

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

На правах рукописи



**Турьшев Евгений Сергеевич**

**Липофильные серосодержащие производные *клозо-*  
*декаборатного* аниона и их использование для создания  
мембран селективных потенциометрических сенсоров**

1.4.1 – неорганическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:  
член-корреспондент РАН,  
доктор химических наук  
**Жижин К. Ю.**  
кандидат химических наук  
**Кубасов А.С.**

Москва – 2025 г

## Оглавление

Введение.....	4
Глава I. Литературный обзор .....	11
1.1 Серосодержащие кластерные анионы бора .....	11
1.2 Методы получения серосодержащих кластерных анионов бора .....	12
1.2 Реакционная способность сульфанил-производных высших <i>клозо</i> -боратных анионов .....	15
1.3 Реакционная способность сульфанил-производных <i>клозо</i> -додекаборатного аниона.....	20
1.3 Реакции ацилирования высших <i>клозо</i> -боратных анионов .....	25
1.4 Комплексные соединения высших кластерных анионов бора .....	27
1.5 Возможности применения производных высших <i>клозо</i> -боратных анионов .....	32
1.5.1 Борсодержащие мембранные компоненты для потенциометрических сенсоров .....	35
1.5.2 Свойства борсодержащих ион-селективных сенсоров .....	37
Глава 2. Экспериментальная часть.....	40
2.1 Метод определения коэффициентов селективности ионоселективных электродов .....	43
2.1.1 Определение пределов обнаружения ион-селективных электродов.....	45
2.2 Синтез и очистка исходных веществ.....	46
2.3 Синтез целевых соединений .....	47
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN) <sub>2</sub> ] (1).....	47
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN] (2) .....	48
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN)Bu] (3).....	48
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN)Bz] (4) .....	49
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN)CH <sub>2</sub> C(O)NH <sub>2</sub> ] (5) .....	50
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN)CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ] (6).....	51
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> SBu] (7) .....	52
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> SBz] (8).....	52
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> SCH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> ] (9).....	53
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> SCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ] (10) .....	54
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(Bu)Bz] (11).....	54
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(Bu)CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> ] (12).....	55
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(Bu)CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ] (13) .....	56
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(Bz)CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> ] (14) .....	57
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(Bz)CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ] (15) .....	58
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> ] (16).....	59
(n-Bu <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(i-Pr)] (17).....	59
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(i-Pr) <sub>2</sub> ] (18).....	60

(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-Pr) <sub>2</sub> ] (19) .....	61
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-Bu) <sub>2</sub> ] (20) .....	61
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> ] (21) .....	62
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> ] (22) .....	62
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ] (23) .....	63
Cs[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ] (24).....	63
[LidH][2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ] (25) .....	64
<b>Глава 3. Обсуждение результатов.....</b>	<b>66</b>
<b>3.1. Метод получения моно-S и несимметричных ди-S,S-замещенных производных [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> .....</b>	<b>66</b>
<b>3.2 Метод получения производных [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> с липофильными экзо-полиэдрическими заместителями.....</b>	<b>71</b>
<b>3.3 Данные рентгеноструктурного анализа и исследование соединений методом анализа поврехностей Хиршфельда .....</b>	<b>77</b>
<b>3.4 Определение структурных параметров полученных соединений методом DFT .....</b>	<b>86</b>
<b>3.4.1 Расчет атомных зарядов медотом NPA.....</b>	<b>89</b>
<b>3.4.2 Оценка нуклеофильности [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> и [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>SH]<sup>2-</sup> и их моно-S-замещенных производных .....</b>	<b>89</b>
<b>3.5 Потенциометрические мембраны .....</b>	<b>90</b>
<b>3.7.1 Производные сульфанил-клозо-декаборатного аниона, как электрод-активные компоненты .....</b>	<b>92</b>
<b>3.7.2 Сравнение электродных параметров замещенных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона.....</b>	<b>92</b>
<b>3.7.3 Сравнение электродных параметров боратных активных компонентов и [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> .....</b>	<b>94</b>
<b>3.7.4 Свойства мембран с использованием [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.....</b>	<b>96</b>
<b>3.7.5 Ион-селективный сенсор для определения местных анестетиков ..</b>	<b>97</b>
<b>Выводы .....</b>	<b>121</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>123</b>
<b>Приложение.....</b>	<b>138</b>

## Введение

**Актуальность темы.** *Клозо*-боратные анионы являются классом бороводородных соединений, обладающих высокой термической стабильностью и уникальными электронными свойствами, что делает их перспективными для разнообразных применений, включая материаловедение, катализ и медицину. Они представлены полиэдрическими структурами, в которых атомы бора связаны многоцентровыми электрон-дефицитными связями, формируя замкнутые каркасы. Благодаря этому, а также за счет своей способности выступать в качестве лигандов и синтонов для дальнейших реакций, *клозо*-боратные анионы являются важными строительными элементами в неорганической и элементоорганической химии.

Добавление атома серы к структуре *клозо*-боратных анионов позволяет значительно модифицировать их свойства. Сера, будучи элементом с высокой электроотрицательностью, придает кластерным производным повышенную реакционную способность, приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле и улучшает биодоступность, о чем свидетельствует использование соли  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$  (BSH) в бор-нейтронозахватной терапии глиобластом. Поэтому химия серосодержащих *клозо*-боратных анионов активно развивается в последние десятилетия. Существует несколько основных направлений исследований функционализации *клозо*-боратных анионов, наиболее интересными из них являются синтез комплексов с биологической активностью, содержащие один или несколько кластерных анионов и соединений с несколькими активными центрами, которые применяются в материаловедении.

Производные *клозо*-декаборатного аниона  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$  с двумя заместителями подробно описаны в литературе. Однако, более нуклеофильными соединениями являются моно-S-замещенные производные, которые активнее вступают в реакции комплексообразования. Более того,

добавление к  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$  нового заместителя позволяет получить несимметрично-ди-*S,S*-замещенные производные  $[2-B_{10}H_9SRR']^-$ , такие соединения с несколькими функциональными группами перспективны с точки зрения дальнейшего применения в медицине и материаловедении. В настоящей работе предложен многостадийный метод синтеза моно-*S*-замещенных производных  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$ , получения из них ранее не описанного класса несимметрично-ди-*S,S*-замещенных производных  $[2-B_{10}H_9SRR']^-$ , и новое применение серосодержащих *клозо*-декаборатных анионов в функциональных материалах – потенциометрических мембранах.

**Степень разработанности темы.** Липофильные серосодержащие производные *клозо*-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров представляет собой активно развивающееся направление в неорганической химии бора. Исследования в этой области сосредоточены на синтезе и модификации серосодержащих производных для улучшения их липофильности и селективности. Ряд научных работ посвящен изучению катион- и анион-селективности, а также возможности тонкой настройки характеристик сенсоров путем изменения структуры замещающих групп.

В научных публикациях подчеркивается необходимость дальнейшего изучения оптимизации условий синтеза и структурной модификации *клозо*-боратных анионов для получения сенсоров с повышенной селективностью и долговечностью в реальных условиях. Таким образом, несмотря на значительные успехи и прогресс в рассматриваемой области, все еще существует множество направлений для исследований и разработок.

**Целью настоящей работы** является разработка методов синтеза моно-*S*-замещенных производных  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$  и несимметрично-ди-*S,S*-замещенных производных  $[2-B_{10}H_9SRR']^-$  сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[2-B_{10}H_{10}SH]^{2-}$  и получение на их основе полимерных селективных потенциометрических мембран.

Для достижения цели работы решены следующие задачи:

1. Разработка методик синтеза моно-*S*-  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$  и несимметрично-ди-*S,S*-замещенных производных  $[2-B_{10}H_9SRR']^-$  сульфанил-клезо-декаборатного аниона, включающих многостадийный синтез, который предусматривает образование промежуточных соединений с легко уходящей группой – пропионитрилом.

2. Получение индивидуальных производных  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  с различными функциональными группами, определение их состава, структуры и физико-химических свойств.

3. Сопоставление реакционной способности серосодержащих производных *клезо*-додекаборатного  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  и *клезо*-декаборатного  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  анионов, выявление зависимости условий химической реакции от степени нуклеофильности атома серы.

4. Получение полимерных потенциометрических мембран и комплексное изучение сенсорных свойств электродов на основе несимметрично-ди-*S,S*- и симметрично-ди-*S,S*- замещенных производных сульфанил-*клезо*-декаборатного аниона, определение их электродных характеристик и селективности по отношению к органическим и неорганическим соединениям.

**Научная новизна работы.** Научная новизна настоящей работы заключается в получении нового класса соединений – несимметрично-ди-*S,S*-замещенных производных *клезо*-декаборатного аниона, которые имеют различные функциональные заместители при атоме серы. Разработан новый метод получения сульфониевых производных *клезо*-декаборатного аниона через многостадийный процесс замещения с участием легко уходящей группы – пропионитрила. Впервые получены и изучены кристаллические структуры новых соединений, содержащие анионы:  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]^-$ ,  $[2-B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$ ,  $[2-B_{10}H_9SCH_2Ph]^{2-}$ ,  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2CH=CH_2]^-$  и  $[2-B_{10}H_9SCH_2CONH_2]^{2-}$ .

Разработана методика внедрения ионных пар на основе серосодержащих производных *клезо*-боратного аниона в полимерные

матрицы. Оптимизированы составы мембран для получения наибольшего потенциометрического отклика. Проведено сравнение новых электрод-активных компонентов и «классических» борных соединений (соли тетрафенилбората и его производных), используемых в ионометрии. Установлено, что кластерные соединения обладают повышенной ионной проводимостью и могут быть использованы для создания селективных сенсоров.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Разработан метод синтеза несимметрично-ди-*S,S*- и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с выходами 85-93%. Получено 10 соединений с различными заместителями  $[2-B_{10}H_9SRR']^-$ , где  $R \neq R' = -CH_2CH_2CN$ ,  $-Bu$ ,  $-Vz$ ,  $-CH_2CONH_2$ ,  $-CH_2CH=CH_2$ . Всего получено 25 новых соединений, 9 из которых использованы в потенциометрических сенсорах. Определено оптимальное соотношение состава потенциометрических мембран на основе *клозо*-декаборатного аниона: активный компонент – 1,2%, ПВХ – 28,8%, пластификатор – 70,0%.

Выполнены квантово-химические расчеты, вычислены функции Фукуи для атома серы в различных производных. Установлено, что нуклеофильные свойства атома серы для анионов  $[B_{12}H_{11}SR]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  больше, чем в соединениях  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$  и  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ . Полученные результаты объясняют различия в их реакционной способности: реакции алкилирования сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона протекают при комнатной температуре, а аналогичные реакции с сульфанил-*клозо*-декаборатным анионом при нагревании до 70-90°C.

Получены ион-селективные сенсоры для детектирования местных анестетиков в водных растворах. Для лидокаина, прокаина и артикаина получены мембраны с самым низким, описанным в литературе, пределом обнаружения. Сенсор с лучшими характеристиками обладает высокой избирательностью по отношению к изучаемым ионам с пределом обнаружения до  $1 \times 10^{-8}$  М, линейным диапазоном при концентрациях

$4 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-2}$  М.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Для характеристики объектов исследования и соответствующих прекурсоров проводили постадийный комплексный анализ. Состав веществ определяли методом элементного анализа, соединения исследовали методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ИК-спектроскопии. Кристаллы соединений исследовали рентгеноструктурным анализом (РСА). Поверхности Хиршфельда были получены с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5. Квантово-химические расчеты: полная оптимизация геометрии всех структур проводили на теоретическом уровне B97-3с с помощью программного пакета ORCA 4.2.1, атомные заряды были рассчитаны методом «Natural Population Analysis» (NPA) в программе JANPA ver. 2.02, топологический анализ распределения электронной плотности проведен на основе метода «Quantum Theory of Atoms in Molecules» (QTAIM) в программе Multiwfn. Значения функций Фукуи оптимизированных структур рассчитывали с помощью программы Multiwfn по парциальным зарядам Хиршфельда для состояний N, N+1 и N-1 на уровне теории TPSSH/def2-TZVPP.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Методики синтеза ранее не описанных несимметрично-замещенных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона  $[2-B_{10}H_9SRR']^-$ , а также методика получения моно-S-замещенных производных.

2. Установление влияния степени нуклеофильности атома серы в S-содержащих производных клозо-додекаборатного  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  и клозо-декаборатного  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  анионов на реакционную способность и условия протекания химической реакции.

3. Результаты комплексного изучения электродных параметров (предел обнаружения, коэффициенты селективности, угол наклона электродной функции, область линейности) потенциометрических сенсоров, в состав которых входят производные сульфанил-клозо-декабората.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, определяется использованием большого массива экспериментальных данных, полученных с привлечением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов анализа и исследования веществ и материалов, реализованных на современном сертифицированном оборудовании. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.

**Апробация результатов работы.** Результаты работы были представлены на ведущих российских и международных конференциях: XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021 г.; IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», Казань, 2022 г.; Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева, Москва, 2023 г.; Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, Москва (XI-2021 г.; XII-2022 г.; XIII-2023 г.; XIV-2024 г.).

**Личный вклад автора** состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы: проведение синтеза, выделение и очистка полученных веществ, поиск оптимальных условий синтеза, пробоподготовка образцов для их исследования физико-химическими методами анализа, получение полимерных мембран, составление электрохимической цепи для потенциометрического анализа, измерение на иономере электродных параметров сенсоров. Им выполнен литературный обзор по теме исследования. Автор принимал участие в разработке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных, формировании выводов.

Разработка общих стратегий к получению несимметрично-ди-*S,S*- и моно-*S*-замещенных производных *κ*лозо-декаборатного аниона выполнены совместно с д.х.н., академ. РАН Кузнецовым Н.Т. (ИОНХ РАН), д.х.н., чл-корр. РАН Жижиным К.Ю. (ИОНХ РАН) и к.х.н. Кубасовым А.С. (ИОНХ РАН). Рентгеноструктурный анализ выполнен совместно с к.х.н. Кубасовым

А.С. (ИОНХ РАН). Эксперименты ЯМР выполнялись совместно с к.х.н. Голубевым А.В. (ИОНХ РАН). Ионометрические измерения – совместно с к.х.н. Копытиным А.В. (ИОНХ РАН) и д.х.н. Шпигун Л.К. (ИОНХ РАН). Элементный анализ выполнен в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

**Публикации по теме исследования.** По результатам диссертации опубликовано 10 статей в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, ядро РИНЦ.

**Соответствие специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.** Диссертация соответствует пп. 1, 2, 3, 5, 6 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, в том числе содержит 61 рисунок и 18 таблиц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы, который насчитывает 139 источников.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках проекта «Проект “Чистая вода” как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения» по гранту Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

## Глава I. Литературный обзор

В данной главе рассмотрены существующие подходы к получению несимметричных-ди-*S,S*- и моно-*S*-замещенных производных высших борводородов, а так же описывается использование борсодержащих соединений в ионометрии и перспективы развития данного направления.

### 1.1 Серосодержащие кластерные анионы бора

*Клозо*-боратные анионы, особенно высшие кластерные анионы *клозо*-декаборат  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и *клозо*-додекаборат  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , обладают высокой химической стабильностью и уникальными электронными свойствами [1,2]. Разнообразная химия этих соединений, высокая реакционная способность и многочисленные производные [3] делают их перспективными для различных применений, включая материаловедение и медицину. Присоединение к борному каркасу гетероатома позволяет получить соединения с отличительными химическими свойствами, в литературе подробно описаны свойства *клозо*-боратных анионов с кислородом, серой, селеном, азотом, фосфором [4, 5, 6, 7].

Интересным представляется, добавление атома серы в структуру *клозо*-боратных анионов. Такие соединения обладают модифицированными физико-химическими свойствами по сравнению с исходными соединениями [8, 9]. Серосодержащие производные могут быть сульфанильными – моно-*S*-замещенными  $[B_{10}H_9SR]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}SR]^{2-}$  и сульфониевыми – ди-*S,S*-замещенными производными  $[B_{10}H_9SR_2]^-$ ,  $[B_{12}H_{11}SR_2]^-$ , отличающиеся зарядом, но обладающие высокой стабильностью [9]. Широкие возможности модификации этих соединений расширяют области применения *клозо*-боратных анионов в различных областях науки и техники [10].

## 1.2 Методы получения серосодержащих кластерных анионов бора

Для синтеза серосодержащих производных *клозо*-боратных анионов используют различные методики, включая прямую сульфуризацию исходных соединений с использованием серосодержащих реагентов [12]. Например, протонированная соль *клозо*-додекабората реагирует с сероводородом без растворителя с получением сульфанил-*клозо*-додекабората,  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  (BSH) (рис. 1)

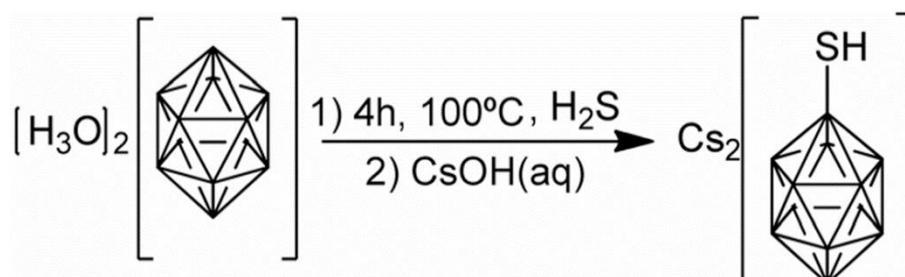


Рис. 1. Одностадийный синтез  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$

Реакция с диметилсульфидом в присутствии основания проходит в образовании нескольких побочных продуктов (рис. 2) [13].

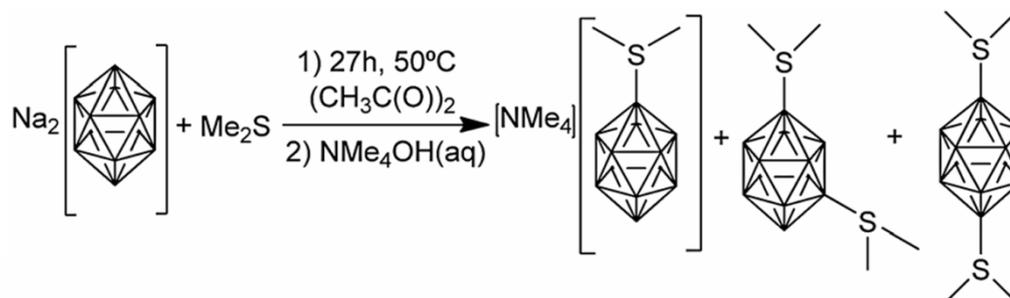


Рис. 2. Реакция *клозо*-додекабората натрия с диметилсульфидом

Или же многостадийные синтезы, включающие введение функционализированных серосодержащих групп с последующим гидролизом для получения сульфанил-замещенных производных. Так, получение  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  происходит через образование промежуточного соединения, например, с *N*-метилбензотиазол-2-тионом и дальнейшим основным гидролизом в водной среде (рис. 3) [14].

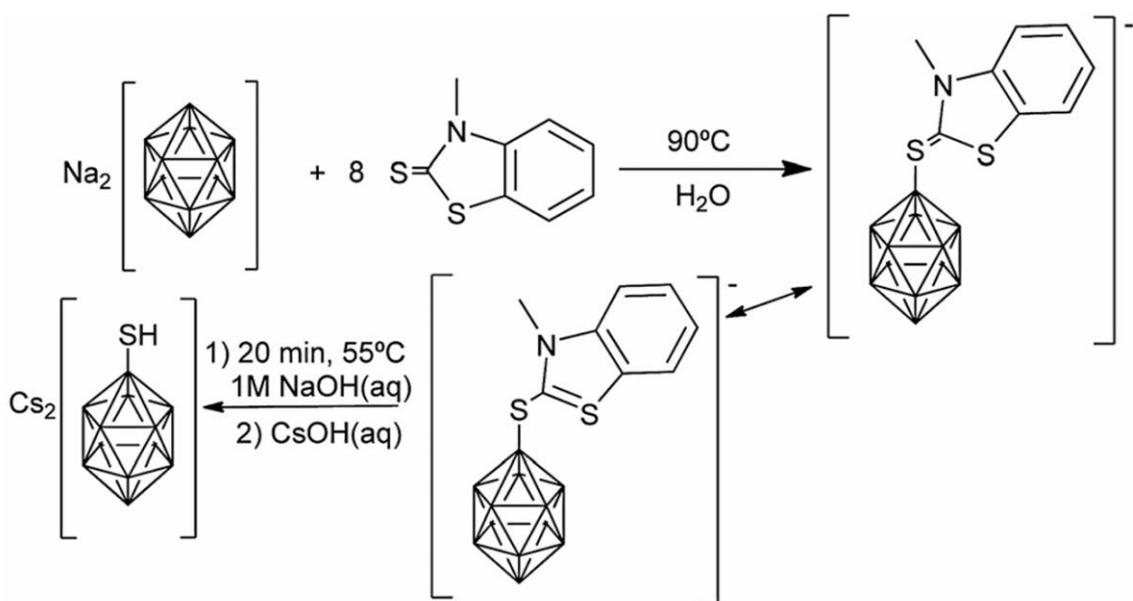


Рис. 3. Двухстадийный синтез  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$

Аналогично, для образования промежуточного соединения используется N-метилпирролидин-2-тион (рис. 4), последующий гидролиз также приводит к получению  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$ . Выбор сульфорирующего агента зависит от реакционной способности и растворимости соли клозо-бората. Чем более нуклеофильный агент, тем более мягкие условия синтеза требуются. Выход конечного продукта для многостадийных синтезов варьируется от 4% до 67%.

