ , CF_3 -группы заместителей трех независимых боргидридных анионов и молекула этанола разупорядочены.

В структурах **1**, **2**, **4**, $(\text{PhP})_2\text{6} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, **13**, **16**, **20**, $(\text{PhP})_2\text{22}$, все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. В структурах $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{6}$, **16**, **17**, $2((\text{PhP})_2\text{23}) \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Cs}_5\text{24}$, **25** атомы упорядоченных элементов структуры были уточнены в анизотропном приближении, а их разупорядоченные элементы были уточнены в смешенном анизо-изотропном приближении с использованием фиксаций и ограничений.

Позиции атомов H в структурах **1**, **2**, **4**, **11**, **20**, $2((\text{PhP})_2\text{23}) \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Cs}_5\text{24}$ и в катионах $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{6}$, $(\text{PhP})_2\text{6} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, **13**, **16**, **17**, $(\text{PhP})_2\text{22}$ и **25** были рассчитаны. Остальные атомы водорода в последних 7 соединениях были локализованы на разностных синтезах Фурье.

Атомы H двух SH групп $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2\text{6}$ локализованы на разностных синтезах на расстояниях 1.15 и 1.31 Å от атомов S. Из-за слабой отражающей способности кристалла уточнить положение атомов водорода невозможно. Направление связей S-H сохранено, а длины скорректированы до 1.30 Å. В структуре $(\text{PhP})_2\text{6} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ атомы водорода S-H группы разупорядочены на две позиции в соотношении 0.70:0.30. Длина связи S-H группы была уточнена как свободная. Атомы водорода

S-H группы в **(PhP)₂6**·CH₃CN, карбоксильных групп в **25**, а также в В-Н группах **13**, **16** были уточнены в изотропном приближении. Все остальные атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}}$, превышающими $U_{\text{экв}}$ или $U_{\text{изо}}$ соответствующего неводородного атома в 1.2 или 1.5 (для CH₃-групп) раза.

Интенсивности дифракционных отражений кристаллов **11** и **16** быстро угасают с увеличением угла тета, давая $\theta_{\text{max}} = 20.02^\circ$ и 23.63° , соответственно. Данные для **11** дополнительно усугубляются двойникованием, как следует из соотношения $F_o^2 > F_c^2$ для большинства неприятных отражений. Хотя качество кристалла затрудняло определение и уточнение структуры, структурная модель, несомненно, правильна. В ацентрических структурах **1** и **2** параметры абсолютной структуры составляют 0.07(5) и 0.05(3) соответственно.

К сожалению, получить полноценный эксперимент с кристаллов **(n-Bu₄N)Cs₅24** и **25**, представлявших собой очень тонкие пластинки, не удалось. Угол θ_{max} составляет примерно 21° . Длины связей и валентные углы определены с низкой точностью, однако правильность модели не вызывает сомнений.

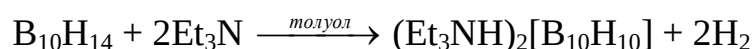
2.2 Синтез и очистка исходных веществ

Диэтиловый эфир встряхивали с 10% раствором сульфата железа (II), контролируя содержание пероксидов, согласно принятым методикам, а затем перегоняли над алюмогидридом лития ($t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$).

Прочие растворители марки ХЧ и ОСЧ использовали без дополнительной очистки.

Декаборан-14. Исходный толуольный 20%-раствор декаборана-14 упаривали, а продукт сублимировали в вакууме ($t_{\text{суб.}} = 80^\circ\text{C}$, $p = 1,3$ Па).

Декагидро-клозо-декаборат(2-) триэтиламмония **(Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀]** получали по методике [48] из декаборана-14 по схеме:



К раствору, содержащему 60 г (0.49 моль) декаборана-14 в толуоле при постоянном перемешивании прибавляли 140 мл (102 г, 1.00 моль) триэтиламина.

Температуру раствора повышали до 100°C и реакционную смесь при постоянном перемешивании выдерживали в течение трех часов, а затем кипятили еще несколько часов до образования осадка. Полученный осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали до постоянной массы. Получено 73 г (0.226 моль) $((C_2H_5)_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (80% от теор.)

Декагидро-клозо-декаборат(2-) тетрабутиламмония $(Bu_4N)_2 [B_{10}H_{10}]$ получали по обменной реакции $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ с $(Bu_4N)Br$. Конечный продукт перекристаллизовывали из CH_2Cl_2 . Из 30.00 г (0.092 моль) $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ и 59.41 г (0.184 моль) $(Bu_4N)Br$ получено 54.52 г (0.090 моль) $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ (98% от теор.)

Ундекагидродекаборат(1-) тетрабутиламмония $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$. К раствору 40.00 г (0.066 моль) $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ в 150 мл $HCOOH$ при перемешивании добавляли 50 мл CF_3COOH . Образующийся при этом белый осадок отделяли вакуумным фильтрованием, затем промывали на фильтре диэтиловым эфиром (2×40 мл). Полученные мелкие белые кристаллы высушивали в эксикаторе над KOH в течение 3–4 дней. Получено 19.67 г (0.054 моль) $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$ (81.5% от теор.).

Ундекагидродекаборат тетрафенилфосфония, $(Ph_4P)[B_{10}H_{11}]$ получали по известной методике [79]. *Клозо*-декаборат тетрафенилфосфония растворяли в ацетонитриле и к раствору прибавляли трифторуксусную кислоту. Выпадающий через некоторое время осадок фильтровали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали под вакуумом.

2.3 Взаимодействие анионов $[B_{10}H_{11}]^-$ и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с тиокарбольшими соединениями

2-[(бис(диметиламино)метилен)сульфонио]нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9SC(N(CH_3)_2)_2]$ (1)

$(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$ (1 г, 2.8 ммоль) смешивали с тетраметилтиомочевинной (TMTU) (0.42 г, 3.2 ммоль) и растирали в ступке до однородности и переносили в круглодонную колбу на 25 мл. Нагревали смесь в течение 3-х часов в атмосфере

сухого аргона (до прекращения выделения газа) при 90 °С. К полученной оранжевой массе добавляли после охлаждения 15 мл горячей дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне до образования хлопьевидного осадка, который затем отфильтровывали и промывали 2х30 мл дистиллированной воды, 2х30 мл этилацетата и 2х30 диэтилового эфира. Выход 1.24 г (2.5 ммоль, 90.1%). CHNS-анализ вычислено для $C_{21}H_{57}N_3B_{10}S$ (%): C, 51.28; H, 11.68; N, 8.55; S, 6.52. найдено (%): C, 51.85; H, 11.87; N, 8.55; S, 6.54. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.26 (s, 12H, NCH_3), 3.17 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.67 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.43 (m, 8H, $n-Bu_4N$), 1.02 (t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 183.1 ($S\bar{C}$), 58.3 ($n-Bu_4N^+$), 43.3 ($N(\bar{C}H_3)_2$), 23.3 ($n-Bu_4N^+$), 19.3 ($n-Bu_4N^+$), 12.8 ($n-Bu_4N^+$). ^{11}B - $\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , δ , ppm): 1.6 (d, 1B), -1.5 (d, 1B), -14.4 (s, 1B), -23.5 (d, 4B), -26.8 (d, 3B). IR (CCl_4): 2961, 2874, 2465, 2363, 1569, 1497, 1472, 1387, 1261, 1206, 1160, 1113, 1055, 993, 941, 875, 668 cm^{-1} .

2-[(диметиламино)метилен]сульфонио]нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония, $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9SCH(N(CH_3)_2)]$ (2)

Метод 1. В круглодонной колбе на 25 мл растворяли 1 г (2.8 ммоль) $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$ в 500 мкл диметилтиофармида, добавляли 210 мкл CF_3COOH (2.8 ммоль). Нагревали смесь в течение 3-х часов в атмосфере сухого аргона при 90 °С. К полученному раствору приливали 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне до образования хлопьевидного осадка, который затем отфильтровывали и промывали 2х30 мл дистиллированной воды, 2х30 мл этилацетата и 2х30 мл диэтилового эфира. Выход 1.09 г (2.4 ммоль, 88.2%).

Метод 2. В круглодонной колбе на 25 мл растворяли 1 г (1.66 ммоль) $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ в 500 мкл диметилтиофармида и добавляли 800 мкл CF_3COOH (10.7 ммоль). Нагревали смесь в течение 3-х часов в атмосфере сухого аргона при 90 °С. К полученному раствору приливали 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне до образования хлопьевидного осадка, который затем отфильтровывали и промывали 2х30 мл дистиллированной воды,

2x30 мл этилацетата и 2x30 мл диэтилового эфира. Выход 0.41 г (0.91 ммоль, 55.1%).

CHNS-анализ вычислено для $C_{19}H_{52}N_2B_{10}S$ (%): C, 50.85; H, 11.68; N, 11.68; S, 7.14. Найдено (%): C, 50.65; H, 11.63; N, 11.4; S, 7.25. 1H -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 9.19 (s, 1H, SCH), 3.32, (s, 6H $N(CH_3)_2$), 3.17 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.67 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.43 (m, 8H, $n-Bu_4N$), 1.02 (t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 189.1 (SCH), 58.3 ($n-Bu_4N^+$), 45.2 ($N(CH_3)_2$), 23.3 ($n-Bu_4N^+$), 19.3 ($n-Bu_4N^+$), 12.8 ($n-Bu_4N^+$). ^{11}B - $\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , δ , ppm): 2.1 (d, 1B), -1.6 (d, 1B), -16.2 (s, 1B), -23.5 (d, 4B), -26.9 (d, 3B).

2-[(бис(фениламино)метилен)сульфонио]нонагидро-клозо-декаборат тетрабутиламмония, ($n-Bu_4N$)[2- $B_{10}H_9SC(NH(C_6H_5))_2$] (3)

Растворяли 1 г (2.8 ммоль) $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$ и 2.1 г (5.4 ммоль) N,N'-дифенилтиомочевины ($SC(NH(C_6H_5))_2$) в 20 мл дихлорметана в колбе на 50 мл нагревали с обратным холодильником в атмосфере аргона при кипячении в течение 12 часов. К полученному раствору приливали 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне до образования хлопьевидного осадка, который затем отфильтровывали и промывали 2x30 мл дистиллированной воды, 2x30 мл этилацетата и 2x30 мл диэтилового эфира. Получено 1.02 г (1.26 ммоль) ($n-Bu_4N$)[2- $B_{10}H_9SC(NH(C_6H_5))_2$] (46.0%).

CHNS-анализ вычислено для $C_{23}H_{57}N_3B_{10}S$, %: C 59.38, N 7.28, H 9.57, S 5.31. Найдено, %: C 59.24, N 7.15, H 9.77, S 5.45. ЯМР ^{11}B - $\{^1H\}$ (CD_3CN-d_3 , м.д.): 1.7 (d, 1B), -1.9 (d, 1B), -14.7 (s, 1B), -24.7 (d, 4B), -28.8 (d, 3B); ЯМР 1H (CD_3CN-d_3 , м.д.): 9.42 (s, 1H, NH), 7.87, 7.76, 7.64 (m, 10H, Ph.), 3.19 (t, 8H, $n-Bu_4N$), 1.65 (m, 8H, $n-Bu_4N$), 1.42 (m, 8H, $n-Bu_4N$), 1.00 (t, 12H, $n-Bu_4N$); ЯМР ^{13}C (CD_3CN-d_3 , м.д.): 185.4(SC), 131.2(Ph), 112.5(Ph), 120.3(Ph), 115.2(Ph), 58.1(Bu_4N), 23.2(Bu_4N), 19.1(Bu_4N), 12.8(Bu_4N). ESI/MS m/e, а.е.м, найдено 346.24, вычислено 346.24.

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

2-[(1-(тетрагидротиофоний))]*нона*гидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония, $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9SC_4H_8]$ (4)

Метод 1. Суспензию 1 г (2.71 ммоль) $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$ в 5 мл C_4H_8S нагревали до 75 °С с обратным холодильником в атмосфере сухого аргона при постоянном перемешивании в течение 2 часов. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе и высушивали досуха на глубоком вакууме. Затем полученный твердый остаток перекристаллизовывали из этилового спирта. Получено 1.17 г (2.58 ммоль) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9SC_4H_8]$ (95.1%).

Метод 2. Суспензию 1 г (1.66 ммоль) $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ в 5 мл C_4H_8S и 0.4 мл трифторуксусной кислоты кипятили с обратным холодильником в атмосфере сухого аргона при постоянном перемешивании в течение 4-х часов. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе и высушивали досуха на глубоком вакууме. Затем полученный твердый остаток перекристаллизовывали из этилового спирта. Получено 0.54 г (1.19 ммоль) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9SC_4H_8]$ (70.2%).

CHNS-анализ вычислено для $C_{20}H_{53}NB_{10}S$ (%): C, 53.64; H, 11.93; N, 3.13; S, 7.16. Найдено (%): C, 53.48; H, 11.71; N, 3.10; S, 7.34. ЯМР 1H (CD_3CN), δ : 0.60-2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$), 2.35 (m, 4H, $\underline{CH}_2$ (β)), 4.15 (m, 4H, $\underline{CH}_2$ (α)). ^{13}C $\{^1H\}$ ЯМР (CD_3CN), δ : 36.44 ($\underline{CH}_2$ (β)), 54.64 ($\underline{CH}_2$ (α)). ^{11}B ЯМР(CD_3CN), δ : 3.0 (д, B(10)), -3.6 (д, B(1)), -15.8 (с, B(2)), -25.2, -26.1 (B(3,5,6,9)), -29.3 (д, B(4,7,8)). ИК, cm^{-1} : 2686, 2458, 1420, 1102, 698, 680.

[2,7-бис(1-(тетрагидротиофоний))]*окта*гидро-*клозо*-декаборат, [2,7- $B_{10}H_8(SC_4H_8)_2$] (5)

Суспензию 1 г (2.23 ммоль) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9SC_4H_8]$ в 5 мл C_4H_8S и 0.3 мл трифторуксусной кислоты нагревали до 75 °С с обратным холодильником в атмосфере сухого аргона при постоянном перемешивании в течение 6 часов. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе и высушивали досуха на глубоком вакууме. Вещество растворяли в дихлорметане, пропускали через слой силикагеля, и высушивали на роторном

испарителе. Затем полученный твердый остаток перекристаллизовывали из этилового спирта. Получено 0.6 г (2.06 ммоль) $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{SC}_4\text{H}_8)_2]$ (92,1%).

CHNS-анализ, вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{B}_{10}\text{S}_2$ (%): C, 32.85; H, 8.27; S, 21.92; найдено, %: C, 32.94; H, 8.18; S, 22.10. ЯМР ^1H (CD_3CN), δ : 0.60-2.10 (м, 9H, B_{10}H_9), 2.06 (м., 8H, CH_2 (β)), 3.88 (м, 8H, CH_2 (α)). ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (CD_3CN), δ : 32.4 (CH_2 (β)), 53.1 (CH_2 (α)). ^{11}B ЯМР (CD_3CN), δ : 0.22 (d, 2B, (10,1)), -13.0 (s, 2B, B(2, 7)), -22.2 (d, 2B, B (3, 6)), -26.5 (d, 4B, B (4, 5, 8, 9)). ИК(CCl_4), cm^{-1} : 2682, 2455, 1423, 1102, 698, 676.

2.5 Методы получения сульфанил-клозо-декаборатного аниона

Сульфанил-клозо-декаборат тетрабутиламмония, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ ($n\text{-Bu}_4\text{N}6$)

Метод 1. Смесь 0.5 г (0.83 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, 0.67 г (1.66 ммоль), N,N'-этилентиомочевины $\text{SC}((\text{NH})_2(\text{C}_2\text{H}_4))$ и 200 мкл трифторуксусной кислоты в 25 мл дихлорметана мл кипятили с обратным холодильником в колбе на 50 в течение 12 часов. После охлаждения раствора отфильтровывали избыток N,N'-этилентиомочевины, раствор переносили в круглодонную колбу на 50 мл и отгоняли дихлорметан на роторном испарителе. Твердый осадок перекристаллизовывали из смеси изопропанол-ацетонитрил. Полученные бесцветные кристаллы в форме тонких иголок отфильтровывали. Получено 3.24 г (5.1 ммоль) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ (91.1%).

Метод 2. 1 г **1** (2.0 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 25 мл добавляли 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированного раствора гидразина. Кипятили с обратным холодильником в течение 2-х часов, затем добавляли 1.32 мл (2.0 ммоль) 40% водного раствора $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{OH}$ и кипятили еще один час. После охлаждения раствора отгоняли примерно $\frac{3}{4}$ растворителя на роторном испарителе и добавляли 15 мл дистиллированной воды. Осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 1.17 г (1.85 ммоль, 91.0%).

Метод 3. 1 г **2** (2.0 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 25 мл добавляли 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированного раствора гидразина. Кипятили с обратным холодильником в течение 2-х часов, затем добавляли 1.32 мл (2.0 ммоль) 40% водного раствора (*n*-Bu₄N)OH и кипятили еще один час. После охлаждения раствора отгоняли примерно $\frac{3}{4}$ растворителя на ротационном испарителе и добавляли 15 мл дистиллированной воды. Осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 1.17 г (1.85 ммоль, 91.0%).

CHNS-анализ, вычислено для C₃₂H₈₂N₂B₁₀S (%): C, 60.51; H, 13.01; N, 4.41; S, 5.05. Найдено (%): C, 60.51; H, 13.01; N, 4.41; S, 5.05. ¹H-NMR(CD₃CN, δ, ppm): 3.15 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 2.29 (s, 1H, SH), 1.66 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.03 (t, 12H, *n*-Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 58.3 (*n*-Bu₄N⁺), 23.2 (*n*-Bu₄N⁺), 19.3 (*n*-Bu₄N⁺), 12.8 (*n*-Bu₄N⁺). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): 0.8 (d, 2B), -17.3 (s, 1B), -22.9 (d, 4B), -24.4 (d, 2B), -27.0 (d, 1B). ИК (CCl₄): 2957, 2872, 2438, 1475, 1380, 1143, 955, 880 cm⁻¹.

Сульфанил-клозо-декаборат тетрафенилфосфония, (Ph₄P)₂[2-B₁₀H₉SH] ((Ph₄P)₂6).

1 г (*n*-Bu₄N)₂**6** (1.57 ммоль) растворяли в 20 мл метанола и приливали к 20 мл раствора тетрафенилфосфония хлорида (1 к 2.1) (2.36 г, 3.3 ммоль) при постоянном перемешивании. Давали отстояться осадку в течение 10 минут и отфильтровывали. Промывали 3x15 мл метанола и 3x15 мл диэтилового эфира и высушивали на глубоком вакууме. Выход 1.25 г (1.51 ммоль, 96.2%).

CHNS-анализ, вычислено для C₄₈H₅₀P₂B₁₀S (%): C, 69.54; H, 6.08, S, 3.87. Найдено (%): C, 70.96; H, 6.12; S, 3.85. ¹H-NMR(CD₃CN, δ, ppm): 7.98 (m, 8H, Ph₄P⁺), 7.78 (m, 8H, Ph₄P⁺), 7.74 (m, 8H, Ph₄P⁺), 2.29 (s, SH), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 136.1 (Ph₄P⁺), 134.8 (Ph₄P⁺), 131.0 (Ph₄P⁺). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): 0.8 (d, 2B), -17.4 (s, 1B), -22.9 (d, 4B), -24.3 (d, 2B), -27.0 (d, 1B). ИК (CCl₄): 3416, 3363, 3054, 2430, 2360, 1584, 1482, 1436, 1316, 1106, 997, 725, 694, 527 cm⁻¹.

Сульфанил-клозо-декаборат цезия, (Cs)₂[2-B₁₀H₉SH] (Cs6).

1 г ***n*-Bu₄N6** (1.57 ммоль) растворяли в 20 мл метанола и приливали к 20 мл раствора трифторацетата цезия (1 к 2.1) (0.81 г, 3.3 ммоль) при постоянном перемешивании. Давали отстояться осадку в течение 10 минут и отфильтровывали. Промывали 3x15 мл метанола и 3x15 мл диэтилового эфира и высушивали на глубоком вакууме. Выход 0.64 г (1.53 ммоль, 97.4%).

CHNS-анализ, вычислено для H₁₀B₁₀SCs₂ (%): H, 2.42, S, 7.71. Найдено (%): H, 2.35; S, 7.65. ¹H-NMR(DMSO-D₆, δ, ppm): 2.35 (s, 1H, SH), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). NMR (DMSO-D₆, δ, ppm): 0.8 (d, 2B), -17.4 (s, 1B), -22.9 (d, 4B), -24.3 (d, 2B), -27.0 (d, 1B). ИК (CCl₄ 2456, 1012, 955, 854, 678 cm⁻¹).

2.6 Реакции алкилирования аниона [2-B₁₀H₉SH]²⁻

2-(дибутил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония ***n*-Bu₄N[2-B₁₀H₉S(*n*-Bu)₂] (7)**

Тетрабутиламмониевую соль ***n*-Bu₄N6** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 850 мкл 1-бутилбромид (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °C в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.75 г (1.5 ммоль, 94%).

CHNS-анализ, вычислено для C₂₄H₆₃NB₁₀S (%): C, 56.97; H, 12.55; N, 2.77; S, 6.34. Найдено (%): C, 56.86; H, 12.87; N, 2.79, S, 6.37. ¹H-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 3.14 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 2.72 (dt, 4H J₁=7.89, J₂=2.02, SCH_AH_B), 1.65 (m, 12H, SCH₂CH₂, *n*-Bu₄N⁺), 1.41 (m, 12H, CH₂CH₂CH₂, *n*-Bu₄N⁺), 1.01 (m, 12H, *n*-Bu₄N⁺), 0.95 (t, 6H, J=7.15, CH₂CH₃), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR(CD₃CN, δ, ppm): 58.9 (*n*-Bu₄N), 41.5 (SCH₂), 28.3 (SCH₂CH₂) 23.9 (*n*-Bu₄N⁺), 21.7 (CH₂CH₃), 19.7 (*n*-Bu₄N⁺), 13.5 (*n*-Bu₄N⁺), 13.1 (CH₂CH₃). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): 3.5 (d, 1B),

-2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ИК (CCl₄): 2960, 2875, 2474, 1472, 1420, 1381, 1363, 1164, 1107, 1065, 993, 883 см⁻¹

2-(диоктил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония *n*-Bu₄N[2-B₁₀H₉S((CH₂)₇CH₃)₂] (*n*-Bu₄N8)

Тетрабутиламмониевую соль ***n*-Bu₄N6** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 1.36 мл 1-октилбромида (8 ммоль). Раствор кипятили в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 30 мл дистиллированной воды и и 10 мл гексана обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.93 г (1.5 ммоль, 95%).

CHNS-анализ, вычислено для C₃₂H₇₉NB₁₀S (%): C, 62.18; H, 12.88; N, 2.27; S, 5.19. Найдено (%): C, 62.33; H, 12.62; N, 2.13, S, 5.11. ¹H-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 3.14 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 2.72 (dt, 4H J₁=7.89, J₂=2.02, SCH_AH_B), 2.29 (*n*-Bu₄N⁺) 1.65 (m, 12H, SCH₂CH₂, *n*-Bu₄N⁺), 1.43 (m, 12H, C3H₂, *n*-Bu₄N⁺), 1.28 (m, 16H, C4H₂-C7H₂), 0.95 (t, 6H, J=7.15, CH₃), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR(CD₃CN, δ, ppm): 58.9 (*n*-Bu₄N), 41.5 (SCH₂), 28.4 (C2) 23.9 (*n*-Bu₄N⁺), 21.7 (C3), 20.6 (C4), 20.2 (C5), 19.7 (*n*-Bu₄N⁺), 19.1 (C6), 18.8 (C7), 13.5 (*n*-Bu₄N⁺), 13.1 (CH₃). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): 3.5 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ИК (CCl₄): 2973, 2871, 2475, 1471, 1431, 1379, 1357, 1258, 1161, 1101, 1072, 985, 878 см⁻¹

2-(диоктил)сульфонио-клозо-декаборат цезия Cs[2-B₁₀H₉S((CH₂)₇CH₃)₂] (Cs8)

Цезиевую соль **Cs6** (1 г, 2,4 ммоль) и карбонат натрия (240 мг, 2.4 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 20 мл диметилфармамида, и 2.07 мл 1-октилбромида (12 ммоль). Раствор нагревали при 60°C в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 30 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ

ванне в течение 10 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды, 2x10 мл изопропанола, 2x10 мл метанола и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 1.11 г (2.2 ммоль, 91.2%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{16}H_{43}NB_{10}SCs$ (%): C, 37.78; H, 8.52; S, 6.30. Найдено (%): C, 37.68; H, 8.31; S, 6.23. 1H -NMR (DMSO- D_6 , δ , ppm): 2.72 (dt, 4H $J_1=7.89$, $J_2=2.02$, SCH_AH_B), 1.62 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.45 (m, 4H, $C3H_2$), 1.25 (m, 16H, $C4H_2-C7H_2$), 0.91 (t, 6H, $J=7.15$, CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR(DMSO- D_6 , δ , ppm): 41.5 (SCH_2), 28.4 (C2), 21.7 (C3), 20.6 (C4), 20.2 (C5), 19.1 (C6), 18.8 (C7), 13.1 (CH_3). ^{11}B -{1H} NMR (DMSO- D_6 , δ , ppm): 3.5 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ИК (CCl_4): 2931, 2855, 2492, 1444, 1010, 878 cm^{-1}

2-(дидодецил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония $n-Bu_4N[2-B_{10}H_9S((CH_2)_{11}CH_3)_2]$ ($n-Bu_4N9$)

Тетрабутиламмониевую соль $n-Bu_4N6$ (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 2.88 мл 1-додецилбромид (8 ммоль). Раствор кипятили в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на ротаторном испарителе, добавляли 30 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 1.07 г (1.47 ммоль, 93.5%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{40}H_{95}NB_{10}S$ (%): C, 65.78; H, 13.11; N, 1.92; S, 4.39. Найдено (%): C, 65.62; H, 12.95; N, 1.81, S, 4.25. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.14 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 2.72 (dt, 4H $J_1=7.89$, $J_2=2.02$, SCH_AH_B), 2.29 ($n-Bu_4N^+$) 1.66 (m, 12H, SCH_2CH_2 , $n-Bu_4N^+$), 1.41 (m, 12H, $C3H_2$, $n-Bu_4N^+$), 1.29 (m, 32H, $C4H_2-C11H_2$), 0.94 (t, 6H, $J=7.15$, CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 58.9 ($n-Bu_4N$), 41.5 (SCH_2), 28.4 (C2) 23.9 ($n-Bu_4N^+$), 21.7 (C3), 20.6 (C4), 20.2-19.7 (C5-C9, $n-Bu_4N^+$), 19.1 (C10), 18.8 (C11), 13.5 ($n-Bu_4N^+$), 13.1 (CH_3). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.5 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -

25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ИК (CCl₄): 2969, 2921, 2855, 2488, 1633, 14172, 1415, 1380, 1341, 1272, 1111, 1065, 992, 935, 891, 833, 795, 537, 611, 540 см⁻¹

2-(дидодецил)сульфонио-клозо-декаборат цезия Cs[2-B₁₀H₉S((CH₂)₁₁CH₃)₂] (Cs9)

Цезиевую соль **Cs6** (1 г, 2.4 ммоль) и карбонат натрия (240 мг, 2.4 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 20 мл диметилфармамида и 1.73 мл 1-додецилбромида (12 ммоль). Раствор нагревали при 60°C в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 30 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне в течение 10 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды, 2x10 мл изопропанола, 2x10 мл метанола и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 1.35 г (2.18 ммоль, 90.5%).

CHNS-анализ, вычислено для C₂₄H₅₉B₁₀SCs (%): C, 45.43; H, 9.58; S, 5.16. Найдено (%): C, 45.33; H, 6.56; S, 5.05. ¹H-NMR (DMSO-D₆, δ, ppm): 2.72 (dt, 4H, J₁=7.89, J₂=2.02, SCH_AH_B), 1.62 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.45 (m, 4H, C3H₂), 1.25 (m, 32H, C4H₂-C11H₂), 0.91 (t, 6H, J=7.15, CH₃), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR(DMSO-D₆, δ, ppm): 41.5 (SCH₂), 28.4 (C2), 21.7 (C3), 20.6 (C4), 20.2–19.7 (C5–C9), 19.1 (C10), 18.8 (C11), 13.1 (CH₃). ¹¹B-{1H} NMR (DMSO-D₆, δ, ppm): 3.5 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ИК (CCl₄): 2926, 2851, 2488, 1438, 1002, 881 см⁻¹

2-(диоктадецил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония n-Bu₄N[2-B₁₀H₉S((CH₂)₁₇CH₃)₂] (n-Bu₄N10)

Тетрабутиламмониевую соль **n-Bu₄N6** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и добавляли 2.62 г 1-октадецилбромида (8 ммоль). Раствор кипятили в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 30 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и

промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 1.33 г (1.48 ммоль, 94.2%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{52}H_{119}NB_{10}S$ (%): C, 69.50; H, 13.35; N, 1.56; S, 3.57. Найдено (%): C, 69.71; H, 13.07; N, 1.41, S, 3.42. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.14 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 2.72 (dt, 4H $J_1=7.89$, $J_2=2.02$, SCH_AH_B), 2.29 ($n-Bu_4N^+$) 1.66 (m, 12H, SCH_2CH_2 , $n-Bu_4N^+$), 1.41 (m, 12H, C_3H_2 , $n-Bu_4N^+$), 1.29 (m, 56H, $C_4H_2-C_{17}H_2$), 0.94 (t, 6H, $J=7.15$, CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 58.9 ($n-Bu_4N$), 41.5 (SCH_2), 28.4 (C2) 23.9 ($n-Bu_4N^+$), 21.7 (C3), 20.6 (C4), 20.2-19.7 (C5-C15, $n-Bu_4N^+$), 19.1 (C16), 18.8 (C17), 13.5 ($n-Bu_4N^+$), 13.1 (CH_3). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.5 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ИК: 2962, 2918, 2850, 2484, 1635, 1470, 1419, 1381, 1329, 1268, 1152, 1108, 1065, 1031, 994, 947, 883, 829, 801, 535, 613, 541 cm^{-1}

2-(диоктадецил)сульфонио-клозо-декаборат цезия n -Cs[2- $B_{10}H_9S((CH_2)_{17}CH_3)_2$] (Cs10)

Цезиевую соль **Cs6** (1 г, 2.4 ммоль) и карбонат натрия (240 мг, 2.4 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл, приливали 20 мл диметилфармамида и добавляли 4.0 г 1-октадецилбромида (12 ммоль). Раствор нагревали при 60 °C в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на ротормном испарителе, добавляли 30 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне в течение 10 минут. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды, 2x10 мл изопропанола, 2x10 мл метанола и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 1.35 г (2.18 ммоль, 90.5%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{36}H_{83}B_{10}SCs$ (%): C, 54.79; H, 10.60; S, 4.06. Найдено (%): C, 54.63; H, 10.42; S, 3.84. 1H -NMR ($DMSO-D_6$, δ , ppm): 2.72 (dt, 4H $J_1=7.89$, $J_2=2.02$, SCH_AH_B), 1.62 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.45 (m, 4H, C_3H_2), 1.25 (m, 56H, $C_4H_2-C_{17}H_2$), 0.91 (t, 6H, $J=7.15$, CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR($DMSO-D_6$, δ , ppm): 41.5 (SCH_2), 28.4 (C2), 21.7 (C3), 20.6 (C4), 20.2-19.7 (C5-C15), 19.1 (C16), 18.8 (C17), 13.1 (CH_3). ^{11}B -{1H} NMR ($DMSO-D_6$, δ , ppm): 3.5 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ИК (CCl_4): 2925, 2854, 2487, 1442, 1007, 880 cm^{-1}

2-(дипро-2-ен-1-ил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония *n*-Bu₄N[2-B₁₀H₉S(CH₂CHCH₂)₂] (11)

Тетрабутиламмониевую соль ***n*-Bu₄N6** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл, приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 680 мкл аллилбромид (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °С в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.68 г (1.44 ммоль, 91.5%).