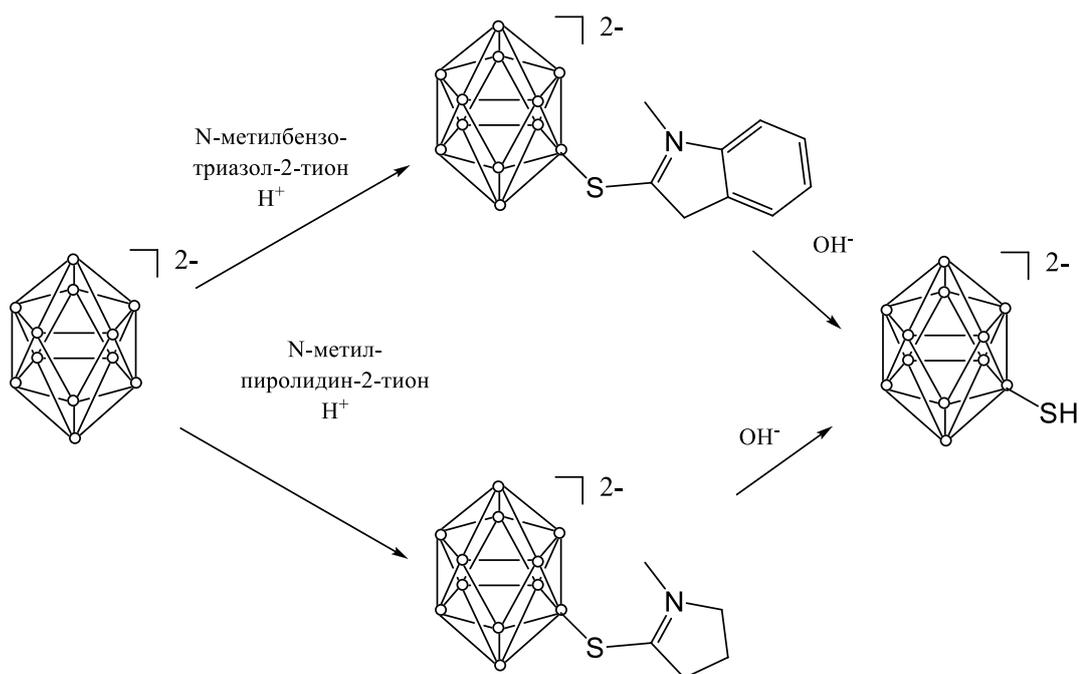


Рис. 4. Методы получения  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$

Одним из вариантов промежуточной реакции, помимо гидролиза, может выступать восстановление замещенных меркапто- и сульфо-производных. Восстановление может протекать в метиламине при добавлении избытка металлического лития (рис. 5) [14].

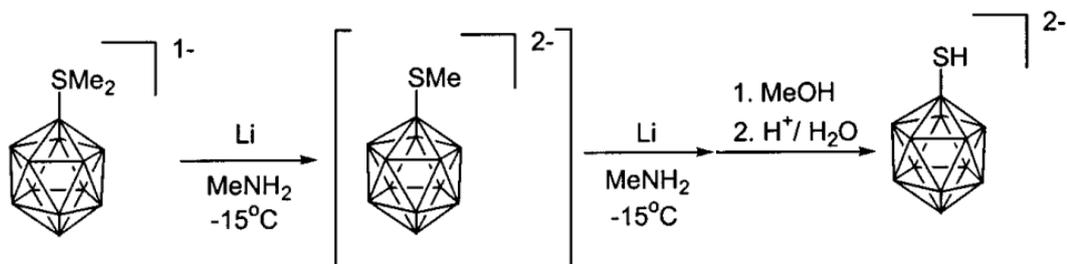


Рис. 5. Получение  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  через реакцию восстановления

Методики с многостадийным синтезом позволяют управлять степенью замещения, что, в свою очередь, позволяет на молекулярном уровне контролировать свойства получаемых производных. Более того, многостадийный синтез позволяет подбирать реагенты и условия для селективного получения целевых соединений, что значительно увеличивает выходы. В качестве реагентов для получения промежуточных производных могут выступать тиоэфиры в присутствии кислот Льюиса [15], тиокарбонильные соединения [16], [17], тиоцианаты при УФ-облучении [18].

Самым селективным способом получения  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  является двустадийный метод, основанный на взаимодействии протонированного производного  $[B_{10}H_{11}]^-$  с тетраметилтиомочевинной или тиодиметилформамидом с последующим восстановлением гидразином (рис. б) [8]. Данный подход позволяет получить целевое соединение с более высокими выходами, при этом избирательно образуется производное с меркапто-группой во втором (экваториальном) положении клозо-декабората.

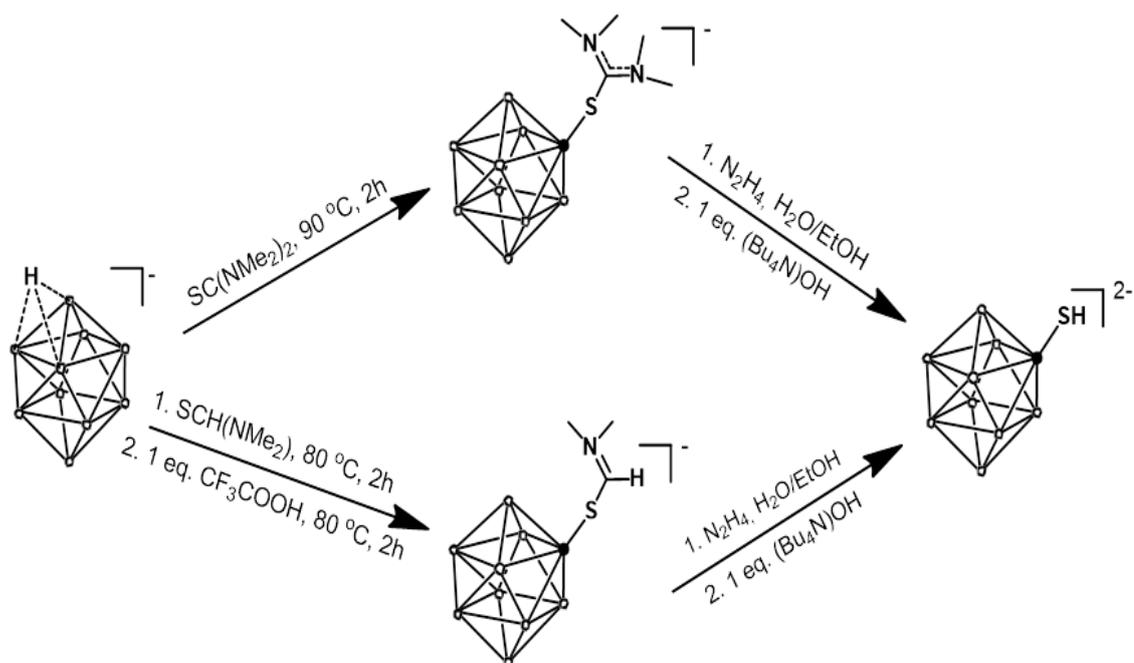


Рис. 6. Двухстадийные методы получения  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

## 1.2 Реакционная способность сульфанил-производных высших *клозо*-боратных анионов

Серосодержащие производные *клозо*-боратных анионов представляют собой уникальный класс химических соединений, где атомы серы присоединяются к кластерному борному аниону, таким как  $[B_{12}H_{12}]$  или  $[B_{10}H_{10}]$ . Эти соединения обладают широким разнообразием химических свойств, которое обусловлено комбинацией высокой стабильности боргидридных каркасов и реакционной способности серосодержащих функциональных групп. Природа их химических свойств определяется количеством и позицией атомов серы в структуре, типом функциональности, связанной с атомами серы (например, сульфо-, тио- или дисульфидные группы).

Наиболее распространенным способом модификации серосодержащих кластерных анионов бора является реакция алкилирования. При взаимодействии с первичными алкилгалогенидами образуются моно-*S*- и ди-*S,S*-замещенные производные [19]. Однако при избытке алкилирующего агента преимущественно образуется сульфониевый ди-*S,S*-замещенный

продукт (рис. 7). Для различных реагентов выход реакции составляет от 50% до 87%.

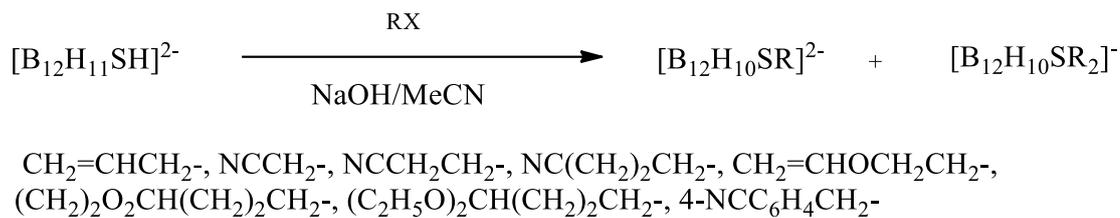


Рис. 7. Реакция алкилирования  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$

Стоит отметить, что реакция с вторичными алкилгалогенидами, такими как 2-йодпропан, приводит к преимущественному образованию монозамещенного продукта, что объясняется стерическими затруднениями [20].

При взаимодействии с дигалогеналканами возможно образование циклических структур [19], например, при недостатке 1,4-ди-бромбутана образуется пятичленный гетероцикл с атомом серы (рис. 8).

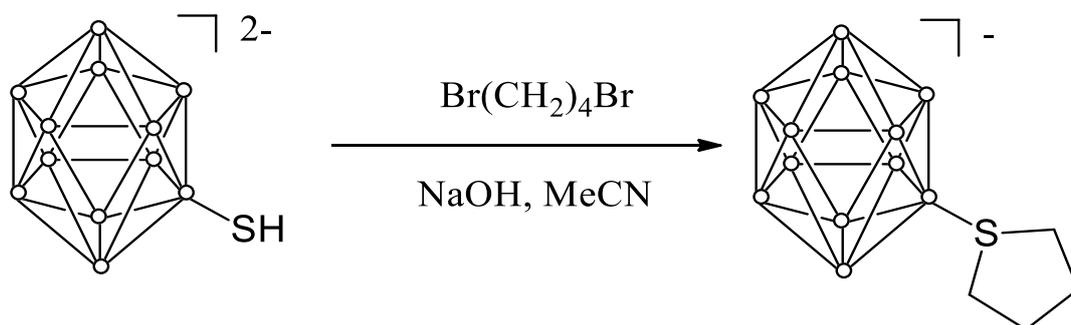


Рис. 8. Получение гетероциклического производного  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$

Мягкие условия синтеза ( $25^{\circ}C$ ) и высокий выход целевого соединения обусловлены высокой реакционной способностью данных производных. Таким же образом, осуществляется синтез шестичленного гетероцикла.

Помимо простых алкильных заместителей, по атому серы можно присоединить и другие химически активные группы, которые впоследствии можно модифицировать. Были получены производные с галогенуксусным и галогенпропионовым эфирами [22] (рис. 9).

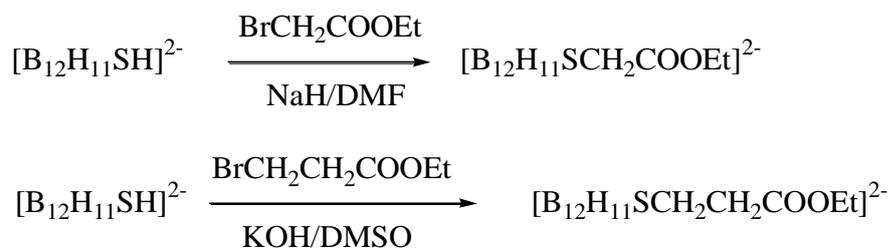


Рис. 9. Методы получения производных  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  со сложноэфирными функциональными группами.

В дальнейшем, эфирные группы можно подвергнуть гидролизу с получением активных  $-\text{COO}^-$  групп. Такие широкие реакционные возможности позволяют планировать и осуществлять химические превращения для достижения необходимой синтетической задачи.

Аналогично, возможно получить производные с несколькими функциональными группами в экзо-полиэдрическом заместителе. Карбоксилатные группы обладают высоким синтетическим потенциалом, однако, присоединение заместителя с несколькими активными центрами, позволяет расширить направления последующих применений. Хорошо известна реакция с замещенными нитроимидазолами [23], полученное в результате производное содержит нитро-группы и легко вступает в последующие реакции (рис. 10).

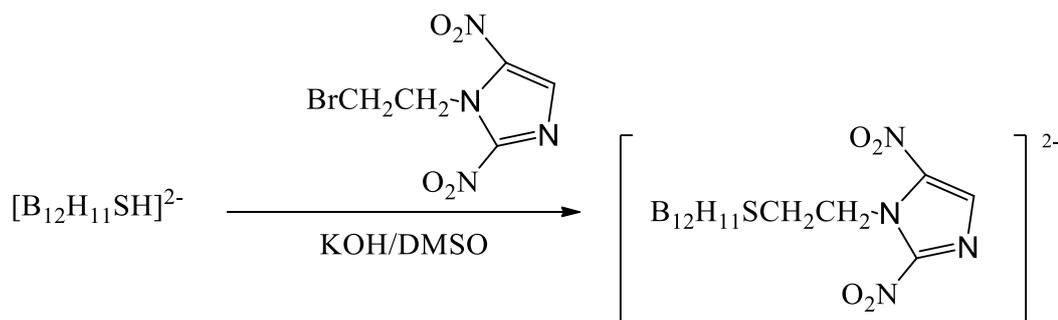


Рис. 10. Получение имидазолиевого производного  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$

Дизамещенное производное может быть получено не только прямым взаимодействием кластерного аниона с галогеналкилирующим агентом. Реакция с йодидом триметилсульфония [24] приводит к образованию диметильного производного (рис. 11).

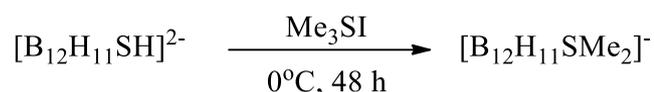


Рис. 11. Алкилирование  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  йодидом триметилсульфония

Развитие данного метода позволяет получать несимметрично-замещенные производные, в зависимости, от используемого реагента.

Сульфанил-кклозо-додекаборат также вступает в реакцию с органическими дисульфидами [13], [25], [26], с образованием дисульфидного производного кластера (рис.12). Данный тип реакций крайне разнообразен и представляет собой отдельное направление исследований реакционной способности кластерных анионов бора.

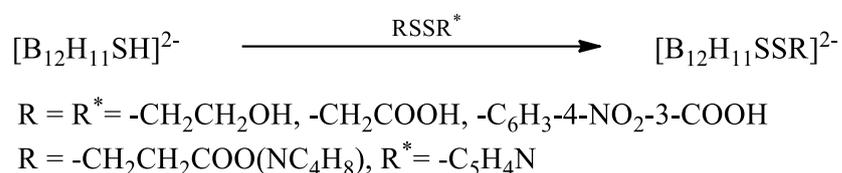


Рис. 12. Метод получения дисульфида кклозо-додекаборатного аниона

Кклозо-боратные дисульфиды обладают рядом интересных свойств и возможностью радикальных превращений. Тем не менее, данный вопрос остается за пределами рассматриваемой темы. Однако, стоит упомянуть о возможности «сшивки» кластеров через дисульфидный мостик.

При медленном контролируемом окислении [27] сульфанил-кклозо-додекабората образуется дисульфид с двумя концевыми кластерами бора (рис. 13).

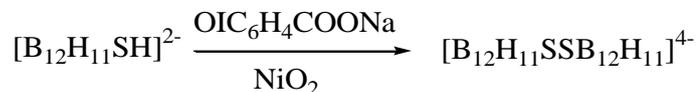


Рис. 13. Метод получения дисульфида кклозо-додекаборатного аниона с двумя концевыми кластерами

Дальнейшее окисление происходит ступенчато [28], примечательно, что окисляются только атомы серы без разрушения борного каркаса (рис. 14).

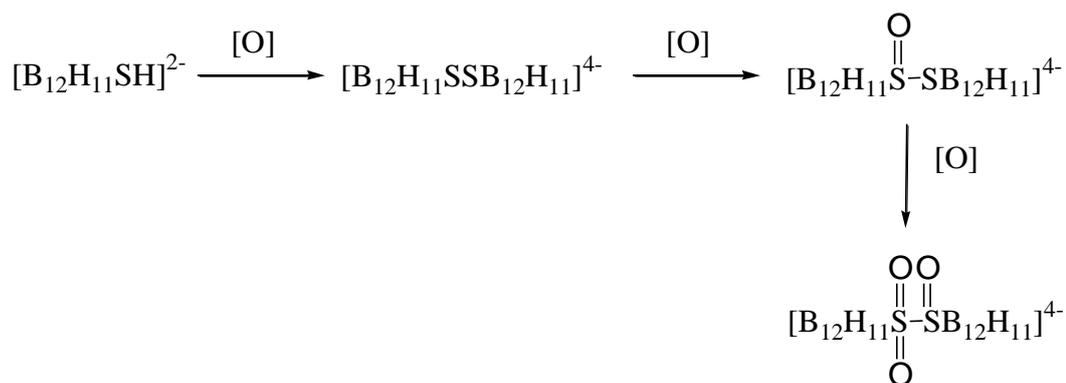


Рис. 14. Реакции последовательного окисления  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$

Такие мультитарядные системы интересны для изучения, но выходят за рамки данной работы. Более того процесс окисления серы обратим и возможно восстановление дисульфидной связи без воздействия на кластерный анион [28].

Реакции алкилирования для суфанил-замещенных высших бороводородов протекают, в основном, с образованием моно-*S*- и ди-*S,S*-замещенных продуктов, при избытке алкилирующего реагента можно селективно получить ди-*S,S*-замещенный продукт. Однако, для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  предложен многостадийный метод, позволяющий селективно получать моно-*S*-замещенное производное и несимметричные ди-*S,S*-замещенные производные [29]. Метод основан на поэтапном щелочном гидролизе легкоуходящей цианоэтильной группы  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  (рис. 15).

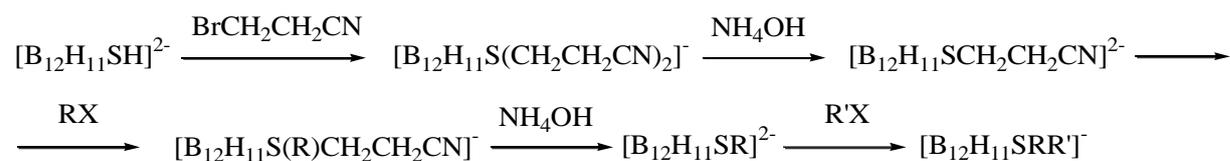


Рис. 15. Метод получения моно-*S*- и ди-*S,S*-замещенных производных  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$ .

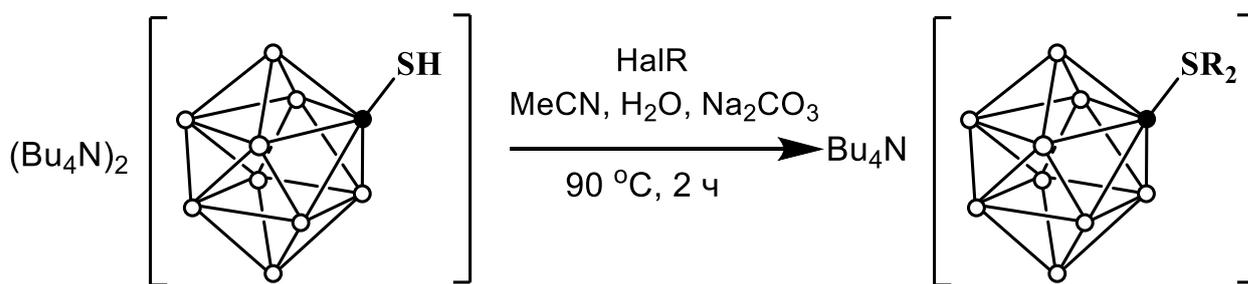
Тем не менее, ранее сообщалось, что для селективного получения моно-*S*-замещенного производного *клозо*-декаборатного аниона условия подобрать не удалось [30].

### 1.3 Реакционная способность сульфанил-производных *клозо*-додекаборатного аниона

Химия двенадцативершинных кластеров, в частности *клозо*-додекаборатного аниона, изучена более подробно, так как они рассматриваются как более перспективные платформы для создания БНЗТ-препаратов

Химия *клозо*-додекаборатного аниона изучена более подробно, чем *клозо*-декаборатного аниона. Это связано с бóльшим количеством атомов бора в одной молекуле соединения, что необходимо для бор-нейтронзахватной терапии. Реакционная способность *клозо*-декаборатного аниона не менее разнообразна, чем у *клозо*-додекаборатного аниона, более того, существуют реакции возможные только для  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . В данной главе будут описаны основные химические превращения, характерные для  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ , в последнее десятилетие, данное направление химии, активно развивается, и в полной мере химию сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона.

Реакции алкилирования аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  протекает по тому же механизму, что и  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ . Введение галогеналкилов в реакцию анион – реагент в соотношении один к двум образует исключительно дизамещенный продукт [20] (рис. 16).



Hal = Br, Cl

R =  $-CH_2COOEt$ ,  $-CH_2CHCH_2$ ,  $-Bu$ ,  $CH_2CH_2Br$ ,  $-CH_2Ph$ , и др.

Рис. 16. Метод алкилирования  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

Полученное многообразие производных с различными экзо-полиэдрическими заместителями подробно охарактеризованы различными физико-химическими методами анализа, изучено строение анионов  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CHCH_2)_2]^-$  (рис. 17) и  $[2-B_{10}H_9S(CH_2Ph)_2]^-$  (рис. 18).

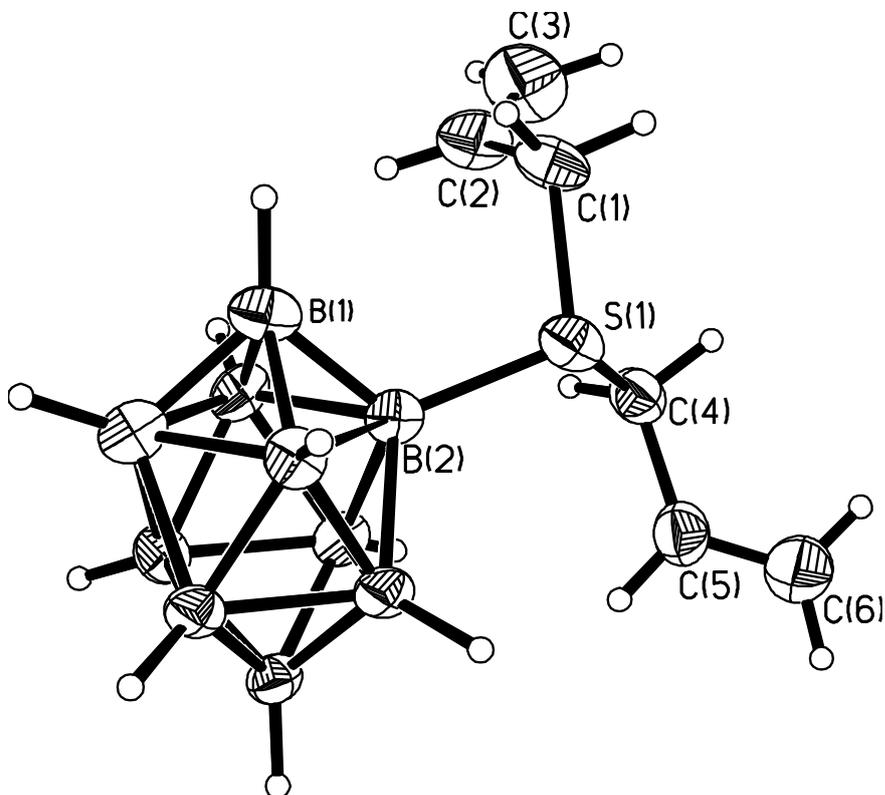


Рис. 17. Строение аниона по данным РСА  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CHCH_2)_2]^-$

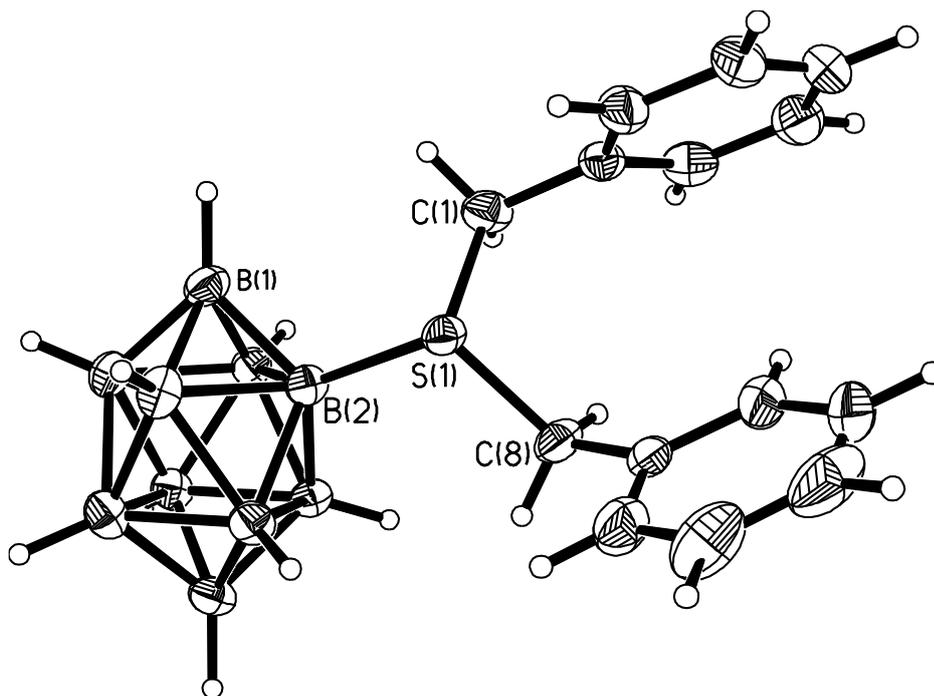


Рис. 18. Строение аниона по данным РСА  $[2-B_{10}H_9S(CH_2Ph)_2]^-$

Интересный продукт с двумя *клозо*-декаборатными центрами образуется при взаимодействии с 1,2-дигалогеналканами, в частности, реакция с 1,2-дибромэтаном приводит к «сшиванию» кластеров [31] с образованием дисульфониевого шестичленного гетероцикла (рис. 19).

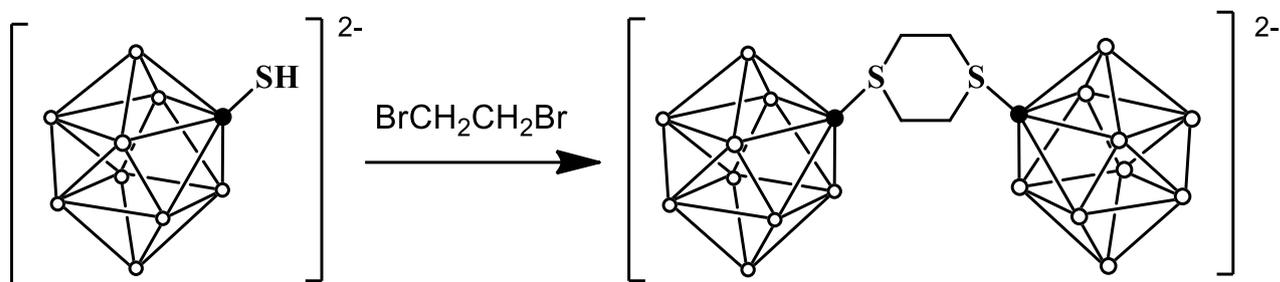


Рис. 19. Схема реакции  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  с 1,2-дибромэтаном

Примечательно, что полученный продукт имеет два конформационных изомера – конформация «кресла» и конформации «ванна», что подтверждается спектрами  $^1H$ -ЯМР (рис. 20).

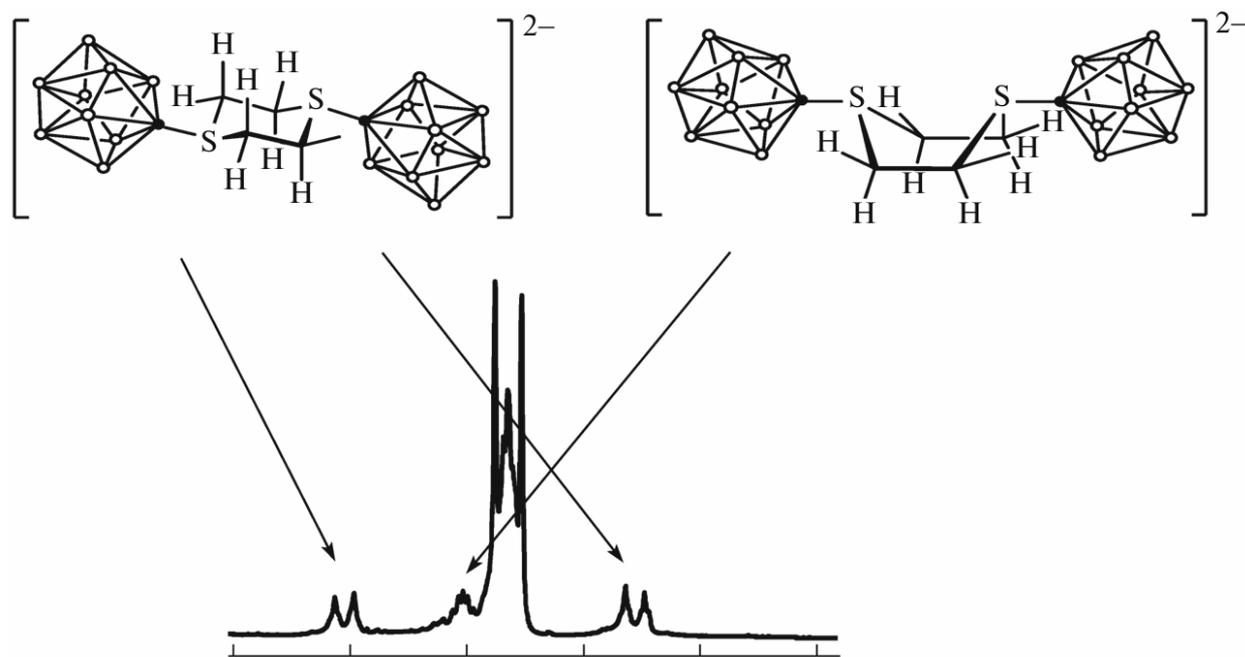


Рис. 20.  $^1H$ -ЯМР спектр  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2)_2SB_{10}H_9]^{2-}$ ; наблюдаются две конформационные формы.

Аналогично *клозо*-додекаборатному аниону, помимо возможности нуклеофильного замещения галогеналканами, анион  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  может быть функционализирован различными классами органических соединений с несколькими активными центрами. Интересной является реакция с

галогенамидами [32], поскольку полученный продукт содержит амидные группы и может выступать в качестве хелатного лиганда (рис. 21), что в дальнейшем может быть использовано в синтезе комплексных соединений.

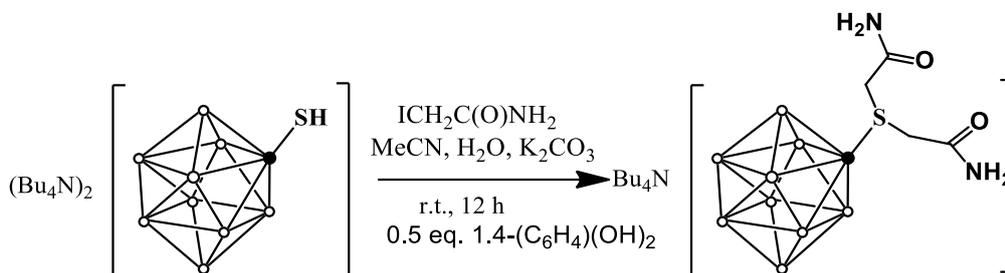


Рис. 21. Метод получения производного  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  с заместителями с амидными функциональными группами

Структура полученного соединения подробно описана в литературе [20]. Как и ожидалось, кристаллическая структура определяется амидными группами, которые попарно связаны водородными связями, образуя зигзагоподобные цепочки (рис. 22).

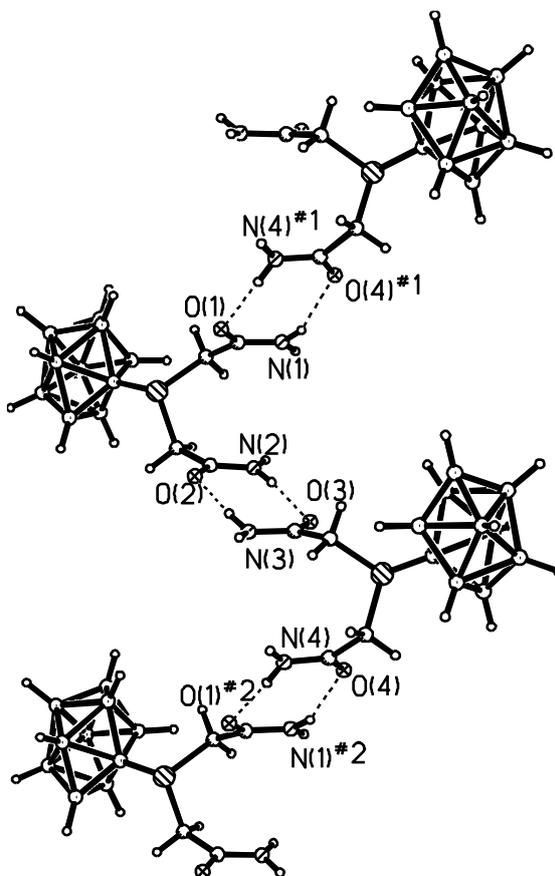


Рис. 22. Структура аниона по данным РСА  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CONH_2)_2]^{2-}$

Помимо введения амидной группы, возможно получить производное со сложноэфирной группой [20], как показано выше (рис. 16). Такое производное можно подвергнуть щелочному гидролизу с образованием сульфониевого производного, содержащего две пendantsкие карбоксильные группы (рис. 23).

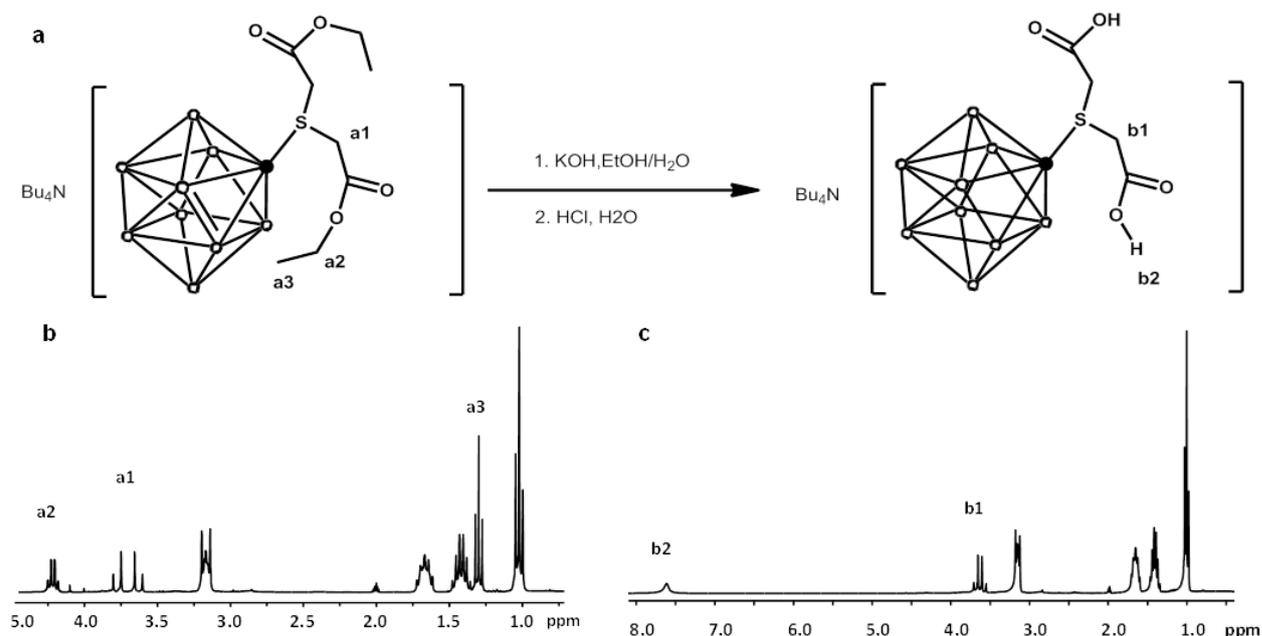


Рис. 23. а. Схема гидролиза экзо-полиэдрических эфирных групп  $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ ; б. <sup>1</sup>H-ЯМР спектр  $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ ; в. <sup>1</sup>H-ЯМР спектр  $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOH)_2]^-$

Гидролиз проходит количественно, дальнейшая обработка раствором соляной кислоты, позволяет получить чистый продукт.

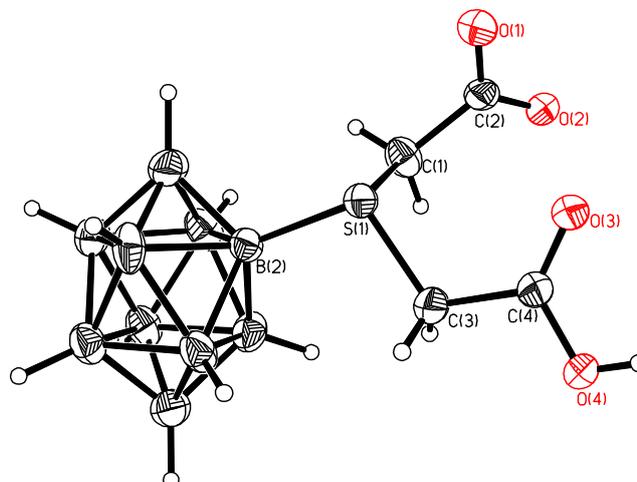


Рис. 24. Структура аниона по данным РСА  $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$

### 1.3 Реакции ацилирования высших клозо-боратных анионов

Для высших бороводородов хорошо известны реакции ацилирования ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот [33] [29], реакция проходит без нагревания в присутствии основания (рис. 25).

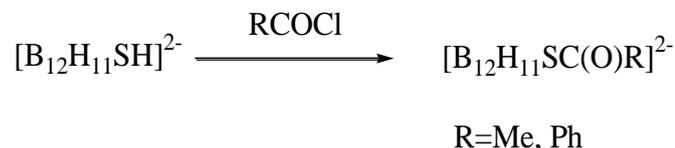


Рис. 25. Реакции ацилирования  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$

Полученные тиоэфиры являются перспективными для дальнейших превращений и получения комплексов за счет активной SCO-группы. Поэтому дополнительно была изучена стабильность ацилированных производных [29], период полураспада для  $Na_2[B_{12}H_{11}SCOMe]^{2-}$  составил месяц в условиях слабокислой среды pH=5 (рис. 26).

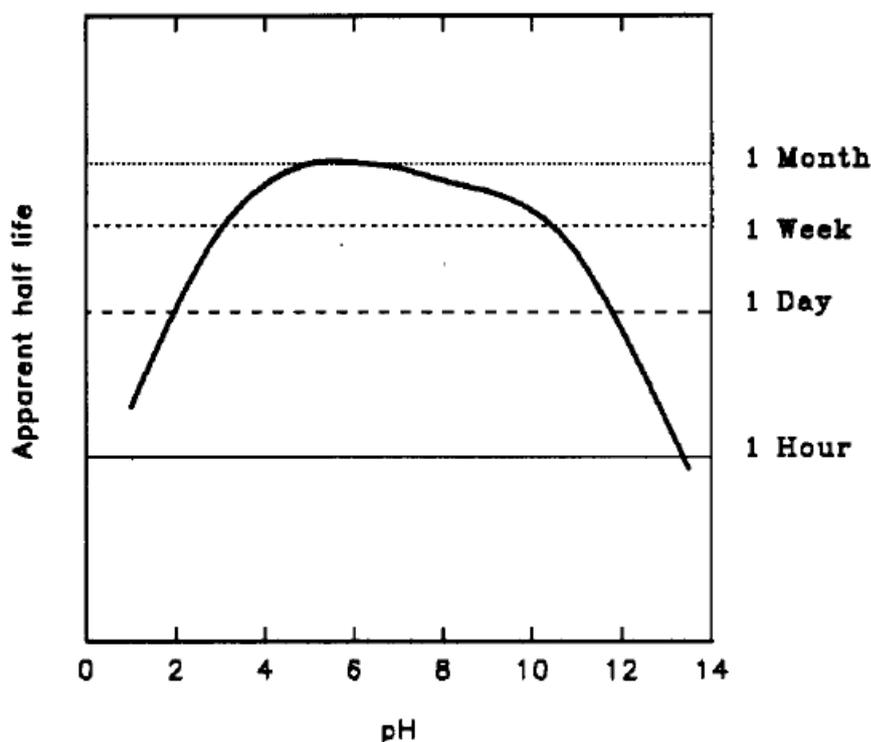


Рис. 26. Период полураспада аниона  $[B_{12}H_{11}SCOMe]^{2-}$  при различных pH

Для аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  также известны реакции ацилирования [34], условия протекания схожи с  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  (рис. 27).

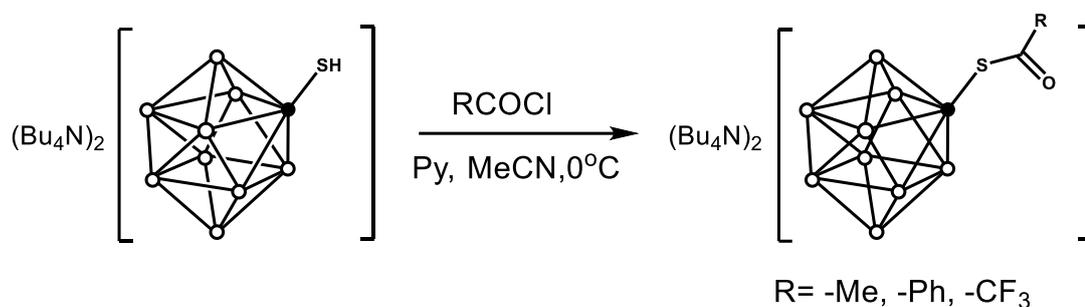


Рис. 27. Схема реакции ацилирования аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$

Однако, гидролитическая стабильность полученных ацилированных производных ощутимо ниже, чем у клозо-додекаборатного аниона (рис. 28).

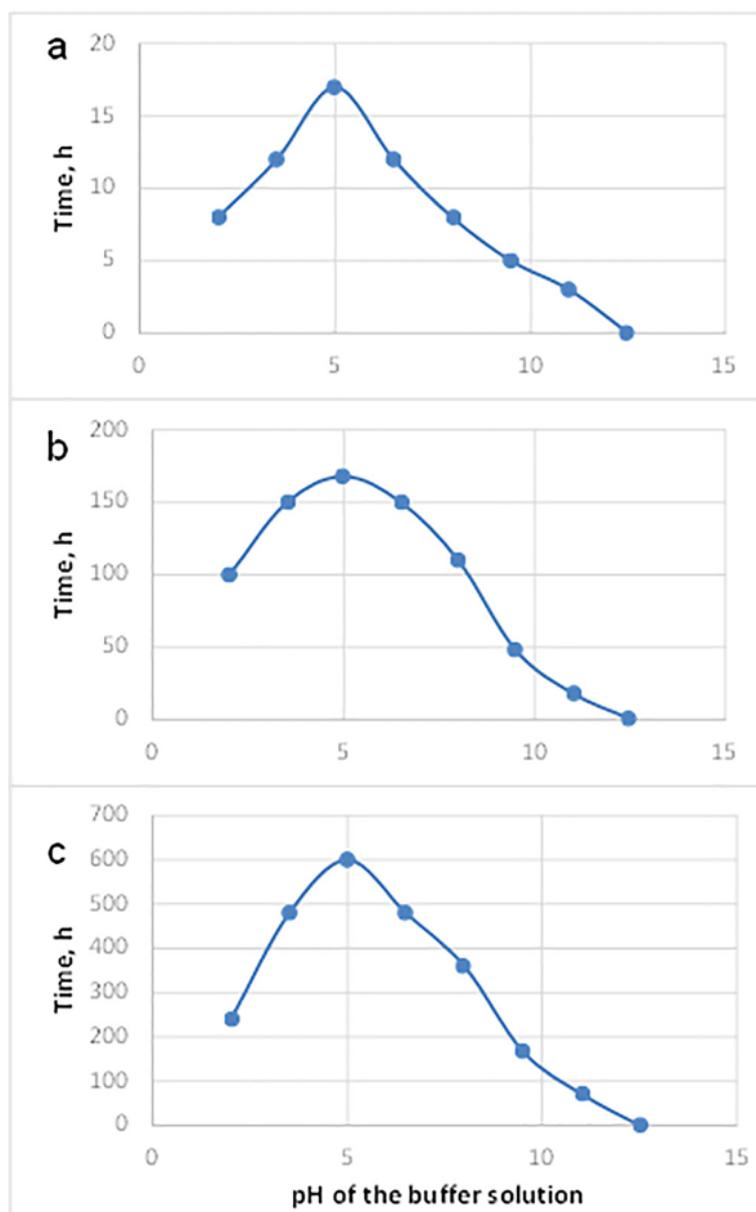


Рис.28. Период полураспада при различных pH для анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCF}_3]^{2-}$  (a),  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCOC}_6\text{H}_5]^{2-}$  (b),  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCOCH}_3]^{2-}$  (c) по данным  $^{11}\text{B}$ -ЯМР-спектроскопии

Все полученные тиозфиры показали наибольшую стабильность при pH=5, как и в случае с *клозо*-додекаборатным анионом. Период полураспада составил: 17 часов для  $[2-B_{10}H_9SC(O)CF_3]^{2-}$ , 168 часов для  $[2-B_{10}H_9SC(O)C_6H_5]^{2-}$ , и 600 часов для  $[2-B_{10}H_9SC(O)CH_3]^{2-}$ .

#### 1.4 Комплексные соединения высших кластерных анионов бора

Сравнительно недавно комплексные соединения с серосодержащими высшими *клозо*-боратами составляли лишь небольшую часть от всего набора комплексных соединений бороводородов [30]. Однако с раскрытием синтетического потенциала получено много перспективных лигандов [35]. Такой интерес вызван прежде всего возможными применениями комплексных соединений серосодержащих *клозо*-боратов: бор-нейтронзахватная терапия [36], термо- и нейтронозащитные поверхности [37], создание новых диагностических агентов [38] и т.д.