CHNS-анализ, вычислено для C₂₂H₅₅B₁₀S (%): C, 55.76; H, 11.7; N, 2.96, S, 6.77. Найдено (%): C, 56.1, H, 11.63; N, 2.98; S, 6.64. ¹H-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 5.92 (m, 2H, CHCH_CH_D), 5.36 (m, 2H, CHCH_CH_D), 5.32 (m, 2H, CHCH_CH_D), 3.43 (m, 4H, SCH_AH_B), 3.14 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.65 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.41 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.01 (t, 12H, *n*-Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR(CD₃CN, δ, ppm): 129.7 (CHCH₂), 122.4 (CHCH₂), 58.9 (*n*-Bu₄N⁺), 43.5 (SCH₂), 24.0 (*n*-Bu₄N⁺), 19.9 (*n*-Bu₄N⁺), 13.4 (*n*-Bu₄N⁺). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): 4.4 (d, 1B), -2.4 (d, 1B), -16.0 (s, 1B), -24.7 (d, 5B), -28.1 (d, 2B). ИК (CCl₄): 3085, 2961, 2876, 2472, 1636, 1473, 1424, 1398, 1381, 1363, 1319, 1250, 1169, 1108, 1064, 1032, 996, 927, 886, 667, 600, 416 см⁻¹.

2-(дипро-2-ин-1-ил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония *n*-Bu₄N[2-B₁₀H₉S(CH₂CCH)₂] (12)

Тетрабутиламмониевую соль ***n*-Bu₄N6** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл, приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 880 мкл пропаргилбромид (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °С в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали

2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.65 г (1.44 ммоль, 88.4%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{22}H_{51}NB_{10}S$ (%): C, 56.24; H, 10.94; N, 2.98, S, 6.82. Найдено (%): C, 56.32, H, 11.07; N, 2.81; S, 6.72. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.38 (m, 4H, $SCH_{\underline{A}}H_{\underline{B}}$), 3.14 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 2.61 (dd, 2H, CCH), 1.65 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.41 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.01 (t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 81.8 (CCH), 76.1 (CCH), 58.9 ($n-Bu_4N^+$), 42.6 (SCH_2), 24.0 ($n-Bu_4N^+$), 19.9 ($n-Bu_4N^+$), 13.4 ($n-Bu_4N^+$). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.4 (d, 1B), -2.4 (d, 1B), -16.0 (s, 1B), -24.7 (d, 5B), -28.1 (d, 2B). ИК (CCl_4): 3284, 2971, 2865, 2478, 2232, 2174, 1725, 1608, 1461, 1426, 1291, 1211, 1054, 956, 755 cm^{-1} .

2-(дибензил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония $n-Bu_4N[2-B_{10}H_9S(CH_2Ph)_2]$ (13)

Тетрабутиламмониевую соль $n-Bu_4N6$ (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл, приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 1170 мкл бензилбромид (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °C в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.80 г (1.45 ммоль, 92.3%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{30}H_{59}NB_{10}S$ (%): C, 61.15; H, 10.36; N, 2.44; S, 5.59. Found (%): C, 62.28; H, 10.59; N, 2.43; S, 5.46. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 7.29 (m, 6H, Ph $H_{3,4,5}$), 7.14 (m, 4H, Ph $H_{2,6}$), 4.12 (d, 2H, $J=13.57$, $SCH_{\underline{A}}H_{\underline{B}}$), 3.87 (d, 2H, $J=13.57$, $SCH_{\underline{A}}H_{\underline{B}}$), 3.14 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.65 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.42 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.01(t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 133.7, 130.2, 129.3, 128.8 (Ph), 58.9 ($n-Bu_4N^+$), 47.8 (SCH_2), 24.0 ($n-Bu_4N^+$), 19.9 ($n-Bu_4N^+$), 13.5 ($n-Bu_4N^+$). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.6 (d, 1B), -2.5 (d, 1B), -14.6 (s, 1B), -24.6 (d, 5B), -28.1 (d, 2B). ИК (CCl_4): 3065, 3030, 2961, 2876, 2460,

1603, 1496, 1469, 1419, 1380, 1363, 1319, 1239, 1167, 1076, 1029, 993, 943, 925, 894, 707, 667, 560, 481 cm^{-1} .

2-(ди-4-нитробензил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония
 $\text{Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2(4\text{-PhNO}_2))_2]$ (14)

Тетрабутиламмониевую соль ***n*-Bu₄N6** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл, приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и добавляли 2.13 г 4-нитробензилбромида (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °С в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.96 г (1.49 ммоль, 94.7%).

CHNS-анализ, вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_4\text{B}_{10}\text{S}$ (%): C, 52.38; H, 9.26; N, 6.55; S, 4.99. Found (%): C, 52.21; H, 9.11; N, 6.38; S, 4.86. ^1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 8.20 (d, 4H, Ph H_{3,5}), 7.47 (d, 4H, Ph H_{2,6}), 4.43 (d, 2H, $J=14.1$, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 4.01 (d, 2H, $J=14.1$, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 3.24 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.74 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.58 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.14 (t, 12H, *n*-Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ^{13}C -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 148.6, 140.2, 131.4, 124.6 (Ph), 59.7 (*n*-Bu₄N⁺), 47.5 (SCH_2), 24.7 (*n*-Bu₄N⁺), 20.5 (*n*-Bu₄N⁺), 14.2 (*n*-Bu₄N⁺). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.6 (d, 1B), -2.5 (d, 1B), -14.6 (s, 1B), -24.6 (d, 5B), -28.1 (d, 2B). ИК 3059, 2966, 5875, 2512, 1608, 1528, 1514, 1428, 1468, 1382, 1346, 1183, 1107, 1017, 1014, 871, 858, 721, 487 (CCl_4): cm^{-1} .

2-[бис(2-гидроксиэтил)сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония
***n*-Bu₄N[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂OH)₂] (15)**

Тетрабутиламмониевую соль ***n*-Bu₄N6** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 880 мкл пропаргилбромида (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °С в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования

хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.65 г (1.44 ммоль, 88.4%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{20}H_{55}NB_{10}S$ (%): C, 49.85; H, 11.51; N, 2.91, S, 6.65. Найдено (%): C, 49.71, H, 11.42; N, 2.79; S, 6.52. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.81 (m, 4H, SCH_2), 3.01 (m, 4H, SCH_2CH_2), 3.14 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 2.95 (s, 2H, OH), 1.66 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.43 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.03 (t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 61.7 (SCH_2CH_2), 58.3 ($n-Bu_4N^+$), 44.7 (SCH_2), 23.2 ($n-Bu_4N^+$), 19.3 ($n-Bu_4N^+$), 12.8 ($n-Bu_4N^+$). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.6 (d, 1B), -2.8 (d, 1B), -15.2 (s, 1B), -24.8 (d, 5B), -28.4 (d, 2B). ИК (CCl_4): 3501, 3062, 2996, 2484, 1484, 1440, 1405, 1339, 1218, 1109, 1071, 998, 527, cm^{-1} .

**2-[бис(2-этокси-2-оксоэтил)]сульфонио-клозо-декаборат
тетрабутиламмония $n-Bu_4N[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]$ (16)**

Тетрабутиламмониевую соль **$n-Bu_4N6$** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 870 мкл этилового эфира бромуксусной кислоты (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °C в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на ротаторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.88 г (1.46 ммоль, 89.5%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{24}H_{59}O_4NB_{10}S$ (%): C, 50.94; H, 10.51; N, 2.48; S, 5.67. Найдено (%): C, 49.94; H, 10.29; N, 2.48; S, 5.62. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.23 (dq, 4H, $J_1=7.15$, $J_2=1.28$, OCH_2), 3.80(d, 2H, $J=15.96$, SCH_AH_B), 3.66 (d, 2H, $J=15.96$, SCH_AH_B), 3.17 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.67 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.43 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.30 (t, 6H, $J=7.15$, OCH_2CH_3) 1.03 (t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 165.9 ($\underline{COO}$), 62.8 (OCH_2), 58.9 ($n-Bu_4N^+$), 44.9 (SCH_2), 23.9 ($n-Bu_4N^+$), 19.9 ($n-Bu_4N^+$), 13.9 (CH_2CH_3), 13.4 ($n-Bu_4N^+$). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.7 (d, 1B), -3.0 (d, 1B), -15.3 (s, 1B), -24.3 (d, 5B), -28.5 (d,

2В). ИК (CCl_4): 2962, 2906, 2876, 2463, 2430, 1739, 1483, 1464, 1382, 1299, 1181, 1144, 1097, 1023, 944, 921, 882, 859 cm^{-1} .

2-[бис(2-амино-2-оксоэтил)]сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]$ (17)

Тетрабутиламмониевую соль $n\text{-Bu}_4\text{N}6$ (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл, приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и добавляли 1.08 г 2-бромацетамида (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °С в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.74 г (1.46 ммоль, 92.4%).

CHNS-анализ, вычислено для $\text{C}_{20}\text{H}_{53}\text{O}_2\text{N}_3\text{B}_{10}\text{S}$ (%): C, 47.3; H, 10.52; N, 8.28; S, 6.31. Найдено (%): C, 46.46; H, 10.38; N, 8.36; S, 6.27. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , δ , ppm): 6.61(s, 2H, NH_2), 5.99 (s, 2H, NH_2), 3.70 (d, $J=15.22$ Hz, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 3.60 (d, $J=15.22$ Hz, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 3.14 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 1.66 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 1.43 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 1.03 (t, 12H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , δ , ppm): 166.2 (CO), 58.3 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 46.1 (SCH_2), 23.2 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 19.3 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 12.8 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$). $^{11}\text{B}\{-1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.6 (d, 1B), -2.8 (d, 1B), -15.2 (s, 1B), -24.8 (d, 5B), -28.4 (d, 2B). ИК (CCl_4): 3393, 3179, 2961, 2875, 2478, 1701, 1613, 1466, 1419, 1383, 1180, 999, 568, 513 cm^{-1} .

2-[бис(цианометил)]сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CN})_2]$ (18)

Тетрабутиламмониевую соль $n\text{-Bu}_4\text{N}6$ (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл, приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и добавляли 0.6 г хлорацетонитрила (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °С в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования

хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.66 г (1.39 ммоль, 88.5%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{20}H_{49}N_3B_{10}S$ (%): C, 50.91; H, 8.91; N, 8.91; S, 6.80. Найдено (%): C, 50.78; H, 8.79; N, 8.88; S, 6.71. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.82 (d, $J=15.18$ Hz, SCH_AH_B), 3.72 (d, $J=15.18$ Hz, SCH_AH_B), 3.14 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.66 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.43 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.03 (t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 133.2 ($\underline{CN}$), 58.3 ($n-Bu_4N^+$), 44.7 (SCH_2), 23.2 ($n-Bu_4N^+$), 19.3 ($n-Bu_4N^+$), 12.8 ($n-Bu_4N^+$). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.6 (d, 1B), -2.8 (d, 1B), -15.2 (s, 1B), -24.8 (d, 5B), -28.4 (d, 2B). ИК (CCl_4): 3082, 2962, 2478, 2207, 1481, 1382, 1152, 1049, 943, 881, 738 cm^{-1} .

2-[бис(2-цианоэтил)]сульфонио-клозо-декаборат тетрабутиламмония *n*-Bu₄N[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂CN)₂] (19)

Тетрабутиламмониевую соль ***n*-Bu₄N6** (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл, приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и добавляли 1.06 г нитрила 3-бромпропионовой кислоты (8 ммоль). Раствор нагревали при 50 °C в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на ротаторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.71 г (1.42 ммоль, 90.2%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{22}H_{53}N_3B_{10}S$ (%): C, 52.86; H, 10.69; N, 8.41; S, 6.41. Найдено (%): C, 52.75; H, 10.81; N, 8.52; S, 6.35. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.91 (m, 4H, SCH_2), 3.05 (m, 4H, SCH_2CH_2), 3.14 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.66 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.43 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.03 (t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 123.2 ($\underline{CN}$), 58.3 ($n-Bu_4N^+$), 44.7 (SCH_2), 23.2 ($n-Bu_4N^+$), 21.7 (SCH_2CH_2), 19.3 ($n-Bu_4N^+$), 12.8 ($n-Bu_4N^+$). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 4.6 (d, 1B), -2.8 (d, 1B), -15.2 (s, 1B), -24.8 (d, 5B), -28.4 (d, 2B). ИК (CCl_4): 3082,

2962, 2927, 2462, 2256, 1725, 1439, 1415, 1328, 1274, 1226, 1206, 1150, 1024, 968, 894, 679, 579, 642 cm^{-1} .

1,4-(1,4-дитианедиум)-бис(клозо-декаборат) тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉S(CH₂CH)₂S-2-B₁₀H₉] (20)

Тетрабутиламмониевую соль *n*-Bu₄N⁺6 (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 300 мкл 1,2-дибромэтана (3.5 ммоль). Раствор нагревали при 50 °С в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.62 г (1.48 ммоль, 94.2%).

CHNS-анализ, вычислено для C₃₆H₉₈N₂B₂₀S₂ (%): C, 51.50; H, 11.77; N, 3.34; S, 7.64. Найдено (%): C, 51.46; H, 11.83; N, 3.75; S, 7.51. ¹H-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 3.53, 3.49, 3.26, 2.91, 2.87 (m, 8H, SCH₂), 3.14 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.66 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.03 (t, 12H, *n*-Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 58.3 (*n*-Bu₄N⁺), 34.2, 34.1 (SCH₂), 23.2 (*n*-Bu₄N⁺), 19.3 (*n*-Bu₄N⁺), 12.8 (*n*-Bu₄N⁺). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): 4.6 (d, 1B), -2.8 (d, 1B), -15.2 (s, 1B), -24.8 (d, 5B), -28.4 (d, 2B). ИК (CCl₄): 2961, 2932, 2875, 2472, 1484, 1413, 1382, 1309, 1298, 1154, 1066, 1025, 1006, 993, 943, 898 cm^{-1} .

2-(изопропилсульфанил)-клозо-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉S(CH(CH₃)₂)] ((*n*-Bu₄N)₂21)

Тетрабутиламмониевую соль *n*-Bu₄N⁺6 (1 г, 1.6 ммоль) и карбонат натрия (167 мг, 1.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 18 мл ацетонитрила, 2 мл дистиллированной воды и 300 мкл изопропанбромид (3,2 ммоль). Раствор нагревали при 50 °С в атмосфере аргона в течение 2-х часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 15 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали

2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.95 г (1.41 ммоль, 89.5%).

CHNS-анализ, вычислено для C₃₅H₈₆N₂B₁₀S (%): C, 62.25; H, 12.84; N, 4.15; S, 4.75. Найдено (%): C, 62.32; H, 12.75; N, 4.25; S, 4.61. ¹H-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 3.14 (m, 16H, *n*-Bu₄N⁺), 2.98 (q, 1H, SCH), 1.66 (m, 16H, *n*-Bu₄N⁺), 1.43 (m, 16H, *n*-Bu₄N⁺), 1.31 (d, 6H, CH₃), 1.03 (t, 24H, *n*-Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 58.3 (*n*-Bu₄N⁺), 28.2 (SCH₂), 26.3 (SCH₂), 23.2 (*n*-Bu₄N⁺), 19.3 (*n*-Bu₄N⁺), 12.8 (*n*-Bu₄N⁺). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): -1.2 (d, 1B), -2.9 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.8 (d, 2B), -25.6 (d, 2B), 27.7 (d, 2B), -29.2 (d, 1B). ИК (CCl₄): 3082, 2962, 2927, 2462, 2256, 1725, 1439, 1415, 1328, 1274, 1226, 1206, 1150, 1024, 968, 894, 679, 579, 642 см⁻¹.

2-(изопропилсульфанил)-*клозо*-декаборат **тетрафенилфосфония**
(Ph₄P)₂[2-B₁₀H₉S(CH(CH₃)₂)] ((Ph₄P)₂21)

Соль (***n*-Bu₄N**)₂21 (1 г, 1.48 ммоль) растворили в 20 мл метанола и приливали к 20 мл раствора тетрафенилфосфония (1 к 2.1) (2.22 г, 3.1 ммоль) при постоянном перемешивании. Давали отстояться осадку в течение 10 минут и отфильтровали. Промыли 3x15 мл метанола и 3x15 мл диэтилового эфира и высушивали на глубоком вакууме.

CHNS-анализ, вычислено для $C_{51}H_{56}P_2B_{10}S$ (%): C, 70.32; H, 6.48; S, 3.68. Найдено (%): C, 70.32; H, 6.55; S, 3.55. 1H -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 7.98 (m, 8H, Ph_4P^+), 7.78 (m, 8H, Ph_4P^+), 7.74 (m, 8H, Ph_4P^+), 2.98 (q, 1H, SCH), 1.31 (d, 6H, CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 136.1 (Ph_4P^+), 134.8 (Ph_4P^+), 131.0 (Ph_4P^+), 28.2 (SCH_2), 26.3 (SCH_2), ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): -1.2 (d, 1B), -2.9 (d, 1B), -24.4 (d, 4B), -26.0 (d, 3B). ИК (CCl_4): 3416, 3363, 3054, 2460, 2360, 1646, 1615, 1584, 1482, 1436, 1380, 1316, 1106, 1150, 997, 725, 694, 527 cm^{-1} .

2.7 Реакции ацилирования аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$

2-(ацетилсульфанил)-клозо-декаборат тетрабутиламмония ($n\text{-Bu}_4\text{N}$) $_2$ [$2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$] ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_222$)

Тетрабутиламмониевую соль $n\text{-Bu}_4\text{N}6$ (1 г, 1.6 ммоль) растворяли в 10 мл ацетонитрила, добавляли 1.65 мл триэтиламина (12 ммоль), охладили до 0 °С на ледяной бане и по каплям при перемешивании приливали 570 мкл (8 ммоль) ацетилхлорида (или 755 мкл ангидрида уксусной кислоты (8 ммоль)). После 30 мин перемешивания при комнатной температуре отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 20 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка, который затем отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 0.99 г (1.5 ммоль, 93.3%).

CHNS-анализ, вычислено для $\text{C}_{33}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{OB}_{10}\text{S}$ (%): C, 59.58; H, 12.73; N, 4.21; S, 4.82. Найдено (%): C, 60.8; H, 12.64; N, 4.21; S, 4.72. ^1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.14 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 2.34 (s, 3H, CH_3), 1.65 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 1.41 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 1.01 (t, 12H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). ^{13}C -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 188.1 (SCO), 58.6 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 32.1 (CH_3), 23.7 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 19.7 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 13.2 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$). ^{11}B -{1H} NMR (CD_3CN , δ , ppm): 1.4 (d, 1B), 0.3 (d, 1B), -17.9 (s, 1B), -24.4 (d, 4B), -26.0 (d, 3B). ИК (CCl_4): 2958, 2872, 2451, 1646, 1615, 1531, 1480, 1418, 1381, 1150, 1107, 1027, 994, 942, 883, 651.

2-(ацетилсульфанил)-клозо-декаборат тетрафенилфосфония (Ph_4P) $_2$ [$2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$] ($(\text{Ph}_4\text{P})_222$).

Соль ($n\text{-Bu}_4\text{N}$) $_222$ (1 г, 1.50 ммоль) растворяли в 20 мл метанола и приливали к 20 мл раствора тетрафенилфосфония (1 к 2.1) (2.25 г, 3.16 ммоль) при постоянном перемешивании. Давали осадку отстояться в течение 10 минут и отфильтровали. Промывали 3x15 мл метанола и 3x15 мл диэтилового эфира и высушивали на глубоком вакууме. Выход: 1.43 г (1.51 ммоль, 95.3%).

CHNS-анализ, вычислено для $\text{C}_{49}\text{H}_{52}\text{P}_2\text{OB}_{10}\text{S}$ (%): C, 68.51; H, 6.1; S, 3.73. Найдено (%): C, 70.12; H, 6.19; S, 3.72. ^1H -NMR(CD_3CN , δ , ppm): 7.98 (m, 8H, Ph_4P^+), 7.78 (m, 8H, Ph_4P^+), 7.74 (m, 8H, Ph_4P^+), 2.34 (s, 3H, CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H,

B₁₀H₉). ¹³C-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 188.1 (SC₂O), 136.1 (Ph₄P⁺), 134.8 (Ph₄P⁺), 131.0 (Ph₄P⁺), 32.1 (C₂H₃). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): 1.4 (d, 1B), 0.3 (d, 1B), -17.9 (s, 1B), -24.4 (d, 4B), -26.0 (d, 3B). IR (CCl₄): 3416, 3363, 3054, 2460, 2360, 1646, 1615, 1584, 1482, 1436, 1380, 1316, 1106, 1150, 997, 725, 694, 527 cm⁻¹.

2-(ацетилсульфанил)-κлозо-декаборат натрия (Na)₂[2-B₁₀H₉SC(O)CH₃] (Na₂22).

500 мг (0.75 ммоль) соли (*n*-Bu₄N)₂22 растворяли в 20 мл этанола и приливали к 20 мл этанольного раствора тетрафенилбората натрия (1.5 ммоль, 514 мг). Суспензия тщательно перемешивали и отстаивали в течение часа. Осадок (Bu₄N)(BPh₄) отфильтровывали и отбрасывали, растворитель отгоняли на роторном испарителе и образующийся осадок высушен на глубоком вакууме.

Na₂[2-B₁₀H₉SC(O)CH₃]: ¹H-NMR (D₂O, δ, ppm): 2.34 (s, 3H, CH₃), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉).

2-((фенилкарбонил)сульфанил)-κлозо-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SC(O)Ph] ((*n*-Bu₄N)₂23)

Тетрабутиламмониевую соль *n*-Bu₄N6 (1 г, 1.6 ммоль) растворили в 10 мл ацетонитрила и добавляли 1,65 мл триэтиламина (12 ммоль), охладили до 0 °C на ледяной бане и по каплям при перемешивании приливали 910 мкл (8 ммоль) бензоилхлорида. После 30 мин перемешивания при комнатной температуре отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 20 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка, который затем отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 1.06 г (1.46 ммоль, 91.5%).

CHNS-анализ, вычислено для C₃₈H₈₆N₂OB₁₀S (%): C, 62.75; H, 11.92; N, 3.85; S, 4.41. Найдено (%): C, 61.70; H, 11.77; N, 3.90; S, 4.52. ¹H-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 7.96, 7.94, 7.46, 7.37 (m, 5H, Ph), 3.14 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.65 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.41 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.01 (t, 12H, *n*-Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C-NMR (CD₃CN, δ, ppm): 195.5 (SC₂O), 131.1(Ph), 128.0(Ph), 127.3 (Ph), 58.6 (*n*-Bu₄N⁺), 23.7 (*n*-Bu₄N⁺), 19.7 (*n*-Bu₄N⁺), 13.2 (*n*-Bu₄N⁺). ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ,

ppm): 1.5 (d, 1B), 0.1 (d, 1B), -17.9 (s, 1B), -24.4 (d, 4B), -26.0 (d, 3B). IR (CCl₄): 2959, 2873, 2457, 1635, 1577, 1478, 1382, 1364, 1199, 1167, 1152, 1026, 992, 917, 884, 699, 648 cm⁻¹.

2-((фенилкарбонил)сульфанил)-κлозо-декаборат тетрафенилфосфония (Ph₄P)₂[2-B₁₀H₉SC(O)Ph] ((Ph₄P)₂23)

Соль (*n*-Bu₄N)₂23 (1г, 1.38 ммоль) растворяли в 20 мл метанола и приливали к 20 мл раствора тетрафенилфосфония (1 к 2.1) (2.06 г, 2.89 ммоль) при постоянном перемешивании. Давали отстояться осадку в течение 10 минут и отфильтровывали. Промывали 3x15 мл метанола и 3x15 мл диэтилового эфира и высушивали на глубоком вакууме. Выход 1.20 г (1.30 ммоль, 94.5%).

CHNS-анализ, вычислено для C₅₄H₅₄P₂OB₁₀S (%): C, 70.41; H, 5.91; S, 3.48. Found (%): C, 71.63; H, 5.85; S, 3.51. ¹¹B-{1H} NMR (CD₃CN, δ, ppm): 1.48 (d, 1B), 0.13 (d, 1B), -17.88 (s, 1B), -24.35 (d, 4B), -25.99 (d, 3B). ¹H-NMR(CD₃CN, δ, ppm): 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉), 7.97, 7.82, 7.70, 7.65, 7.63 (m, 40H, Cat), 7.31, 7.19 (m, 5H, Ph), ¹³C-NMR (CD₃CN, δ, ppm):195.5 (SC₂O), 136.1, 136.0, 134.8, 134.7, 131.0, 130.9 (Cat), 130.6, 127.64, 127.60, 118.4, 117.2 (Ph). IR (CCl₄): 3382, 3080, 3059, 2460, 1636, 1585, 1483, 1436, 1316, 1198,1167, 1108, 996, 914, 724, 691, 527.

2-((фенилкарбонил)сульфанил)-κлозо-декаборат натрия Na₂[2-B₁₀H₉SC(O)Ph] (Na₂23)

500 мг (0.69 ммоль) соли (*n*-Bu₄N)₂23 растворяли в 20 мл этанола и приливали к 20 мл этанольного раствора тетрафенилбората натрия (1.38 ммоль, 470 мг). Суспензию тщательно перемешивали и отстаивали в течение часа. Осадок (Bu₄N)(BPh₄) отфильтровали и отбрасывали, растворитель отгоняли на роторном испарителе и образующийся осадок высушивали на глубоком вакууме.

Na₂[2-B₁₀H₉SC(O)Ph]: ¹H-NMR (D₂O, δ, ppm): 7.95, 7.93, 7.45, 7.35 (m, 5H, Ph), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉).

2-(трифторацетилсульфанил)-κлозо-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SC(O)CF₃] ((*n*-Bu₄N)₂24)

Тетрабутиламмониевую соль (6) (1 г, 1.6 ммоль) растворяли в 10 мл ацетонитрила и добавляли 1,65 мл триэтиламина (12 ммоль), охлаждали до -10 °C

на ледяной бане и по каплям при перемешивании приливали 450 мкл (3,2 ммоль) ангидрида трифторуксусной кислоты, не допуская повышения температуры выше 0 °С. После 30 мин перемешивания при комнатной температуре, добавляли 1 мл дист. воды и отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 20 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка, который затем отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 0.95 г (1.3 ммоль, 81.3%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{34}H_{81}N_2OB_{10}SF_3$ (%): C, 55.11; H, 11.35; N, 3.90; S, 4.46. Найдено (%): C, 55.31; H, 11.26; N, 3.79; S, 4.35. 1H -NMR (CD_3CN , δ , ppm): 3.14 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.65 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.41 (m, 8H, $n-Bu_4N^+$), 1.01 (t, 12H, $n-Bu_4N^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C -NMR ($DMSO-d_6$, δ , ppm): 185.3 (C=O), 118.7 (CF_3). ^{11}B -{ $1H$ } NMR (CD_3CN , δ , ppm): 1.7 (d, 1B), -0.4 (d, 1B), -18.5 (s, 1B), -24.5 (d, 4B), -26.3 (d, 3B). ^{19}F -NMR ($DMSO-d_6$, δ , ppm): -75.21 (CF_3). ИК (CCl_4): 2963, 2875, 2462, 162,8 1480, 1382, 1266, 1192, 1142, 934, 880 cm^{-1} .

2-(трифторацетилсульфанил)-клозо-декаборат тетрабутиламмония цезия $Cs_5(Bu_4N)[2-B_{10}H_9SC(O)CF_3]_3 \cdot 0.5EtOH$ ($n-Bu_4NCs_5$ 24). Тетрабутиламмониевую соль ($n-Bu_4N$)₂[2- $B_{10}H_9SC(O)CF_3$] (500 мг, 0.68 ммоль) растворяли в 20 мл этанола, который затем приливали к раствору трифторацетата цезия ($CsCF_3COO$) 370 мг (1.5 ммоль) в 10 мл этанола и тщательно перемешали. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали 2x10 этиловым спиртом. Выход: 331 мг (0.20 ммоль, 89.7%).

CHNS-анализ, вычислено для $C_{20}H_{66}N_1O_{3.5}B_{30}S_3F_9Cs_5$ (%): C, 14.71; H, 4.07; N, 0.86; S, 5.89. Found (%): C, 56.01; H, 11.22; N, 3.79; S, 4.30.. ИК (CCl_4): 3591, 2961, 2924, 2455, 1674, 1605, 1473, 1272, 1196, 1141, 1013, 940 cm^{-1} .

2-(трифторацетилсульфанил)-клозо-декаборат натрия (Na)₂[2- $B_{10}H_9SC(O)CF_3$] (Na_2 24).

500 мг (0.68 ммоль) соли ($n-Bu_4N$)₂24 растворяли в 20 мл этанола и приливали к 20 мл этанольного раствора тетрафенилбората натрия (1.37 ммоль, 468 мг). Суспензию тщательно перемешивали и отстаивали в течение часа.

Осадок $(\text{Bu}_4\text{N})(\text{BPh}_4)$ отфильтровывали и отбрасывали, растворитель отгоняли на роторном испарителе, образующийся осадок высушивали на глубоком вакууме.

$\text{Na}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{O})\text{CF}_3]$: $^1\text{H-NMR}$ (D_2O , δ , ppm): 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9).

2.8 Изучение стабильности ацилированных и алкилированных производных аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$

2.8.1 Изучение стабильности алкилированных производных

Синтез **2-[бис(карбоксиметил)]сульфонио-клозо-декабората тетрабутиламмония** $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{H}]$ (25)

1 г (1.8 ммоль) **2** растворяли в 40 мл 50% этанола, добавляли 1 г КОН (18 ммоль) и кипятили с обратным холодильником в течение 2.5 часов. После того как раствор остынет до комнатной температуры добавляли 2.3 мл концентрированной соляной кислоты и тщательно перемешали. Давали отстояться в течение 30 минут, отгоняли растворитель на роторном испарителе, к осадку добавляли 20 мл дистиллированной воды и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка, который отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Полученный порошок перекристаллизовывали из этанола. Выход: 0.69 г (0.54 ммоль, 60.4%).

CHNS-анализ, вычислено для $\text{C}_{56}\text{H}_{59}\text{O}_4\text{NB}_{10}\text{S}$ (%): C, 50.94; H, 10.88; N, 3.34; S, 5.09. Found (%): C, 51.51; H, 10.902; N, 3.41; S, 5.21. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , δ , м.д.): 7.87 (s, 2H, COOH), 3.68(d, 2H, $J=15.96$, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 3.60 (d, 2H, $J=15.96$, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 3.17 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 1.67 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 1.43 (m, 8H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 1.03 (t, 12H, $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , δ , м.д.): 167.1 (COO), 58.9 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 46.0 (SCH_2), 23.7 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 19.7 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$), 13.1 (CH_2CH_3), 13.4 ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$). $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , δ , м.д.): 4.6 (d, 1B), -3.1 (d, 1B), -15.4 (s, 1B), -24.4 (d, 5B), -28.5 (d, 2B). ИК (CCl_4): 2962, 2926, 2876, 2874, 2478, 1734, 1559, 1464, 1472, 1400, 1375, 1330, 1208, 1196, 1175, 993, 939, 896 cm^{-1} .

2.8.2 Изучение стабильности ацилированных производных аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

Таблица 1. Время полураспада анионов $[2-B_{10}H_9SC(O)CF_3]^{2-}$, $[2-B_{10}H_9SC(O)Ph]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9SC(O)CH_3]^{2-}$ в водных растворах в зависимости от pH.

pH	Время полураспада аниона, ч		
	$[2-B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$	$[2-B_{10}H_9SCOPh]^{2-}$	$[2-B_{10}H_9SCOMe]^{2-}$
2	8	100	240
3.5	12	150	480
5	17	168	600
6.5	12	150	480
8	8	110	360
9.5	5	48	168
11	3	18	72
12.5	0	0.5	1

2.9 Данные рентгеноструктурного анализа

Таблица 2. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структур монокристаллов.