Описывать все многообразие комплексных соединений не представляется возможным, тем не менее, стоит отметить наиболее интересные соединения, получение которых внесло свой неоценимый вклад в развитие химии бороводородов.

Одним из первых соединений, полученных с анионом  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ , является рутениевый комплекс  $[(B_{12}H_{11}S)Ru(NH_3)_5] \cdot 2H_2O$  [39], обладающий характерной темно-синей окраской. Данное соединение было синтезировано посредством взаимодействия между цезиевой солью  $Cs_2[B_{12}H_{11}SH]$  и комплексом пятиамминхлорорутения  $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$ . Структура комплекса поданным РСА представлена на рис. 29.

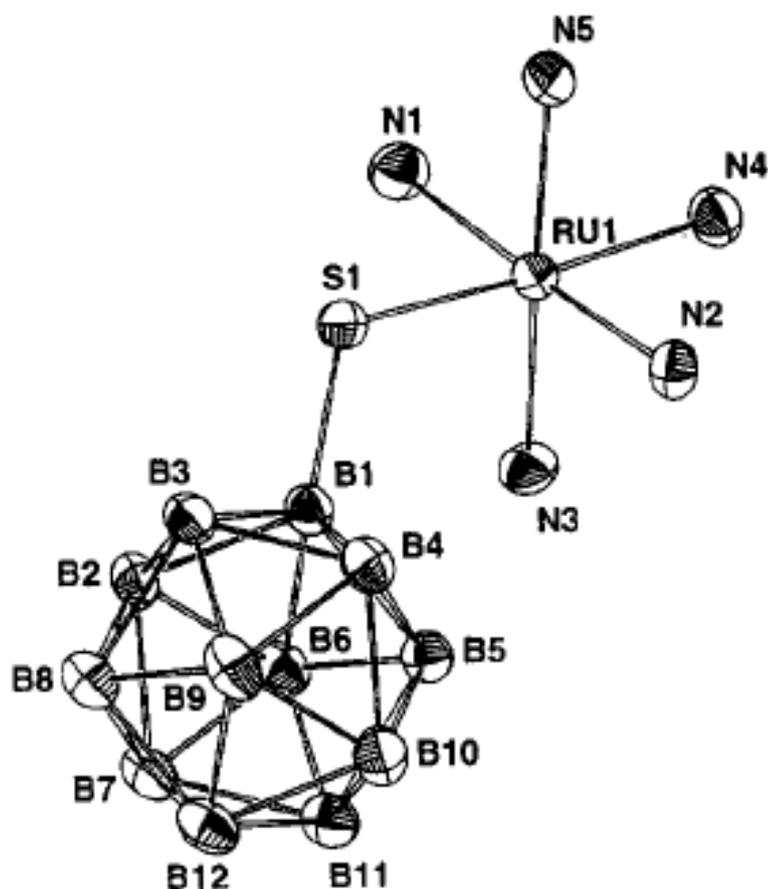


Рис. 29. Структура комплекса по данным РСА  $[(B_{12}H_{11}S)Ru(NH_3)_5]$

Подробно описан синтез разнообразных координационных соединений платины с производными сульфонил карборанов, функционализированными  $CH_2CH_2PPh_2$ -группами [40]. Интересно отметить, что структура образующихся соединений (рис. 30) существенно зависит от условий реакции и стехиометрического соотношения исходных реагентов (рис. 31).

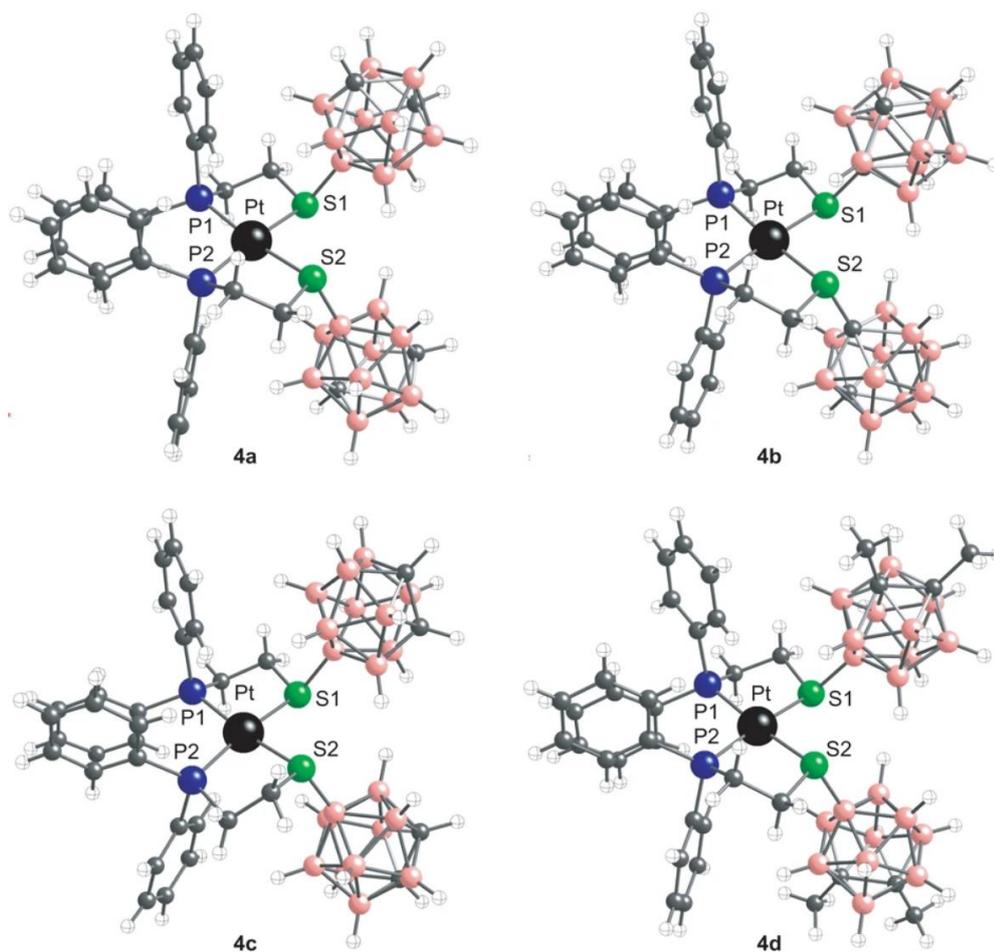


Рис. 30. Структура комплексов замещенных карборанов с платиной

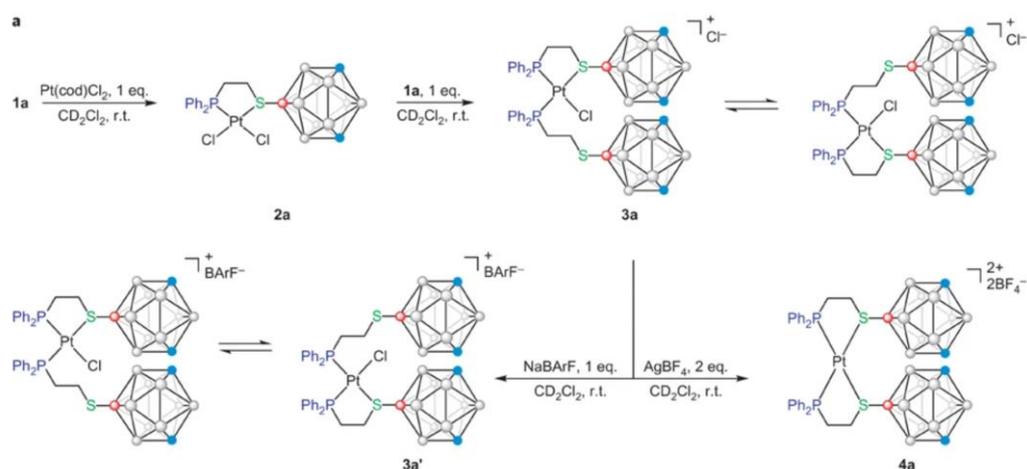


Рис. 31. Схема получения комплексов замещенных карборанов с платиной

Получены значительные успехи в синтезе и характеристике необычных металлоорганических структур. Особый интерес представляют уникальные комплексы, образованные при взаимодействии ди- и трисульфанилкарборановых лигандов с металлами подгруппы кобальта (Co, Rh, Ir) [41, 42].

Эти соединения демонстрируют впечатляющее структурное разнообразие, варьирующееся от простых гомоядерных до сложных полиядерных структур, содержащих прямые связи металл-металл (рис. 32-34). Согласно литературным данным, подобные комплексы обладают уникальными электронными и структурными особенностями, что делает их перспективными объектами для дальнейших исследований в области металлоорганической и кластерной химии.

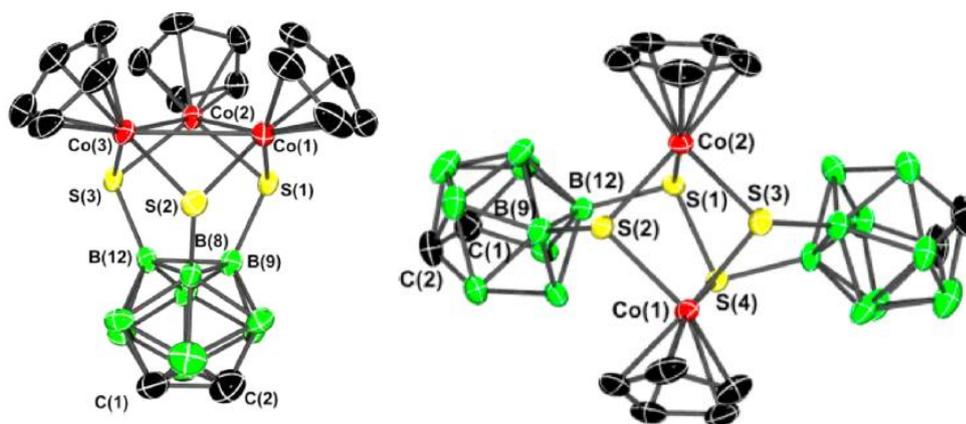


Рис. 32. Структуры многоядерных кобальтовых комплексов с сульфанил-замещенными карборанами

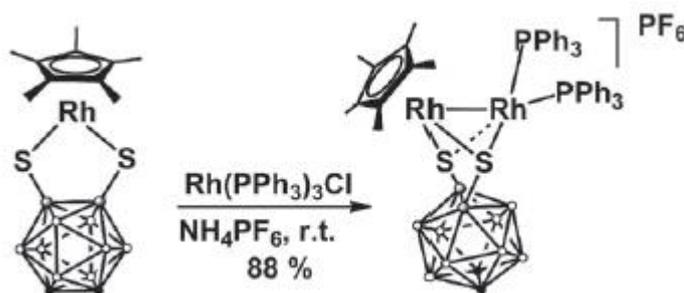


Рис. 33. Метод получения многоядерных родиевых комплексов с сульфанил-замещенными карборанами

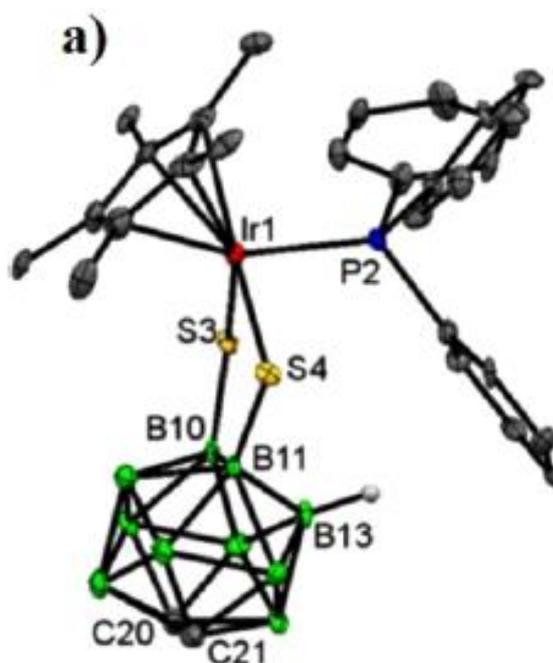


Рис. 34. Структура иридиевого комплекса с сульфанил-замещенным карбораном

За счет высокой стабильности борного остова становится возможным дальнейшее превращение комплексного соединения. Дитиокарборан пентадиенилкобальта вступает в реакции с разнообразными функционально-замещенными алкинами [43] (рис. 35).

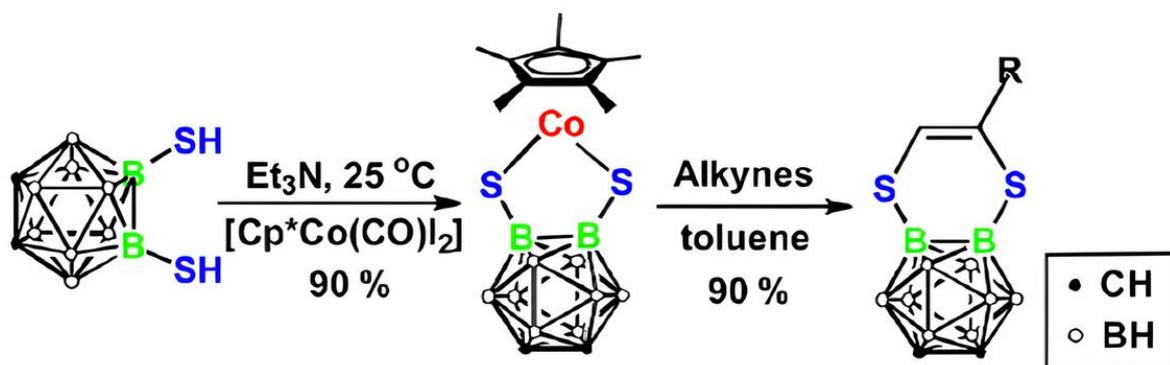


Рис. 35. Схема получения дитиокарборан пентадиенилкобальта и дальнейшее замещение металлорганического фрагмента

Предложен механизм, который объясняет образование целевых соединений указанного типа, что существенно расширяет понимание реакционной способности металлоорганических комплексов с карборановыми лигандами (рис. 36).

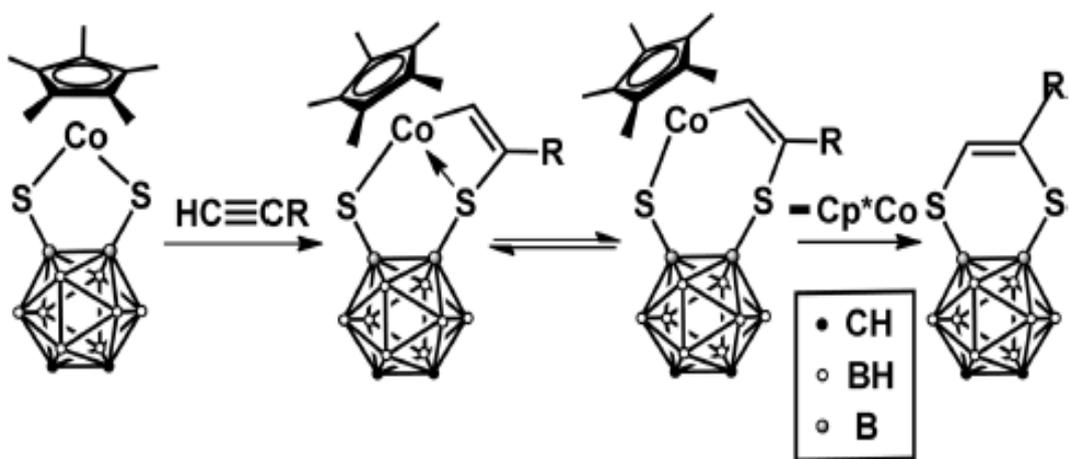


Рис. 36. Механизм замещения пентадиенилкобальтового фрагмента алкинами в дитиокарборановом комплексе

Реакционная активность данного комплекса в отношении алкинов с различными функциональными группами открывает перспективные возможности для органического синтеза и металлокомплексной химии.

Лиганды на основе  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  представляют собой уникальные молекулы, обладающие огромным потенциалом в области координационной химии и катализа. Благодаря структуре и возможности изменения заряда при добавлении функциональных групп, лиганды на основе  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  могут образовывать стабильные комплексы с различными металлами, что открывает широкие возможности для создания новых материалов и катализаторов. Современные методы синтеза и интерес исследователей приближает скорое получение ряда комплексных соединений на основе  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ . Это позволит углубить понимание о структуре и свойствах этих соединений, а также расширить спектр их применения в различных областях химии и материаловедения.

### 1.5 Возможности применения производных высших *клозо*-боратных анионов

Область применения серосодержащих *клозо*-боратных анионов чрезвычайно широка и не ограничивается исключительно химией. В электронике и материаловедении они могут применяться для создания новых

типов полупроводников и диэлектриков [44, 45], благодаря своей способности изменять электронную проводимость и теплопроводность материалов. В фармацевтике и медицине потенциал применения этих соединений изучается в контексте разработки новых лекарственных средств и диагностических агентов [46, 47, 48, 49, 50], где уникальные свойства серосодержащих *клозо*-боратных анионов могут быть использованы для достижения повышенной специфичности и эффективности терапевтических вмешательств.

Одной из ключевых сфер применения серосодержащих *клозо*-боратов является их использование в качестве электролитов для аккумуляторных батарей, в частности для литий-серных (Li-S) батарей [51]. Такие аккумуляторы отличаются высоким теоретическим энергопотенциалом и низкой стоимостью сырья, однако ключевой проблемой остается стабилизация электрохимических процессов, происходящих с участием полисульфидов. Серосодержащие производные *клозо*-боратных анионов способны формировать стабильные комплексы с литий-полисульфидными соединениями, что предотвращает их растворение и миграцию между электродами. Это способствует улучшению долговечности и эффективности литий-серных батарей, что делает данные материалы перспективными для использования в качестве антидиффузионных добавок или компонентов электролитов.

Вторая значимая область, где серосодержащие *клозо*-боратные анионы находят применение, – это медицина. Их необычная структура и простота методов дальнейшей функционализации позволяют использовать такие соединения в качестве компонентов для разработки новых препаратов или диагностических агентов. Например, они могут быть использованы в бор-нейтронозахватной терапии [52]. Присутствие серы в структуре молекулы улучшает взаимодействия с белками и мембранами клеток [53], что делает такие соединения отличными кандидатами для направленной доставки

борсодержащих соединений в злокачественные опухоли. С их помощью удается значительно повысить селективность терапии, минимизируя поражение здоровых тканей [54]. Помимо этого, модификации структур на основе серосодержащих производных *клозо*-боратов открывают перспективы их использования как стабилизаторов для биомолекул или контрастных агентов для медицинской визуализации [55], включая магнитно-резонансную и рентгеновскую томографию [56, 57].

Не менее важным направлением практического использования серосодержащих производных *клозо*-боратов является гомогенный и гетерогенный катализ [58]. Их уникальная способность стабилизировать активные каталитические центры [59] за счет координации серосодержащих функциональных групп делает их привлекательными в химической промышленности.

Также заслуживает внимания применение этих соединений в создании инновационных материалов для электроники. *Клозо*-боратные анионы, обладают уникальными электрическими [60, 61] и оптическими свойствами [62], что делает их подходящими для разработки органических светодиодов [63], сверхпроводящих соединений [64] и термоэлектрических материалов [65]. Их способность к компланарной упаковке внутри кристаллической решетки позволяет повысить проводимость и устойчивость к внешнему воздействию [66, 67]. Кроме того, серосодержащие производные *клозо*-боратов могут использоваться в создании сенсоров для детектирования газов [68, 69, 70] или водных растворов [71, 72, 73], последнее, вызывает особенный интерес и нуждается в дополнении.

### **1.5.1 Борсодержащие мембранные компоненты для потенциометрических сенсоров**

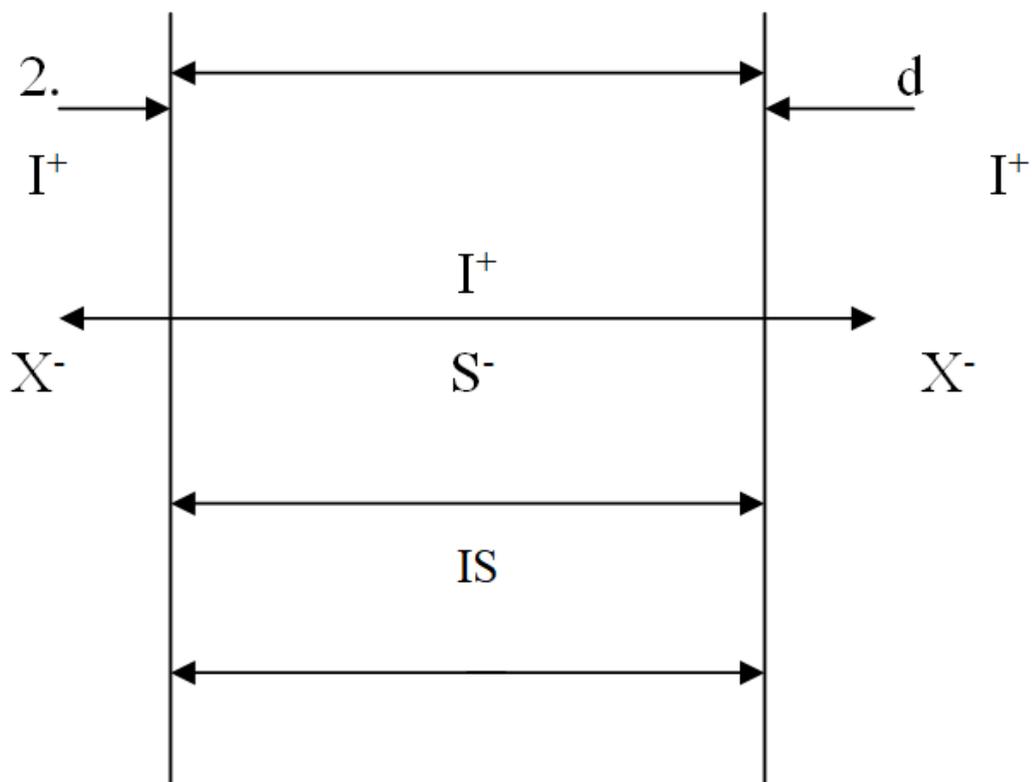
Использование полимерных матриц с фиксированными зарядами [74] известно с 1970-х гг., что позволило значительно улучшить электродные характеристики ион-селективных электродов. Следующим этапом в развитии потенциометрических сенсоров с полимерными мембранами на основе ионофоров было создание подвижных анионных центров на поверхности и в теле матрицы [74, 75, 76, 77]. Подвижность анионов достигалась добавлением в качестве электрод-активного компонента (ЭАК) высоколипофильных ионов, которые способны хорошо распределяться в фазе мембраны, наилучшие электродные характеристики результат показала мембрана с тетрафенилборат-анионом в качестве электрод-активного компонента [78, 79, 80]. Обладая удовлетворительными потенциометрическими характеристиками, ИСЭ на основе тетрафенилбората не обладал высоким пределом обнаружения, достаточной селективностью и долговечностью.

Гидрофобные ЭАК не переходят в водный раствор, а остаются в фазе мембраны за счет низкой растворимости и высокого сродства к органическим компонентам мембраны. Высоколипофильный анион в составе мембраны не допускает диффузии анионов из исследуемого раствора, поэтому на поверхности мембраны не происходит обратной диссоциации определяемого вещества, что качественно меняет предел обнаружения. Также значительно снижается влияние анионной проводимости, из-за чего электродный отклик задается только катионной проводимостью, и электродная функция ИСЭ не искажается. Такие интересные свойства высоколипофильных ЭАК позволили создать целый ряд диссоциирующих ионообменников [81], которые показали прекрасные аналитические результаты. Что дало возможность использовать модифицированные бораты, как ЭАК в потенциометрических сенсорах.

Благодаря таким мембранам появилась возможность детектировать сложные органические ионы лекарственных веществ.

Использование производных *клого*-боратных анионов, как ЭАК в литературе описано достаточно скромно [71, 72, 73], при этом постоянный отрицательный заряд борного остова позволяет предположить наличие электродного отклика. Модификация  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  позволяет получать высоколипофильные ионы  $[2-B_{10}H_9SR_2]^-$ , которые можно использовать, как ЭАК в мембранах с ионным транспортом.

Механизм аналитического отклика сенсоров с высоколипофильным ЭАК подробно рассмотрен [82] на основе жидких ионообменников, вводимых в мембрану в смешанной форме (рис. 37): преимущественно в виде соли с ионом-модификатором и частично в виде соли с определяемым ионом. Жидкий ионит содержит компонент IS, который может диссоциировать на ионы  $I^+$  и  $S^-$ . При этом катионы свободно проникают через границу мембрана-раствор, в то время как липофильные анионы  $S^-$  могут перемещаться только внутри мембраны. Вследствие электронейтральности анионы  $X^-$  практически не проникают в фазу мембраны. Экспериментальные данные и теоретические расчёты подтверждают возможность эффективного преобразования экстракционной селективности ионообменного материала в потенциометрическую для описываемых электродных систем. Установлены предельные параметры, обеспечивающие линейный характер электродного отклика ионоселективных электродов данной конструкции при работе с растворами анализируемых ионов. Критическим требованием является существенное превышение липофильности модифицирующего иона над липофильностью анализируемого иона, что позволяет сохранить стабильность концентраций обеих солевых форм в граничном слое мембраны даже при протекании ионообменных процессов на границе раздела фаз между мембраной и водным раствором с определяемыми ионами.



*Рис. 37. Схема жидкостного электрода*

На сегодняшний день липофильные компоненты используются для модификации подавляющего большинства полимерных мембран. Введение нейтральных веществ, обладающих ионопроводящими свойствами, способствует оптимизации мембранных характеристик главным образом благодаря снижению внутреннего сопротивления мембраны. Модифицированные таким образом мембраны демонстрируют требуемые электродные параметры и потенциометрический сигнал.

### **1.5.2 Свойства борсодержащих ион-селективных сенсоров**

При пользовании ИСЭ на практике возникает вопрос применимости данного датчика к условиям исследуемой среды и аналитической задачи. Для расширения границ функционирования ИСЭ исследователи используют два основных метода: улучшение мембраны или изменение состава и

концентрации внутреннего раствора, поэтому для решения конкретной задачи применяют все возможные способы оптимизации.

Основным и самым популярным способом улучшения ИСЭ является модификация мембраны. В этом случае в состав полимерной мембраны вводят дополнительные компоненты, которые придают мембране желаемые свойства. Так, добавление ЭАК на основе липофильных анионов повышает селективность ИСЭ и уменьшает влияние катионов, а добавка ионопроводимых нейтральных компонентов с высокой ЭДС позволяет снизить сопротивление мембраны и улучшить электродный отклик.

В свою очередь, изменение внутреннего состава [83, 84, 85, 86, 87, 88, 89] ИСЭ менее трудозатратный процесс, требующий меньше времени, что позволяет оптимизировать свойства ИСЭ непосредственно при проведении анализа. Градиент концентрации, который возникает в мембране при изменении внутреннего раствора, способен значительно повлиять на чувствительность сенсора.

Разработана концепция [92], описывающая процесс замещения ионов гидрофобными органическими катионами на границе раздела жидких мембран, содержащих активные центры с выраженной способностью к ассоциации.

Анализ кинетических закономерностей ионообменной адсорбции катионных форм лекарственных веществ на мембранных ионоселективных поверхностях показал: уровень ионного обмена зависит от гидрофобных свойств замещающего иона, тогда как продолжительность установления равновесия контролируется диффузионными процессами.

Исследование переноса ионов, определяющих потенциал, сквозь границы раздела фаз при равновесии и отклонении от него позволило охарактеризовать, как различные методы модификации влияют на

чувствительность детектирования и избирательность. Были проанализированы: процессы воздействия водной среды на характеристики межфазных поверхностей [92], физико-химическая природа и особенности ионообменных компонентов в растворителе мембраны [90, 91, 92, 93], а также состояние электродно-активных комплексов, формирующихся из ионных ассоциатов фармацевтических соединений в мембранной фазе [90, 91, 92].

В исследовании [94] установлено, что электродные свойства мембраны определяются не только воздействием ЭАК, но и характеристиками полимерной основы. Для анализа переноса органических катионов сквозь мембранные структуры применялась методика расчёта чисел переноса. Были выявлены закономерности между показателями селективности и транспортными параметрами полимерных матриц, а также распределением фармацевтических соединений в системе вода-мембрана.

На данный момент в литературе описано несколько способов получения функциональных производных *клозо*-боратных анионов со связью В-S. Дальнейшая модификация сульфанильных производных обладает широким синтетическим потенциалом. Ведение различных заместителей в структуру кластерных производных позволяет менять их физико-химические свойства под конкретные задачи [95], например, увеличивать липофильные свойства для использования в качестве ЭАК.

## Глава 2. Экспериментальная часть

В разделе описаны методы проведения эксперимента, очистки исходных и конечных соединений, физико-химические методы анализа, которые были использованы для установления состава и строения полученных соединений. Предложены новые методы получения несимметричных и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, а также методы выращивания полимерных пленок и получения потенциометрических мембран на основе новых электрод-активных компонентов. Описана конструкция электроаналитической ячейки и методы оптимизации состава сенсора. Представлены методы измерения органических веществ при стандартных условиях.

**Элементный анализ.** Содержание углерода, водорода и азота в образцах анализировалось на элементном CHNS-анализаторе Eurovector «EuroEA 3000».

**ИК спектры** соединений получены с помощью ИК-Фурье-спектрофотометра Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП «Люмекс») в диапазоне от 4000 до 600 см<sup>-1</sup>. с разрешением 1 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в тетрахлорметане или в виде таблетки в бромиде калия.

**<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C ЯМР-спектры** растворов исследуемых веществ в CD<sub>3</sub>CN регистрировались на импульсном фурье-спектрометре Bruker Avance II-300 с частотами 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно, с использованием дейтерия для стабилизации. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трехфтористого бора.

**Рентгеноструктурные исследования.** Набор дифракционных отражений получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture или Bruker SMART APEX II (λMoKα, графитовый монохроматор, ω-φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [96]

Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [97]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода CH, CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub> и ВН-групп уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами  $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экв}} (U_{\text{изо}})$  соответствующего неводородного атома (1.5  $U_{\text{изо}}$  для CH<sub>3</sub>-групп).

Все расчеты проводились с использованием программы SHELXTL [98]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [99].

**Анализ поверхности Хиршфельда** проводилось при помощи программы Crystal Explorer версии 17.5 [100]. Для визуализации донорно-акцепторных пар применялось стандартное (высокое) разрешение поверхности с параметром  $d_{\text{norm}}$ , где цветовая шкала имела фиксированные границы: от 0.986 а.е. (голубой цвет) до -0.640 а.е. (красный цвет).

**Квантово-химические расчеты.** Полная оптимизация геометрии всех структур была проведена на теоретическом уровне B97-3с [101, 102] с помощью программного пакета ORCA 4.2.1 [103]. Операции симметрии не применялись в процессе оптимизации геометрии для всех структур. Матрицы Гессе вычислялись численно для всех оптимизированных структур для подтверждения того, что полученная геометрия соответствует минимуму на поверхности потенциальной энергии (отсутствие мнимых частот). Атомные заряды были рассчитаны с помощью метода NPA (Natural Population Analysis) в программе JANPA ver. 2.02 [104, 105]. Топологический анализ распределения электронной плотности проводился на основе метода QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules), разработанного Бейдером [106], в программе Multiwfn (версия 3.8) [107], [108]. Значения функций Фукуи всех оптимизированных структур были рассчитаны с помощью программы Multiwfn по парциальным зарядам Хиршфельда для состояний N, N+1 и N-1 на уровне теории TPSh / def2-TZVPP.

Для создания **ионоселективного электрода** полимерная мембрана была получена путем введения жидкого ионита в поливинилхлоридную матрицу. Рассчитанные количества 5%-ного раствора ПВХ в тетрагидрофуране и жидкого ионита были смешаны на шейкере. Полученный раствор обрабатывали на УЗ-ванне в течении 15 минут для удаления пузырьков воздуха, а затем переносили в стеклянное кольцо диаметром 28-32 мм, расположенное на гладкой стеклянной поверхности. После того, как тетрагидрофуран испаряется при 32-36 °С за 48 часов, получается прозрачная полимерная пленка с заданной толщиной, которая высушивается под глубоким вакуумом. Воспроизводимость мембраны гарантируется постоянством состава матричного раствора мембраны, контролем скорости перемешивания мембранного коктейля при постоянной температуре, регулированием скорости испарения тетрагидрофурана и высушиванием полимерной пленки в условиях глубокого вакуума. Полученную полимерную мембрану отделяли от стеклянной пластины и вырезали диски диаметром 6 мм, которые помещали в стандартный корпус фирмы Philips IS 561. Перед измерением потенциалов электрод находился в 0,001 М растворе лидокаина гидрохлорида в течение суток для достижения равновесия между мембраной и раствором, что обеспечивало стабильные потенциалы в процессе изучения свойств мембраны. Перед записью потенциометрических измерений мембрана выдерживалась в дистиллированной воде.

В процессе исследования электроаналитических свойств полученных мембран разработана следующая **гальваническая цепь**:



## 2.1 Метод определения коэффициентов селективности ионоселективных электродов

Из литературы известно несколько способов определения коэффициентов селективности:

Если в растворе имеется только один потенциалопределяющий ион, т.е. активность мешающих ионов  $a_j = 0$ , то в этом случае потенциал электрода описывается уравнением [109]:

$$E_1 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_1$$

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 совпадающей активности (концентраций при условии постоянной ионной силе) ионов  $a_1 = a_2$ , получаем:

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

При условии, что концентрации изучаемых ионов подобраны так, чтобы их потенциал совпадал [110], то возможно применить следующее равенство:

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

Методика Пунгора [111] указывает на недостаточную точность определения коэффициента селективности при работе исключительно с растворами содержащие отдельно изучаемый ион и мешающий ион.

В связи с этим предлагается устанавливать данный параметр двумя способами: фиксируя концентрацию одного иона и варьируя концентрацию другого иона при измерении электродного потенциала ионоселективной мембраны. График, построенный в системе координат потенциал (E) – lg a (логарифм активности ионов в растворе) Искомое значение определяется

точкой пересечения  $C_i/C_j$ , в данной точке и находится значение  $K_{A/B}$  (рис. 38).

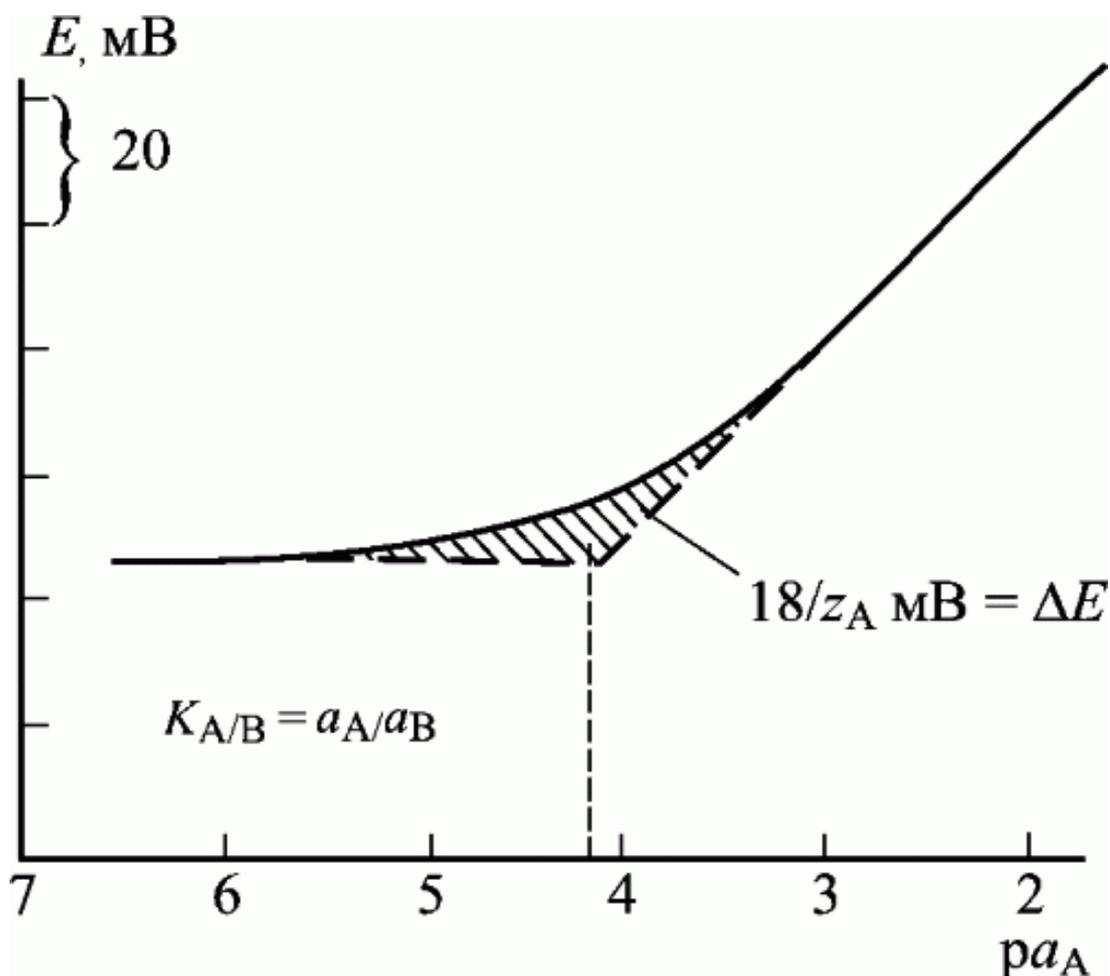


Рис. 38. Графический способ определения коэффициенты селективности при постоянной концентрации мешающего иона.

В рамках настоящего исследования для определения коэффициентов селективности был проведен ряд экспериментов для измерения потенциала электродов, находящихся в растворах со смешанным содержанием ионов. Концентрация исследуемого иона изменялась в серии с  $10^{-7}$  до  $10^{-2}$  М. Концентрация мешающего иона оставалась одинаковой  $10^{-2}$  М или  $10^{-3}$  М в зависимости от природы мешающего соединения. На основании полученных значений электродного потенциала была построена графическая зависимость, анализ которой позволил рассчитать искомый коэффициент селективности для исследуемого электрода.

### 2.1.1 Определение пределов обнаружения ион-селективных электродов

Выделяют два типа пределов обнаружения: статистический и нестатистический. Факторы, влияющие на способность определения минимальной концентрации ионов, включают степень чистоты используемых химических веществ, присутствие в исследуемой среде веществ, образующих комплексы, и другие параметры. Для жидкостных ионоселективных электродов критическое значение имеют два параметра: соотношение распределения определяемого иона между водной средой и мембранной фазой, а также количественное содержание ионообменного компонента в структуре мембраны.

Минимальная определяемая концентрация анализируемого иона в жидкой среде представляет собой ключевой параметр ионоселективного электрода. В данном исследовании для установления минимальной определяемой концентрации иона применялся нестатистический метод, рекомендованный ИЮПАК. На графике (рис. 39) точка пересечения с' указывает на минимальную концентрацию, которую способен зафиксировать данный электрод. Методика основывается на построении калибровочного графика зависимости потенциала от логарифма концентрации определяемого иона (рис. 39). Прямая, соответствующая линейной области графика  $E=S(\lg C_i)$ , продлевается до момента пересечения с горизонтальной линией, характеризующей электродвижущую силу электрода в растворе без добавления анализируемого иона.

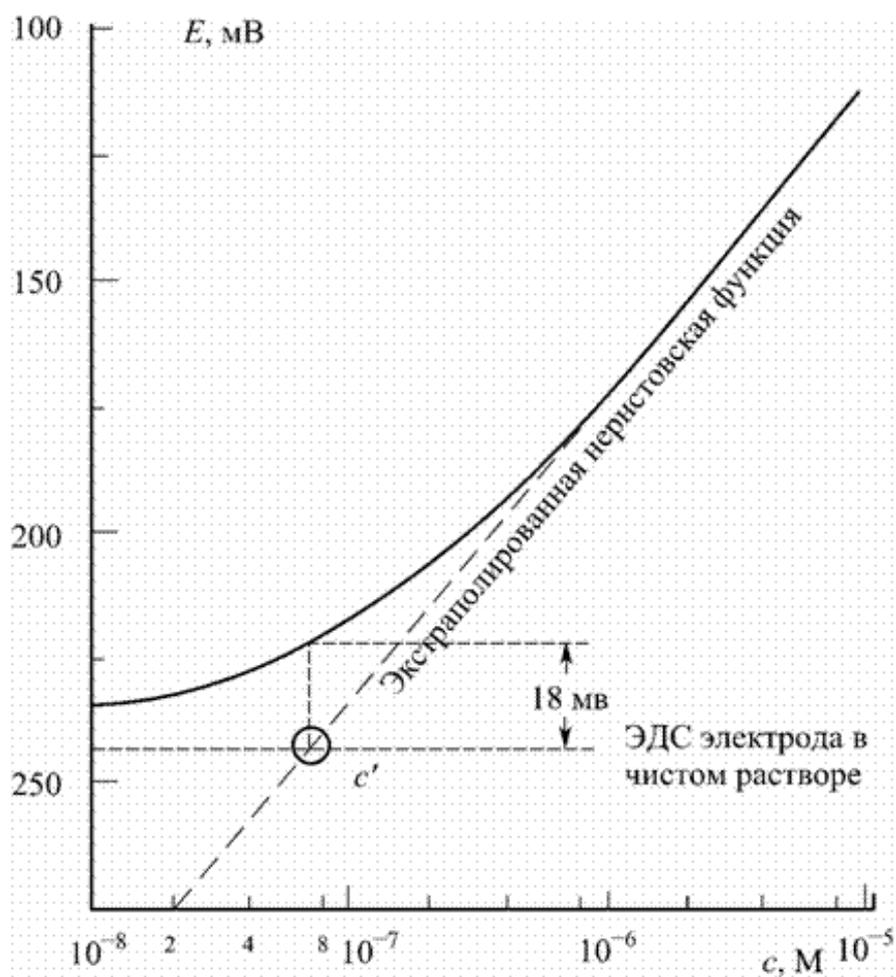


Рис. 39. Графический способ определения фоновой концентрации электрода

## 2.2 Синтез и очистка исходных веществ

### (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]

Смесь 3,5 г (5,8 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>], 4,4 г (11,6 ммоль) N,N'-этилентиомочевины SC((NH)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)) и 1,30 мл трифторуксусной кислоты в 30 мл дихлорметана нагревали с обратным холодильником при 40°C в течение 12 ч, избыток N,N'-этилентиомочевины отделяли фильтрованием после охлаждения раствора, а полученное вещество высушивали на роторном испарителе. Перекристаллизация из смеси изопропанол-ацетонитрил дала бесцветные кристаллы в виде тонких пластинок и игл. Выход: 91.1%.

3-пропионитрил (Aldrich, ≥98%), 1-бромбутан (Aldrich, 99%), бензил бромид (Aldrich, 98%), аллил бромид (Aldrich, 97%), 2-бромацетамид

(Aldrich, 98%), гидроксид тетрабутиламмония (Aldrich, 40 масс.% в H<sub>2</sub>O), 2-бромпропан (Aldrich, 99%), 1-бромпропан (Aldrich, 99%), 1-бромоктан (Aldrich, 98%), 1-бромдодекан (Aldrich, 97%), 1-бромоктодекан (Aldrich, 97%), карбонат цезия (Aldrich, ≥99%), лидокаина гидрохлорид (Aldrich, ≥97%), прокаина гидрохлорид (Aldrich, ≥97%) были куплены в Sigma-Aldrich. Все остальные реагенты и растворители коммерчески доступны и были использованы без предварительной очистки.

### 2.3 Синтез целевых соединений

#### (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub>] (1)

В реакционную колбу объемом 50 мл загрузили карбонат цезия (255 мг, 787.5 мкмоль) вместе с исходным веществом (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (1000 мг, 1575 мкмоль). К смеси добавили 262 мкл 3-бромпропилнитрила (422 мг, 3150 мкмоль) и 20 мл ацетонитрила. Реакционную массу перемешивали и выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов в инертной аргоновой среде. По завершении нагревания ацетонитрил удалили при пониженном давлении на роторном испарителе. К полученному остатку прилили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, после чего смесь обрабатывали ультразвуком до формирования хлопьевидного осадка. Выпавший твердый продукт отделили фильтрованием, последовательно промыли диэтиловым эфиром (2×10 мл) и дистиллированной водой (2×10 мл). Выход: 89.5%.

CHNS-анализ, вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>53</sub>N<sub>3</sub>B<sub>10</sub>S<sub>1</sub> (%): C, 52.86; H, 10.69; N, 8.41; S, 6.41. Найдено (%): C, 52.68; H, 10.72; N, 8.38; S, 6.60.