Параметр	1	2	4	(Ph₄P)₂6⁺CH₃CN	(n-Bu₄N)₂6⁺CH₃CN	11
Брутто-формула	C ₂₁ H ₅₇ B ₁₀ N ₃ S	C ₁₉ H ₅₂ B ₁₀ N ₂ S	C ₂₀ H ₅₃ B ₁₀ NS	C ₅₀ H ₅₃ B ₁₀ P ₂ S	C ₃₂ H ₈₂ B ₁₀ N ₂ S	C ₂₂ H ₅₅ B ₁₀ NS
<i>M</i>	491.85	448.78	447.79	870.03	635.16	473.83
<i>T</i> , К	174(2)	150(2)	150(2)	150(2)	173(2)	150(2)
Сингония	Monoclinic	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Пр. гр.	<i>Cc</i>	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	12.7220(15)	22.0384(9)	13.180(7)	10.3707(6)	46.130(7)	14.134(4)
<i>b</i> , Å	17.276(2)	14.2325(6)	14.907(7)	13.5900(8)	15.259(2)	14.775(4)
<i>c</i> , Å	15.474(2)	9.2152(4)	17.639(9)	33.7320(19)	18.459(3)	17.932(5)
α , град	90	90	89.263(8)	90	90	85.332(4)
β , град	113.345(3)	90	128.307(2)	94.2060(10)	106.618(3)	68.403(4)
γ , град	90	90	65.693(7)	90	90	64.585(4)
<i>V</i> , Å ³	3122.6(7)	2890.5(2)	2957(3)	4741.3(5)	12450(3)	3131.9(14)
<i>Z</i>	4	4	4	4	12	4
<i>D_x</i> , г/см ³	1.046	1.031	1.006	1.219	1.017	1.005
μ_{Mo} , мм ⁻¹	0.120	0.123	0.119	0.173	0.102	0.116
<i>F</i> (000)	1080	984	984	1824	4248	1040
Разм. кр., мм	0.36×0.08×0.04	0.50×0.20×0.16	0.36 x 0.16 x 0.02	0.40×0.30×0.04	0.44 × 0.16 × 0.04	0.40×0.26×0.04
θ интервал, град	2.358-24.986	2.337-28.719	1.233 - 24.362	2.355-27.478	2.303 – 21.959	2.398-20.016
Число отражений: измеренных независимых (<i>N</i>) [<i>R_{int}</i>] с <i>I</i> >2σ(<i>I</i>) (<i>N_o</i>)	10677 4870, 0.0413	25201 7462, 0.0387	22072 9524 [0.0754] 5093	46394 10858, 0.0570	36824 7498 [0.0680] 4646	14211 5774, 0.1040
Завершенность $\theta=24.986^\circ$, %	99.3	99.9	100	99.9	99	98.4
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.7451, 0.6497	0.7458, 0.6649	0.5764, 0.7450	0.7455, 0.6619	0.6431, 0.7447	0.7444, 0.5430
<i>GOOF</i>	1.025	1.044	1.050	1.019	1.024	1.052
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N_o</i>	0.0421, 0.0870	0.0804, 0.2173	0.1202, 0.3646	0.0496, 0.1130	0.0686, 0.1760	0.1023, 0.2606
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N</i>	0.0587, 0.0941	0.0994, 0.2366	0.1895, 0.4096	0.0870, 0.1290	0.1176, 0.2107	0.1838, 0.3046
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.195/-0.145	1.153/-0.495	1.231/ -0.471	0.419/-0.498	0.553/-0.404	0.829/-0.342

Таблица 2. (продолжение)

Параметр	13	16	17	20	(Ph₄P)₂22·CH₃CN	2((Ph₄P)₂23)⁺·0.25CH₃CN·0.5H₂O
Брутто-формула	C ₃₀ H ₅₉ B ₁₀ NS	C ₂₄ H ₅₉ B ₁₀ NO ₄ S	C ₂₀ H ₅₃ B ₁₀ N ₃ O ₂ S	C ₃₆ H ₉₈ B ₂₀ N ₂ S ₂	C ₅₂ H ₅₅ B ₁₀ NOP ₂ S	C _{110.50} H _{109.75} B ₂₀ N _{0.25} O _{2.50} P ₄ S ₂
<i>M</i>	573.94	565.88	507.81	839.48	912.07	1885.43
Т, К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Сингония	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	11.6863(12)	16.5199(16)	11.221(3)	8.6884(8)	11.1863(7)	13.2216(9)
<i>b</i> , Å	12.0033(12)	19.8223(19)	14.953(4)	15.2070(13)	11.3817(8)	19.5610(13)
<i>c</i> , Å	14.2749(15)	20.985(2)	19.828(6)	20.3047(18)	19.9286(13)	21.8834(15)
α , град	76.742(2)	90	74.320(4)	90	90.2220(10)	114.4040(10)
β , град	74.296(2)	90	89.393(4)	98.453(2)	97.2010(10)	91.4870(10)
γ , град	69.483(2)	90	88.890(5)	90	100.5620(10)	92.7880(10)
<i>V</i> , Å ³	1785.2(3)	6871.7(12)	3202.5(16)	2653.6(4)	2473.7(3)	5141.3(6)
<i>Z</i>	2	8	4	2	2	2
<i>D_x</i> , г/см ³	1.068	1.094	1.053	1.051	1.225	1.218
μ_{Mo} , мм ⁻¹	0.112	0.123	0.123	0.129	0.170	0.166
<i>F</i> (000)	624	2464	1104	920	956	1973
Размеры кристалла, мм	0.46×0.30×0.04	0.40×0.30×0.02	0.50×0.30×0.26	0.500 x 0.160 x 0.020	0.44×0.24×0.04	0.50×0.16×0.08
Интервал углов θ , град	2.198-28.123	2.273-23.631	2.134-26.515	2.430, 27.822	2.067-29.449	2.292-26.095
Число отражений: измеренных независимых (<i>N</i>) [<i>R_{int}</i>] с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>) (<i>N_o</i>)	18522 8663, 0.0404	39142 5161, 0.1009	27813 12933, 0.0721	25107 6293, 0.0760	28284 13594, 0.0391	46133 20329, 0.0548
Завершенность $\theta=24.986^\circ$, %	99.9	99.8	99.9	99.9	99.9	99.9
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.7457, 0.6081	0.7449, 0.5874	0.7454, 0.5203	0.7456, 0.6440	0.7459, 0.6545	0.7453, 0.6440
<i>GOOF</i>	1.014	1.035	1.022	1.003	1.026	1.028
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N_o</i>	0.0515, 0.1153	0.0530, 0.1222	0.0898, 0.2346	0.0545, 0.1176	0.0567, 0.1447	0.0732, 0.1894
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N</i>	0.0941, 0.1324	0.1037, 0.1479	0.1597, 0.2870	0.1023, 0.1375	0.0976, 0.1657	0.1472, 0.2284
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/Å ³	0.270/-0.352	0.507/-0.255	0.948/-0.583	0.417, -0.277	0.546/-0.673	0.679, -0.883

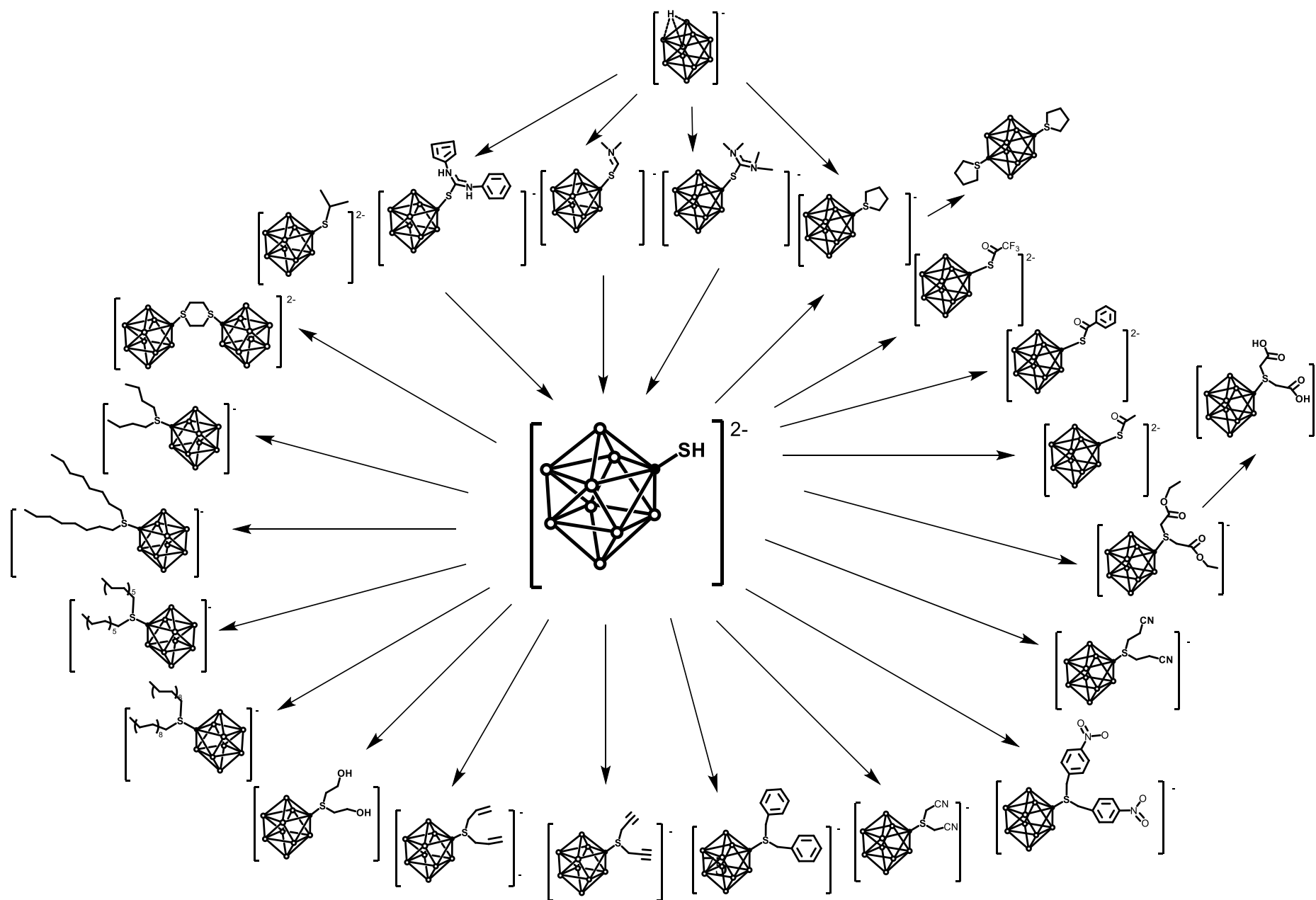
ГЛАВА III. Обсуждение результатов

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

3.1 Методы получения производных со связью B-S

Одним из наиболее удобных методов функционализации *клозо*-декаборатного аниона является реакция солей аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с нуклеофильными реагентами. Ранее данный тип реакций был предложен для получения производных со связью бор-кислород и бор-азот [80-82]. Для получения производных *клозо*-декаборатного аниона со связью бор-сера мы использовали этот подход в реакциях с представителями классов циклических тиоэфиров, тиомочевин и тиоамидов.

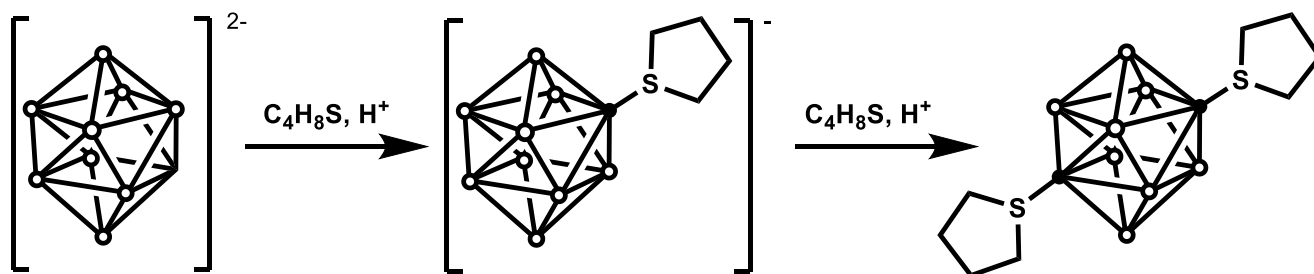
Данный метод отличается высокими выходами, близкими к количественным, высокой скоростью реакции и относительно простым способом выделения конечного продукта, но не применим для соединений с несколькими нуклеофильными центрами и высокой температурой плавления. При этом наиболее удобно получать соединения с тетрабутиламмониевым или, при сравнительно невысоких температурах плавления нуклеофила, с тетрафенилфосфониевым катионом.



Второй метод позволяет получать соединения непосредственно из солей *клозо*-декаборатного аниона без предварительного получения ундекагидродекаборатного аниона (выход ~80%), и при этом с самым разнообразным катионным составом, включая в некоторых случаях и катионы щелочных металлов. К недостаткам можно отнести большее время реакции, по сравнению с первым методом (~10 ч), и в большинстве случаев меньшие выходы целевого продукта.

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

Взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона в присутствии двух эквивалентов кислоты Льюиса и ундекагидро-*клозо*-декаборатного аниона с тиоэфирами приводит к замещению гидрид-иона экваториального пояса и присоединению тиоэфира к кластерному остову с образованием связи B-S. Данная реакция, как и в случае с простыми эфирами, протекает дальше и при увеличении количества кислоты Льюиса приводит к образованию 2,7(8) замещенного производного:



На ^{11}B ЯМР спектре образующегося сульфониевого производного, по сравнению с ^{11}B ЯМР спектром аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, сигналы от атомов бора апикальных вершин расходятся примерно на 6 м.д. (4.1 (B1) и -2.5 (B10) м.д., появляется сигнал от *ипсо*-атома бора (B2) при -14.7 м.д., который не расщепляется в спектрах без подавления спин-спинового взаимодействия, остальные атомы бора расщепляются на три сигнала с интегральным отношением 2(B6, B9):3(B3, B4, B5):2(B7, B8) (рис. 29.).

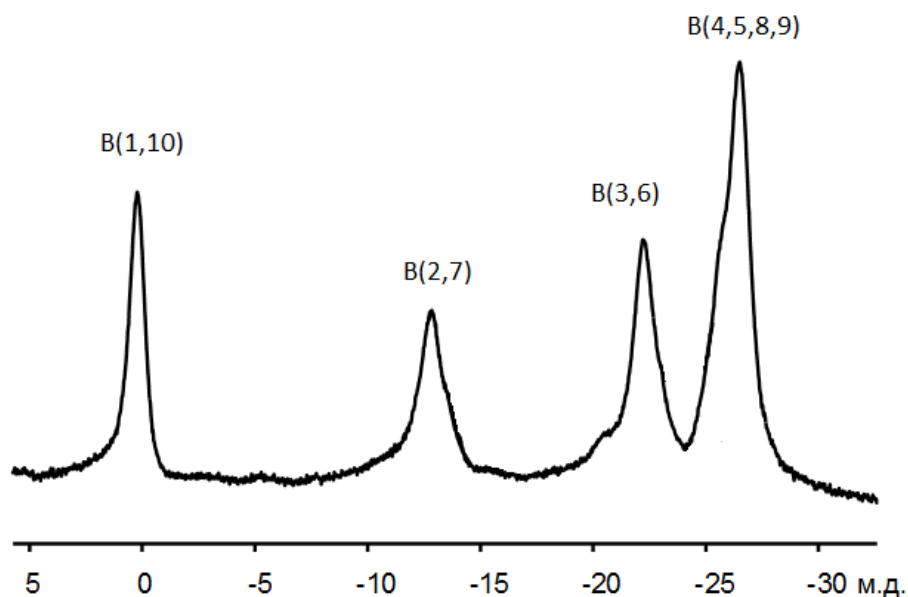


Рис. 29. ^{11}B ЯМР спектр $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{SC}_4\text{H}_8)_2$ с подавление спин-спинового взаимодействия

При введении второго заместителя по атому В7 в ^{11}B ЯМР спектре наблюдаем четыре сигнала с интегральным отношением 2:2:2:4: 0.2 м.д. – сигнал от эквивалентных апикальных вершин (В1, В10), -12,9 м.д. – от *ипсо*-атомов бора (В2, В7), -22.2 м.д. – от атомов В4 и В9 и сигнал с хим. сдвигом -26.5 м.д. от остальных 4-х атомов.

3.1.2 Взаимодействие анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с тиокарбонильными соединениями и методы получения сульфанил-клозо-декаборатного аниона

В отличие от предложенного в работе [27] метода получения производного клозо-декаборатного аниона $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]^-$ взаимодействие аниона $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ с тетраметилтиомочевинной протекает без применения электрофильных индукторов при нагревании за два часа практически количественно. В тоже время взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с тиодиметилформамидом в тех же условиях протекает примерно на 70% и в качестве побочного продукта образуется анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Вероятно, это связано с тем, что реакция с участием тетраметилтиомочевина протекает при спекании, что исключает возможность протонирования нуклеофила. При этом взаимодействие с диметилтиофармамидом проходит в жидкой фазе и сопровождается частичным

протонированием реагента, что приводит к превращению аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ в *клозо*-декаборатный анион. Добавление к реакционной смеси дополнительно двух эквивалентов безводной трифторуксусной кислоты позволяет провести реакцию до конца с образованием аниона $[2-B_{10}H_9SCH(NMe_2)]^-$.

При проведении таких реакций в ^{11}B -ЯМР спектрах пропадает характерный для аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ сигнал атома бора одной из апикальных вершин при 26.5 м.д. (рис. 30). В спектре присутствуют три сигнала от апикальных вершин (один сигнал от 2-х атомов бора аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ при 0.5 м.д. и два от неэквивалентных вершин аниона $[2-B_{10}H_9SCH(NMe_2)]^-$ при 1.5 м.д. и -1.6 м.д. соответственно). Сигнал от *ипсо*-атома бора находится при -16.2 м.д., а сигналы от экваториальных атомов бора замещенного производного и *клозо*-декаборатного аниона частично сливаются.

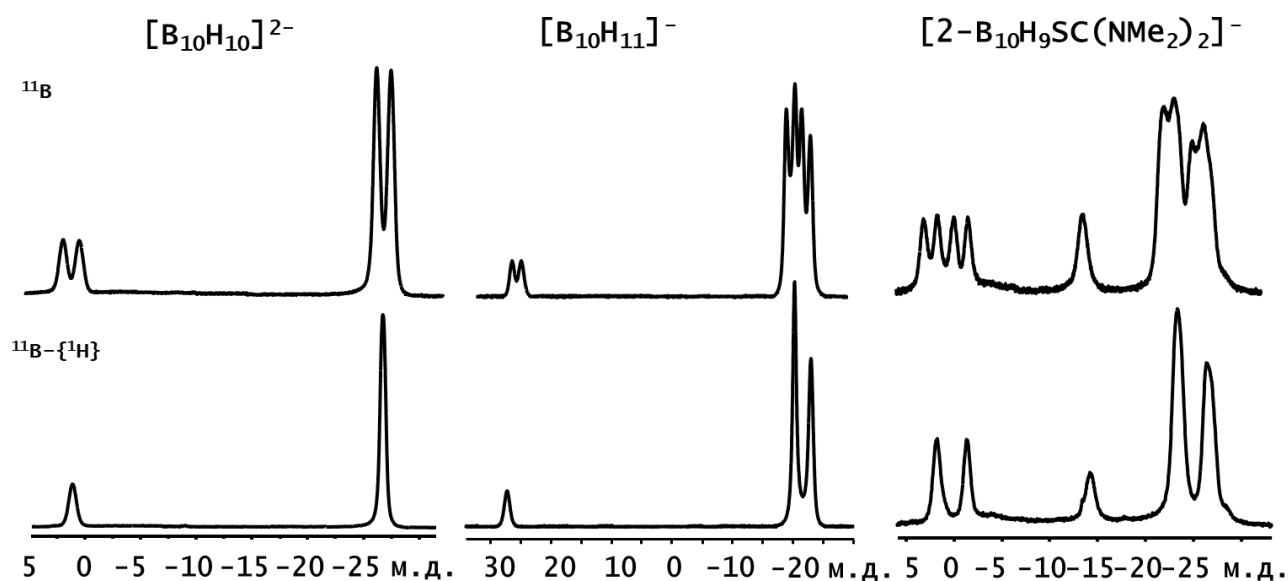


Рис. 30. ^{11}B ЯМР спектры анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}H_{11}]^-$ и $[2-B_{10}H_9SC(NMe_2)_2]^-$ без подавления (сверху) и с подавлением (снизу) спин-спинового взаимодействия атомов B-H.

Несколько иначе протекают реакции *клозо*-декаборатного аниона с N,N'-дизамещенными тиомочевинами: так, в конечном счете они приводят не к

ожидаемому продукту, в котором в качестве заместителя выступает N,N'-замещенная тиомочевина, а к сульфанильному производному $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$.

В реакции N,N'-этилентиомочевины с одним эквивалентом $(n-Bu_4N)B_{10}H_{11}$ в дихлорметане образуется анион $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ примерно с 50% выходом. Прибавление 2-х эквивалентов трифторуксусной кислоты приводит к полному превращению в сульфанильное производное. По-видимому, изначально образующееся производное $[B_{10}H_9SC(NH)_2C_2H_4]^-$ быстро подвергается дальнейшим превращениям в присутствии катионов H^+ , в качестве которого может выступать как сам анион $[B_{10}H_{11}]^-$, так и кислота Бренстеда. Донируя протон, ундекагидро-кклозо-декаборатный анион превращается в кклозо-декаборатный анион и частично выводится из сферы основной реакции. Возможно именно поэтому выход реакции не превышает 50%. Добавление в систему протонной кислоты, такой как трифторуксусная, позволяет избежать участия аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ в реакции гидролиза и значительно повышает выход.

Реакции кклозо-декаборатного аниона с N,N'-дифенилтиомочевиной протекают в растворах по тому же пути, но, вероятно, производное с заместителем данной тиомочевины более устойчиво, чем в вышеописанном случае и его удастся выделить. В ЯМР-спектрах наблюдается сложная картина: помимо сигналов от производного тиомочевины (рис.30) присутствуют сигналы характерные для сульфанильного производного (рис.31) в области 0,8 м.д. для атомов В(1) и В(10) и -16.7 м.д. для замещенного атома В(2). Продукт взаимодействия кклозо-декаборатного аниона с N,N'-дифенилтиомочевиной, вероятно, менее ацидофобен чем производное N,N'-этилентиомочевины, так как он не разрушается в присутствии аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ и может быть выделен в виде соли. Разрыв связи S-C происходит при воздействии сильных протонных кислот и так же приводит к образованию производного $[B_{10}H_9SH]^{2-}$.

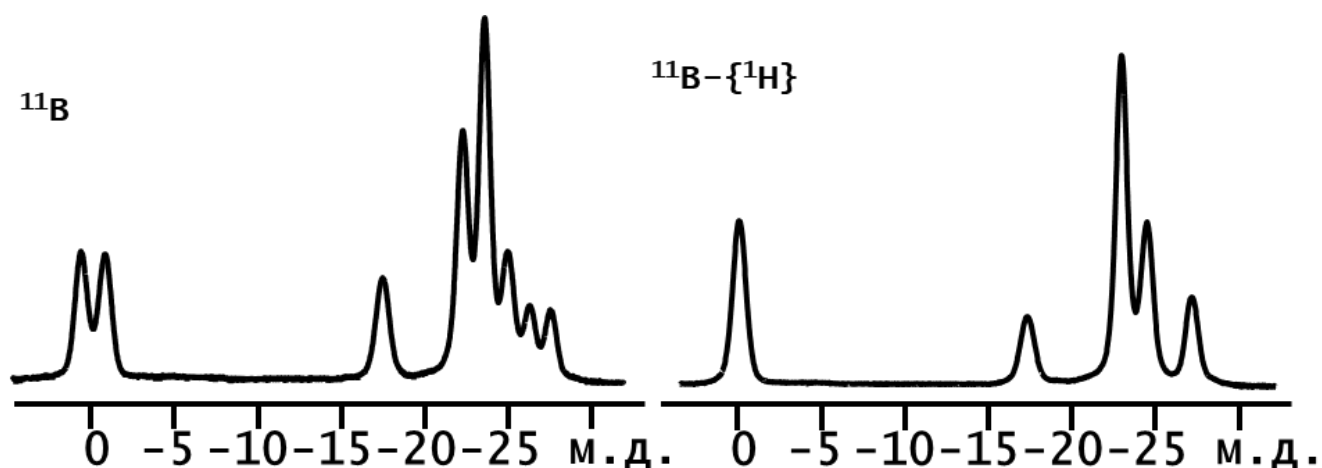


Рис. 31. ^{11}B ЯМР спектры аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ без подавления (слева) и с поглощением (справа) спин-спинового взаимодействия.

При анализе данных ESI масс-спектрометрии неочищенной реакционной смеси, полученной при взаимодействии $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ с дифенилтиомочевинной в дихлорметане были обнаружены сигналы 345.24 а.е.м. и 152.13 а.е.м., соответствующие анионам $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5))_2]^-$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}_2]^-$, что подтверждает описанные выше реакции (рис. 32).

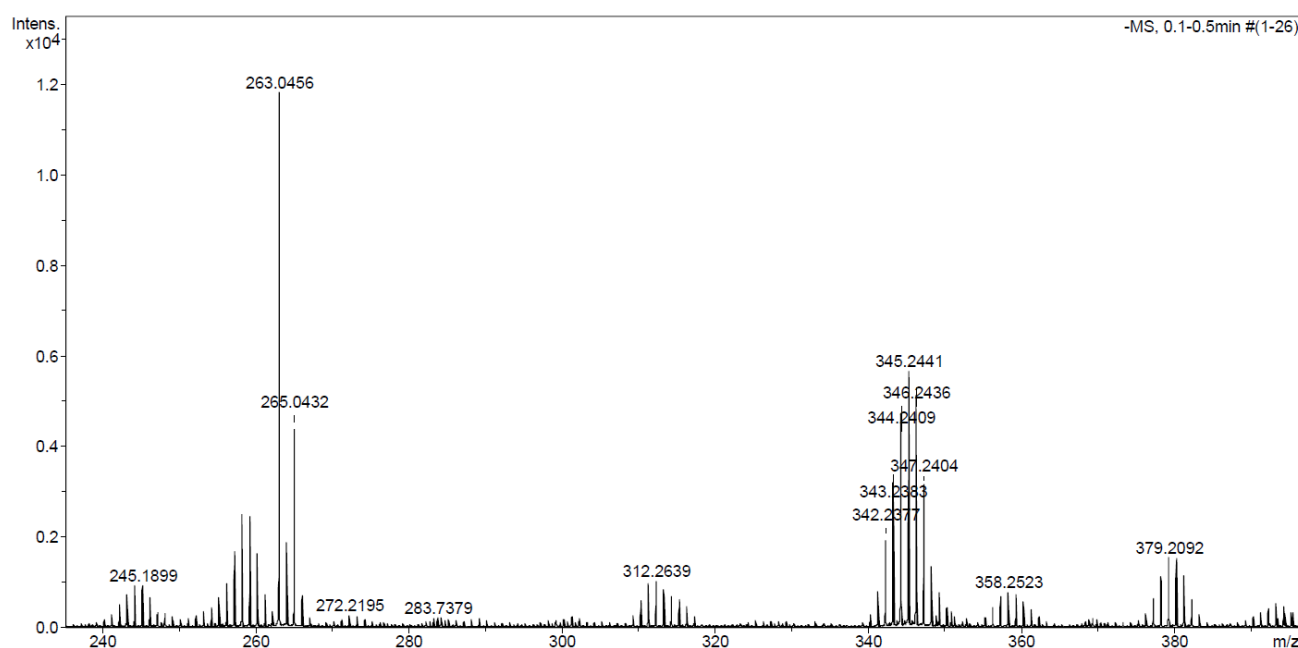
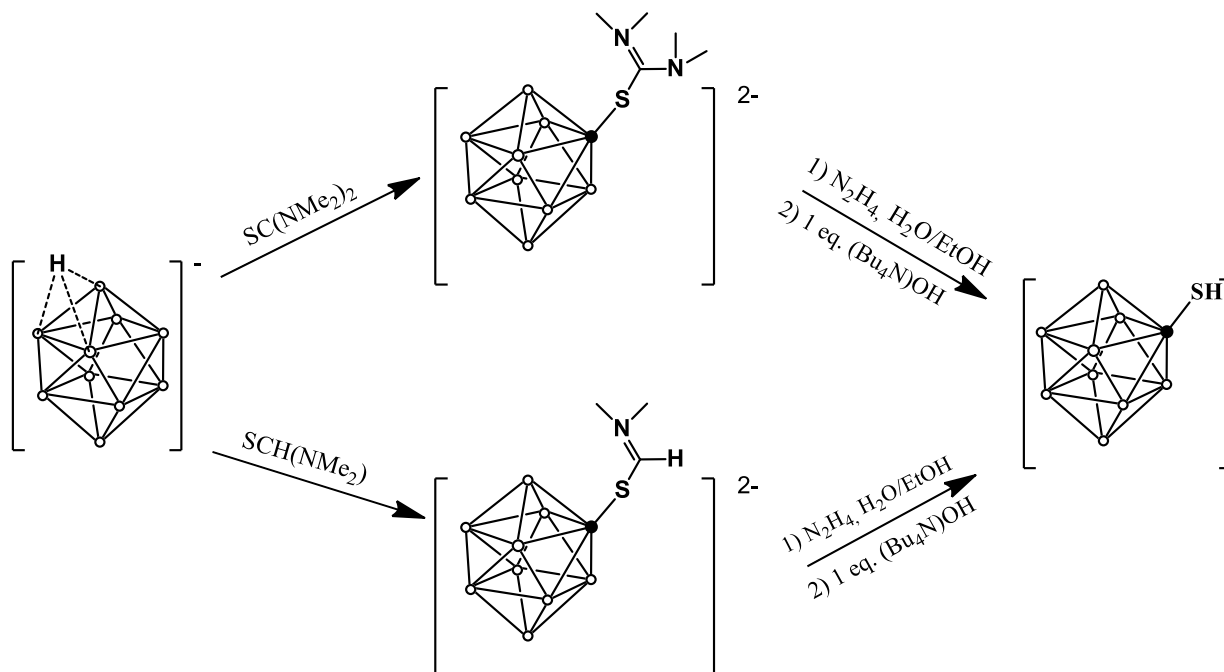


Рис. 32. ESI-MS спектр (отрицательный режим) производного $(p\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{SC}(\text{NHPh})_2)]$. Пик с $m/z=345.2$ соответствует аниону $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{SC}(\text{NHPh})_2)]^-$

Но более удобный метод получения сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона представляет собой модификацию описанного в [27] метода гидролиза производных $[2-B_{10}H_9SC(NMe_2)_2]^-$ и $[2-B_{10}H_9SCH(NMe_2)]^-$ водно-ацетонитрильными/ацетоновыми/спиртовыми растворами щелочей, в частности $(Bu_4N)OH$. Как и описано в работе, при этом так же образуются побочные продукты. Замена щелочного раствора на водно-спиртовой раствор гидразина с последующим добавлением водного раствора гидроксида тетрабутиламмония позволила нам повысить выход продукта в виде тетрабутиламмониевой соли $(Bu_4N)_2[B_{10}H_9SH]$ до ~90% без образования нежелательных побочных продуктов:



В ИК спектре цезиевой соли замещенного производного $Cs_2B_{10}H_9SH$ наблюдается одна уширенная интенсивная полоса $\nu(BH)$ при 2458 см^{-1} вместо полосы с двумя максимумами, соответствующими колебаниям апикальных $\nu_{ap}(BH)$ и экваториальных $\nu_{eq}(BH)$ BH -связей при 2529 и 2461 см^{-1} , что отражает изменение состояния электронной плотности *клозо*-декаборатного остова в результате поляризующего влияния заместителя (рис. 33).

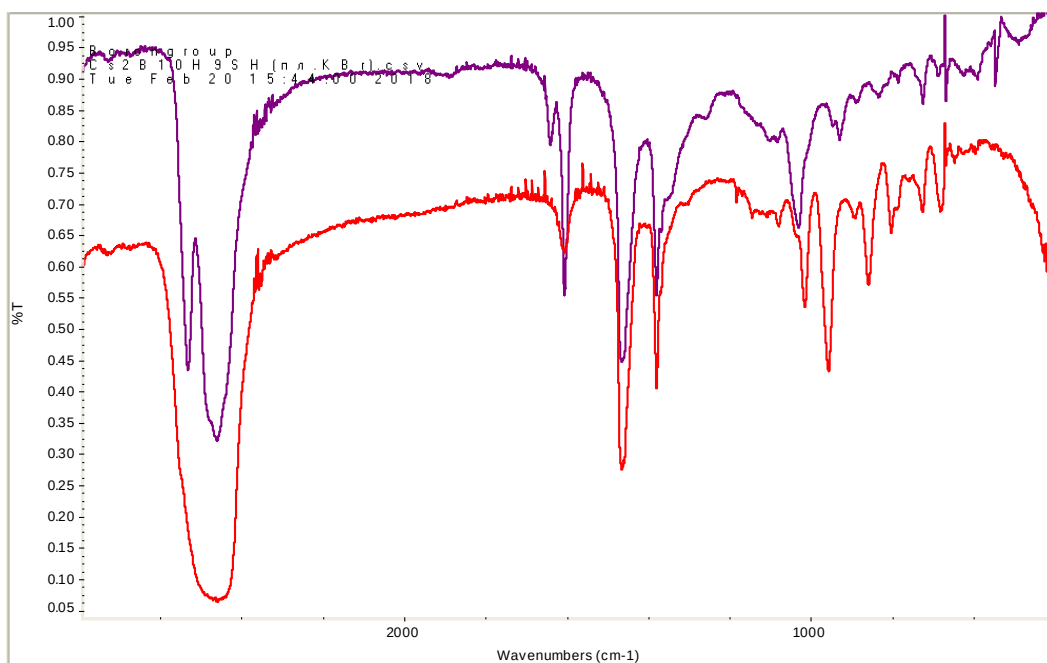


Рис. 33. ИК-спектры: а) $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (сверху), б) $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}$ (снизу).