<sup>11</sup>B-{1H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 2.1 (д, 1B), -5.5 (д, 1B), -19.0 (с, 1B), -27.1 (д, 5B), -31.1 (д, 2B).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 3.08 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 2.95 (м, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN), 1.60 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.36 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.97 (т, 12H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.60–2.10 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 118.3 ( $\underline{\text{CN}}$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 37.9 ( $\underline{\text{SC}}$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 15.8 ( $\underline{\text{CCN}}$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

### **( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $_2$ [ $2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ] (2)**

В 15 мл этанола растворили ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[ $2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$ ] 1000 мг (2000 мкмоль) вещества. К полученному раствору прилили 525 мкл 40%-ного водного раствора ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )OH (2000 мкмоль), после чего смесь подвергли ультразвуковой обработке в течение 40 минут. Этанол удалили при помощи роторного испарителя. К остатку добавили по 20 мл гексана и дистиллированной воды, затем продолжили обработку ультразвуком до появления осадка хлопьевидной структуры. Полученный осадок отделили фильтрованием, промыли диэтиловым эфиром (дважды по 10 мл) и дистиллированной водой (дважды по 10 мл). Выход 94.2%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{35}\text{H}_{85}\text{N}_3\text{B}_{10}\text{S}_1$  (%): С, 61.08; Н, 12.45; N, 6.11; S, 4.66. Найдено (%): С, 60.89; Н, 12.37; N, 6.03; S, 4.48.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): -1.7 (д, 1В), -4.0 (д, 1В), -17.0 (с, 1В), -25.9 (д, 4В), -28.7 (д, 2В), -30.0 (д, 1В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.10 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.57 (м, 2H,  $\underline{\text{SCH}_2}$ ), 2.39 (м, 2H,  $\underline{\text{CH}_2\text{CN}}$ ), 1.61 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.37 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.97 (т, 24H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 118.3 ( $\underline{\text{CN}}$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 31.2 ( $\underline{\text{SC}}$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 21.1 ( $\underline{\text{CCN}}$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

### **( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[ $2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Bu}$ ] (3)**

В круглодонную колбу объемом 50 мл загрузили ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $_2$ [ $2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ] 1000 мг (1455 мкмоль) исходного вещества. К навеске добавили 1-бромбутан в количестве 156.5 мкл (что соответствует 200.0 мг или 1455 мкмоль), после чего влили 20 мл ацетонитрила. Полученную реакционную смесь выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов, обеспечивая инертную аргоновую атмосферу и непрерывное перемешивание. По завершении нагревания органический растворитель

удалили при помощи ротационного испарителя. К остатку прибавили дистиллированную воду (10 мл) и гексан (20 мл), затем подвергли ультразвуковой обработке до появления хлопьевидного осадка. Полученный твердый продукт отделили фильтрованием и дважды промыли порциями дистиллированной воды по 10 мл, а также дважды диэтиловым эфиром по 10 мл. Выход: 91.7%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{23}H_{58}N_2B_{10}S_1$  (%): C, 54.93; H, 11.63; N, 5.57; S, 6.38. Найдено (%): C, 54.69; H, 11.57; N, 5.61; S, 6.21.

$^{11}B$ -{1H} ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.7 (д, 1B), -5.3 (д, 1B), -18.4 (с, 1B), -27.6 (д, 5B), -30.9 (д, 2B).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.07 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 2.94 (м, 10H,  $SCH_2CH_2CN$ ,  $SCH_2-Bu$ ), 1.60 (м, 10H,  $C_2H_2-Bu$ ,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.36 (м, 10H,  $C_3H_2-Bu$ ,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.96 (м, 15H,  $C_4H_3-Bu$ ,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 118.3 ( $\underline{CN}$ ), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 42.6 ( $\underline{C1-Bu}$ ), 37.2 ( $\underline{SC}$ ), 28.6 ( $\underline{C2-Bu}$ ) 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 22.2 ( $\underline{C3-Bu}$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 15.9 ( $\underline{CCN}$ ), 13.7 ( $n-Bu_4N^+$ ,  $\underline{C4-Bu}$ ).

#### **( $n-Bu_4N$ )[2- $B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)Bz$ ](4)**

В реакционную колбу объемом 50 мл загрузили исходное вещество ( $n-Bu_4N$ )<sub>2</sub>[2- $B_{10}H_9SCH_2CH_2CN$ ] (1455 мкмоль, 1000 мг), после чего добавили 20 мл ацетонитрила. К полученной смеси влили 172.5 мкл (1455 мкмоль, 200.0 мг) бензилбромид. Реакционную массу выдерживали при температуре 90 °C на протяжении 3 часов в инертной аргоновой среде, обеспечивая непрерывное перемешивание. По завершении реакции растворитель удалили при пониженном давлении на роторном испарителе. К остатку прилили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, затем смесь подвергли ультразвуковой обработке до формирования осадка хлопьевидной структуры. Полученный твердый продукт отделили фильтрованием, дважды промыли дистиллированной водой (порциями по 10 мл) и диэтиловым эфиром (также дважды по 10 мл). Выход: 90.5%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{26}H_{56}N_2B_{10}S_1$  (%): C, 58.16; H, 10.51; N, 5.22; S, 5.97. Найдено (%): C, 57.98; H, 10.57; N, 5.16; S, 5.69.

$^{11}B$ -{1H}-ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.7 (д, 1В), -4.5 (д, 1В), -17.8 (с, 1В), -26.3 (д, 5В), -30.1 (д, 2В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.38, 7.25, 7.10 (м, 5H Ph), 4.20 (д, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 3.83 (д, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 3.08 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 2.82 (м, 4H,  $SCH_2CH_2CN$ ), 1.60 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.36 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.97 (т, 12H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 130.7 130.0 129.7 (Ph), 118.3 ( $\underline{CN}$ ), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 48.3 ( $\underline{CH_2Ph}$ ), 36.8 ( $SCH_2CH_2CN$ ), 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 15.8 ( $\underline{CH_2CN}$ ), 13.8 ( $n-Bu_4N^+$ ).

#### **( $n-Bu_4N$ )[2- $B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2C(O)NH_2$ ] (5)**

В реакционную емкость объемом 50 мл загрузили исходное вещество ( $n-Bu_4N$ )<sub>2</sub>[2- $B_{10}H_9SCH_2CH_2CN$ ] (1455 мкмоль, 1000 мг), после чего добавили ацетонитрил в количестве 20 мл и 2-бромацетамид (138 мкл, что соответствует 221 мг или 1455 мкмоль). Реакционную смесь выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов, обеспечивая непрерывное перемешивание в инертной аргоновой среде. По завершении нагревания растворитель удалили при помощи ротационного испарителя. К полученному остатку прилили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, после чего смесь подвергли ультразвуковой обработке до момента формирования хлопьевидного осадка. Выпавший продукт отделили фильтрованием и дважды промыли диэтиловым эфиром (порциями по 10 мл) и дистиллированной водой (также по 10 мл каждая промывка). Выход: 91.5%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{21}H_{53}N_3B_{10}S_1O_1$  (%): C, 50.06; H, 10.60; N, 8.34; S, 6.36. Найдено (%): C, 49.83; H, 10.53; N, 8.29; S, 6.19.

$^{11}B$ -{1H}-ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.1 (д, 1В), -5.4 (д, 1В), -18.8 (с, 1В), -27.0 (д, 5В), -30.9 (д, 2В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.59 (с, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 6.04 (с, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 3.57 (м, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CO}$ ), 3.09 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 3.00 (м, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 1.60 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.36 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.96 (т, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.1 ( $\text{CO}$ ), 118.3 ( $\text{CN}$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 47.0 ( $\text{SCH}_2\text{CO}$ ), 38.9 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 15.9 ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ), 13.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ] (6)**

В круглодонную колбу объемом 50 мл загружали навеску ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ] массой 1000 мг (1455 мкмоль), после чего вводили 138 мкл 2-бромацетамида (соответствует 221 мг или 1455 мкмоль) и добавляли 20 мл ацетонитрила. Полученную смесь выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов, обеспечивая инертную аргоновую атмосферу и непрерывное перемешивание. По завершении нагревания растворитель удаляли при помощи роторного испарителя. К остатку приливали по 10 мл гексана и дистиллированной воды, затем подвергали ультразвуковой обработке до формирования хлопьевидного осадка. Полученный твердый продукт отделяли фильтрованием и дважды промывали порциями дистиллированной воды (по 10 мл), а затем диэтиловым эфиром (также по 10 мл дважды). Выход: 87.6%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{B}_{10}\text{S}_1$  (%): C, 54.27; H, 11.18; N, 5.76; S, 6.59. Найдено (%): C, 54.04; H, 11.24; N, 5.73; S, 6.35.

$^{11}\text{B}$ -{1H}-ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.9 (д, 1B), -5.2 (д, 1B), -18.8 (с, 1B), -27.4 (д, 5B), -30.9 (д, 2B).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 5.89 (м, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5.36 (м, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.50 (м, 2H,  $\text{SCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.08 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.89 (м, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 1.60 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.36 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.97 (т, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 129.4 ( $\text{C}\underline{\text{H}}=\text{CH}_2$ ), 123.8 ( $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 118.3 ( $\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 45.7 ( $\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 36.1 ( $\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 15.8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

#### **( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBu}$ ] (7)**

В 15 мл этанола растворили ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Bu}$ ] (1000 мг, 1990 мкмоль) вещества. К полученному раствору прибавили 1990 мкмоль тетрабутиламмония гидроксида в виде 522.5 мкл 40% водного раствора. Смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 40 минут. После этого растворитель удалили при помощи ротационного испарителя. К остатку добавили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, после чего проводили обработку ультразвуком до появления осадка хлопьевидной структуры. Выпавший осадок отделили фильтрованием, затем промыли диэтиловым эфиром (дважды по 10 мл) и дистиллированной водой (дважды по 10 мл). Выход 96.4%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{36}\text{H}_{90}\text{N}_2\text{B}_{10}\text{S}_1$  (%): С, 62.55; Н, 13.12; N, 4.05; S, 4.64. Найдено (%): С, 62.32; Н, 13.20; N, 4.01; S, 4.57.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): -1.8 (д, 1В), -3.6 (д, 1В), -16.6 (с, 1В), -26.1 (д, 4В), -28.5 (д, 2В), -30.1 (д, 1В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.11 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.09 (м, 2H,  $\text{SC1}\underline{\text{H}}_2\text{-Bu}$ ), 1.61 (м, 18H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{C2}\underline{\text{H}}_2\text{-Bu}$ ), 1.37 (м, 18H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{C3}\underline{\text{H}}_2\text{-Bu}$ ), 0.97 (т, 24H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.82 (т, 3H,  $\text{C4}\underline{\text{H}}_3\text{-Bu}$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 37.2 ( $\text{SC1-Bu}$ ), 28.6 ( $\underline{\text{C}}2\text{-Bu}$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 22.2 ( $\underline{\text{C}}3\text{-Bu}$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 15.9 ( $\text{C4-Bu}$ ), 13.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

#### **( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBz}$ ] (8)**

В 15 мл этанола растворили ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Bz}$ ] массой 1070 мг (1990 мкмоль), после чего внесли 522.5 мкл 40%-ного водного раствора ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )OH в количестве 1070 мкмоль. Полученную смесь подвергли ультразвуковой обработке в течение 40 минут. Далее при помощи ротационного испарителя удалили растворитель, к остатку прилили по 10 мл

дистиллированной воды и гексана. Смесь обрабатывали ультразвуком до момента формирования осадка хлопьевидной структуры. Выпавший осадок отделили фильтрованием, промыли дважды дистиллированной водой (по 10 мл) и дважды диэтиловым эфиром (по 10 мл). Выход: 95.5%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{39}H_{88}N_2B_{10}S_1$  (%): C, 64.58; H, 12.23; N, 3.86; S, 4.42. Найдено (%): C, 64.44; H, 12.30; N, 3.76; S, 4.13.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): -0.7 (д, 1В), -3.0 (д, 1В), -15.4 (с, 1В), -25.3 (д, 4В), -27.7 (д, 2В), -29.2 (д, 1В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.20, 7.05 (м, 5H Ph), 3.33 (с, 2H,  $SCH_2Ph$ ), 3.10 (м, 16H,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.60 (м, 16H,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.37 (м, 16H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.96 (т, 24H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 129.4, 128.6, 126.0 (Ph), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 40.6 ( $SCH_2Ph$ ), 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.8 ( $n-Bu_4N^+$ ).

#### **( $n-Bu_4N$ ) $_2$ [2- $B_{10}H_9SCH_2CONH_2$ ] (9)**

В 15 мл этанола растворили ( $n-Bu_4N$ )[2- $B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2CONH_2$ ] 1000 мг (1990 мкмоль) вещества. К полученному раствору прилили 522.5 мкл 40% водного раствора ( $n-Bu_4N$ )ОН (1990 мкмоль). Смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 40 минут. После этого этанол удалили при помощи роторного испарителя. К остатку добавили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, после чего продолжили обработку в ультразвуковой ванне до момента появления хлопьевидного осадка. Полученный осадок отделили фильтрованием и дважды промыли диэтиловым эфиром (по 10 мл) и дистиллированной водой (по 10 мл). Выход: 94.3%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{34}H_{85}N_3B_{10}S_1O_1$  (%): C, 58.99; H, 12.38; N, 6.07; S, 4.63. Найдено (%): C, 58.72; H, 12.45; N, 6.01; S, 4.41.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): -1.2 (д, 1В), -4.2 (д, 1В), -16.1 (с, 1В), -25.6 (д, 4В), -28.4 (д, 2В), -30.0 (д, 1В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.97 (с, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 5.34 (с, 1H,  $\text{NH}_2$ ), 3.10 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.87 (с, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.60 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.37 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.96 (т, 24H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.1 ( $\text{CO}$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 38.9 ( $\text{SCH}_2\text{CO}$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CHCH}_2$ ] (10)**

В 15 мл этанола растворили ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ] 970 мг (1990 мкмоль) вещества. К полученному раствору прилили 522.5 мкл 40%-ного водного раствора ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )ОН (1990 мкмоль). Смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 40 минут. После этого растворитель удалили при помощи роторного испарителя. К остатку добавили по 10 мл дистиллированной воды и гексана, после чего смесь обрабатывали ультразвуком до появления осадка хлопьевидной структуры. Выпавший осадок отделили фильтрованием и промыли сначала дистиллированной водой (дважды по 10 мл), затем диэтиловым эфиром (дважды по 10 мл). Выход: 91.1%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{35}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{B}_{10}\text{S}_1$  (%): С, 62.25; Н, 12.84; N, 4.15; S, 4.75. Найдено (%): С, 62.03; Н, 12.92; N, 4.08; S, 4.41.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): -1.5 (д, 1В), -3.8 (д, 1В), -16.4 (с, 1В), -26.0 (д, 4В), -28.5 (д, 2В), -29.9 (д, 1В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 5.82 (м, 1H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 4.85, 4.67 (д, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 3.11 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.76 (м, 2H,  $\text{SCH}_2$ ), 1.61 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.37 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.96 (т, 24H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 142.0 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 111.7 ( $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 39.3 ( $\text{SC}$ ), 24.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bu})\text{Bz}$ ] (11)**

В круглодонную колбу вместимостью 50 мл загрузили ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBu}$ ] 655 мг (1455 мкмоль) исходного вещества. К содержимому добавили 20 мл ацетонитрила, после чего внесли 172.5 мкл

(200.0 мг, 1455 мкмоль) бензилбромида. Реакционную смесь выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов в условиях инертной аргоновой атмосферы при непрерывном перемешивании. По завершении нагревания ацетонитрил удалили при помощи ротационного испарителя. К остатку прилили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, полученную смесь подвергли ультразвуковой обработке до момента формирования осадка хлопьевидной структуры. Выпавший продукт отделили фильтрованием и дважды промыли порциями дистиллированной воды (по 10 мл), затем дважды диэтиловым эфиром (по 10 мл). Выход: 89.9%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{27}H_{61}N_1B_{10}S_1$  (%): C, 60.06; H, 11.39; N, 2.59; S, 5.94. Найдено (%): C, 59.83; H, 11.41; N, 2.53; S, 5.76.

$^{11}B$ -{1H}-ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.6 (д, 1В), -5.1 (д, 1В), -18.0 (с, 1В), -27.6 (д, 5В), -30.8 (д, 2В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.34 (м, 5H Ph), 4.09 (д, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 3.74 (д, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 3.08 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 2.89 (м, 2H,  $SC1H_2-Bu$ ), 1.60 (м, 10H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C2H_2-Bu$ ), 1.36 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ) 1.18 (м, 2H,  $C3H_2-Bu$ ) 0.97 (т, 12H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.73 (т, 3H,  $C4H_3-Bu$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 134.2 130.7, 129.8, 129.3 (Ph), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 48.0 ( $SCH_2Ph$ ) 41.9, ( $SC1-Bu$ ), 28.8 ( $C2-Bu$ ), 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 22.0 ( $C3-Bu$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.8 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.5 ( $C4-Bu$ ).

### **( $n-Bu_4N$ )[2- $B_{10}H_9S(Bu)CH_2CONH_2$ ] (12)**

В реакционную емкость объемом 50 мл вносили исходное вещество ( $n-Bu_4N$ )<sub>2</sub>[2- $B_{10}H_9SBu$ ] массой 655 мг (1455 мкмоль), после чего добавляли 2-бромацетамид в количестве 138 мкл (что соответствует 221 мг или 1455 мкмоль) и 20 мл ацетонитрила. Полученную смесь выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов, обеспечивая непрерывное перемешивание в инертной аргоновой среде. По завершении реакции растворитель удаляли методом роторного испарения. К остатку приливали по 10 мл гексана и дистиллированной воды, затем подвергали ультразвуковой

обработке до формирования осадка хлопьевидной структуры. Выпавший продукт выделяли фильтрованием и последовательно промывали диэтиловым эфиром (дважды по 10 мл) и дистиллированной водой (дважды по 10 мл). Выход: 91.7%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{22}H_{58}N_2B_{10}S_1O_1$  (%): C, 52.13; H, 11.53; N, 5.53; S, 6.33. Найдено (%): C, 51.88; H, 11.60; N, 5.46; S, 6.17.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР (DMSO- $D_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.6 (д, 1В), -5.2 (д, 1В), -18.2 (с, 1В), -27.6 (д, 5В), -30.8 (д, 2В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.46 (с, 1H,  $NH_2$ ), 5.90 (с, 1H,  $NH_2$ ), 3.45 (м, 2H,  $SCH_2CO$ ), 3.08 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 2.81 (м, 2H,  $SC1H_2-Bu$ ), 1.60 (м, 10H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C2H_2-Bu$ ), 1.36 (м, 10H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C3H_2-Bu$ ), 0.97 (т, 15H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C4H_3-Bu$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.5 ( $\underline{CO}$ ), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 46.5 ( $SCH_2CO$ ), 43.4 ( $\underline{SC1-Bu}$ ), 28.6 ( $\underline{C2-Bu}$ ), 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 22.2 ( $\underline{C3-Bu}$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.8 ( $n-Bu_4N^+$ ,  $\underline{C4-Bu}$ ).

### **( $n-Bu_4N$ )[2- $B_{10}H_9S(Bu)CH_2CHCH_2$ ] (13)**

В реакционную емкость объемом 50 мл внесли ( $n-Bu_4N$ ) $_2$ [2- $B_{10}H_9SBu$ ] 655 мг (1455 мкмоль) исходного вещества. К содержимому добавили 176 мг аллилбромид (126 мкл, 1455 мкмоль) и 20 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали при температуре 90 °C на протяжении 3 часов, обеспечивая постоянное перемешивание в инертной аргоновой среде. По завершении нагревания ацетонитрил удалили при помощи ротационного испарителя. Для выделения продукта к остатку прилили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, после чего проводили ультразвуковую обработку до появления хлопьевидных частиц осадка. Полученный твердый продукт выделили фильтрованием, а затем дважды промыли порциями дистиллированной воды (по 10 мл) и диэтилового эфира (по 10 мл). Выход: 87.4%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{23}H_{59}NB_{10}S_1$  (%): C, 56.39; H, 12.14; N, 2.86; S, 6.54. Найдено (%): C, 56.17; H, 12.17; N, 2.83; S, 6.37.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР (DMSO-D<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 1.5 (д, 1В), -5.1 (д, 1В), -18.4 (с, 1В), -27.5 (д, 5В), -30.7 (д, 2В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 5.92 (м, 1H,  $CH=CH_2$ ), 5.30 (м, 2H,  $CH=CH_2$ ), 3.42 (м, 2H,  $SCH_2CHCH_2$ ), 3.11 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 2.63 (м, 2H,  $SC1H_2-Bu$ ), 1.61 (м, 10H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C2H_2-Bu$ ), 1.37 (м, 10H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C3H_2-Bu$ ), 0.97 (т, 15H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C4H_3-Bu$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 130.3 ( $CH=CH_2$ ), 122.6 ( $CH=C\bar{H}_2$ ), 59.4 ( $n-Bu_4N^+$ ), 45.1 ( $SCH_2CHCH_2$ ), 40.8 ( $SC1-Bu$ ), 28.8 ( $C2-Bu$ ), 24.4 ( $n-Bu_4N^+$ ), 22.2 ( $C3-Bu$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.8 ( $n-Bu_4N^+$ ,  $C4-Bu$ ).

#### **(*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bz)CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>] (14)**

В реакционную колбу объемом 50 мл загрузили (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SBz] 705 мг (1455 мкмоль) исходного вещества. К нему добавили 138 мкл 2-бромацетамида (1455 мкмоль, 221 мг) и 20 мл ацетонитрила. Полученную смесь выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов, обеспечивая непрерывное перемешивание в инертной аргоновой среде. По завершении реакции ацетонитрил удалили при пониженном давлении с использованием роторного испарителя. К остатку прилили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, после чего подвергли ультразвуковой обработке до формирования хлопьевидного осадка. Выпавший осадок отделили фильтрованием, последовательно промыли дистиллированной водой (дважды по 10 мл) и диэтиловым эфиром (дважды по 10 мл). Выход: 90.8%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{23}H_{59}NB_{10}S_1O_1$  (%): C, 55.51; H, 10.44; N, 5.18; S, 5.93. Найдено (%): C, 55.31; H, 10.52; N, 5.09; S, 5.81.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.9 (д, 1В), -5.2 (д, 1В), -17.7 (с, 1В), -27.3 (д, 5В), -30.8 (д, 2В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.40 (м, 5H, Ph), 6.32 (с, 1H,  $NH_2$ ), 5.79 (с, 1H,  $NH_2$ ), 4.13 (д, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 4.01 (д, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 3.44 (м, 2H,  $SCH_2CO$ ), 3.07

(м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.60 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.36 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.96 (т, 12H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.60–2.10 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>).