В спектре замещенного производного аниона прописываются также две дополнительные полосы при 956 и 679 cm^{-1} , отсутствующие в спектре исходной соли аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, которые можно отнести к преимущественно деформационному колебанию $\delta(\text{BSH})$ и валентному колебанию ν (BS), соответственно (рис. 34).

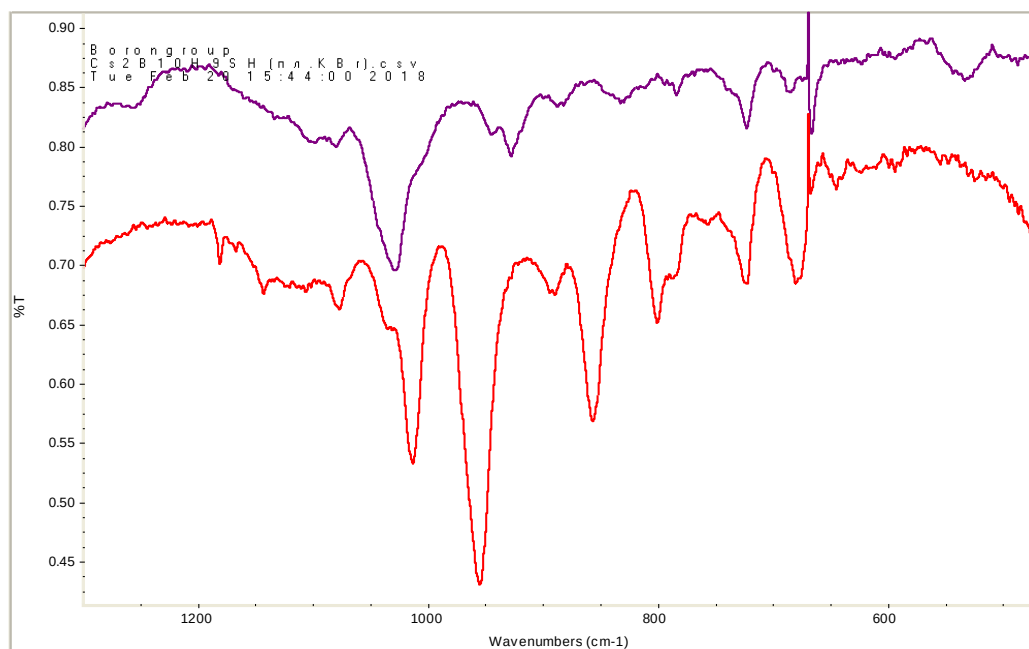
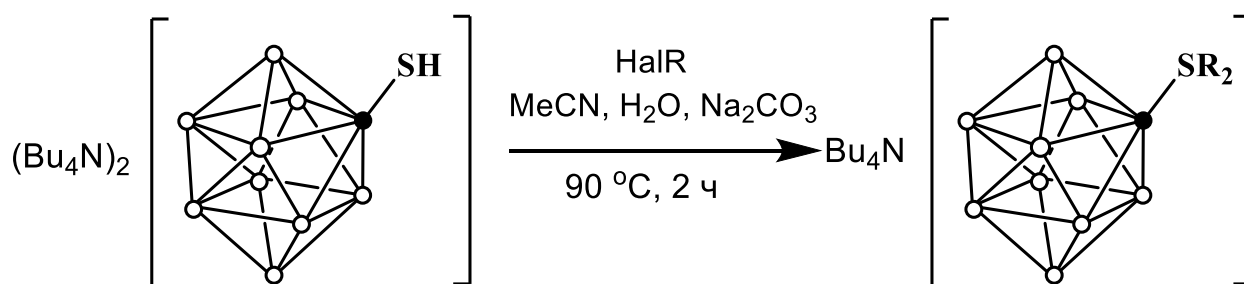


Рис. 34. ИК-спектры: а) $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (сверху). б) $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}$ (снизу) развертка в области от 400 до 1300 cm^{-1} .

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

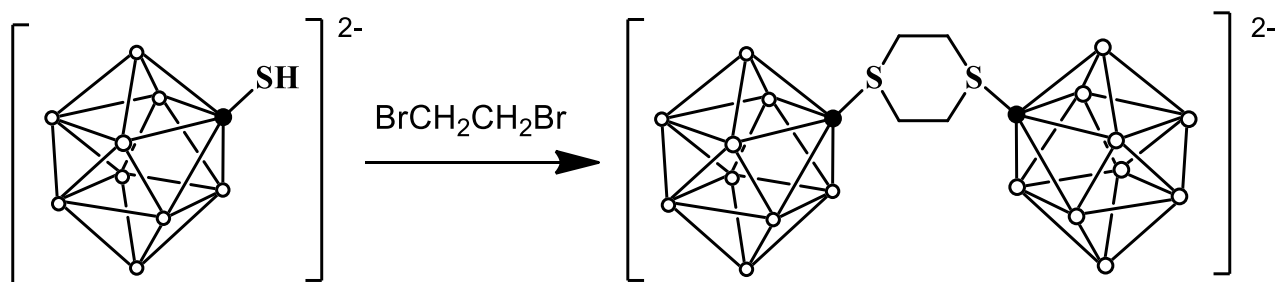
Реакции алкилирования аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ первичными бром- и хлоралканами в соотношении 1:1 приводят к образованию смеси S-моно- и S-дизамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона. Подобрать условия для селективного получения моно-S-замещенного производного *клозо*-декаборатного аниона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



Hal = Br, Cl

R = $-CH_2COOEt$, $-CH_2CHCH_3$, $-Bu$, CH_2CH_2Br , $-CH_2Ph$, и др.

Интересной особенностью в реакция данного типа является взаимодействие аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ с 1,2-дибромэтаном. В этом случае происходит «сшивка» двух кластерных анионов с образованием дитиоксаниевого производного:



Первичная информация о ходе процессов алкилирования была получена из спектров ^{11}B ЯМР синтезированных соединений, которые имеют схожий вид, так как природа заместителя R в полученных производных $[2-B_{10}H_9SR_2]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9SR_2]^{2-}$ лишь незначительно влияет на химические сдвиги в ^{11}B ЯМР спектрах, в пределах ± 1 м.д. Большее отклонение наблюдается лишь в случае производного $[B_{10}H_9S(CH_2CH_2)_2SB_{10}H_9]^{2-}$ (-17.2 м.д.), что вероятно связано со стерическими напряжениями на атомах серы в связи с образованием цикла. В

спектре моно-S-замещенного продукта $[B_{10}H_9SR]^{2-}$ сигнал от *unco*-атома бора смещается в сильное поле относительно сигнала в анионе $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ примерно на 2 м.д. (19.2 м.д.). Сигнал от *unco*-атома бора в анионе $[B_{10}H_9SR_2]^-$ смещается примерно на тоже значение в слабое поле (15.0-15.6 м.д.), что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на *unco*-атоме бора. Сигналы от неэквивалентных апикальных вершин B1 и B10 в S-дизамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона расходятся на 6-8 м.д. и находятся в области 3.5-5 м.д. и (-2.5)-(-4) м.д. соответственно (рис. 35). Сигнал от тех же атомов в анионе $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ находится при 0.5 м.д. При этом природа заместителя R в полученных производных $[2-B_{10}H_9SR_2]^{2-}$ лишь незначительно влияет на химические сдвиги в ^{11}B ЯМР спектрах.

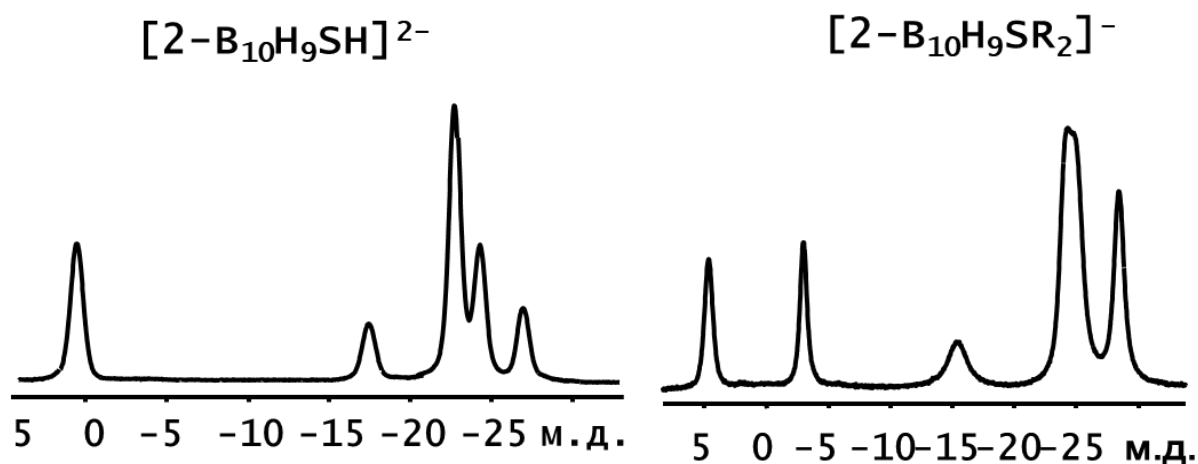


Рис. 35. ^{11}B ЯМР спектры анионов $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9SR_2]^-$ без подавления спин-спинового взаимодействия.

В 1H ЯМР спектрах сульфониевых производных-*клозо*-декаборатного аниона наблюдаются следующие особенности (на примере 1H ЯМР спектра соединения $[(n-Bu_4N)2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^{2-}$): в спектре от двух протонов α -метиленовой группы присутствуют два дублета при 3.80 м.д и 3.66 м.д. с константой спин-спинового взаимодействия $J=15.96$ Гц. Вторая метиленовая группа образует квартет дублетов при 4.23 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия $J_1=7.15$ Гц и $J_2=1.28$ Гц. Метильная группа образует триплет с химическим сдвигом 1.30 м.д. и константой спин-спинового взаимодействия $J=7.15$ Гц.

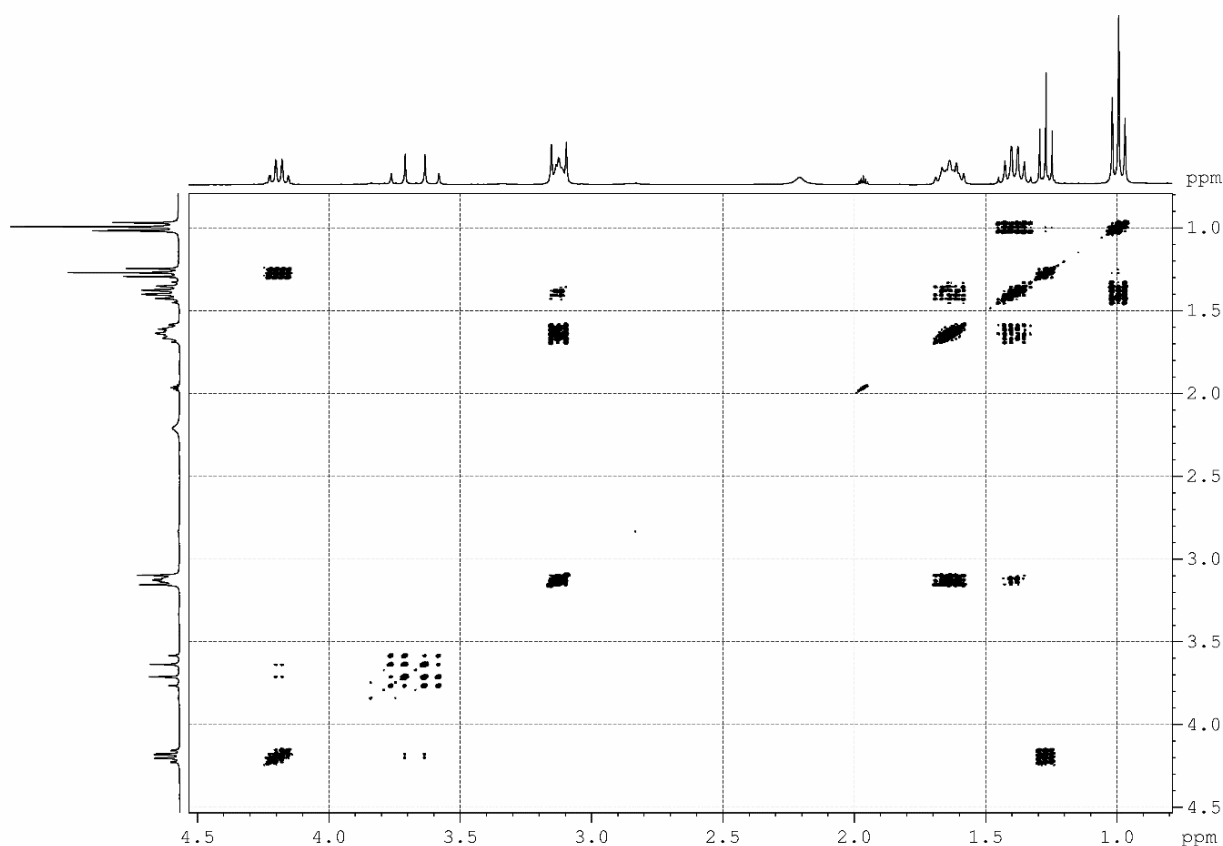
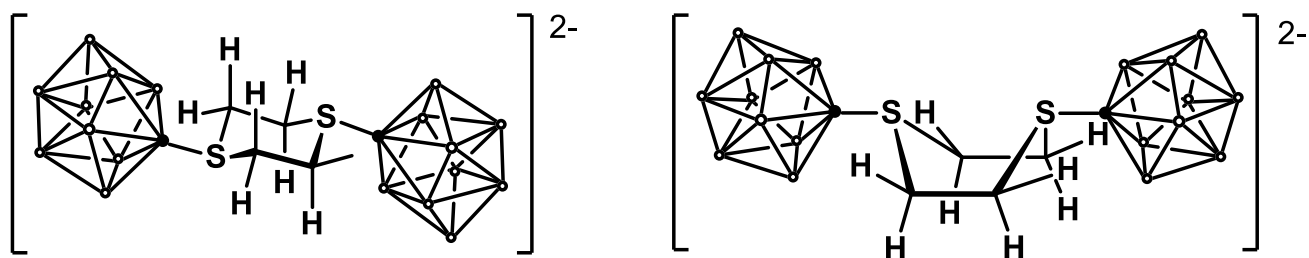


Рис. 36. $1H$ - $1H$ COSY ЯМР спектр аниона $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^{2-}$

Два дублета с большим значением константы спин-спинового взаимодействия метеленовой группы $S(CH_AH_BR)$ наблюдается для всех полученных сульфониевых производных $[2-B_{10}H_9S(CH_2R)_2]^{2-}$. В $1H$ ЯМР спектре соединения $(n-Bu_4N)_2[B_{10}H_9S(CH_2CH_2)_2SB_{10}H_9]$ наблюдаются два типа сигналов от анионной части: два дублета при 3.53 и 2.91 м.д. с константой $J=12.15$ Гц и мультиплет при 3.26 м.д. (рис. 37), а в ^{13}C ЯМР спектре присутствуют два сигнала с очень небольшим отличием по химическому сдвигу (34.2 и 34.1 м.д.) (рис. 38), что вероятно связано с присутствием в растворе различных конформационных изомеров:



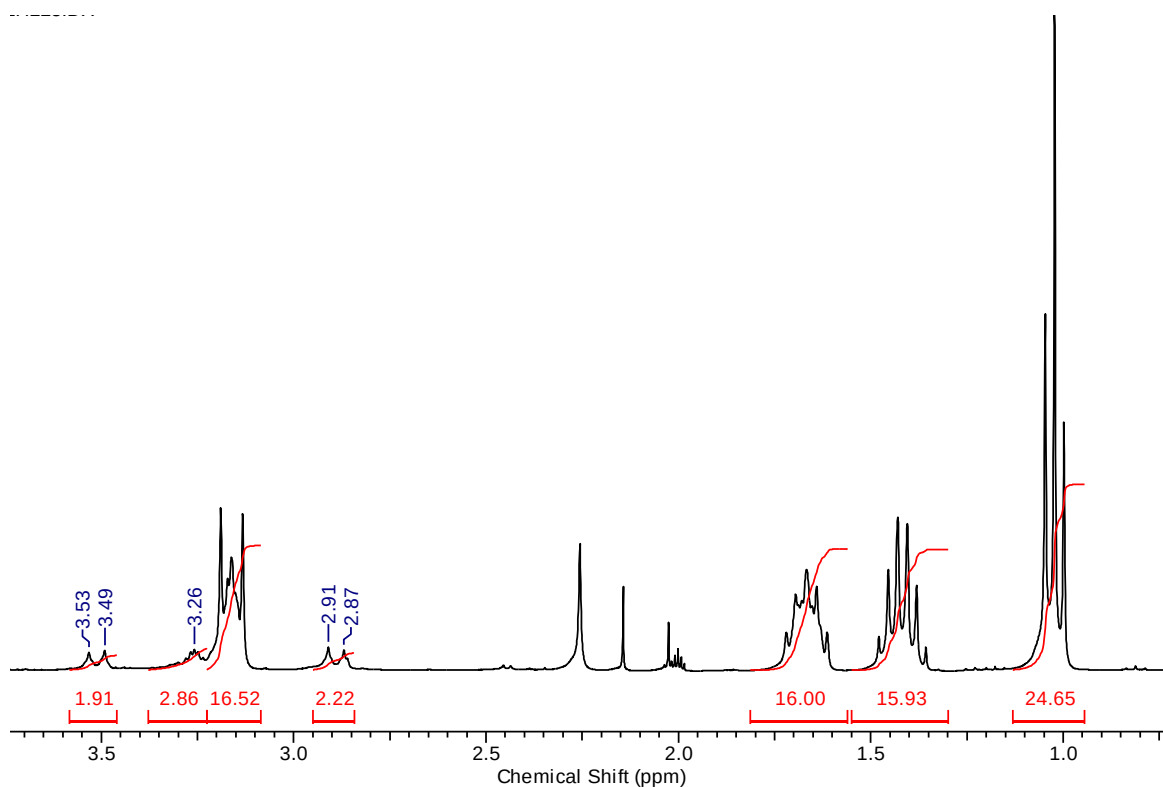


Рис. 37. ^1H ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SB}_{10}\text{H}_9]$.

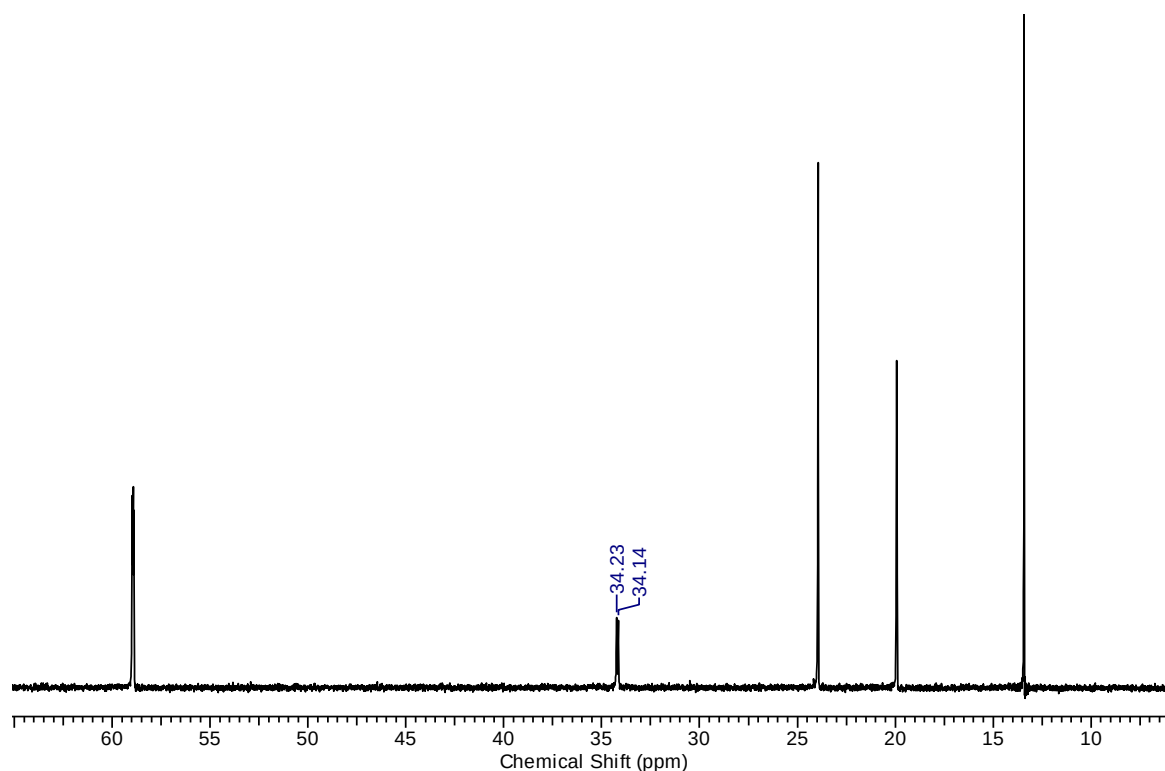
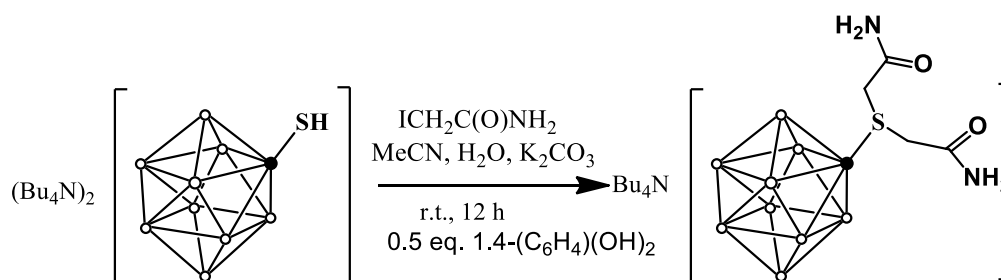


Рис. 38. ^{13}C ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SB}_{10}\text{H}_9]$.

Реакции алкилирования аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ йодацетамидом идут в более мягких условиях (комнатная температура), но при этом протекают нежелательные побочные реакции йодирования борного кластера, что подтверждается сигналами в ^{11}B ЯМР-спектрах полученных смесей. Эти реакции, по-видимому, протекают

по радикальному механизму, что связано с легкостью гомолитического разрыва связи I-C. При этом данные изменения никак не отражаются в ЯМР-спектрах на ядрах ^1H и ^{13}C . Полная светоизоляция реакционной системы не позволяет полностью избежать данных процессов. Однако, введение в систему антиоксидантов, таких как гидрохинон или аскорбиновая кислота, позволили существенно снизить количество побочных продуктов:



Введение в качестве экзо-полиэдрического заместителя электроотрицательной алкиламидной группы влияет как на состояние бороводородного аниона, так и органического заместителя. В ИК спектре исходного 2-бромацетамида проявляются две полосы валентных колебаний NH_2 -групп: $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ при 3394 см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ при 3173 см^{-1} . В спектре замещенного производного полосы указанных колебаний расщеплены и проявляются в более высокочастотном интервале, при $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ $3415, 3393\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ $3226, 3179\text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu \sim 20 - 50\text{ см}^{-1}$). В спектре замещенного производного полоса $\nu(\text{C=O})$ колебаний также находится в более высокочастотном интервале при 1702 см^{-1} , что на $\sim 60\text{ см}^{-1}$ выше, чем в спектре исходного 2-бромацетамида. Указанные изменения в спектрах свидетельствует о наличии водородных связей между амидной и карбонильной группами в исходном бромиде, которые перестраиваются при присоединении алкиламидной группировки к *клозо*-бороводородному аниону. Наблюдается создание контактов (водородных связей) с участием *клозо*-бороводородного аниона, о чем свидетельствует расщепление полосы валентных колебаний $\nu(\text{BH})$ и появление максимумов при $2535, 2509, 2481\text{ см}^{-1}$. (рис. 39).

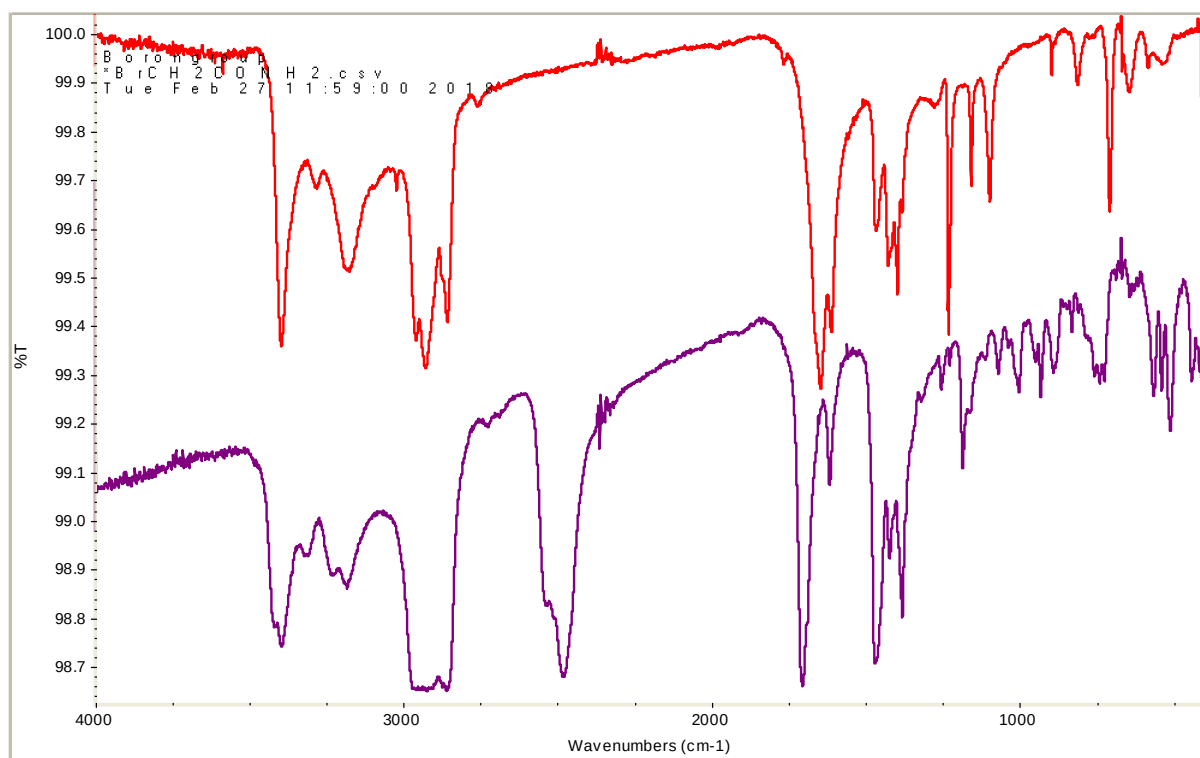
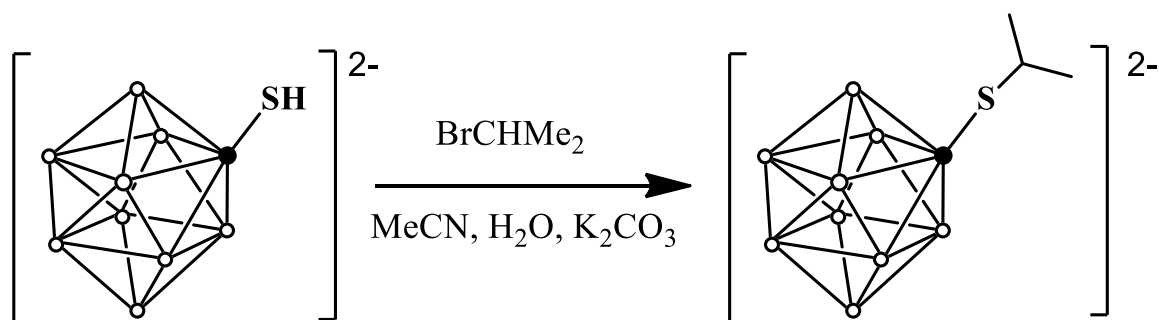


Рис. 39. ИК спектр 2-BrCH₂CONH₂ (сверху) и (n-Bu₄N)[B₁₀H₉S(CH₂COOEt)₂] (снизу).

Взаимодействие сульфанил-κлозо-декаборатного аниона с изопропилбромидом приводит к образованию моно-S-замещенного производного [B₁₀H₉SCHMe₂]²⁻:



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

Сульфониевые производные [B₁₀H₉SR₂]⁻ обладают очень высокой устойчивостью к действию кислот и оснований. Так, щелочной и кислотный гидролиз аниона [B₁₀H₉S(CH₂COOEt)₂]⁻ при большом избытке кислоты или основания приводит лишь к гидролизу по группе сложного эфира до аниона

$[B_{10}H_9S(CH_2COO)_2]^{3-}$, совершенно не затрагивая сульфониновую группу, что говорит об очень высокой устойчивости производных *клозо*-декаборатного аниона данного типа.

В ^{11}B ЯМР спектрах производных с пendantsкими сложноэфирными и карбоксильными группами не наблюдается существенных изменений, позволяющих следить за ходом реакции. В 1H ЯМР спектре конечного продукта исчезают сигналы от этильной группы и появляется уширенный сигнал от карбоксильного атома водорода (рис. 40).

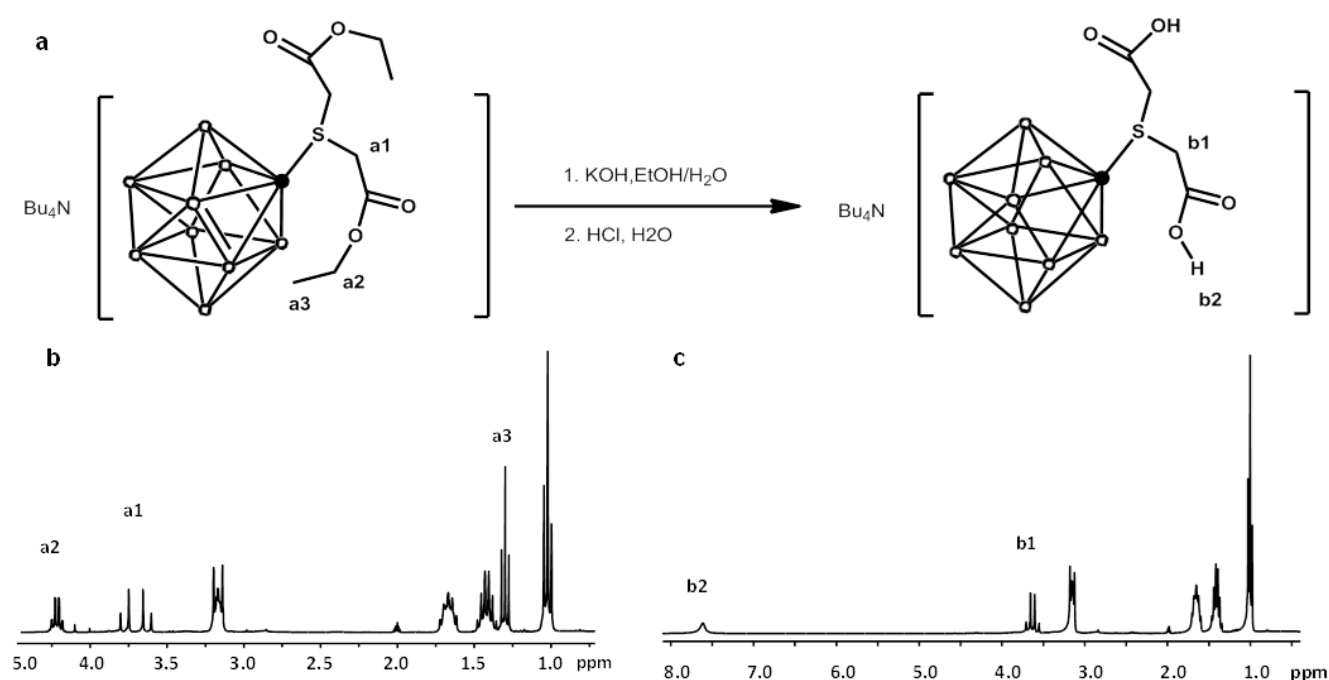


Рис. 40 Схема гидролиза аниона $[B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ (a) и 1H ЯМР спектр соединений $(n-Bu_4N)[B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ (b) и $(n-Bu_4N)_3[B_{10}H_9S(CH_2COOH)_2][B_{10}H_9S(CH_2COO)_2H]$ (c).

Таким образом, использование реакций данного типа позволяет получать производные с различными функциональными группами и проводить их дальнейшие модификации, не затрагивая кластерный анион. При этом в зависимости от типа заместителя свойства аниона могут кардинально меняться, например, мы можем получать производные, существенно отличающиеся по гидрофобности (рис. 41).

В ^{11}B ЯМР спектрах полученных соединений наблюдается следующая картина: сигнал от *ipso*-атома бора практически не смещается относительно сигнала в исходном соединении, а сигналы от двух неэквивалентных апикальных вершин разрешаются лучше, чем в исходном соединении и разница составляет примерно 1 м.д. Сигналы от экваториальных атомов проявляются в виде максимумов с интегральным соотношением 4:3 (рис. 42).

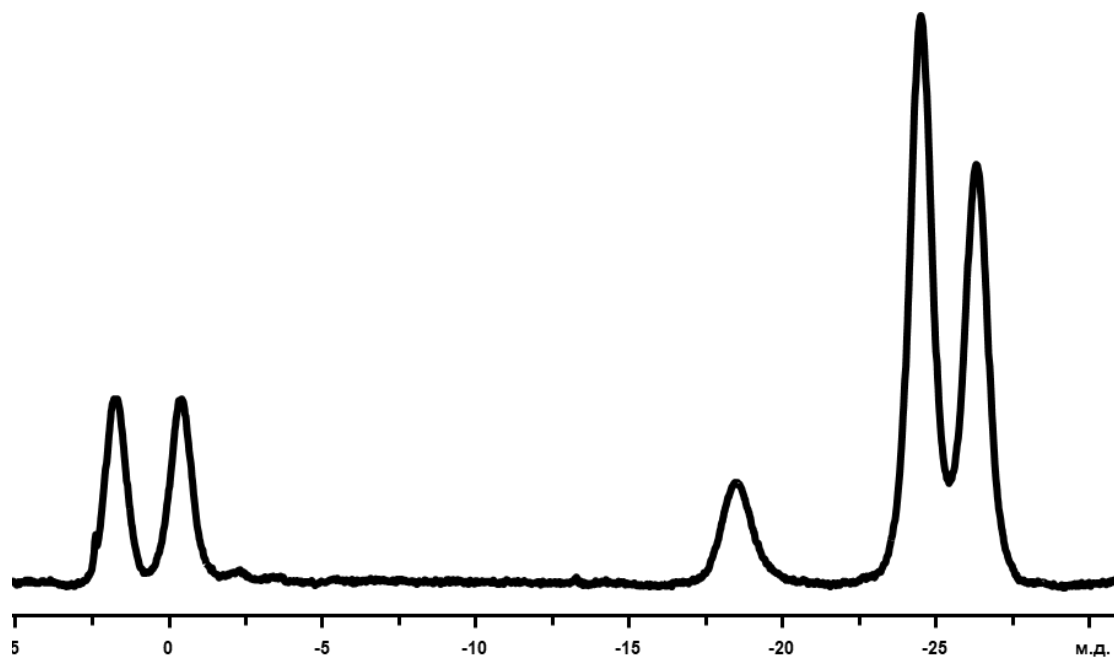


Рис. 42. ^{11}B ЯМР спектр аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCH}_3]^{2-}$

Нами была исследована гидролитическая стабильность натриевых солей сложных тиоэфиров аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ уксусной, бензойной и трифторуксусной кислот $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCH}_3]^{2-}$, $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCF}_3]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOC}_6\text{H}_5]^{2-}$ в водных растворах при pH = 2, 3.5, 5, 6.5, 8, 9.5, 11 и 12.5. За процессом гидролиза следили по данным ^{11}B ЯМР, контролируя время полураспада тиоэфира по аналогии с [54].

Все тиоэфиры показали наибольшую устойчивость при pH=5, со временем полураспада 17 ч для $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCF}_3]^{2-}$, 168 часов для $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOC}_6\text{H}_5]^{2-}$ и 600 часов для $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCH}_3]^{2-}$ (рис. 43-рис. 45, табл. 1), что хорошо согласуется с данными, полученными Габелем в [54] для аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCOCH}_3]^{2-}$.

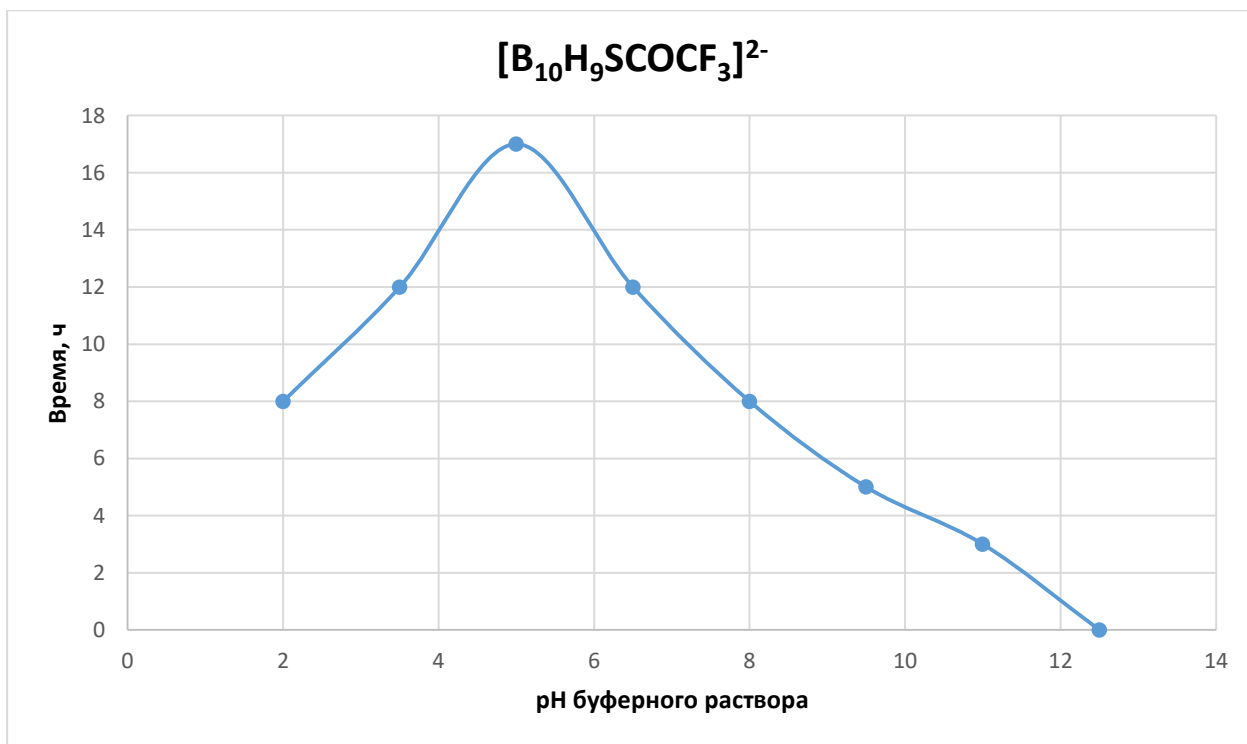


Рис. 43. Зависимость времени полураспада аниона $[B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$ в зависимости от pH буферного раствора

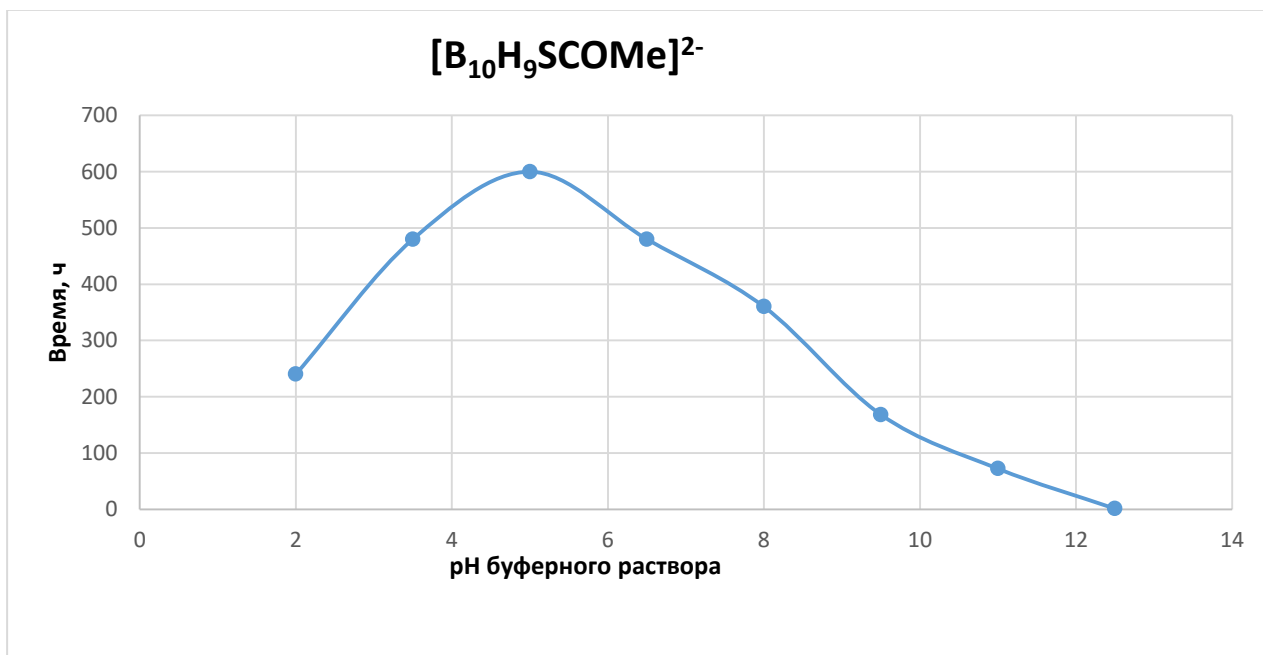


Рис. 44. Зависимость времени полураспада аниона $[B_{10}H_9SCOPh]^{2-}$ в зависимости от pH буферного раствора

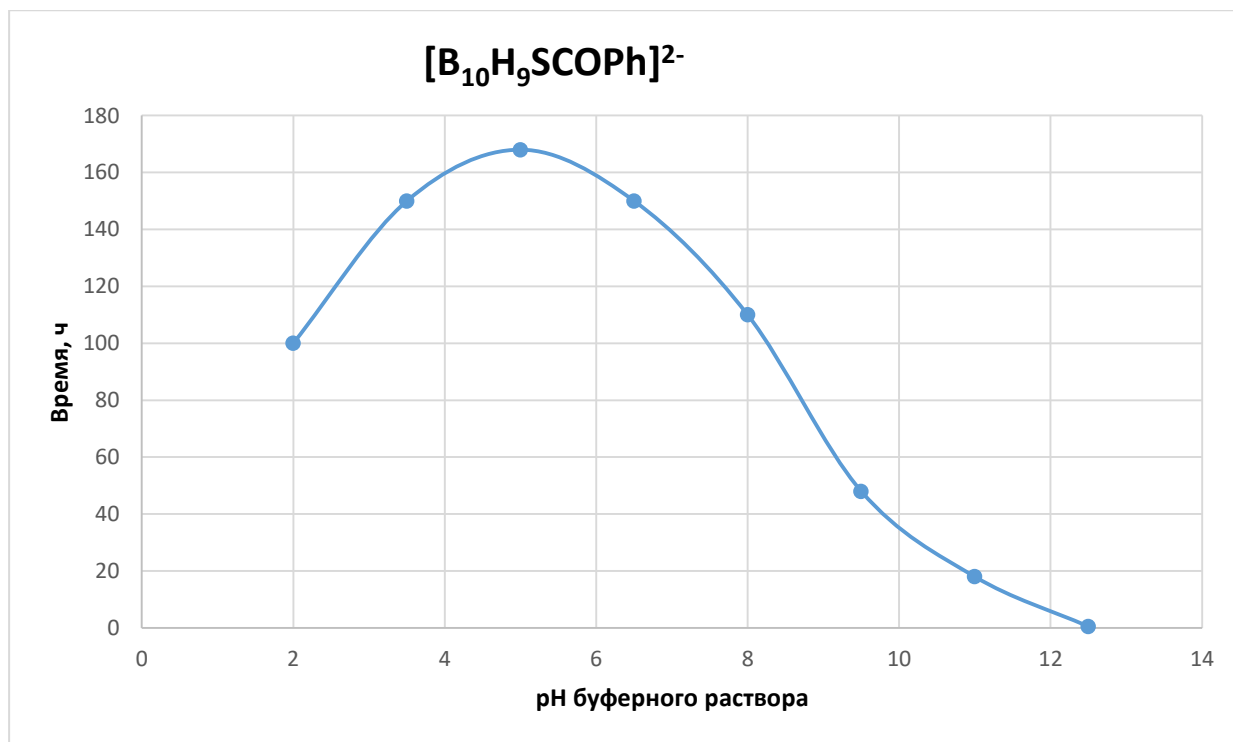


Рис. 45. Зависимость времени полураспада аниона $[B_{10}H_9SCOCH_3]^{2-}$ в зависимости от pH буферного раствора

3.2 Данные рентгеноструктурного анализа

Структуры анионов соединений **1**, **2**, **4**, $(Ph_4P)_2$ **6**, **11**, **16**, **17**, **20**, $(Ph_4P)_2$ **22**, $(Ph_4P)_2$ **23**, $(n-Bu_4N)Cs_5$ **24**, и **25** приведены на рис.46-рис. 57.

Некоторые длины связей для полученных соединений приведены в таблице 3.

Длина связей B-S полученных соединений лежит в диапазоне 1.867-1.910 Å. Эти значения очень близки к длинам связей B-S в различных замещенных производных клозо-декаборатного аниона (1.828-1.913 Å) и клозо-додекаборатного аниона (1.872-1.924 Å), опубликованных в литературе соединений (тибл. 4).

Таблица 3. Некоторые длины связей в полученных структурах.

Содениение	Длина связи, Å				
(Ph₄P)₂6	B-S 1.881(2)	S-H 1.39(3) 1.40(4)			
(n-Bu₄N)₂6	1.846(5) 1.816(7)				
1	B-S 1.903(4)	S-C 1.750(4)	C-N 1.328(4) 1.334(4)	N-CH ₃ 1.458(5) 1.468(5)	
2	B-S 1.888(5)	S-C 1.708(5)	N-C 1.298(6)	N-CH ₃ 1.474(6) 1.474(6)	
4*	B-S 1.87(1) 1.885(10)	S-C(1) 1.819(9) 1.795(9)	S-C(4) 1.785(10) 1.80(1)		
13	B-S 1.875(2)	S-CH ₂ 1.8182(18) 1.8349(18)			
11**	B-S 1.872(8)	S-CH ₂ 1.796(8) 1.816(7)	CH=CH ₂ 1.303(11) 1.300(11)		
16	B-S 1.910(3)	S-CH ₂ 1.801(3) 1.809(3)	C=O 1.197(4) 1.199(4)	C-O 1.333(4) 1.331(4)	CH ₂ -O 1.475(4) 1.474(4)
17*	B-S 1.886(5) 1.886(5)	S-CH ₂ 1.803(6) 1.831(6)	C=O 1.221(6) 1.238(6)	C-NH ₂ 1.304(7) 1.325(7)	
20	B-S 1.896(2)	S-C 1.814(2) 1.810(2)			
(Ph₄P)₂22	B-S 1.887(3)	S-C 1.759(3)	C=O 1.231(3)		
(Ph₄P)₂23***	B-S 1.867(5)	S-C 1.707(5)	C=O 1.266(6)		
(n-Bu₄N)Cs₅24 ****	B-S 1.856(14) 1.875(14) 1.896(14)	S-C 1.704(14) 1.712(13) 1.724(13)	C=O 1.207(14) 1.207(14) 1.210(14)	C-C 1.612(15) 1.585(14) 1.579(15)	
25*	B-S 1.898(7) 1.881(7)	S-C 1.808(6) 1.795(6) 1.813(6) 1.797(6)	C-C 1.516(8) 1.505(8) 1.497(8) 1.519(9)	C-O 1.241(7) 1.255(7) 1.208(7) 1.316(8)	C=O 1.196(7) 1.309(7) 1.194(8) 1.315(8)

* Данные для двух кристаллографически независимых анионов

** Данные для упорядоченного аниона

*** данные для аниона с большей заселенностью

**** Данные для трех кристаллографически независимых анионов

Таблица 4. Некоторые длины связей В-S для соединений *клозо*-декаборатного аниона, опубликованных в CSD

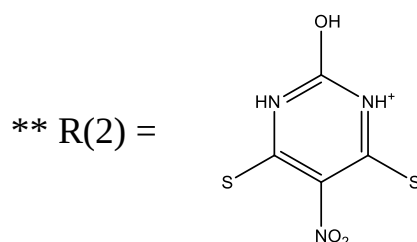
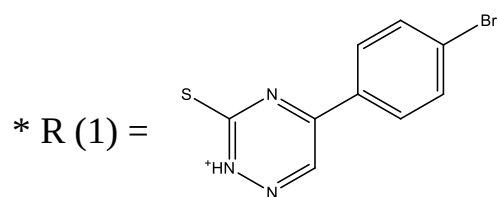
заместитель	В-S, Å
2-SH[83]	1.892(5)
1-SMe ₂ [84]	1.85(2), 1.83(3)
1,6-SMe[35]	1.864(3), 1.871(3)
1,10-SMe[35] ₂	1.860(4), 1.862(4)
1-SMe-10-SMe ₂ [35]	1.860(4), 1.860(4)
1,10-(SMe ₂) ₂ [35]	1.864(3), 1.867(3)
1,6-(SMe ₂) ₂ [35]	1.862(5), 1.886(5)
2,8-(SMe ₂) ₂ [35]	1.885(5), 1.885(5)
2-SMe-1,10-(SMe ₂) ₂ [35]	1.854(5), 1.866(5), 1.866(5)
1,2,10-(SMe ₂) ₃ [35]	1.861(2), 1.877(2), 1.862(2)
1-SCN[85]	1.882(5)
2-SCN[86]	1.913(6)
1,10-(SCN) ₂ [85]	1.887(7), 1.897(7)

Анализ длин связей В-S в полученных соединениях и соединениях, опубликованных в литературе, показывает, что нет четкой градации между длинами связей в сульфониевых и сульфидных группах. Сравнение же между производными анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ показывает, что в целом связи В-S в *клозо*-декаборатных анионах короче, чем в *клозо*-додекаборатных анионах, что хорошо согласуется с данными о том, что анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обладает большими электронодонорными свойствами, чем анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [93].

В структурах **1** и **2** (рис.46-47, табл. 3) длина связи S-C близка к типичной связи $C(sp^2)$ -S в системах C=C-S-C (1.751 Å) и ароматическом тиофеновом кольце (1.712 Å)[94]. Высота N-пирамид составляет 0.100 и 0.057 Å в **1** и 0.019 Å в **2**. C-N связи существенно короче, чем типичные $C(sp^2)$ -N связи в C=C-N-C₂ системах (1.355 Å [94]). Эти данные говорят о том, что связи S-C и C-N в соединениях **1** и **2** сопряжены. Аналогично сопряжены S-C и C=O связи в соединениях **(Ph₄P)₂22**, **(Ph₄P)₂23** и **(n-Bu₄N)Cs₅24** (рис. 54-56, табл. 3): связь S-C очень близка к таковым в соединениях **1** и **2**, карбонильные связи удлиняются по отношению к типичным $C(sp^2)=O$ связям в C₂-C=O и C_{ar}-C=O системах (1.210 и 1.221 Å, соответственно [94]).

Таблица 5. Некоторые длины связей В-S для соединений *клозо*-додекаборатного аниона, опубликованных в CSD

S-H[87]	1.90(2)
SMe[52]	1.872(2)
SMe ₂ [50]	1.894(4)
1-SMe-7-SMe ₂ [52]	1.911(6), 1.870(6)
1,2-(SMe ₂) ₂ [51]	1.906 (4), 1.907(4)
1,7-(SMe ₂) ₂ [50]	1.893(3), 1.903(3), 1.897(3)
1,12-(SMe ₂) ₂ [50]	1.907(3), 1.907(3)
S(Me)Bn-CH=CH ₂ [88]	1.905
S(Me)CH ₂ CH[P(O)(O-Et) ₂] ₂ [34]	1.905
R(1)*[60]	1.900(6)
S-S(O)Et[59]	1.898(8)
R(2)**[89]	1.892(4), 1.902(4)
7-SMe ₂ -1-S(Me)(i-Pr) [34]	1.907, 1.900
7-SMe ₂ -1-S(Me)Bn[34]	1.894, 1.894
7-SMe ₂ -1-S(Me)CH ₂ CH ₂ OC(O)-C(Me)=CH ₂ [88]	1.905, 1.898
7-SMe ₂ -1-S(Me)Bn-CH=CH ₂ [88]	1.898, 1.898, 1.891, 1.889
1,7-(SMe ₂) ₂ -9-Ph(NO ₂) ₂ [39]	1.896, 1.904, 1.903
1,12-[S(Me)NH ₂] ₂ [34]	1.885, 1.885
1,7-[S(Me)Bn] ₂ [34]	1.904, 1.900
1,2-[S(Me)CH ₂ C≡CH] ₂ [34]	1.895, 1.904
1,2-(SBn ₂) ₂ [53]	1.906(3), 1.906(3)
SCN[90]	1.92(1)
SCN[91]	1.894(5)
1,7-(SCN) ₂ [92]	1.906, 1.886



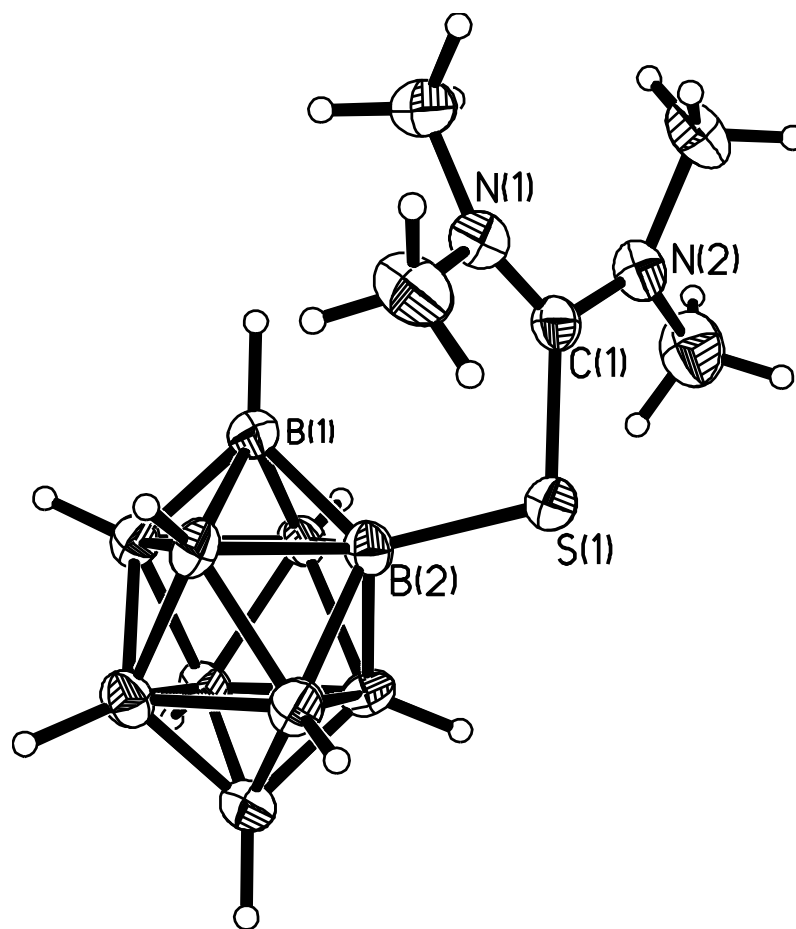


Рис. 46. Структура аниона в соединении $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]$

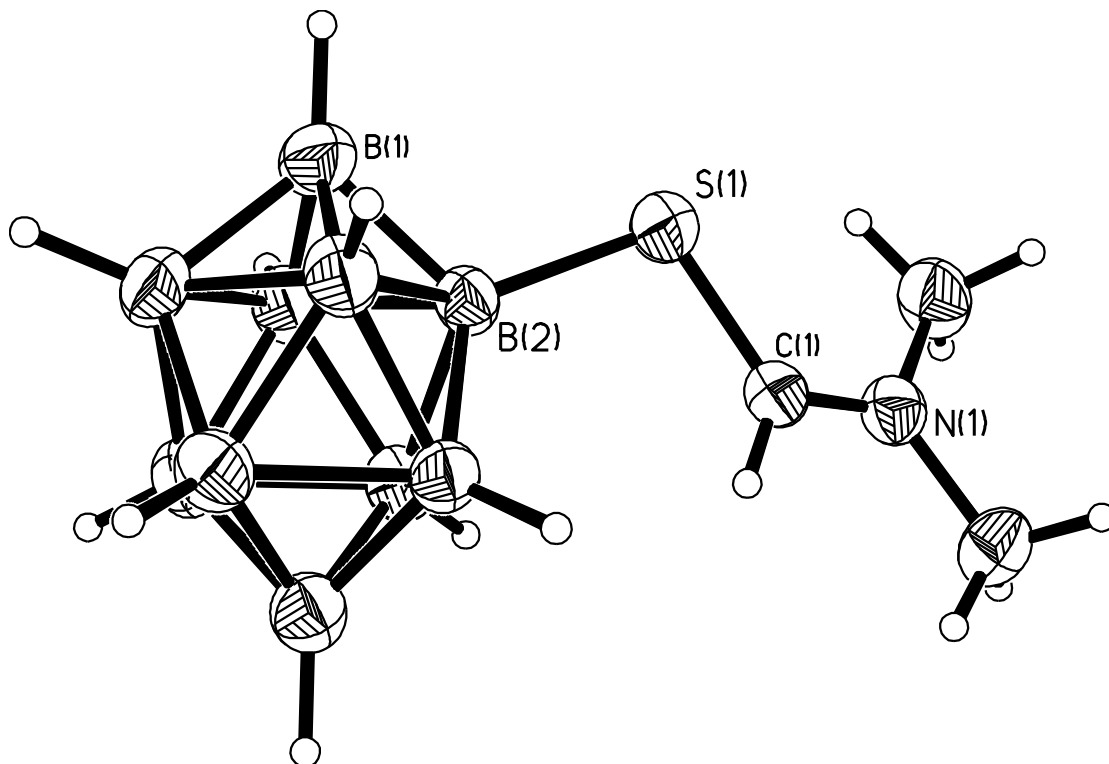


Рис. 47. Структура аниона в соединении $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCHNMe}_2]$

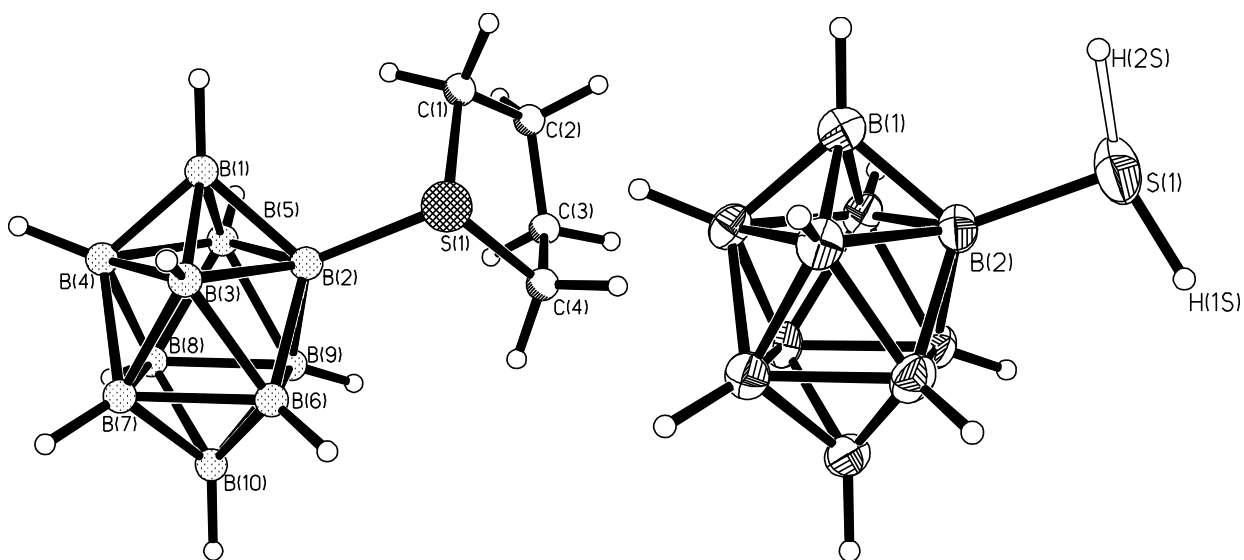


Рис. 48. Структуры анионов в соединении $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2)_4]$ (слева), и $(\text{Ph}_4\text{P})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$. Атом H(S) разупорядочен на две позиции.

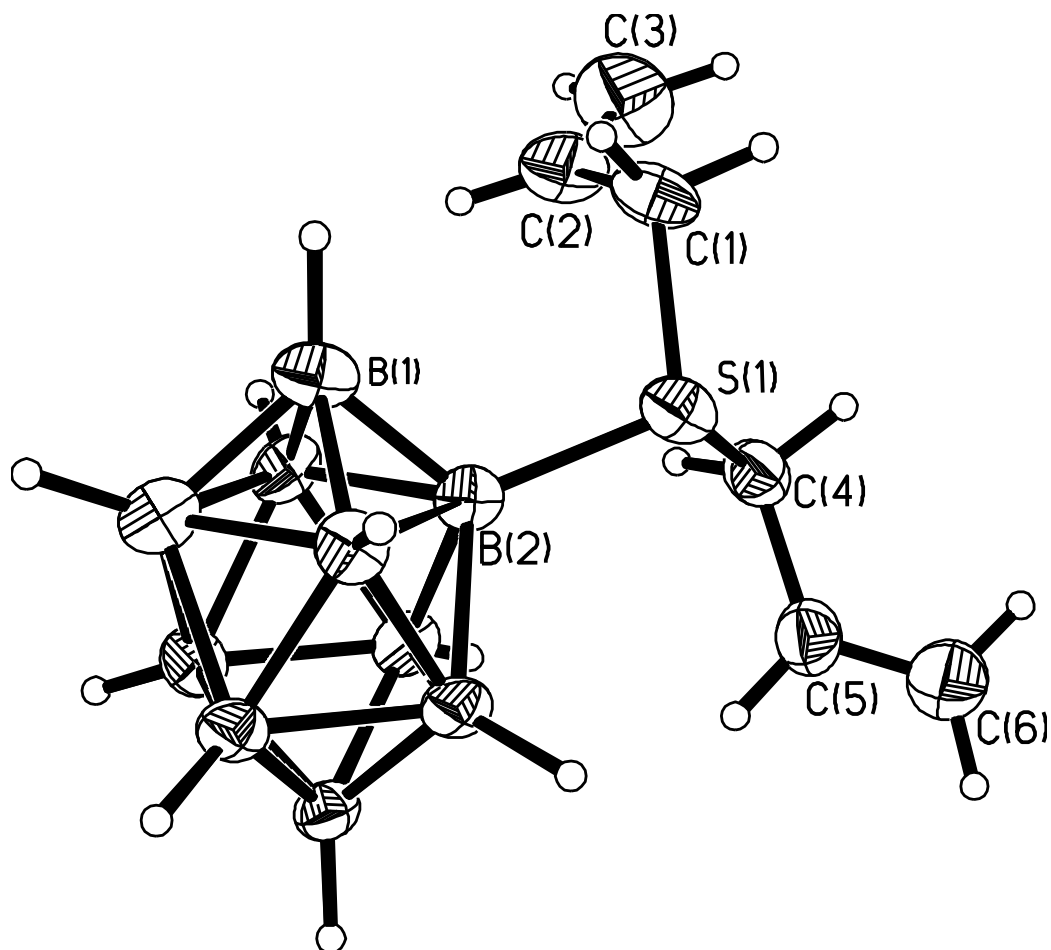


Рис. 49. Структуры анионов в соединении $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2]$.