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 167.1 (C=O), 133.6 131.2, 129.6 (Ph), 59.3 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 48.6 (SCH<sub>2</sub>Ph), 46.6 (SCH<sub>2</sub>CO), 24.3 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 20.3 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 13.8 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

#### (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bz)CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>] (15)

В круглодонную колбу объемом 50 мл загрузили (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SBz] 705 мг (1455 мкмоль) исходного вещества. К навеске добавили 176 мг аллилбромид (126 мкл, 1455 мкмоль) и растворили в 20 мл ацетонитрила. Реакционную смесь выдерживали при температуре 90 °С на протяжении 3 часов, обеспечивая инертную аргоновую атмосферу и непрерывное перемешивание. По завершении нагревания ацетонитрил удалили с помощью ротационного испарителя. К остатку прибавили по 10 мл гексана и дистиллированной воды, после чего подвергли ультразвуковой обработке до формирования хлопьевидного осадка. Полученный твердый продукт отделили фильтрованием, дважды промыли дистиллированной водой (порциями по 10 мл) и дважды диэтиловым эфиром (по 10 мл каждая порция). Выход: 88.5%.

CHNS-анализ, вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>57</sub>NB<sub>10</sub>S<sub>1</sub> (%): C, 59.60; H, 10.97; N, 2.67; S, 6.12. Найдено (%): C, 59.37; H, 11.06; N, 2.62; S, 5.89.

<sup>11</sup>B-{1H}-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 2.7 (д, 1B), -4.3 (д, 1B), -17.4 (с, 1B), -26.5 (д, 5B), -30.0 (д, 2B).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 7.33 (м, 5H Ph), 5.79 (м, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5.21 (м, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.91 (д, 2H, SCH<sub>2</sub>Ph), 3.41 (м, 2H, SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 3.08 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.60 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.36 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.96 (т, 12H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.60–2.10 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>).

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 130.7, 130.2, 129.8, 129.3 (Ph, CH=CH<sub>2</sub>), 122.8 (CH=CH<sub>2</sub>), 59.3 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 46.6 (SCH<sub>2</sub>Ph), 45.1 (SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 24.3 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 20.3 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 13.8 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**(*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>] (16)**

(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>] (126 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 27.6 мкл 2-бромацетамида (44.2 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 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: 86.3%.

CHNS-анализ, вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>54</sub>NB<sub>10</sub>S<sub>1</sub>O<sub>1</sub> (%): С, 51.39; Н, 11.09; N, 5.71; S, 6.53. Найдено (%): С, 51.10; Н, 11.05; N, 5.64; S, 6.79.

<sup>11</sup>B-{1H}-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 1.9 (д, 1В), -5.2 (д, 1В), -18.8 (с, 1В), -27.3 (д, 5В), -30.2 (д, 2В).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 6.38 (с, 1H, NH<sub>2</sub>), 5.92 (с, 2H, NH<sub>2</sub>, CH=CH<sub>2</sub>), 5.32 (м, 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.61 (м, 2H, SCH<sub>2</sub>CO), 3.39 (м, 2H, SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 3.08 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.60 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.34 (м, 8H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.97 (т, 12H, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.60–2.10 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>).

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 167.5 (C=O), 130.3 (CH=CH<sub>2</sub>), 122.6 (CH=CH<sub>2</sub>), 59.4 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 46.5 (SCH<sub>2</sub>CO), 45.1 (SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 24.4 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 20.3 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 13.8 (*n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

**(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(*i*-Pr)] (17)**

(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH] (200 мг, 315 мкмоль) и карбонат цезия (25 мг, 157.5 мкмоль) помещали в 25 мл колбу; добавляли ацетонитрил (4 мл), дистиллированную воду (1 мл) и 2-пропил бромид (37.8 мкл, 46.5 мг, 378 мкмоль). Реакционную смесь нагревали до 40 °С в атмосфере аргона на протяжении двух часов при постоянном перемешивании. Затем отгоняли растворитель на роторном испарителе и добавляли дистиллированную воду (10 мл) и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка.

Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 89.5%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{35}H_{88}N_2B_{10}S$  (%): C, 62.07; H, 13.10; N, 4.14; S, 4.73. Найдено (%): C, 61.85; H, 12.98; N, 4.01; S, 4.61.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.3 (д, 1В), 0.2 (д, 1В), -17.9 (с, 1В), -24.5 (д, 4В), -26.2 (д, 3В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.14 (м, 16H, n-Bu $_4N^+$ ), 2.98 (к, 1H, SCH), 1.66 (м, 16H, n-Bu $_4N^+$ ), 1.43 (м, 16H, n-Bu $_4N^+$ ), 1.31 (д, 6H, CH $_3$ ), 1.03 (т, 24H, n-Bu $_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H, B $_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 58.3 (n-Bu $_4N^+$ ), 28.2 (SCH), 26.3 (CH $_3$ ), 23.2 (n-Bu $_4N^+$ ), 19.3 (n-Bu $_4N^+$ ), 12.8 (n-Bu $_4N^+$ ).

#### **(n-Bu $_4N$ )[2-B $_{10}H_9S(i-Pr)_2$ ] (18)**

**(n-Bu $_4N$ ) $_2$ [2-B $_{10}H_9SH$ ]** (200 мг, 315 мкмоль) и карбонат цезия (51 мг, 157,5 мкмоль) помещали в колбу объемом 25 мл; добавляли ДМФА (5 мл). Затем к реакционной смеси добавляли 2-пропилбромид (75,7 мкл, 93 мг, 756 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Осадок бромиды цезия отфильтровывали; ДМФА отгоняли с помощью роторного испарителя. К сухому остатку добавляли воду (10 мл) и гексан (10 мл), и полученную смесь обрабатывали на ультразвуковой бане до образования хлопьевидного осадка. Полученный осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой (2 × 10 мл) и гексаном (2 × 10 мл). Выход: 91%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{22}H_{59}NB_{10}S$  (%): C, 55.30; H, 12.45; N, 2.93; S, 6.70. Найдено (%): C, 55.35; H, 12.51; N, 2.85; S, 6.55.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 4.6 (д, 1В), -2.6 (д, 1В), -15.7 (с, 1В), -24.9 (д, 2В), -28.2 (д, 3В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.39 (м, 2H, CH), 3.14 (м, 8H, n-Bu $_4N^+$ ), 1.66 (м, 8H, n-Bu $_4N^+$ ), 1.43 (м, 20H, CH $_3$ , n-Bu $_4N^+$ ), 1.03 (т, 12H, n-Bu $_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H, B $_{10}H_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 58.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 43.7 ( $\text{SCH}_2$ ), 23.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.0 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 12.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2$ ] (19)**

Вещество **19** было получено аналогично веществу **18** с использованием  $n$ -бромпропана в качестве аликилирующего агента. Выход: 91%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{22}\text{H}_{59}\text{N}_1\text{B}_{10}\text{S}_1$  (%): C, 55.30; H, 12.45; N, 2.93; S, 6.70. Найдено (%): C, 55.25; H, 12.32; N, 2.84; S, 6.40.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.5 (д, 1В), -2.3 (д, 1В), -15.5 (с, 1В), -25.2 (д, 5В), -28.2 (д, 2В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.14 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.72 (дт, 4H,  $J_1 = 7.15$ ,  $J_2 = 2.02$ , SCHАНВ), 1.65 (м, 12H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.41 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.01 (м, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.95 (т, 6H,  $J_1 = 7.15$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 58.9 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 41.5 (C1), 28.3 (C2), 20.5 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 19.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.5 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.1 (C3).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2966, 2875, 2470, 1472, 1430, 1381, 1353, 1167, 1107, 1080, 998, 883.

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-Bu})_2$ ] (20)**

Вещество **20** было получено аналогично веществу **18** с использованием  $n$ -бромбутана в качестве аликилирующего агента. Выход: 93%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{24}\text{H}_{63}\text{NB}_{10}\text{S}$  (%): C, 56.97; H, 12.55; N, 2.77; S, 6.34. Найдено (%): C, 56.85; H, 12.59; N, 2.66; S, 6.24.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.6 (д, 1В), -2.5 (д, 1В), -15.7 (с, 1В), -25.6 (д, 5В), -28.5 (д, 2В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.14 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.72 (дт, 4H  $J_1 = 7.15$ ,  $J_2 = 2.02$ , SCHАНВ), 1.65 (м, 12H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.41 (м, 12H,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.01 (м, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.95 (т, 6H,  $J = 7.15$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 58.9 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 41.5 (C1), 28.3 (C2) 23.9 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 21.7 (C3), 19.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.5 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.1 (C4).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2960, 2875, 2474, 1472, 1420, 1381, 1363, 1164, 1107, 1065, 993, 883.

#### **( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2$ ] (21)**

Вещество **21** было получено аналогично веществу **18** с использованием  $n$ -бромоктана в качестве аликилирующего агента. Выход: 88%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{32}\text{H}_{79}\text{NB}_{10}\text{S}$  (%): C, 62.17; H, 12.89; N, 2.26; S, 5.19. Найдено (%): C, 62.01; H, 12.96; N, 2.11; S, 4.95.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.3 (д, 1В), -2.4 (д, 1В), -15.5 (с, 1В), -25.1 (д, 5В), -28.2 (д, 2В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.14 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.72 (дт, 4H,  $J_1 = 7.15$ ,  $J_2 = 2.02$ , SCHAHB), 2.29 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ) 1.65 (м, 12H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.43 (м, 12H,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.28 (м, 16H,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{-C}_7\text{H}_2$ ), 1.01 (т, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.95 (т, 6H,  $J_1 = 7.15$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 58.9 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 41.5 (C1), 28.4 (C2) 23.9 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 21.7, 20.6, 20.2, 19.1, 18.8 (C3-C7), 19.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.5 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.1 (C8).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2973, 2871, 2475, 1471, 1431, 1379, 1357, 1258, 1161, 1101, 1072, 985, 878.

#### **( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_2$ ] (22)**

Вещество **22** было получено аналогично веществу **18** с использованием  $n$ -бромдодекана в качестве аликилирующего агента. Выход: 87%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{52}\text{H}_{119}\text{NB}_{10}\text{S}$  (%): C, 46.43; H, 9.58; N, 38.83; S, 5.16. Найдено (%): C, 46.33; H, 9.45; N, 38.98; S, 5.24.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.5 (д, 1В), -2.4 (д, 1В), -15.6 (с, 1В), -25.1 (д, 5В), -28.2 (д, 2В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.13 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.69 (дт, 4H  $J_1 = 7.15$ ,  $J_2 = 2.02$ , SCHAHB), 1.64 (м, 12H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.40 (м, 12H,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,

n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.31 (м, 32H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>H<sub>2</sub>), 1.00 (т, 12H, n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.92 (т, 6H, J<sub>1</sub> = 7.15, CH<sub>3</sub>), 0.60–2.10 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>).

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 58.4 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 41.5 (SCH<sub>2</sub>), 31.7 (C<sub>2</sub>), 29.4, 29.3, 29.1, 28.6, 28.1, 25.9, 22.4 (C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>), 23.4 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 19.4 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 13.4 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 12.8 (C<sub>12</sub>).

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2985, 2870, 2477, 1473, 1430, 1382, 1360, 1255, 1135, 1071, 990, 875.

### **(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] (23)**

Вещество **19** было получено аналогично веществу **18** с использованием n-бромоктадекана в качестве аликилирующего агента. Выход: 85%.

CHNS-анализ, вычислено для C<sub>52</sub>H<sub>119</sub>NB<sub>10</sub>S (%): C, 69.49; H, 13.35; N, 1.56; S, 3.57. Найдено (%): C, 69.37; H, 13.47; N, 1.42; S, 3.46.

<sup>11</sup>B-{<sup>1</sup>H}-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 3.4 (д, 1B), -2.2 (д, 1B), -15.4 (с, 1B), -25.3 (д, 5B), -28.3 (д, 2B).

<sup>1</sup>H-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 3.14 (м, 8H, n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 2.72 (дт, 4H J<sub>1</sub> = 7.89, J<sub>2</sub> = 2.02, SCHАНВ), 2.29 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) 1.66 (м, 12H, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.41 (м, 12H, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.29 (м, 56H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>17</sub>H<sub>2</sub>), 1.01 (т, 12H, n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 0.94 (т, 6H, J<sub>1</sub> = 7.15, C<sub>18</sub>H<sub>3</sub>), 0.60–2.10 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>).

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 58.9 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 41.5 (C<sub>1</sub>), 30.8 (C<sub>2</sub>), 28.9, 27.9, 27.2, 26.5, 25.2, 22.7 (C<sub>3</sub>-C<sub>17</sub>), 24.1 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 19.7 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 13.5 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 13.0 (C<sub>18</sub>).

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 2962, 2918, 2850, 2484, 1635, 1470, 1419, 1381, 1329, 1268, 1152, 1108, 1065, 1031, 994, 947, 883, 829, 801, 535, 613, 541.

### **Cs[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] (24)**

(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] (557 мг, 706 мкмоль) и карбонат цезия (115 мг, 353 мкмоль) помещали в колбу объемом 25 мл и растворяли в ДМФА (5 мл). Добавляли 1-октадецил бромид (718 мкл, 706 мг, 2,12 ммоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 ч при постоянном перемешивании. Осадок бромиды цезия отфильтровывали; ДМФА отгоняли с

помощью роторного испарителя. Добавляли воду (10 мл) и гексан (10 мл) и полученную смесь обрабатывали на ультразвуковой бане в течение 30 мин, после чего полученную суспензию центрифугировали в течение 20 мин. Растворители сливали и процедуру повторяли дважды. Затем осадок высушивали в высоком вакууме. Выход 87%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{36}H_{83}CsB_{10}S$  (%): C, 54.79; H, 10.60; S, 4.06. Найдено (%): C, 54.59; H, 10.72; S, 3.96.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.4 (д, 1B), -3.0 (д, 1B), -15.6 (с, 1B), -25.5 (д, 5B), -28.2 (д, 2B).

$^1H$ -ЯМР (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.68 (дт, 4H  $J_1 = 7.87$ ,  $J_2 = 1.94$ , SCHAHB), 1.66 (м, 12H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 (м, 12H, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 1.26 (м, 56H, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>17</sub>H<sub>2</sub>), 0.87 (т, 6H,  $J = 7.15$ , CH<sub>3</sub>), 0.60–2.10 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>).

$^{13}C$ -ЯМР (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 41.4 (C<sub>1</sub>), 31.6 (C<sub>2</sub>), 28.9, 28.2, 27.8, 27.1, 25.2, 22.3 (C<sub>3</sub>-C<sub>17</sub>), 13.0 (C<sub>18</sub>).

ИК (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2955, 2915, 2870, 2475, 1461, 1419, 1379, 1340, 1223, 1101, 1000, 951, 831, 789, 742, 676.

#### [LidH][2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(*n*-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] (25)

Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(*n*-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] (50 мг) суспендировали в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 мл). Затем в полученную суспензию выливали водный раствор гидрохлорида лидокаина (36,6 мг) в воде (3 мл), тщательно перемешивали и обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 2 ч. Затем органическую фазу отделяли, а растворитель выпаривали на роторном испарителе. Полученный белый порошок высушивали в высоком вакууме. Выход 95%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{50}H_{106}N_2OB_{10}S$  (%): C, 67,36; H, 11,98; N, 3,14; S, 3,60. Найдено (%): C, 67,17; H, 12,08; N, 3,02; S, 3,48.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 3,3 (д, 1B), -3,2 (д, 1B), -15,7 (с, 1B), -25,2 (д, 5B), -28,2 (д, 2B).

$^1H$ -ЯМР (DMCO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 9,93 (с, 1H, NHCO), 9,49 (с, 1H, NH<sub>2</sub>Et), 7,11 (с, 3H, Ph), 4,17 (с, 2H, C(O)CH<sub>2</sub>), 3,21 (кв, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,59 (м,

4H, SCHAHB), 2,15 (с, 6H, Ph(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,55 (м, 4H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,22 (м, 60H, C(3)-C(17)) 0,83 (м, 12H, C(18)H<sub>3</sub>), 0,60–2,10 (м, 9H, B10H<sub>9</sub>).

<sup>13</sup>C-ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 163,3 (CO), 134,9, 133,5, 127,8, 127,0 (Ph), 41,2 (SCH<sub>2</sub>), 31,3 (C<sub>2</sub>), 29,1, 28,8, 28,4, 27,7, 25,6, 22,1 (C<sub>3</sub>-C<sub>17</sub>), 18,0 (Ph(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13,8 (C<sub>18</sub>), 8,8 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

ИК (KBr, см<sup>-1</sup>): 3270, 3079, 2925, 2855, 2525, 2488, 1677, 1531, 1471, 1419, 1380, 1273, 1129, 977, 776, 722, 593.

## Глава 3. Обсуждение результатов

Основное направление работы посвящено не только разработке методики синтеза несимметричных и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, но и изучению параметров мембран на основе новых электрод-активных компонентов при определении лекарственных веществ. В рамках работы методика получения производных для сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона была подобрана с поправкой на исключительные свойства и реакционную способность *клозо*-декаборатного аниона. Методы получения несимметричных и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, в частности, синтез  $R_1, R_2$ -сульфонио-*клозо*-додекаборатного  $[B_{10}H_9SR_1R_2]^-$  и моно-сульфанил-*клозо*-додекаборатного  $[B_{10}H_9SR]^-$  анионов, не только оптимизированы, но и улучшены условия для увеличения выхода целевых соединений. Для этого был использован метод  $\beta$ -элиминирования пропионитрильной производных *клозо*-декабората в присутствии оснований, с образованием соответствующих моно-*S*-замещенных производных и акрилонитрила. Полученные анионы в сочетании с различными катионами были использованы для получения мембран. Описана методика включения ассоциатов с кластерными анионами в полимерную матрицу. Определены электроаналитические параметры полученных сенсоров, приведены результаты измерений и потенциометрические функции.

### 3.1. Метод получения моно-*S* и несимметричных ди-*S,S*-замещенных производных $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

В данной работе получены моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона. Метод основан на возможности элиминирования нитрилпропионовой группы в его сульфониовых производных. Был получен ряд моно-*S*-замещенных и несимметричных ди-*S,S*-сульфониовых

производных *клозо*-декаборатного аниона с различными функциональными группами (-Bu, -Bz, CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) (Таблица 1.).

Таблица 1. Заместители в соединениях 1-16

	<b>R</b>	<b>R'</b>		<b>R</b>	<b>R'</b>
<b>1</b>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	<b>9</b>	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	—
<b>2</b>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	—	<b>10</b>	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	—
<b>3</b>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-Bu	<b>11</b>	-Bu	-Bz
<b>4</b>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-Bz	<b>12</b>	-Bu	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>
<b>5</b>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	<b>13</b>	-Bu	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
<b>6</b>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	<b>14</b>	-Bz	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>
<b>7</b>	-Bu	—	<b>15</b>	-Bz	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
<b>8</b>	-Bz	—	<b>16</b>	-CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>

Реакции алкилирования аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  первичными бромалканами в соотношении 1:2 приводят к образованию ди-*S,S*-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с хорошими выходами. При обработке щелочью сульфониевого производного с пропионитрильной группой происходит элиминирование данной группы, что делает возможным как селективное получение моно-*S*-замещенных производных, так и несимметричных ди-*S,S*-замещенных производных (рис. 40).

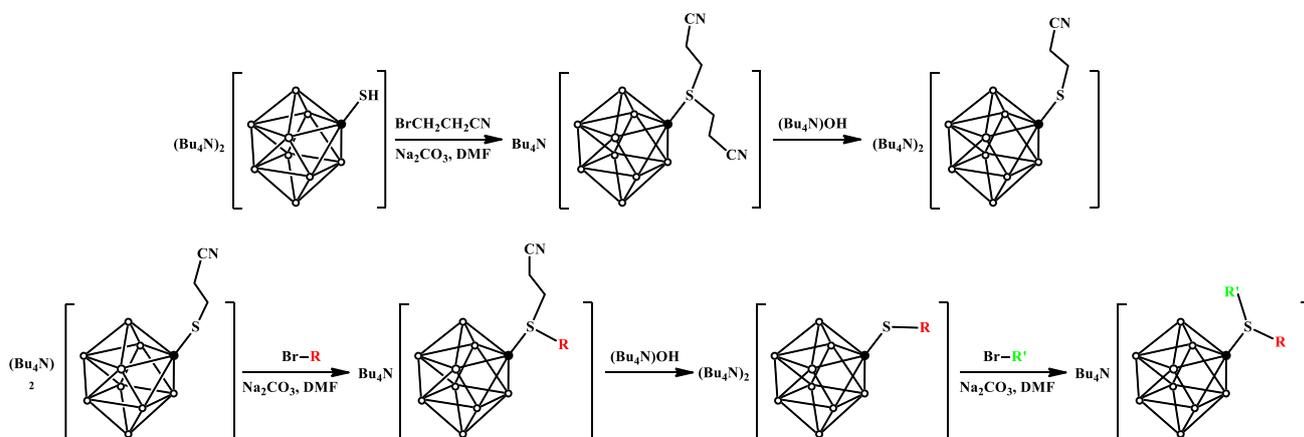


Рис. 40. Схема получения несимметричных ди-*S,S*-сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона  $[2-B_{10}H_9SRR']^{-}$

В спектрах  $^{11}\text{B}$ -ЯМР (рис. 41) для монозамещенных производных наблюдаются характерные отличия от  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  в расположении и интенсивности сигналов. Сигналы, соответствующие апикальным вершинам, показывают расхождение порядка 2–3 м.д. Это свидетельствует о чувствительности положения этих сигналов к изменениям в молекулярной структуре, вызванным замещением. Сигнал *upso*-атома бора фиксируется в направлении слабого поля, достигающее значений порядка –15 до –16 м.д.

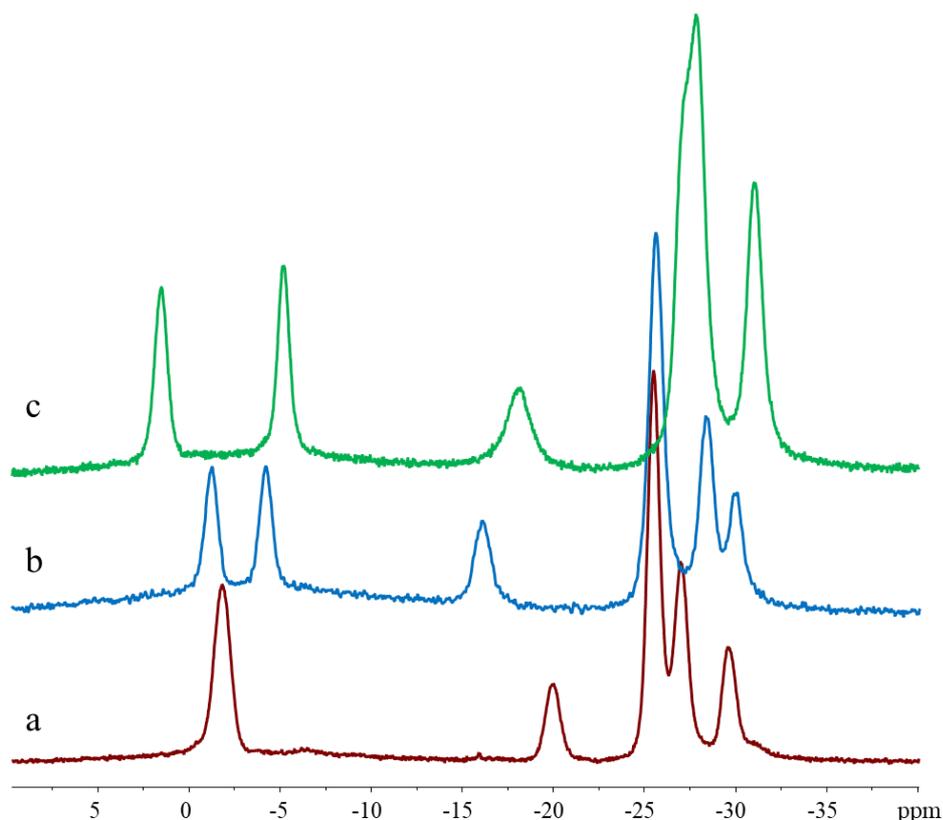


Рис. 41.  $^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР спектры анионов  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  (a),  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$  (b) и  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SRR}']^{-}$  (c)

Сигналы от экваториальных атомов бора перераспределяются в интегральном соотношении 4:2:1. Такое распределение сигналов аналогично для исходного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ , что указывает на сохранение распределения электронной плотности несмотря на замещение.