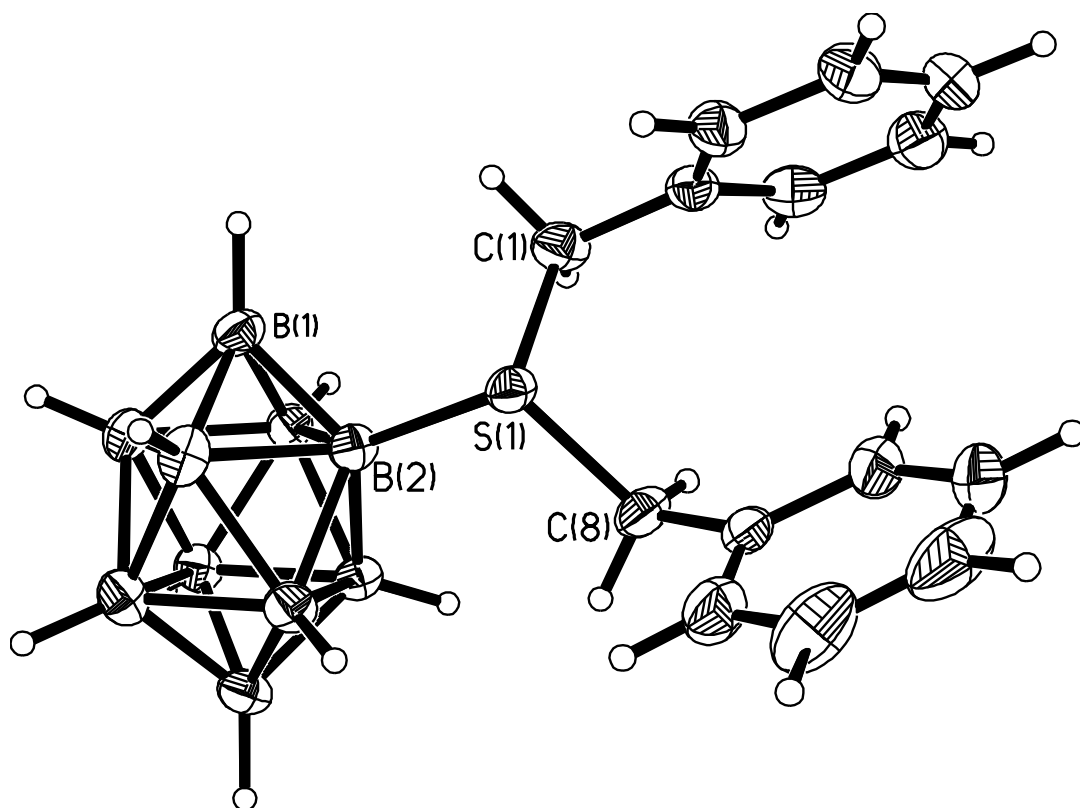


Рис. 50. Структура аниона в соединении $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$.

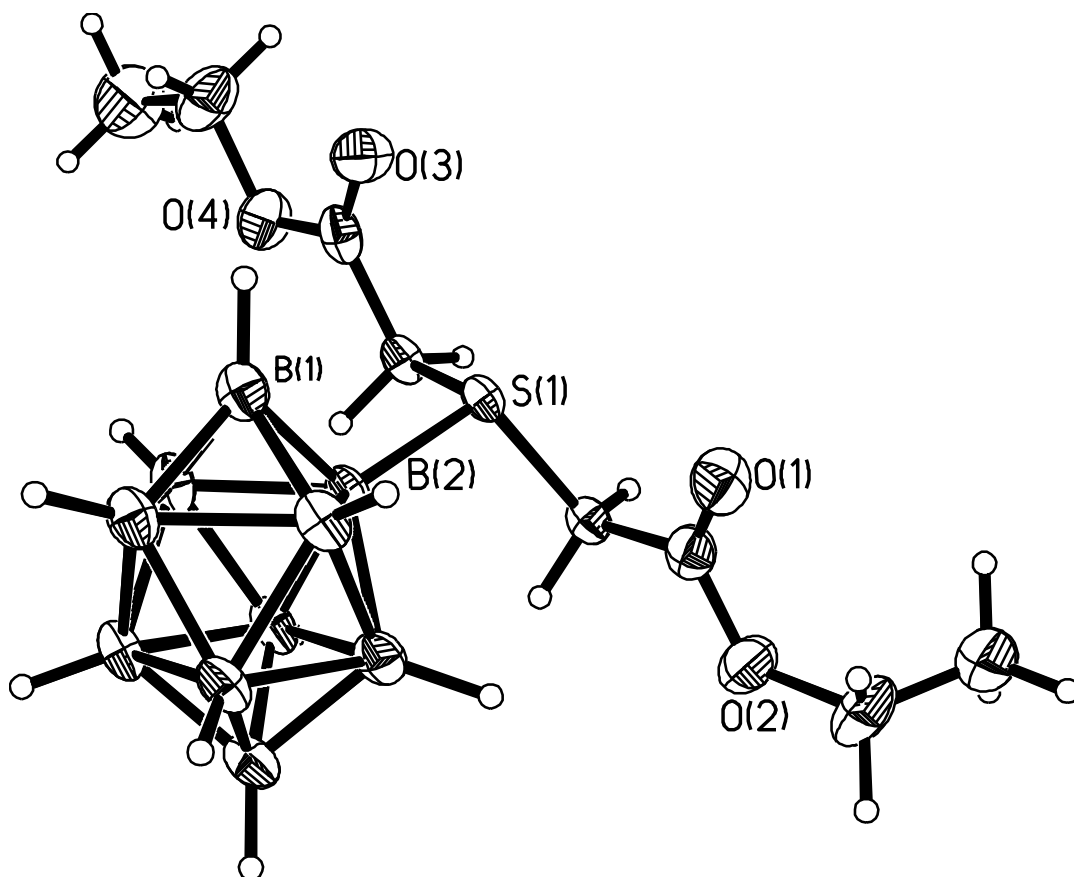


Рис. 51. Структуры аниона в соединении $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOEt})_2]$.

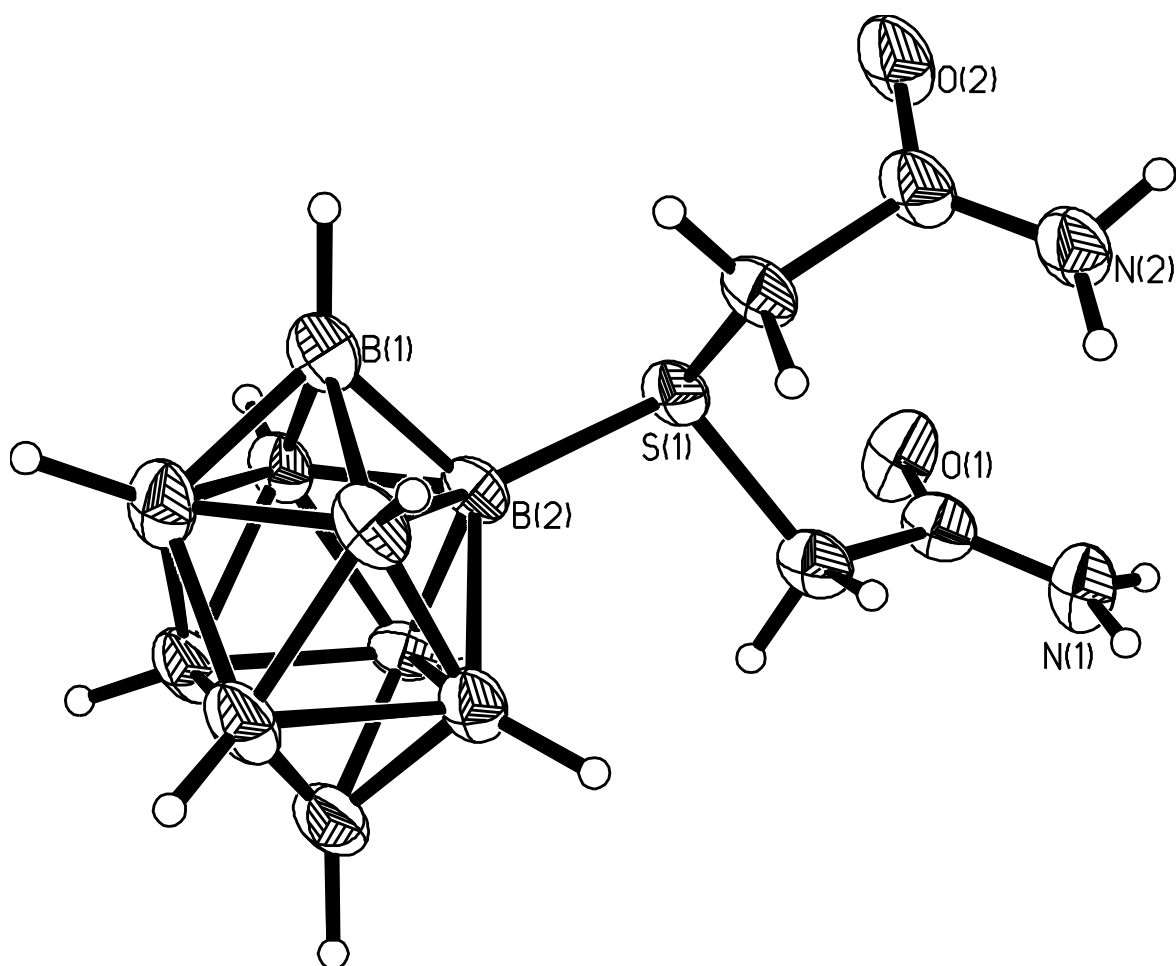


Рис. 52. Структуры аниона в соединении $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CONH}_2)_2]$.

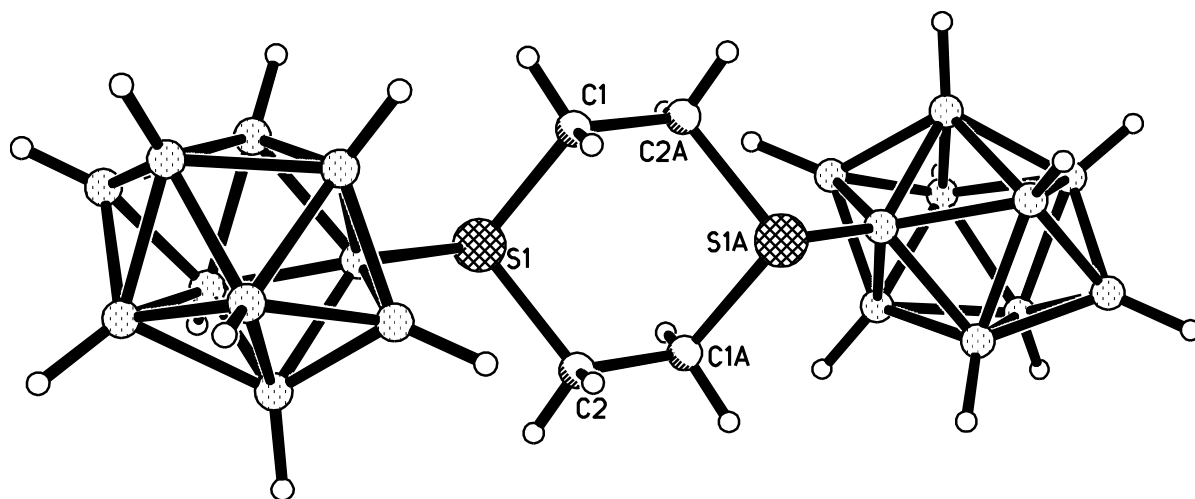


Рис. 53. Структуры аниона в соединении $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{-2-S B}_{10}\text{H}_9]$.

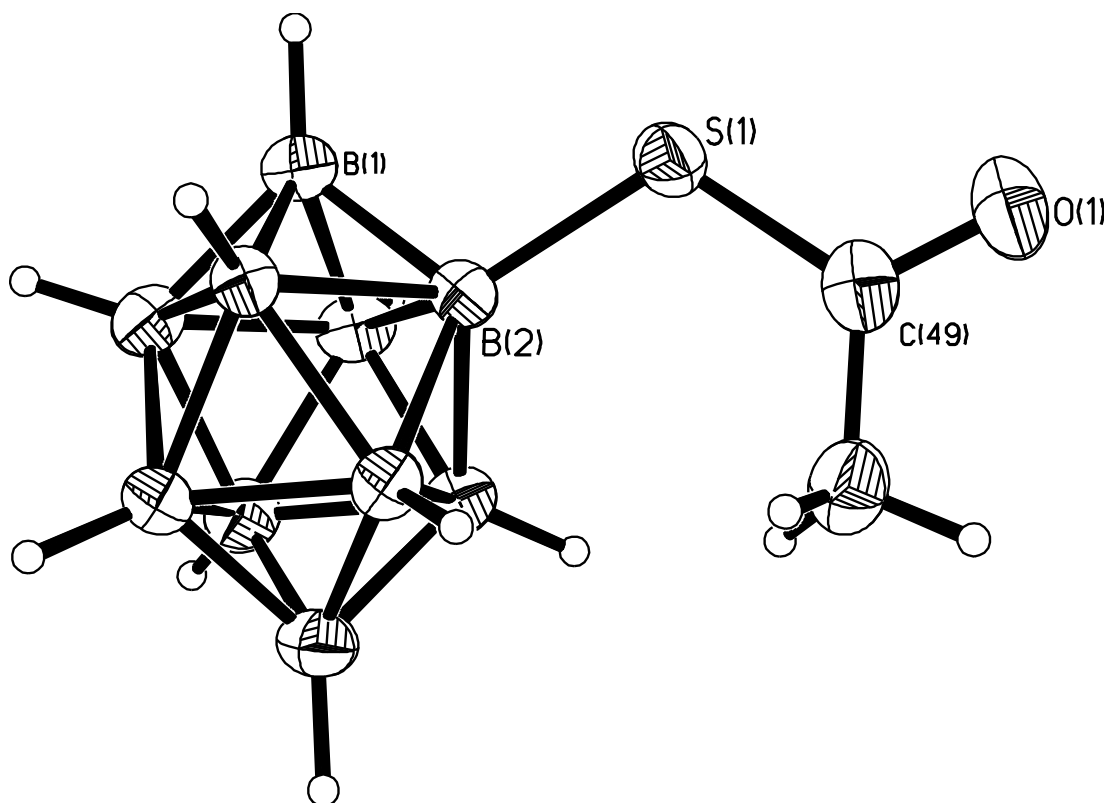


Рис. 54. Структуры аниона в соединении $(\text{Ph}_4)_2\text{P}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCOMe}]$.

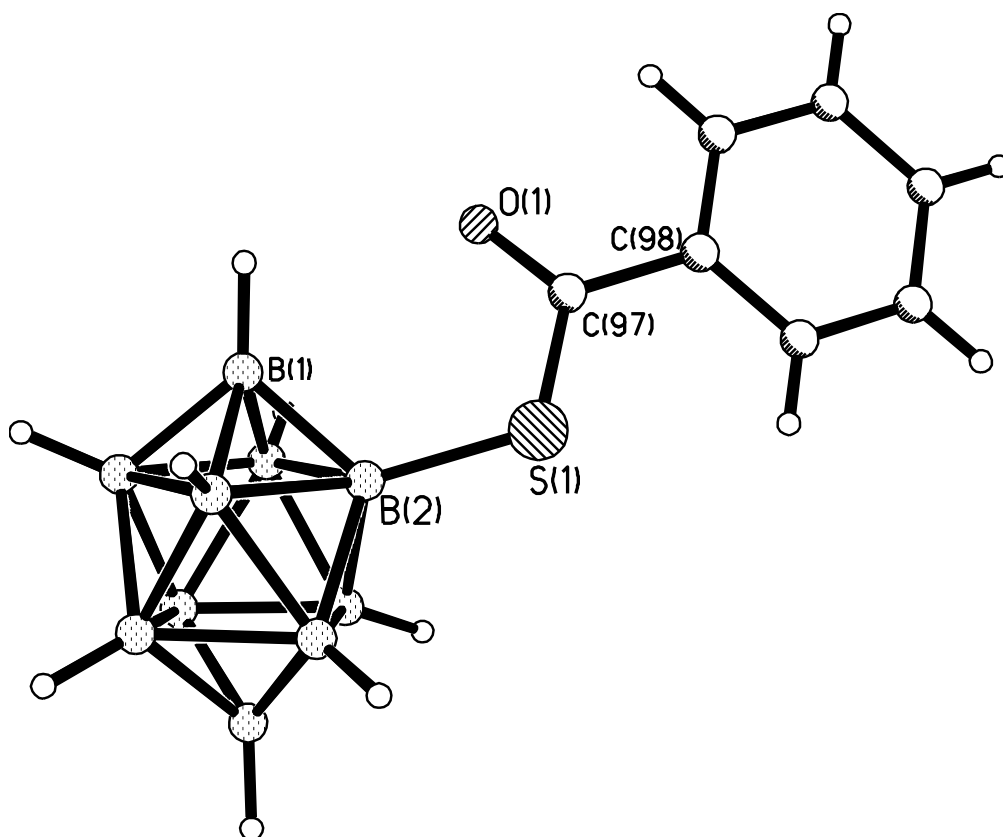


Рис. 55. Структуры аниона в соединении $(\text{Ph}_4)_2\text{P}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCOPh}]$.

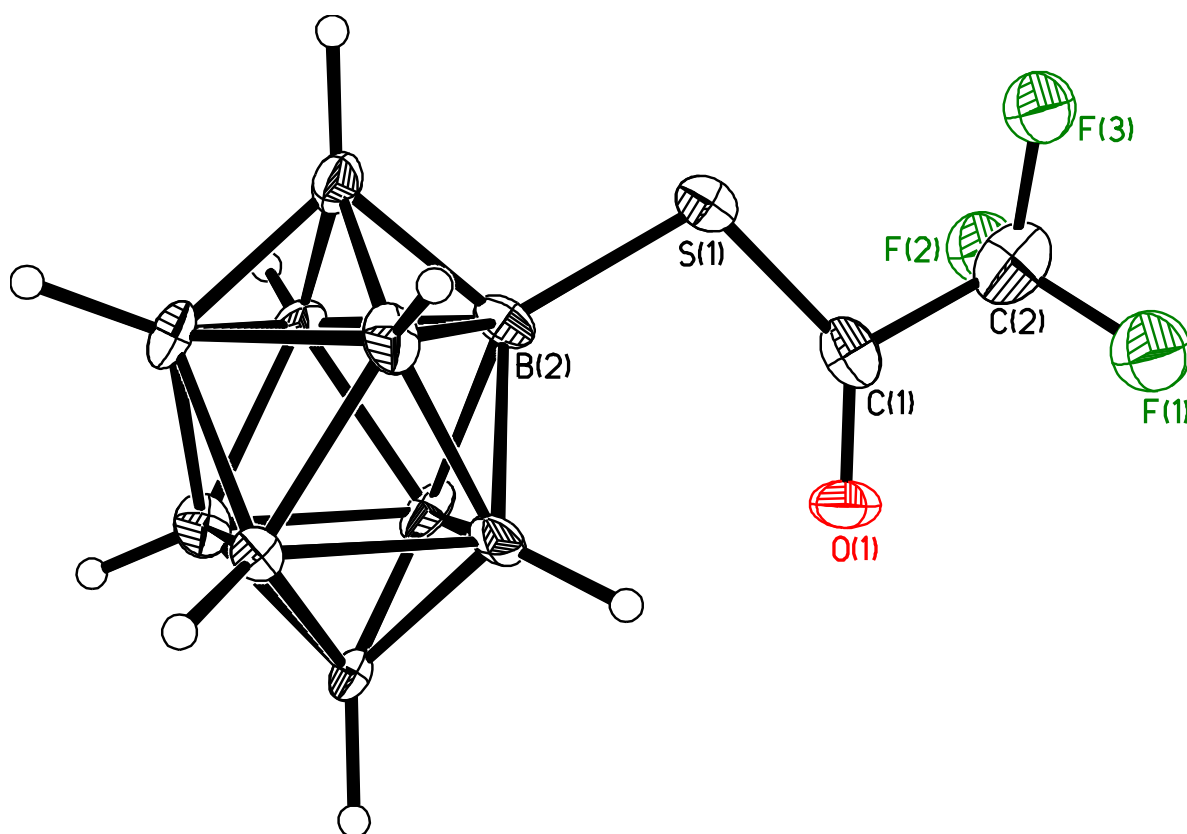


Рис. 56. Структуры аниона в соединении $(\text{Ph}_4)\text{P}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCF}_3]$.

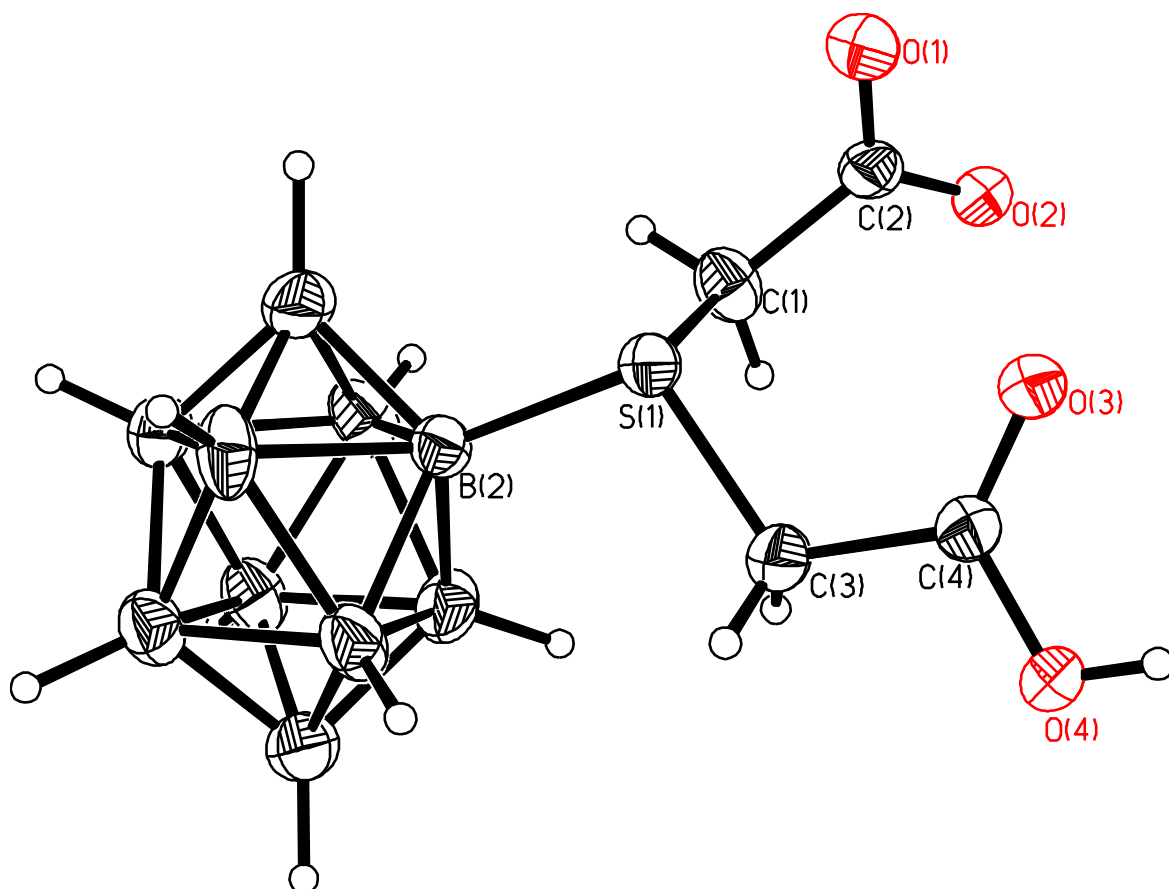


Рис. 57. Структуры аниона в соединении $n\text{-Bu}_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$.

В анионах соединений **4**, **11**, **13**, **16**, **17**, **20** и **25** (рис. 48-53, рис. 57, табл. 3) длины связей S-C лежат в диапазоне 1.785-1.835 Å, что согласуется с диапазонами типичных C(sp³)-S связей, зависящих от соседних групп (1.789-1.856 Å [94]). В этих анионах сульфанильных фрагмент BC₂S имеет пирамидальную конфигурацию с высотой S-пирамиды 0.719-0.825 Å. Циклические заместители S(1)-C(4) и S(2)-C(8) у экваториальных атомов B(2) и B(12) в соединении **4** имеют конформацию конверта с атомами C(3) и C(7) в «уголке». Разворот заместителей относительно борных полиэдров приблизительно одинаков: торсионные углы B(1)-B(2)-S(1)-C(1) и B(11)-B(12)-S(2)-C(8) составляют 53.6° и -56.6°. В соединении **20** образующийся циклический заместитель связывает два борных остова и имеет конформацию кресла, в котором оба кластерных аниона находятся в экваториальном положении, не образуя при этом стерических затруднений.

В структуре **17** упаковка определяется амидными группами аниона. Два атома Н из четырех от двух независимых NH₂-групп образует N-H...О водородные связь с атомом кислорода соседнего аниона (табл. 6). Пары водородных связей между двумя кристаллографически независимыми анионами образуют восьмичленные Н-циклы (рис. 58). Система водородных связей соединяет анионы в зигзагообразные цепи, идущие вдоль оси а. Второй атом водорода каждой NH₂-группы образует слабые N-H...Н-В взаимодействия (Н...Н, 2.15-2.31 Å) с *клозо*-декаборатным остовом соседей цепи. Эти водородные связи соединяют соседние цепи в анионные слои (011), содержащие положительно заряженные атомы S.

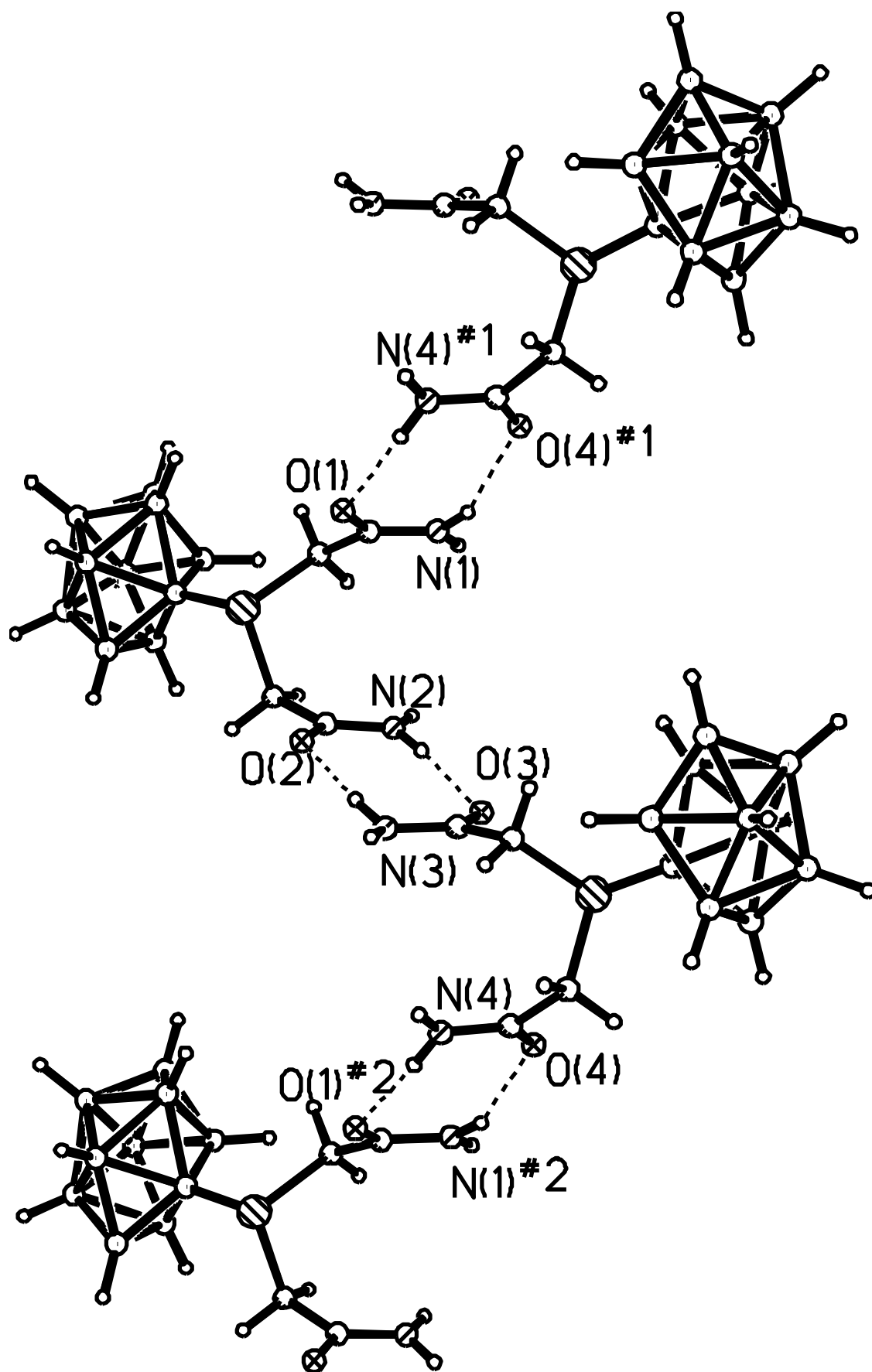


Рис. 58. Водородные связи в структуре 17.

Таблица 6. Водородные связи и В-Н...S взаимодействия в изученных структурах.

D-H...A	Преобразование симметрии для A	D-H, Å	H...A, Å	D...A, Å	Угол (DHA), °
(Ph ₄ P) ₂ 6'CH ₃ CN					
C(6)-H(6A)...N(1)	1-x, 1-y, -z	0.95	2.44	3.195(3)	136
7					
B(4)-H(4)...S(2B)	x, y, z	1.12	2.84	3.771(11)	141
B(20B)-H(202)...S(1)	1+x, y, z	1.12	2.57	3.60(2)	152
17					
C(7)-H(7A)...O(2)	1.5-x, -0.5+y, z	0.99	2.53	3.478(5)	159
C(9)-H(9A)...O(3)	x, y, z	0.99	2.48	3.270(4)	137
C(12)-H(12A)...O(2)	1-x, 0.5+y, 0.5-z	0.98	2.56	3.428(5)	147
B(8)-H(8)...S(1)	0.5+x, y, 0.5-z	1.10(3)	2.93(3)	3.853(3)	142(2)
(Ph ₄ P) ₂ 22					
N(1)-H(12N)...O(4)	x-1, y, z	0.88	2.08	2.898(6)	154
N(2)-H(22N)...O(3)	x, y, z	0.88	2.07	2.950(6)	174
N(3)-H(32N)...O(2)	x, y, z	0.88	1.99	2.863(6)	170
N(4)-H(42N)...O(1)	x+1, y, z	0.88	2.10	2.973(6)	171
(Ph ₄ P) ₂ 23					
C(52)-H(52A)...O(1)	-1+x, -1+y, z	0.98	2.30	3.272(4)	174
C(42)-H(42A)...N(1)	x, y, z	0.95	2.54	3.431(4)	157
25					
O(4)-H(4O)...O(2)	-x+2, -y+1, -z+1	0.83(8)	1.85(8)	2.655(6)	166(7)
O(6)-H(6O)...O(1)	x, y, z	1.21(12)	1.32(12)	2.523(6)	173(9)
O(8)-H(8O)...O(2)	-x+2, -y+1, -z+1	1.18(9)	1.37(9)	2.533(6)	168(7)

Независимая ячейка структуры **(n-Bu₄N)Cs₅24** содержит пять катионов цезия, один катион тетрабутиламмония, три замещенных *клозо*-боратных аниона [B₁₀H₉-SC(O)CF₃]²⁻ и полмолекулы этанола. Анионы имеют одинаковое строение, показанное для одного из них на рис. 56. Заместитель ориентирован *транс* относительно апикальной связи B(1)-B(2) и *цис* – относительно связи B(2)-S(1): торсионные углы B(1)-B(2)-S(1)-C(1) и B(2)-S(1)-C(1)-O(1) составляют -178.5° и -0.4°. Близкие значения имеют соответствующие углы и в двух других анионах: 179.7° и -2.4°, 179.2° и 2.6°. В кристаллах **(Ph₄P)₂22** и **(Ph₄P)₂23** ориентация заместителя относительно боргидридного полиэдра иная – *транс-транс* и *цис-цис*, соответственно.

Атомы кислорода всех трех независимых анионов связаны с атомом Cs(3) (Cs(3)-O 2.963(10), 2.968(10) и 2.993(9) Å). В окружение Cs(3) входят также ВН-

группы апикальных граней *клозо*-декаборатных полиэдров. Таким образом, анионы $[B_{10}H_9-SC(O)CF_3]^{2-}$ «хелатируют» атом Cs(3) (рис. 59). Окружение почти всех остальных атомов цезия в структуре образуют ВН-группы полиэдрических анионов – пяти анионов в случае Cs(1) и четырех – для Cs(2), Cs(4) и Cs(5). При пороге взаимодействия Cs–H, равном 3.50 Å, в окружение атома Cs(1) входят десять ВН-групп (3.03–3.42 Å), Cs(3) – восемь (3.06–3.50 Å), и по девять ВН-групп окружают остальные атомы цезия (2.96–3.29, 2.95–3.42 и 2.94–3.34 Å для Cs(2), Cs(4) и Cs(5) соответственно). Однотипность окружения нарушает разупорядоченная молекула этанола, которая в обеих ориентациях (атомы O(4) и O(5)) входит в окружение половины атомов Cs(5) структуры.

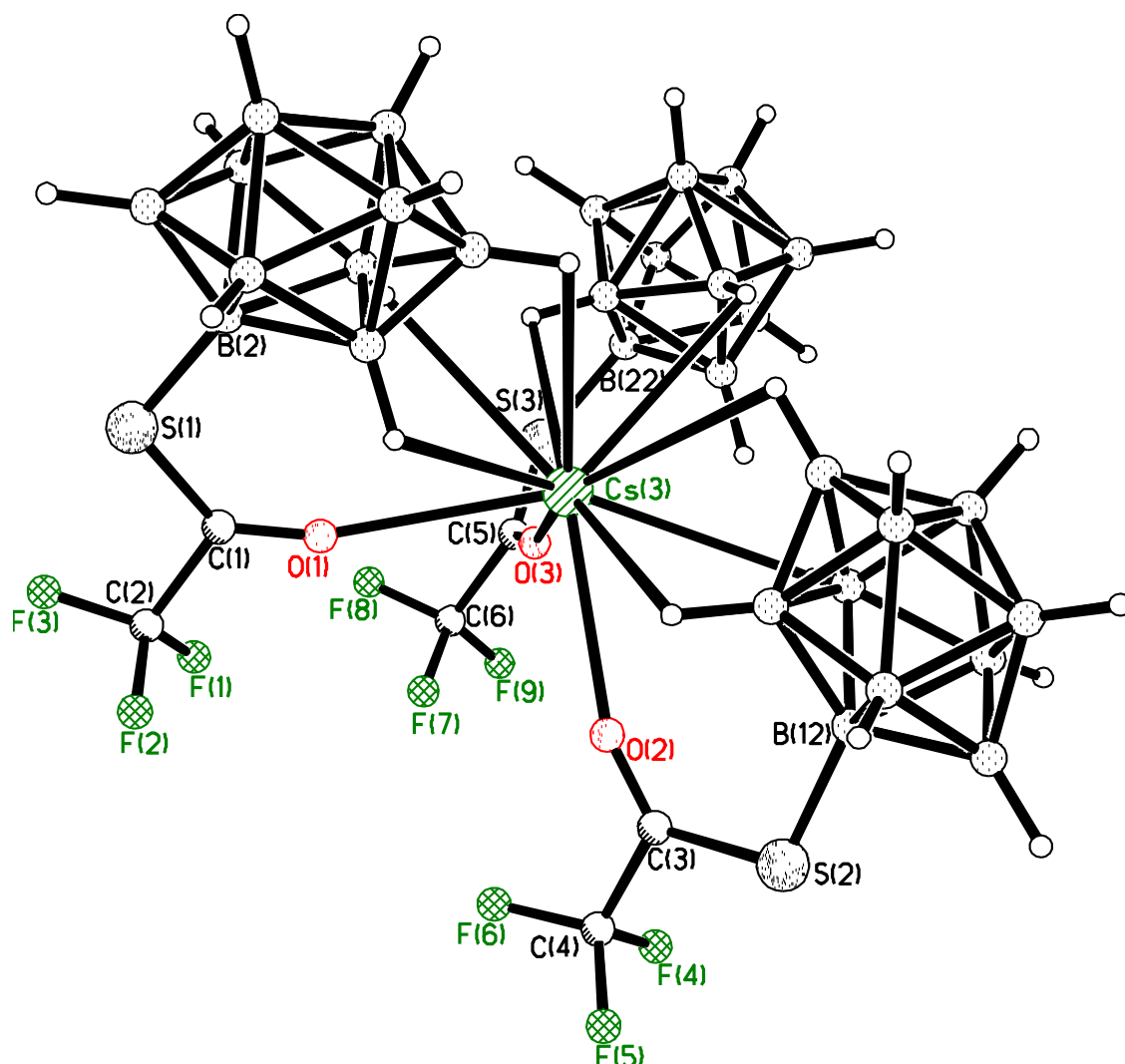


Рис. 59. «Хелатирование» атома Cs(3) тремя анионами $[B_{10}H_9-SC(O)CF_3]^{2-}$ в структуре $(n-Bu_4N)Cs_{524}$.

Взаимодействия между катионами цезия и анионами $[B_{10}H_9-SC(O)CF_3]^{2-}$ формируют в кристалле сдвоенные анионные слои, параллельные плоскости ab (рис. 60). Границы слоя образованы CF_3 -группами. Атомы Cs(1), Cs(2), Cs(4) и Cs(5), а также молекулы этанола, расположены внутри слоя. Атом Cs(3), как и $SC(O)CF_3$ заместители анионов, расположен с наружной стороны слоя, что определяет его особое окружение. Катионы тетрабутиламмония расположены между слоями (рис. 58.).

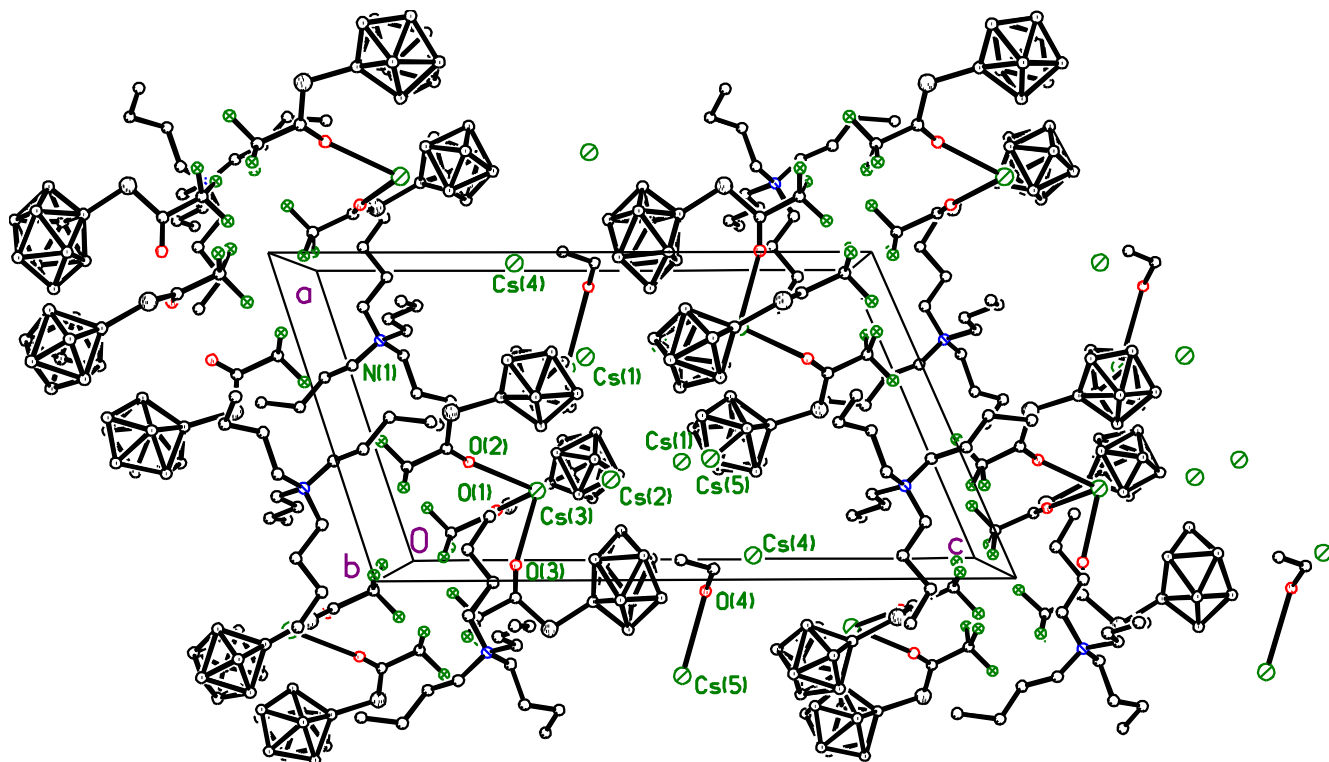
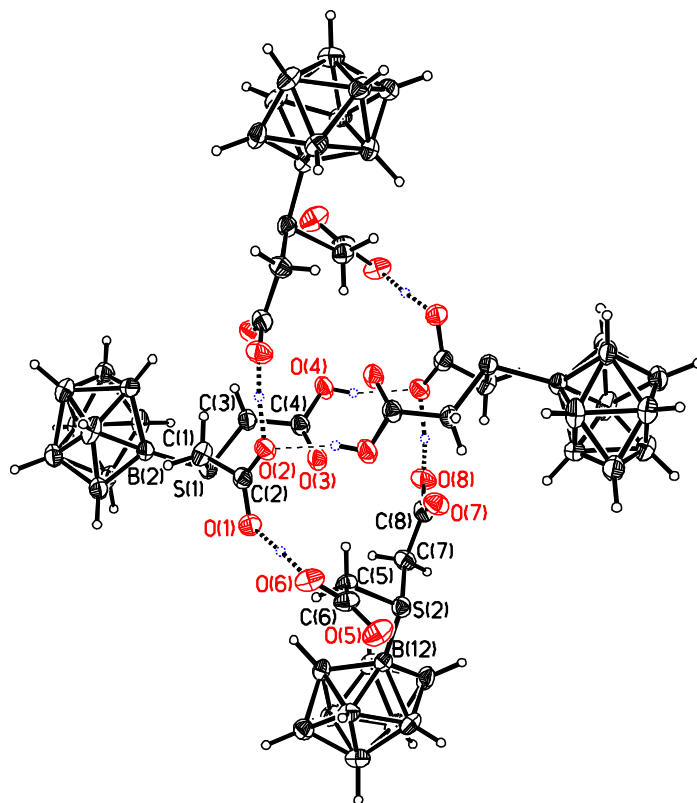


Рис. 60. Фрагмент упаковки в кристалле $(n-Bu_4N)Cs_524$. Проекция вдоль оси b . Атомы водорода не показаны. Разупорядоченные элементы показаны в одной из ориентаций.

Независимая ячейка соединения **25** содержит три катиона тетрабутиламмония и два замещенных *клозо*-боратных аниона. В одном анионе обе карбоксильные группы протонированы, в то время как в другом анионе (рис. 61) одна из групп депротонирована.

Длина C-O связи в четырех карбоксильных группах согласуется с положением трех кислотных атомов H у атомов O(4), O(6) и O(8): связи с этими атомами самые длинные (1.309–1.316 Å), вторая C-O связь в этих протонированных карбоксильных группах отчетливо соответствует двойной связи

Водородные связи, сформированные кислотными протонами, объединяют анионы в centrosymmetric six-membered negative tetramers (рис. 61-62). Согласно общепринятой классификации водородных связей [95], предложенной Джеффри [96], связи O(6)-H(6O)...O(1) и O(8)-H(8O)...O(2) сильные, а связь O(4)-H(4O)...O(2) – связь средней силы. Все три водородные связи почти линейны. Связи O(6)-H(6O) и O(8)-H(8O) удлиняются, но остаются короче, чем соответствующие расстояния H...O. Однако асимметрия сильных связей не может быть оценена этими расстояниями из-за большой погрешности определения атомов водорода. Более надежное указание асимметрии этих сильных водородных связей показывается длиной связей C–O в карбоксильных группах (табл. 5).



108

Структурные элементы упакованы в толстые слои, параллельные плоскости ac . Слои тетрамерных анионов и одного из катионов тетрабутиламмония (рис. 62) находятся при $y \sim 0$ и 0.5 . Другие слои, сформированные остальными катионами, локализованы при $y \sim 0.25$ и 0.75 .

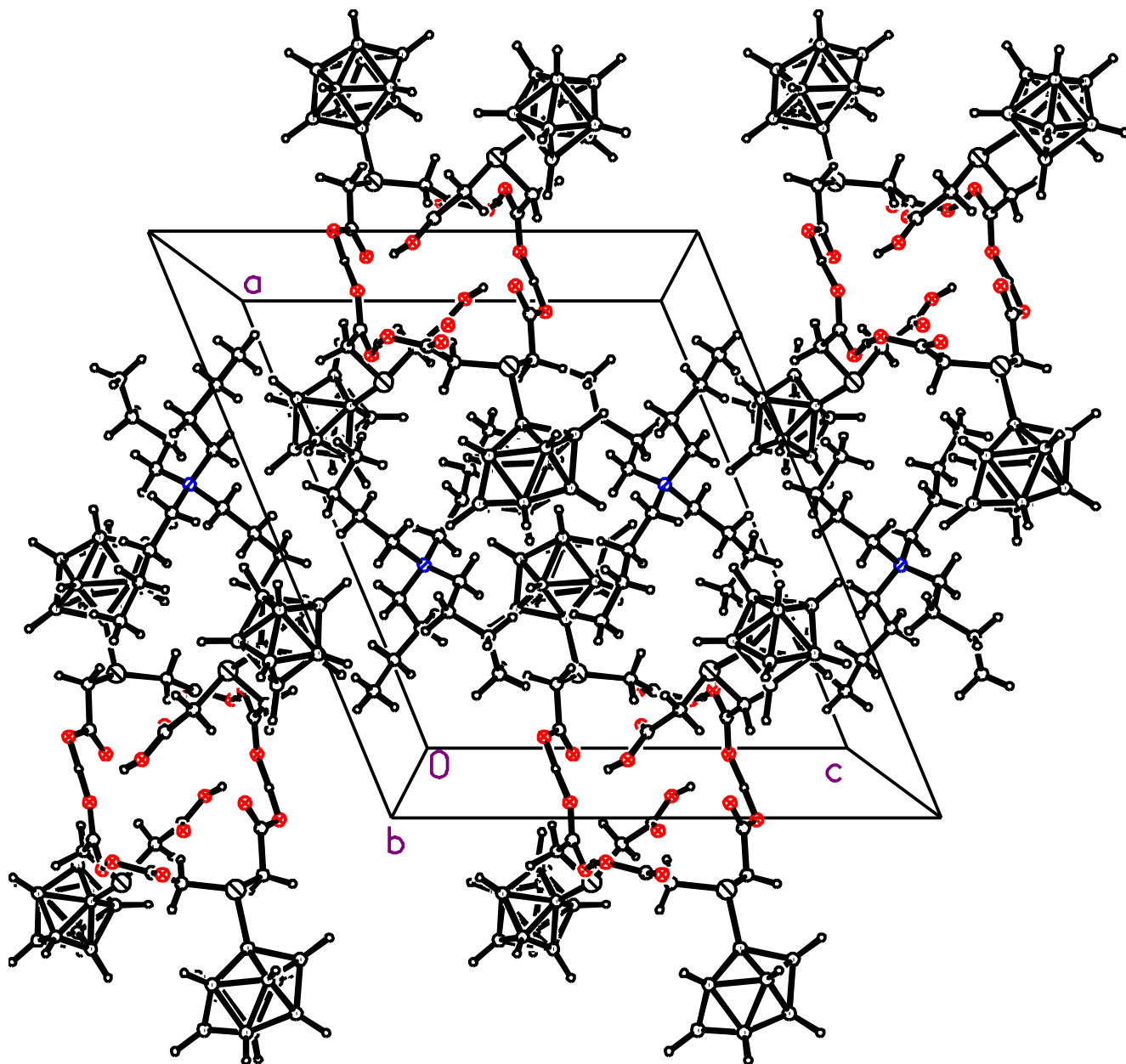
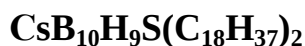


Рис. 62. Фрагмент упаковки в кристалле 25. Слой, образованный тетрамерными анионами и неупорядоченными катионами тетрабутиламмония, показанными в одной из ориентаций.

3.3 Супрамолекулярные системы с ионной проводимостью на основе



Синтезированные соединения состава $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ нашли практическое применение при разработки новых мембранных систем для ионоселективных сенсоров (ионоселективных электродов). Наличие в составе таких молекул полярного фрагмента (кластер бора) и длинноцепного алкильного заместителя при атоме серы, обеспечивающего хорошую смешиваемость таких производных с полимерной основой с одновременным введением групп, отвечающих за ионную проводимость, позволило нам создать новые супрамолекулярные системы с ионной избирательностью по отношению к уранил-иону и иону лития. Было сделано предположение, что по аналогии с катионообменными мембранами на основе солей тетрафенилбората и их аналогов синтезированные соединения будут обладать катионообменными свойствами за счет диссоциации солей $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ в органических растворителях которые не смешиваются с водой. На основе полученных таким образом жидких ионитов были изготовлены полимерные мембраны. В качестве растворителя пластификатора использовали трис(2-этилгексил)фосфат. Изготовленные ионоселективные электроды были исследованы с точки зрения их основных электроаналитических характеристик.

На рис. 63 представлена зависимость потенциала Li^+ -селективного электрода в растворах сульфата лития. Разработанный электрод обладал линейной зависимостью потенциала в диапазоне $p\text{Li}^+ = 2 - 4$, при этом предел обнаружения ионов лития составил $C_{\text{Li}^+} = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ (0.147 мг/л). Измеренные коэффициенты селективности приведены в таблице 7 и рис 64. Как следует из значений коэффициентов селективности, разработанный электрод показал относительно высокую избирательность по отношению к ионам лития в присутствии щелочных и основных щелочноземельных катионов и может быть рекомендован к применению для анализа водных растворов на содержание Li^+ .

Таблица 7. Измеренные коэффициенты селективности Li^+ -селективного электрода.

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

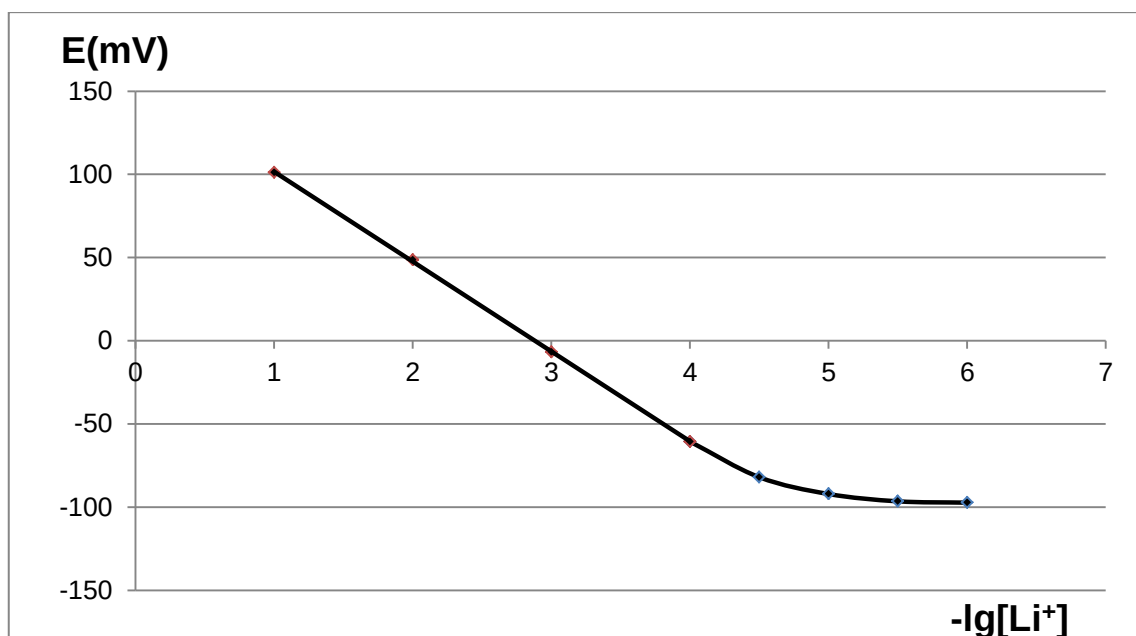


Рис. 63. Мембрана ионоселективного электрода для определения катиона лития

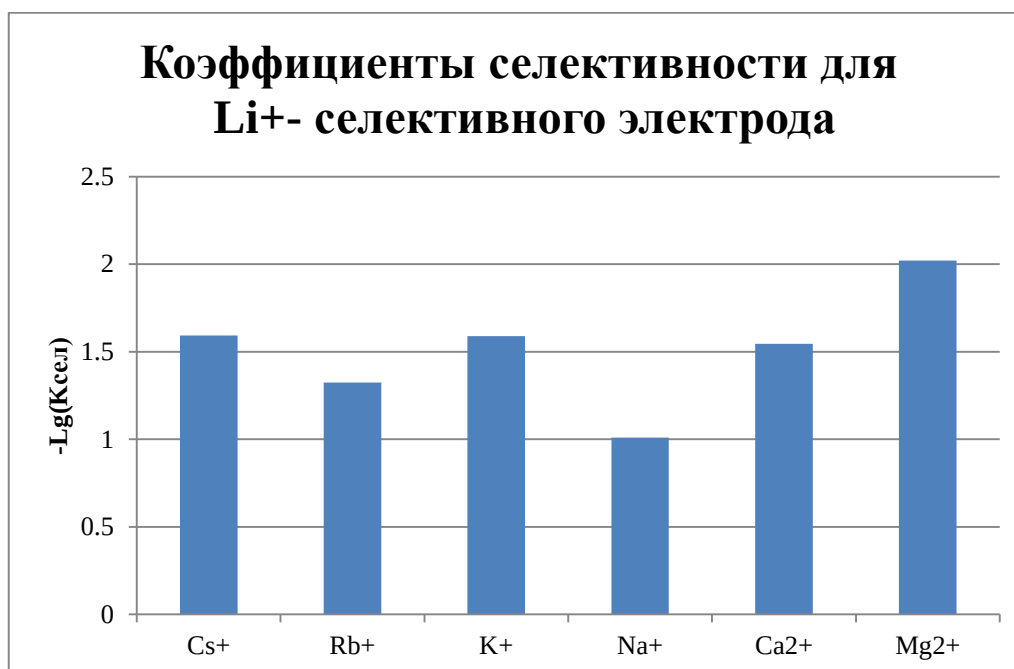


Рис. 64. Десятичный логарифм измеренных коэффициентов селективности Li^+ - селективного электрода.

На рис. 65 представлена зависимость потенциала UO_2^{2+} -селективного электрода в растворах ацетата уранила. Разработанный электрод обладал линейной зависимостью потенциала в диапазоне $\text{pUO}_2^{2+} = 2 - 6$, при этом предел обнаружения ионов лития составил $C_{\text{UO}_2^{2+}} = 1.6 \times 10^{-7}$ М. Измеренные коэффициенты селективности приведены в табл. 8 и рис 65. Как следует из значений коэффициентов селективности, разработанный электрод показал очень высокую избирательность по отношению к ионам уранила в присутствии щелочных и основных щелочноземельных катионов.

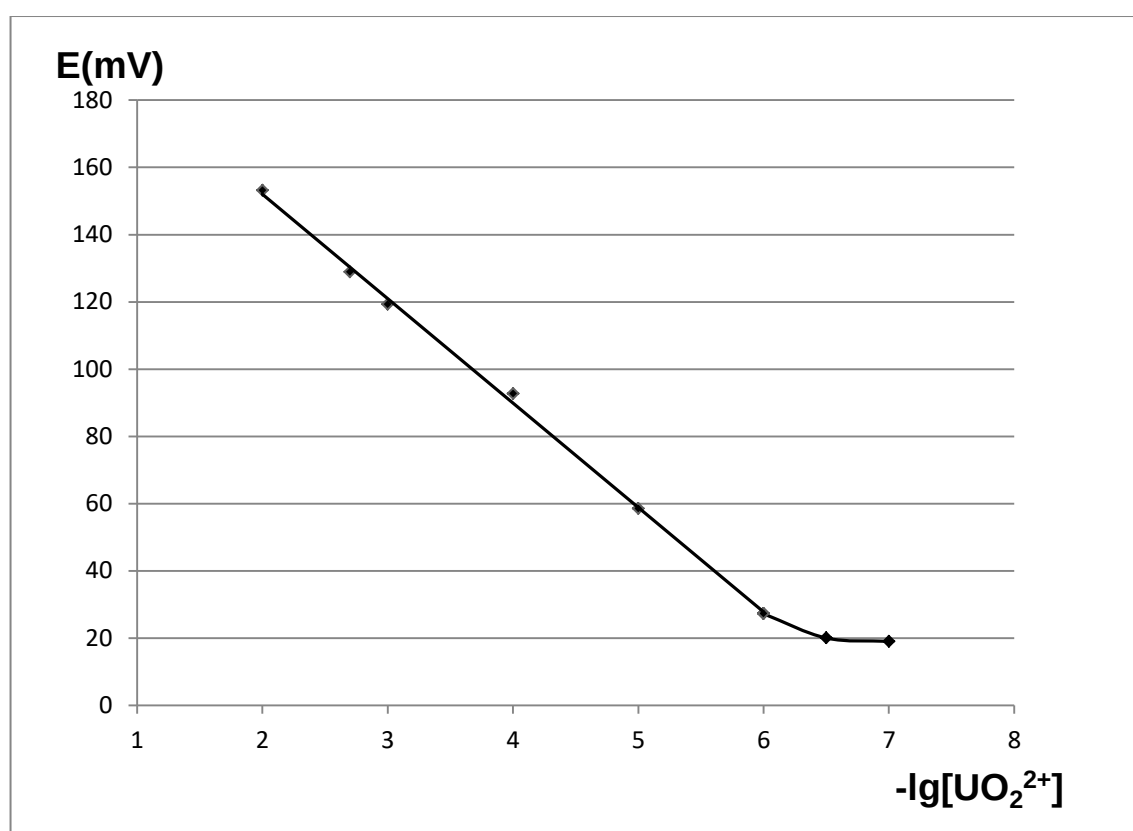


Рис. 65. Мембрана ионоселективного электрода для определения уранил-катиона

Таблица 8. Измеренные коэффициенты селективности UO_2^{2+} -селективного электрода.

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

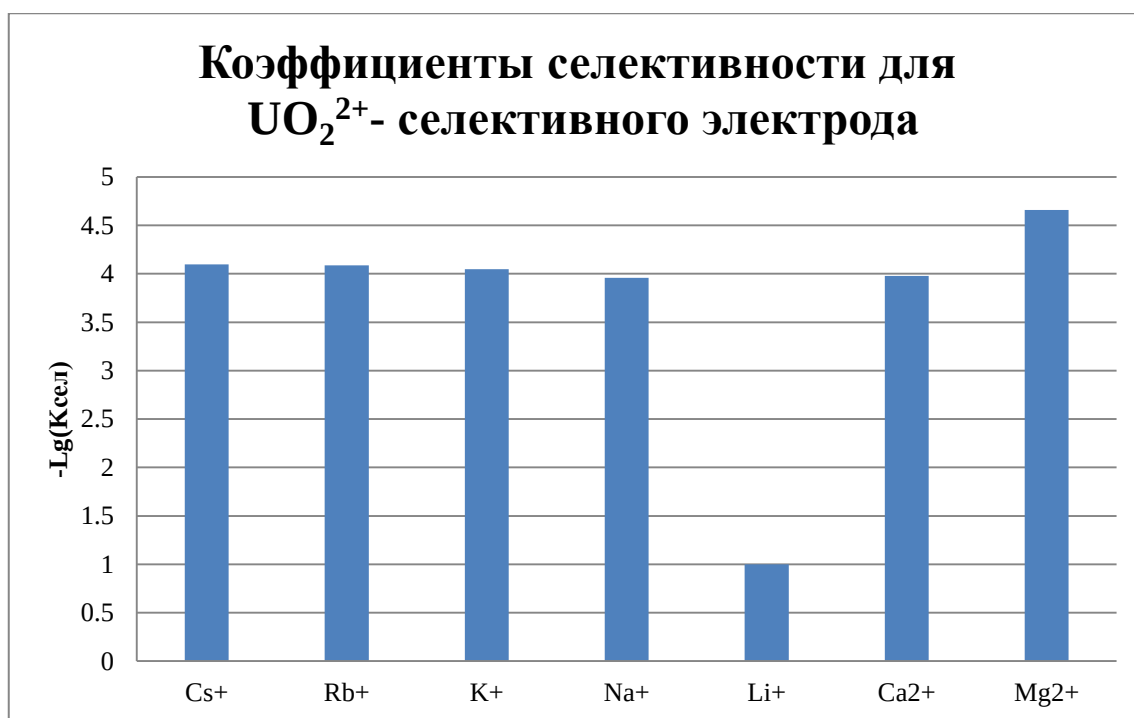


Рис. 66. Десятичный логарифм измеренных коэффициентов селективности UO_2^{2+} - селективного электрода.

Из анализа данных по селективности, следует отметить anomальное поведение предложенной супрамолекулярной системы, нарушение ряда Гофмейстера [97]. Следуя этому ряду, селективность по отношению к уранил-катиону должна быть значительно ниже, чем к щелочным металлам, таким как Cs^+ или Rb^+ . Однако из значений коэффициентов селективности следует, что даже 10^4 – кратные избытки основных ионов щелочных и щелочноземельных металлов не оказывают существенного влияния на потенциал мембраны. Ряд селективности в нашем случае выглядит следующим образом: $\text{UO}_2^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$.

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

Выводы

- 1) Предложены и реализованы новые подходы к получению соединений *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера. В основе методов лежат реакции нуклеофильного замещения в анионах $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, протекающие при содействии кислот Бренстеда, и $[B_{10}H_{11}]^-$. Изучены особенности взаимодействия солей этих анионов с тиоэфирами, тиоамидами и тиомочевинами. Показано, что реакции с данными классами органических соединений, как правило, приводят к замещению атома водорода на серосодержащий нуклеофил. По данным методикам получены замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона: $[2-B_{10}H_9SC_4H_8]^-$, $[2,7-B_{10}H_9SC_4H_8]$, $[2-B_{10}H_9SC(N(CH_3)_2)_2]^-$, $[2-B_{10}H_9SC(NH(C_6H_5))_2]^-$, $[2-B_{10}H_9SCH(N(CH_3)_2)]^-$.
- 2) Разработаны два новых подхода к получению сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона: первый основан на взаимодействии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с N,N'-этилентиомочевинной в присутствии трифторуксусной кислоты, второй – на восстановлении производных $[2-B_{10}H_9SC(N(CH_3)_2)_2]^-$ и $[2-B_{10}H_9SCH(N(CH_3)_2)]^-$ гидразином в водно-спиртовом растворе. Данные методы характеризуются высокими выходами, существенно превышающими описанные в литературе.
- 3) Показано, что в реакциях первичных галогеналканов с анионом $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ образуются сульфониевые соли *клозо*-декаборатного аниона состава $[2-B_{10}H_9SR_2]^-$ ($R=-n-C_4H_9$, $-n-C_8H_{17}$, $-n-C_{12}H_{25}$, $-n-C_{18}H_{37}$, $-CH_2CHCH_2$, $-CH_2CCH$, $-CH_2Ph$, $-CH_2(4-PhNO_2)$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CN$, $-CH_2CH_2CN$, $-CH_2COOEt$), в то время как при ствии с изопропилбромидом образуется монозамещенное производное $[2-B_{10}H_9SCHMe_2]^{2-}$. Полученные сульфониевые производные устойчивы к действию различных нуклеофилов, а также щелочному и кислотному гидролизу в очень широком диапазоне концентраций кислот и оснований. Данный факт позволяет проводить дальнейшую модификацию органического заместителя. Так, гидролизом аниона $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ было получено производное $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOH)_2]^-$.

- 4) Взаимодействие аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот приводит к образованию тиоэфиров состава $[2-B_{10}H_9SCOR]^{2-}$ (где $R=Me, Ph, CF_3$). Была изучена устойчивость данных анионов к щелочному и кислотному гидролизу в водных растворах. Все тиоэфиры показали наибольшую устойчивость при $pH=5$, со временем полураспада 17 ч для $[B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$, 168 часов для $[B_{10}H_9SCOC_6H_5]^{2-}$ и 600 часов для $[B_{10}H_9SCOCH_3]^{2-}$.
- 5) Разработаны и протестированы Li^+ и UO_2^{2+} - селективные электроды с полимерными мембранами на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил)фосфатом, содержащие в качестве активного компонента соль $Cs[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$. Диапазоны линейности для литий и уранил - селективных электродов составляют $10^{-2} - 10^{-4}$ и $10^{-2} - 10^{-6}$ М, вычисленные пределы обнаружения 2.1×10^{-5} и 1.6×10^{-7} , соответственно.

Список литературы:

1. Кузнецов Н.Т. Развитие концепции ароматичности: полиэдрические структуры / Н.Т. Кузнецов, С.П. Ионов, К.А. Солнцев. — М. : Наука, 2009. — 486 с;
2. Hawthorne M. F. The Role of Chemistry in the Development of Boron Neutron Capture Therapy of Cancer / M. F. Hawthorne // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1993. — V. 32. P. 950-955;
3. Kuznetsov N.T. Reactivity of Polyhedral Cluster Anions B_nH_n ($n = 10, 12$) as Spatial Aromatic Systems / N.T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* — 2002. — V. 47. — P. 68–104;
4. Lipscomb W.N. Boron hydrides. New York: W.H.Benjamin Inc., 1963. 275 p;
5. Plesek J. Potential applications of the boron cluster compounds / J. Plesek // *Chem. Rev.* — 1992. — V. 92. — P. 269–278;
6. Narayan S.H. Boron Science: New Technologies and Applications / S.H. Narayan — Boca Raton: CRC Press, 2012. — 850 p;
7. Zhizhin K.Yu. Derivatives of closo-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with exopolyhedral substituents / K.Yu. Zhizhin, A.P. Zhdanov, and N.T. Kuznetsov // *Russ. J. Inorg. Chem.* — 2010. — V. 55. — P. 2089;
8. Sivaev I. B. Fifty years of the closo-decaborate anion chemistry / I. B. Sivaev, A. V. Prikaznov, D. Naoufal // *Collect. Czech. Chem. Commun.* — 2010. — V. 75. — P. 1149;
9. Sivaev I.B. Chemistry of closo-Dodecaborate Anion $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: A Review / I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, S. Sjöberg // *Collect. Czech. Chem. Commun.* — 2002. — V. 67. — P. 679;
10. Barth R.F. Current status of boron neutron capture therapy of high grade gliomas and recurrent head and neck cancer / R.F. Barth, M. Graca, H. Vicente, O.K. Harling, W.S. Kiger III, K.J. Riley, P.J. Binns, F.M. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato, Sh Kawabata // *Radiat. Oncol.* — 2012. — V. 7. — P. 146;
11. Kageji T. Optimal timing of neutron irradiation for boron neutron capture therapy after intravenous infusion of sodium borocaptate in patients with glioblastoma / T. Kageji, S. Nagahiro, K. Kitamura, Y. Nakagawa, H. Hatanaka, D. Haritz, F. Grochulla, K. Haselsberger, D. Gabel // *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* — 2001. — V. 51. — P. 120;
12. Aihara J. J. Three-dimensional aromaticity of polyhedral boranes / Aihara J. J // *Am. Chem. Soc.* — 1978. — V. 100. — P. 3339;
13. Lipscomb W.N. Boron hydrides / W.N. Lipscomb // New York.—Amsterdam: W.H.Benjamin, 1963. — 275 p.;

14. Wade K. Structural and bonding patterns in cluster chemistry / K. Wade // *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* — 1978. — V. 18. — P. 1;
15. King R.B. Three-Dimensional Aromaticity in Polyhedral Boranes and Related Molecules / R.B. King // *Chem. Rev.* — 2001. — V. 101. — P. 1119;
16. Muetterties E.L. Boron hydride chemistry. / Ed. E.L. Muetterties // New York: Acad. Press. 1975. — 532 p.;
17. Mustyatsa V.N. Compounds of Undecahydrodecaborate Anion $B_{10}H_{11}^-$ / V.N. Mustyatsa, N.A. Votnova, L.V. Goeva, K. Yu Zhizhin, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov // *Russ. J. Coord. Chem.* — 2001. — V. 27. — P. 622.
18. Матвеев Е.Ю. Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с нуклеофилами в присутствии галогенидов элементов IIIA и IVB групп / Е. Ю. Матвеев, А. С. Кубасов, Г. А. Разгоняева, И. Н. Полякова, К. Ю. Жижин, Н. Т. Кузнецов. // *Журн. неорг. хим.* — 2015. — Т. 60. — №7. — С. 858–868;
19. Knoth W.H. Chemistry of Boranes. XIX.1 Derivative Chemistry of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ / W. H. Knoth, J. C. Sauer, D. C. England, W. R. Hertler, E. L. Muetterties // *J. Am. Chem. Soc.* — 1964. — V. 86. — P. 3973;
20. Plesek J. Synthesis and properties of some icosahedral carborane B,B'-DITHIOLS / J. Plesek, Z. Janousek and Stanislav Hermanek // *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* — 1980. — V. 451. — P. 1775;
21. Franken A. Polyhedral Monocarbaborane Chemistry. A Review of Recent Developments Among C-Aryl Monocarbaborane Systems / A. Franken, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett and J. D. Kennedy // *Collect. Czech. Chem. Commun.* — 2002. — V. 67. — P. 869-912;
22. Jasper S.A. Palladium-Mediated Substitution Reactions of Polyhedral Borane Anions / S.A. Jasper, Jr. R.B. Jones, J. Mattern; , J.C. Huffman; L. Todd // *Inorg. Chem.* — 1994. — V. 33. — P. 5620;
23. Franken A. Polyhedral monocarbaborane chemistry: positional isomerism within the 10-vertex monocarbaborane cluster: synthesis and characterisation of the $[2\text{-Ph-closo-2-CB}_9\text{H}_9]^-$ anion / A. Franken, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, J. D. Kennedy // *Inorg. Chem. Commun.* — 2002. — V. 5. — P. 581;
24. Komura M. A Convenient Preparation of ^{10}B -Enriched $B_{12}H_{11}SH^{2-}$, an Agent For Neutron Capture Therapy / M. Komura, K. Aono, K. Nagasawa, S. Sumimoto // *Chemistry Express.* — 1987. — V. 2. — P. 173–176;
25. V. A. Brattsev, O. R. Sagitullin, R. A. Spryshkova, M. G. Naidenov. Presented at II Int. Symp. CMEA States on Stable Isotopes, Tbilisi 1989;
26. Frank R. Electrophile-Induced Nucleophilic Substitution of the nido-Dicarbundecaborate Anion nido-7,8- $C_2B_9H_{12}^-$ by Conjugated Heterodienes / R.

- Frank, A.K. Adhikari, H. Auer, and E. Hey-Hawkins // *Chem. Eur. J.* — 2014. — V. 20. — P. 1440–1446;
27. Komura M. Regioselective Synthesis of $[1-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$ and $[2-B_{10}H_9(SH)]^{2-}$: Potential Agents for Boron-Neutron Capture Therapy of Brain Tumours / M. Komura, H. Nakai and M. Shiro // *J. Chem. Soc. Dalton trans.* — 1987. — P. 1953–1956;
28. Peymann T. Recent Developments in the Chemistry of $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ Frontiers in Neutron Capture Therapy / T. Peymann, K. Shelly, M.F. Hawthorne, Eds R.J. Wiersema. — , New York: Kluwer Academic/Plenum Publ, 2001. — Vol. 2. — p. 775;
29. Wright J. Direct synthesis of dialkyl sulfide derivatives of dodecahydrododecaborate(2-), $B_{12}H_{12}^{2-}$ / J. Wright, A. Kaczmarczyk // *Inorg. Chem.* — 1973. — V. 12. — P. 1453;
30. Sneath R.L. Protein-binding polyhedral boranes. 1 / R.L. Sneath, A.H. Soloway, A.S. Dey // *J. Med. Chem.* — 1974. — V. 17. — P. 796;
31. Hamilton E.J.M. Unusual Cationic Tris(Dimethylsulfide)-Substituted closo-Boranes: Preparation and Characterization of $[1,7,9-(Me_2S)_3-B_{12}H_9]BF_4$ and $[1,2,10-(Me_2S)_3-B_{10}H_7]BF_4$ / E.J.M. Hamilton, H.T. Leung, R.G. Kultyshev, X.Chen, E.A. Meyers, S.G. Shore // *Inorg. Chem.* — 2012. — V. 51. — P. 2374;
32. Kazheva O.N. Structure of 6,11-dichloro-9-dimethylthio-7,8-dicarba-nido-undecaborane $[6,11-Cl_2-9-SMe_2-7,8-C_2B_9H_9]$ / O.N. Kazheva, D.A. Rudakov, G.V. Shilov, O.A. Dyachenko, V.I. Potkin // *Zh.Strukt.Khim.* — 2013 — V. 54, P. 287;
33. Berkeley E. R. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity Studies of $5-CF_3SO_3-B_{10}H_{13}$ / E.R. Berkeley, W.C. Ewing, P.J. Carroll, L.G. Sneddon // *Inorg. Chem.* — 2014. — V. 53. — P. 5348;
34. Kultyshev R.G. S-Alkylation and S-Amination of Methyl Thioethers - Derivatives of closo- $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Synthesis of a Boronated Phosphonate, gem-Bisphosphonates, and Dodecaborane-ortho-carborane Oligomers / R.G. Kultyshev, J. Liu, S. Liu, W. Tjarks, A.H. Soloway, S.G. Shore // *J. Am. Chem.* — 2002. — V. 124. — P. 2614;
35. Hall H.D. Synthesis, Characterization, and Chemistry of Dimethyl Sulfide Derivatives of closo- $B_{10}H_{10}^{2-}$ / H.D. Hall. B.D. Ulrich., R.G. Kultyshev, J. Liu, S. Liu, E.A. Meyers, S. Gréau and S.G. Shore // *Collect. Czech. Chem. Commun.* — 2002. — V. 67. — P.1007;
36. Bray D.D. Bis(dimethylsulfide)-closo-nonaborane(7) / D.D. Bray, R.M. Kabbani, E.H. Wong // *Acta Cryst.* — 1982. — V. 38. — P. 957;

37. Wong E.H. Structural Characterization of a $B_{11}H_{11}^{2-}$ Derivative: Molecular Structure of $(C_2H_5N^+B_{11}H_{10}S(CH_3)^{2-})$ / E.H. Wong, L. Prasad, E. J. Gabe, and M. G. Gatter // *Inorganic Chemistry*. — 1983. — V. 22. — P. 1143;
38. Tolpin E.I. Synthesis and chemistry of mercaptoundecahydro-closo-dodecaborate(2-) / E.I. Tolpin, G.R. Wellum, S.A. Berley // *Inorg. Chem.* — 1978. — V. 17. — P. 2867–2873;
39. Kultyshev R.G. Synthesis of Mono- and Dihalogenated Derivatives of $(Me_2S)_2B_{12}H_{10}$ and Palladium-Catalyzed Boron-Carbon Cross-Coupling Reactions of the Iodides with Grignard Reagents / R.G. Kultyshev, S. Liu, H.T. Leung, J. Liu, and S.G. Shore // *Inorg. Chem.* — 2003. — V. 42. — P. 3199;
40. Srebny H.G. Darstellung und Charakterisierung von Thiocyanatderivaten der Hydroboratanionen $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ / H.-G. Srebny, W. Preetz. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1984. — V. 513. — P. 7;
41. Morris J. H. *Advances in Boron Chemistry* / J. H. Morris, V. A. Brattsev, D. F. Gaines Ed. W. Siebert. Cambridge: Royal Chem. Soc., 1997. — 434 p.;
42. Heinrich A. Darstellung und Schwingungsspektren von Alkyl- und Rhodanohydrohexaboraten / A. Heinrich und W. Preetz // *Z. Naturforsch.* — 1988. — V. 43b. — P. 1327-1331;
43. Brattsev V.A. *Advances in Neutron Capture Therapy* / V.A. Brattsev, J.H. Morris Eds. B. Larsson, J. Crawford and R. Weinreich. Amsterdam: Elsevier Science B. 1997. — Vol. 2. — p. 829;
44. Knoth W.H. Diazonium and Carbonyl Derivatives of Polyhedral Boranes / W. H. Knoth, J. C. Sauer, H. C. Miller, E. L. Muetterties // *J. Am. Chem. Soc.* — 1964. — V. 86. — P. 115–116;
45. Knoth W. H. Chemistry of Boranes. XXVI.¹ Inner Diazonium Salts $1,10-B_{10}H_8(N_2)^{2-}$, $-B_{10}Cl_8(N_2)^{2-}$, and $-B_{10}I_8(N_2)^{2-}$ / W. H. Knoth // *J. Am. Chem. Soc.* — 1966. — V. 88 (5). — P. 935–939;
46. Jankowiak A. $[closo-B_{10}H_{10}]^{2-}$ as a structural element for quadrupolar liquid crystals: a new class of liquid crystalline NLO chromophores / A. Jankowiak, A. Baliński, J.E. Harvey, K. Mason, A. Januszko, P. Kaszyński, V.G. Young, Jr. and A. Persoons // *J. Mater. Chem. C*. — 2013. — V. 1. — P. 1144–1159;
47. Ringstrand B. Anionic Amino Acid $[closo-1-CB_9H_8-1-COO-10-NH_3]^-$ and Dinitrogen Acid $[closo-1-CB_9H_8-1-COOH-10-N_2]$ as Key Precursors to Advanced Materials: Synthesis and Reactivity / B. Ringstrand, P. Kaszynski, V.G. Young, Jr., and Z. Janousek // *Inorg. Chem.* — 2010. — V. 49. — P. 1166–1179;
48. Miller H.C. Chemistry of Boranes. XX. Syntheses of Polyhedral Boranes / H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties // *Inorg. Chem.* — 1964. — V. 3. — P. 1456;

49. Miller H. C. Synthesis of Polyhedral Boranes / H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties // J. Am. Chem. Soc. — 1963. — V. 85. — P. 3885;
50. Hamilton E.J.M. One-Step Preparation of Dimethyl Sulfide Substituted Icosahedral Boranes: The Crystal and Molecular Structures of 1,7-(SMe₂)₂B₁₂H₁₀, 1,12-(SMe₂)₂B₁₂H₁₀, and [SMe₃][B₁₂H₁₁(SMe₂)]MeCN / E.J.M. Hamilton, G.T. Jordan, E.A. Meyers, S.G. Shore // Inorg. Chem. — 1996. — V. 35. — P. 5335;
51. Kultyshev R.G. Isolation, Characterization, and Molecular Structure of 1,2-(Me₂S)₂B₁₂H₁₀ / R.G. Kultyshev, J. Liu, E.A. Meyers, S.G. Shore // Inorg. Chem. — 1999. — V. 38. — P. 4913;
52. Kultyshev R.G. Synthesis and Characterization of Sulfide, Sulfide–Sulfonium, and Bissulfide Derivatives of [B₁₂H₁₂]²⁻. Additivity of Me₂S and MeS-Substituent Effects in ¹¹B NMR Spectra of Disubstituted Icosahedral Boron Clusters / R.G. Kultyshev, J. Liu, E.A. Meyers, S.G. Shore // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 3333;
53. Kultyshev R.G. Reduction of Inner Sulfonium Salts, Thioethers, and Sulfones Derived from closo-[B₁₂H₁₂]²⁻ by Lithium in Methylamine: A New Route to Mercaptododecaborates / R.G. Kultyshev, S. Liu, S.G. Shore // Inorg. Chem. — 2000. — V. 39. — P. 6094;
54. Gabel D. Synthesis of SAlkyl and SAcyl Derivatives of Mercaptoundecahydrododecaborate, a Possible Boron Carrier for Neutron Capture Therapy / D. Gabel, D. Moller, S. Harfst, J. Roesler, H. Ketz // Inorg. Chem. — 1993. — V. 32. — P. 2276;
55. Kultyshev R. G. S-Alkylation and S-Amination of Methyl Thioethers – Derivatives of closo-[B₁₂H₁₂]²⁻. Synthesis of a Boronated Phosphonate, gem-Bisphosphonates, and Dodecaborane-ortho-carborane Oligomers / R. G. Kultyshev, J. Liu, S. Liu, W. Tjarks, A. H. Soloway, and S.G. Shore // J. Am. Chem. Soc. — 2002. — V. 124 (11). — P. 2614–2624;
56. Nagasawa K. Synthesis of polyhedral borane derivatives having a carboxy group / K. Nagasawa, M. Narisada // Tetrahedron Lett. — 1990. — V. 31. — P. 4029;
57. Swenson D. H. Synthesis and Evaluation of a Boronated Nitroimidazole for Boron Neutron Capture Therapy / D. H. Swenson, B. H. Laster, R. L. Metzger // J. Med. Chem. — 1996. — V. 39. — P. 1540;
58. Azev Yu.A. Synthesis and properties of 5-nitropyrimidine derivatives: features of the structure and chemical transformations of boron-containing thiopyrimidines / Yu.A. Azev, T. Duelcks, and E. Lork // Pharmaceutical Chemistry Journal. — 2005. — V. 41. — P. 495;
59. Azev Yu. Unexpected reactivity of 3-ethylsulfonyl-1,2,4-triazines with B₁₂H₁₁SH²⁻: first examples of the synthesis of boron-centered as-triazines and

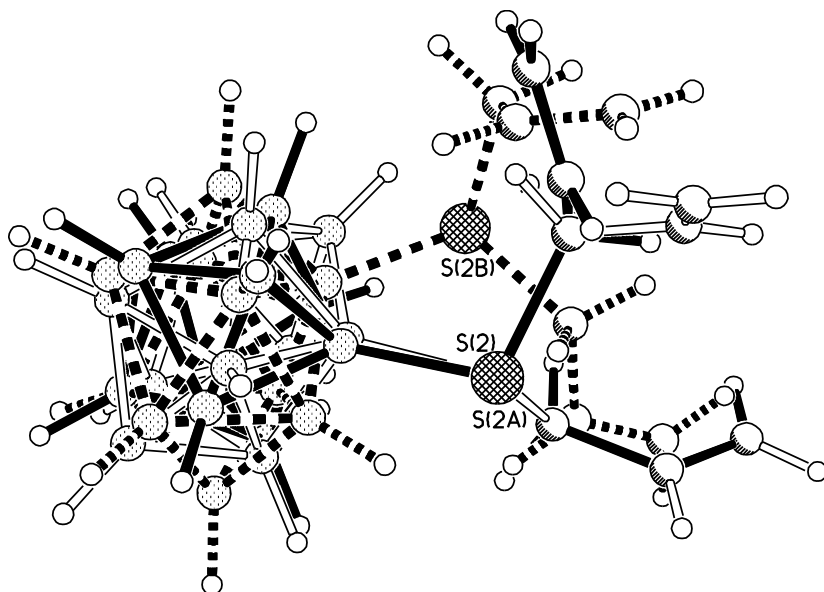
- thioesters of ethyl sulfinic acid / Yu. Azev, E. Lork, T. Duelcks, and D. Gabel // *Mendeleev Commun.* — 2003. — V. 13(6). — P. 262–264;
60. Azev Y. New possibilities of 1,2,4-triazines functionalization: first examples of synthesis and structure of boron-containing 1,2,4-triazines / Y. Azev, E. Lork, T. Duelcks, and D. Gabel // *Tetrahedron Letters.* — 2004. — V. 45. — P. 3249–3252;
 61. Frank R. From ortho-carbaborane-9-thiol towards new building blocks / R. Frank, S. Boehnke, A. Aliev, E. Hey-Hawkins // *Polyhedron.* — 2012. — V. 39. — P. 9–13;
 62. Ikeuchi I. Quantitation of sodium mercaptoundecahydrododecaborate by capillary isotachopheresis / I. Ikeuchi, T. Amano // *J. Chromatogr.* — 1987. — V. 396. — P. 273;
 63. Nagasawa K. Oxidation products of cesium monomercaptoundecahydro-closododecaborate(2-) / K. Nagasawa, Y. Ikeuchi, Y. Nakagawa // *J. Organomet. Chem.* — 1990. — V. 391. — P. 139;
 64. Wellum G. R. Synthesis of μ -disulfido-bis(undecahydro-closododecaborate)(4-) and of a derived free radical / G. R. Wellum, E. I. Tolpin, A. H. Soloway, A. Kaczmarczyk // *Inorg. Chem.* — 1977. — V. 16. — P. 2120;
 65. Yoshizaki T. Neutron Capture Therapy, Proc. 2nd Int. Symp. / T. Yoshizaki, I. Ikeuchi, K. Nagasawa Ed. H. Hatanaka. — Nishimura: Niigata, 1986. — 394 p.;
 66. V. A. Brattsev, P. A. Storozhenko, G. N. Danilova: II Ind Eur. Symp. Boron Chem. Euroboron, Book of Abstracts, p. O6. Université de Rennes, Dinard 2001;
 67. Balema V.P. Synthesis, Structure, and certain transformations of S-(O-Carboran-9-yl) diphenylthiophosphinite / V.P. Balema, E.G. Rys, N.N. Godovikov, A.V. Polyakov, Yu.T. Struchkov // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (Russ.) (Russ. Chem. Bull.)*. — 1992. — V. 180. — P. 147–152;
 68. Broomhead J.A. The use of the borocaptate anion as a ligand. Synthesis and X-ray crystal structure of pentaammine (1-thiolato-closoundecahydrododecaborane)ruthenium(III) dehydrate / J.A. Broomhead, M.J. Lynch // *Inorganica Chimica Acta.* — 1995. — V. 240. — P. 19;
 69. Spokoyny A.M. A coordination chemistry dichotomy for icosahedral carborane-based ligands / A.M. Spokoyny, C.W. Machan, D.J. Clingerman, M.S. Rosen, M.J. Wiester, R.D. Kennedy, C. L. Stern, A.A. Sarjeant and C.A. Mirkin // *Nature Chemistry.* — 2011. — V. 3. — P. 590;
 70. Zhang X. Boron-Substituted o-Carboranetrithiol To Construct Trimeric Cobalt Clusters / X. Zhang, X. Tang, J. Yang, Y. Li, H. Yan, and V.I. Bregadze // *Organometallics.* — 2013. — V. 32. — P. 2014–2018;

71. Zhang X. Metal–metal redox synergy in selective B–H activation of ortho-carborane-9,12-dithiolate / X. Zhang, Z. Zhou and H. Yan // Chem. Commun. — 2014. — V. 50. — P. 13077-13080;
72. Zhang X. B–H $\cdots\pi$ Interaction: A New Type of Nonclassical Hydrogen Bonding / X. Zhang, H. Dai, H. Yan, W. Zou, and D. Cremer // J. Am. Chem. Soc. — 2016. — V. 138. — P. 4334–4337;
73. Zhang X. Synthesis of Boron-Fused 1,4-Dithiin via Cobalt-Mediated Disulfuration of Alkyne at the o-Carborane-9,12-dithiolate Unit / X. Zhang, X. Zou, H. Yan // Organometallics. — 2014. — V. 33. — P. 2661;
74. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды: Пер. С англ./Под ред. канд. хим. наук. А.А. Белюстина. — Л.: Химия, 1979. — 360 с;
75. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. — 239 с.
76. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Мир, 1986. 231 с
77. APEX2 (V. 2009, 5-1), SAINT (V7.60A), SADABS (2008/1). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2008-2009;
78. Sheldrick G.M. A short history of SHELX/ G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. 2008. — V. 64A. — №1. — P. 112;
79. Мустяца В.Н. Соединения ундекагидро-декаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$ / В.Н. Мустяца, К.Ю. Жижин, Е.А. Малинина, Л.В. Гоева, Н.А. Вотинова, Н.Т. Кузнецов // Коорд. химия. — 2001. — Т. 27. — С. 622-624;
80. Жижин К.Ю. О взаимодействии ундекагидродекаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$ с ацетонитрилом / К.Ю. Жижин, В.Н. Мустяца, Е.Ю. Матвеев, В.В. Дроздова Н.А. Вотинова, И.Н. Полякова, Н.Т. Кузнецов. // Журн. неорг. хим. — 2003. — Т. 48. — №5. — С. 760-764;
81. Zhizhin K. “Boron Chemistry at the Beginning of XXI century” / K. Zhizhin, V. Mustyatsa, N. Votina, I. Polyakova, E. Matveev, N. Kuznetsov. ИНЭОС РАН. — 2003. С.151-154;
82. Очертянова Л.И. Синтез и состав соединений с анионом $B_{10}H_{11}^-$ / Л.И. Очертянова, В.Н. Мустяца, К.Ю. Жижин, О.Н. Белоусова, Н.Т. Кузнецов. // Неорганические материалы. — 2003. — Т. 40. — №2. — С.188-190;

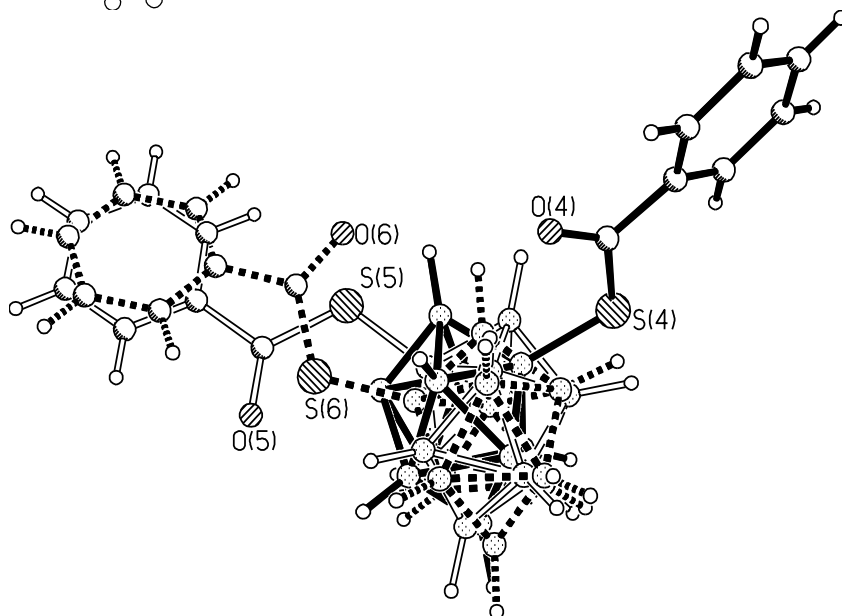
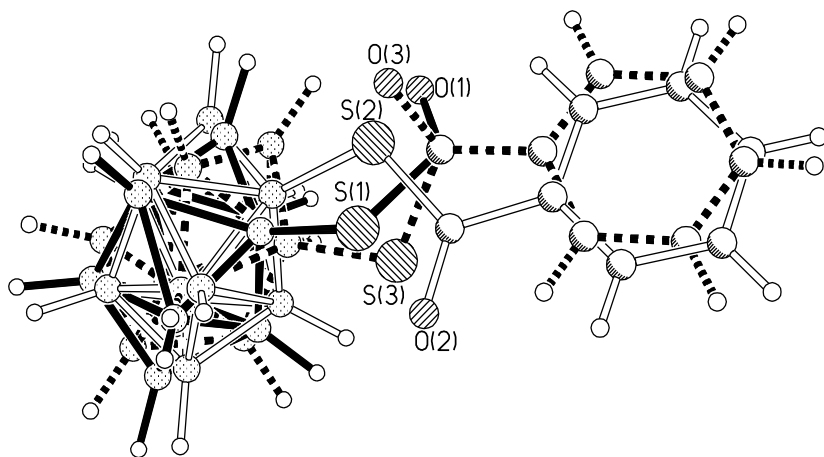
83. Nakai H. Structure of trimethylammonium 2-mercaptononahydrodecaborate / H. Nakai, M. Komura, and M. Shiro // *Acta Cryst.* — 1987. — V. C43. — P. 1420;
84. Orlova A.M. Synthesis and structure of $\text{PbBipy}_2(1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_3)_2)_2$ / A.M. Orlova, I.B. Sivaev, V.L. Lagun, S.B. Katser, K.A. Solntsev, N.T. Kuznetsov // *Koord.Khim.(Russ.)(Coord.Chem.)*. — 1993. — V. 19. — P. 116;
85. Nachtigal C. Kristallstrukturen von $(\text{PPh}_4)_2[1\text{-(SCN)B}_{10}\text{H}_9]$ und $(\text{AsPh}_4)_2[1,10\text{-(SCN)}_2\text{B}_{10}\text{H}_8]$ / C. Nachtigal und W. Preetz // *Z. anorg. allg. Chem.* — 1997. — V. 623. — P. 347;
86. Nachtigal C. Kristallstruktur von Tetraphenylphosphonium-Monothiocyanatohydro-closo-Decaborat, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[2\text{-(SCN)B}_{10}\text{H}_9] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ / C. Nachtigal und W. Preetz // *Z. anorg. allg. Chem.* — 1996. — V. 622. P. 509;
87. Shiro M. Crystal structure of caesium monomercapto-undecahydrododecaborate monohydrate / M. Shiro, K. Aono, and H. Watanabe // *Chem. Ind.* — 1970. — V. 17. — P. 564;
88. Yisgedu T.B. Synthesis and Characterization of Homopolymers and Copolymers Containing closo- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ Boron Cage Derivatives / T.B. Yisgedu, X. Chen, S. Schricker, J. Parquette, E.A. Meyers, S.G. Shore // *Chem.-Eur. J.* — 2009. — V. 15. — P. 2190;
89. Azev Y.A. The first synthesis of boron-containing stable σ -adducts of 5-nitropyrimidine / Y.A. Azev, T. Duelcks, E. Lork and D. Gabel // *Mendeleev Commun.* — 2005. — V. 15. — P. 147;
90. Tikhonova I.A. Crown compounds for anions. Sandwich complex of cyclic trimeric perfluoro-o-phenylenemercury with $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]^{2-}$ anion / I.A. Tikhonova, E.S. Shubina, F.M. Dolgushin, K.I. Tugashov, L.N. Teplitskaya, A.M. Filin, I.B. Sivaev, P.V. Petrovskii, G.G. Furin, V.I. Bregadze, L.M. Epshtein, V.B. Shur // *Russ.Chem.Bull. Int.Ed.* — 2003. — V. 52. — P. 570;
91. Sivaev I.B. Certain characteristics of $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}](2-)$ anion chemistry - crystal-structure of $\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCN}]$ cesium (thiocyanato) ecahydro-[I-H-(1551)-delta(20)-closo]dodecaborates / I.B. Sivaev, S.B. Katser, K.A. Solntsev, N.T. Kuznetsov // *Russ.J.Inorg.Chem.* — 1995. — V. 40. — P. 807;

92. Lepsik M. Thiocyanation of closo-Dodecaborate B₁₂H₁₂— . A Novel Synthetic Route and Theoretical Elucidation of the Reaction Mechanism / M. Lepsik, M. Srnec, J. Plešek, M. Budesinsky, B. Klepetarova, D. Hnyk, B. Gruner, L. Rulisek // *Inorg. Chem.* — 2010. — V. 49. — P. 5040;
93. Sivaev I.B. On relative electronic effects of polyhedral boron hydrides / I.B. Sivaev, A.V. Prikaznov, S.A. Anyfrieв // *J. Organomet. Chem.* — 2013. — V. 747. — P. 254;
94. Ed. by Prince E. *International Tables for Crystallography, Vol. C: Mathematical, Physical, and Chemical Tables*, 3rd ed. / Ed. by E. Prince. — Dordrecht: Kluwer, 2004. — 790 p.;
95. Steiner T. The Hydrogen Bond in the Solid State / T. Steiner // *Angew Chem. Int. Ed.* 2002. — V. 41. — P. 48;
96. Jeffrey G.A. *An Introduction to Hydrogen Bonding* / G.A. Jeffrey. — Oxford: Oxford University Press, 1997;
97. Гордон, Дж. Органическая химия растворов электролитов / Пер. с англ. к. х. н. М.Г. Гольдфельда и к. х. н. А.А. Соловьянова; Под ред. чл.-кор. АН СССР И.П. Белецкой // — М.: Мир, 1979. - 712 с.

Приложение



Разупорядочение в одном из анионов 11.



Разупорядочение в двух независимых анионах $2((\text{PhP})_2\text{3}) \cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.