В случае несимметричных ди-*S,S*-замещенных производных, наблюдается более значительное расхождение сигналов от апикальных

вершин, которое составляет 6–8 м.д. Такое отклонение указывает на значительное перераспределение электронной плотности этих атомов бора.

Кроме того, сигнал от ипсо-атома бора, в случае ди-*S,S*-замещенных производных, фиксируется в диапазоне от –17 до –18.5 м.д., демонстрируя большее смещение в область слабого поля по сравнению с монозамещенными производными. Что объясняется эффектом двойного замещения, оказывающего более выраженное влияние на электронную плотность *ипсо*-атома.

Сигналы от экваториальных атомов бора перераспределяются в новом интегральном соотношением 5:2, что отличает их от монозамещенных производных.

В  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре протоны  $\alpha$ -метиленовой группы сульфо-производных  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{R})_2]^-$  диастереотопны при прохиральном S-центре. Так в спектре соединения  $(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bz})\text{CH}_2\text{CONH}_2]$  **14** наблюдается по две пары дублетов при 4.14 м.д. ( $J = 13.1$  Гц) и 3.49 м.д. ( $J = 15.4$  Гц) от  $\alpha$ -метиленовых групп бензила и ацетамида, соответственно (рис. 42).

В  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах монозамещенных производных **8** и **9** (рис. 43 и 44) сигналы от  $\alpha$ -метиленовых групп представлены в виде синглетов при 3.37 и 2.91 м.д., соответственно.

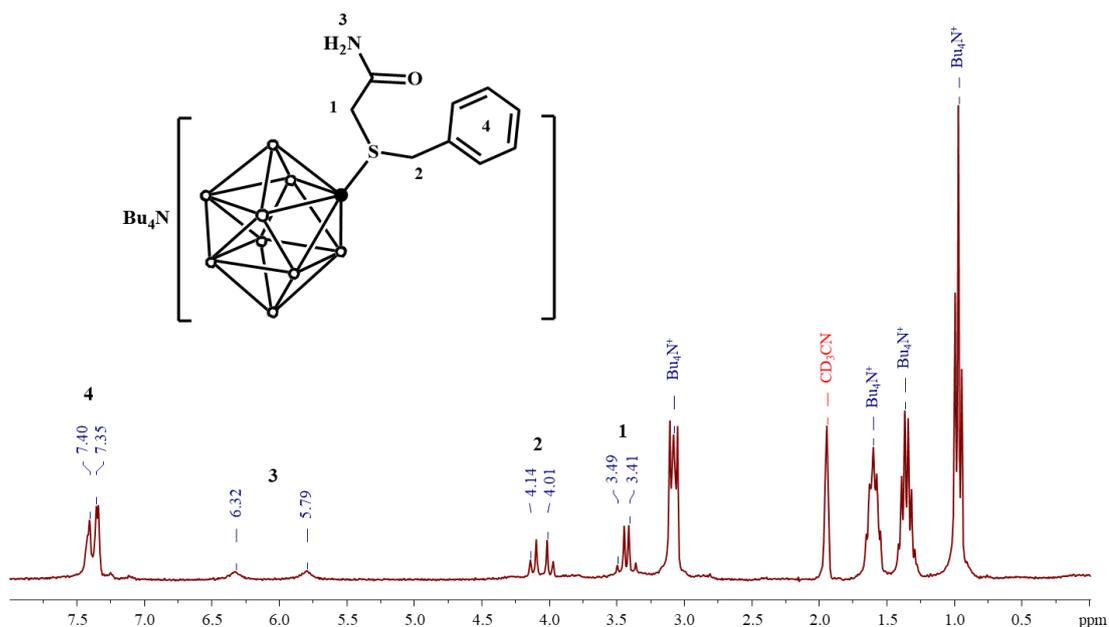


Рис. 42.  $^1\text{H-NMR}$  спектр соединения  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bz})\text{CH}_2\text{CONH}_2]$  14

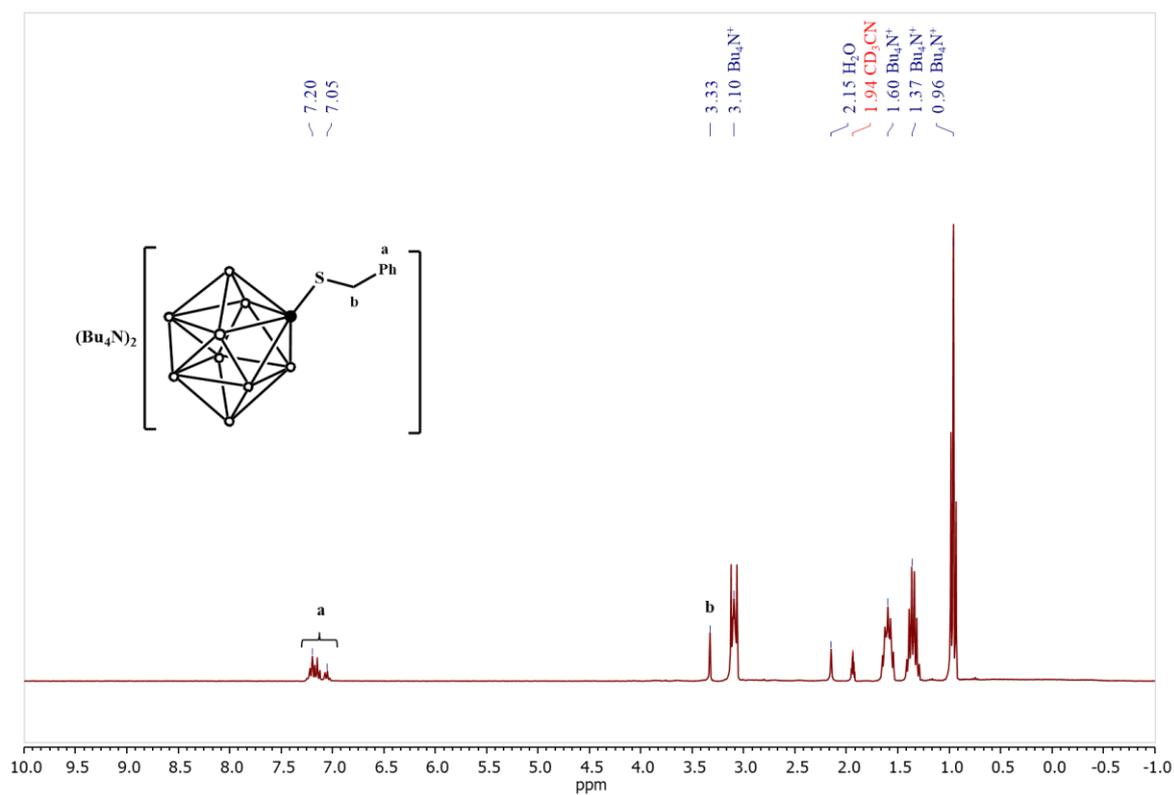


Рис. 43.  $^1\text{H-NMR}$  спектр соединения  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SBz}]$  8

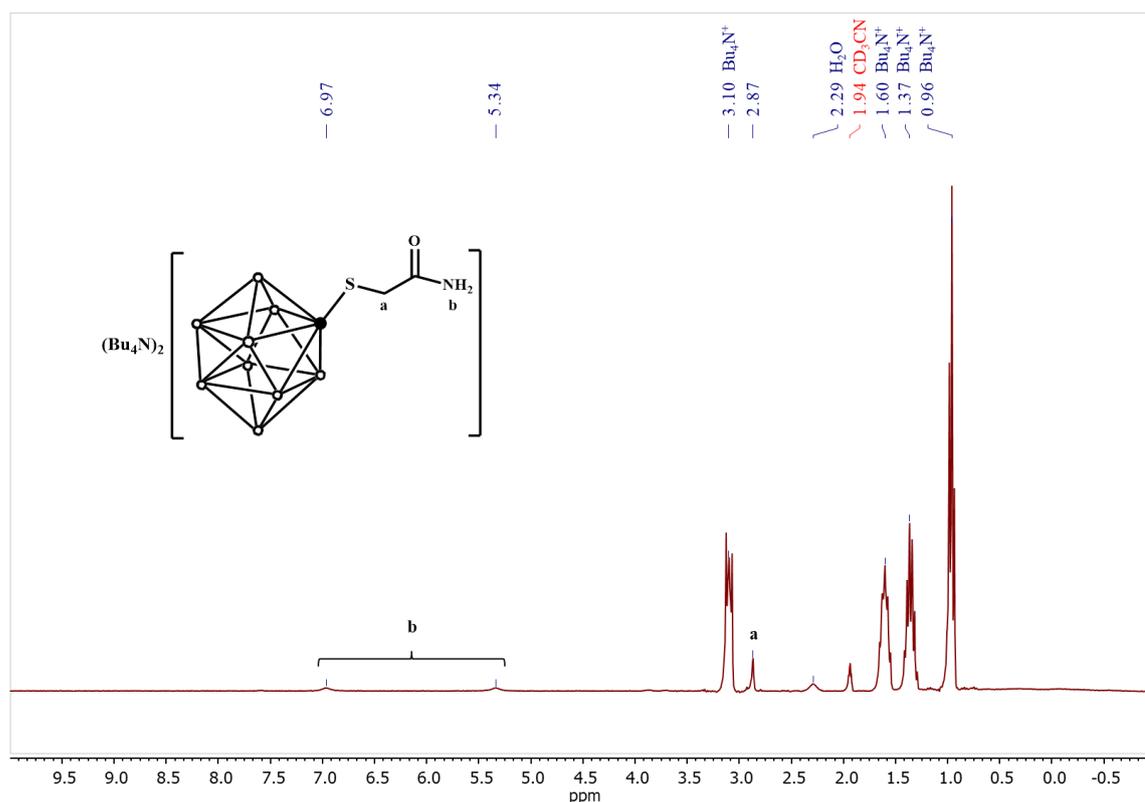


Рис. 44.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр соединения  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CONH}_2]$  9

### 3.2 Метод получения производных $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ с липофильными экзо-полиэдрическими заместителями

В ходе работы было обнаружено, что взаимодействие аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  с первичными галогеналканами (как бромидами, так и хлоридами) представляет собой сложный процесс с неоднозначными результатами. При использовании эквимольных соотношений реагентов (1:1) образуется исключительно смесь продуктов, включающая как *S*-монозамещенные, так и ди-*S,S*-замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона.

Несмотря на многочисленные попытки оптимизировать реакционные параметры (температура, время, растворитель и основание), селективного образования моно-*S*-замещенного производного достичь не удалось. Многофакторный анализ реакционных условий не выявил комбинации параметров, способной обеспечить селективность в пользу монозамещенного продукта.

Однако экспериментальным путем установлено, что значительное увеличение концентрации галогеналкана (более чем двукратный избыток относительно аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ ) кардинально меняет направление реакции. В таких условиях наблюдается образование только дизамещенного производного, которое может быть выделено с выходами, близкими к количественным. Данный подход открывает эффективный синтетический путь к получению ди-*S,S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона (рис. 45) с предсказуемыми результатами и минимальным образованием побочных продуктов.

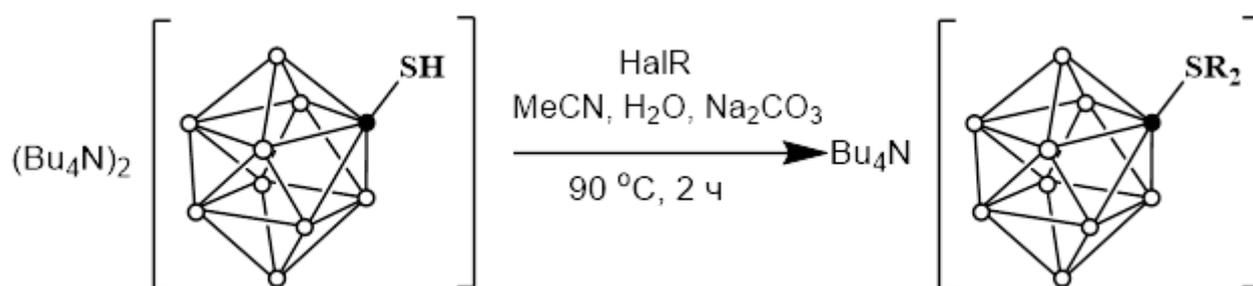


Рис. 45. Схема получения симметричных ди-*S,S*-сульфониевых производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

Таблица 2. Катионы и заместители в соединениях 18-25.

Катион	Заместитель	Катион	Заместитель
<b>18</b> (n-Bu <sub>4</sub> N) <sup>+</sup>	-i-Pr	<b>22</b> (n-Bu <sub>4</sub> N) <sup>+</sup>	-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
<b>19</b> (n-Bu <sub>4</sub> N) <sup>+</sup>	-n-Pr	<b>23</b> (n-Bu <sub>4</sub> N) <sup>+</sup>	-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
<b>20</b> (n-Bu <sub>4</sub> N) <sup>+</sup>	-n-Bu	<b>24</b> Cs <sup>+</sup>	-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
<b>21</b> (n-Bu <sub>4</sub> N) <sup>+</sup>	-n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	<b>25</b> LidH <sup>+</sup>	-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>

Исследование данных <sup>11</sup>B-ЯМР спектроскопии позволило получить ключевые сведения о механизмах реакций алкилирования синтезированных веществ. Наблюдаемые спектральные картины характеризуются высокой

степенью подобия, что объясняется тем, что замена радикала R в образовавшихся структурах  $[2-B_{10}H_9SR_2]^{2-}$  практически не меняет положение химических сдвигов в  $^{11}B$ -ЯМР спектрах - расхождения составляют максимум  $\pm 1$  м.д.

Интересные особенности прослеживаются при изучении спектральных характеристик: химические сдвиги боровых атомов в разных модификациях клозо-декаборатного аниона демонстрируют определенные тенденции. Сопоставление моно-S-замещенной формы  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$  с анионной структурой  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  выявляет смещение резонансного сигнала *ипсо*-позиции атома бора приблизительно на 2 м

В случае аниона  $[2-B_{10}H_9SR_2]^-$  наблюдается обратная картина: резонансный сигнал *ипсо*-борного атома сдвигается в область слабого поля приблизительно на те же 15.0-15.6 м.д., что свидетельствует об уменьшении электронной плотности на этом центре. Для S-дизамещённых соединений типичным является существенное различие в положении сигналов апикальных вершин B1 и B10, которые оказываются неэквивалентными, – разница химических сдвигов составляет 6-8 м.д. В то же время в сильном поле фиксируется сдвиг величиной 19.2 м.д.

В  $^{11}B$ -ЯМР спектрах химические сдвиги практически не зависят от типа заместителя R в синтезированных соединениях  $[2-B_{10}H_9SR_2]^-$ . Как показано на рисунке 46, сигналы от апикальных вершин наблюдаются в диапазонах от -2.5 до -4 м.д. и 3.5-5 м.д. Интересно, что для аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  сигналы от неэквивалентных апикальных вершин сливаются и регистрируется при значении 0.5 м.д.

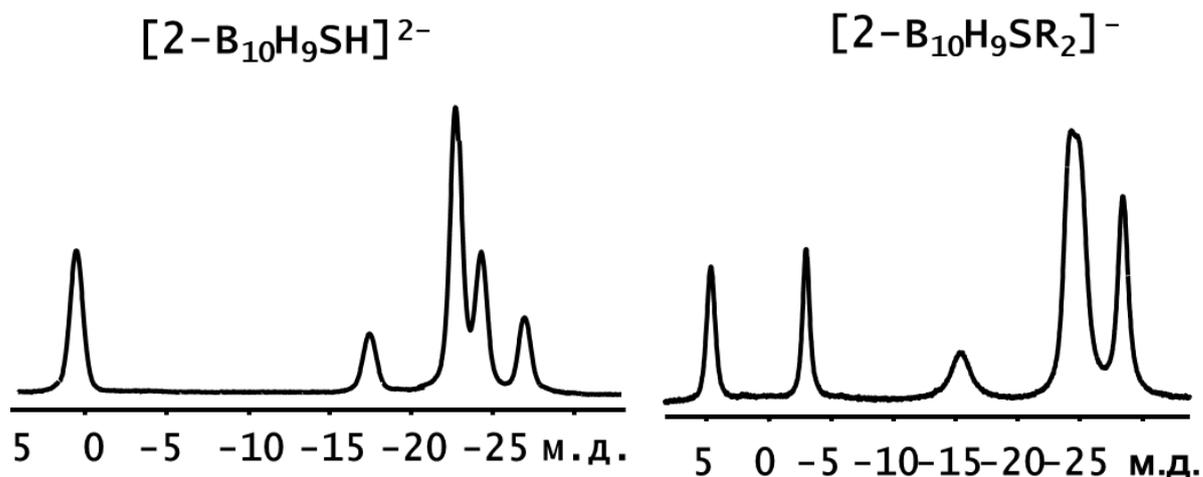


Рис. 46.  $^{11}\text{B}$ -ЯМР спектры анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  и  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$

Соль  $[\text{LidH}][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  получали из соли  $\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  метатезисом катионов в среде  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

В отличие от данных, опубликованных для  $^1\text{H}$ -ЯМР спектра  $\text{LidHCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [62], протоны метиленовой группы в  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  (сигнал 21) в  $[\text{LidH}][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  25 (рис. 47) являются магнитно эквивалентными и расщепляются в квинтет, вместо двух дублетов квинтетов, а протоны от метиленовой группы 22 образуют синглет, а не дублет (рис. 25). Сигналы от протонов аммониевой (19) и амидной группы (23) находятся при 9.47 и 9.97 м.д., соответственно. Сигнал от протонов  $\text{CH}_3$ -группы 24 находится при 2.15 м.д., а от группы 20 сливается с сигналами от  $\text{CH}_2$ -групп 3-17 экзо-полиэдрического заместителя аниона. Аналогично прочим сульфониевым производным клозо-декаборатного аниона с алкильными заместителями сигналы от протонов  $\alpha$ -метиленовой группы экзо-полиэдрического заместителя магнитно неэквивалентны, в следствии образования диастериотропного фрагмента в окружении прохирального S-центра, в результате чего наблюдается мультиплет, вместо триплета при 2.56 м.д.

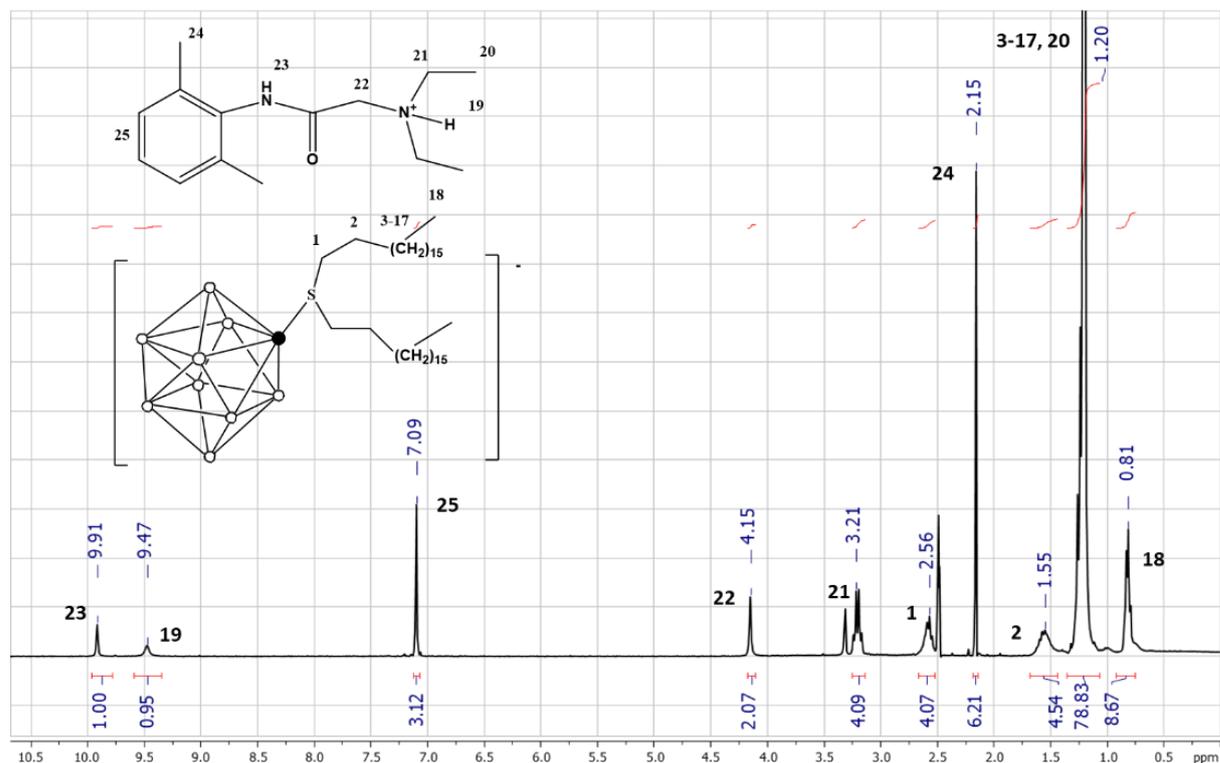


Рис. 47.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр  $[\text{LidH}][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$

В  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (рис. 48) спектре соединения  $[\text{LidH}][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  25 присутствует девять сигналов от катиона  $\text{LidH}^+$ : сигнал при 163.8 м.д. соответствует карбонильному атому углерода (22), сигналы от фенильной группы лежат в диапазоне 135.4-127.5 м.д., сигналы от атомов углерода 19, 20, 21 и 24 находятся при 18.5, 49.0 53.2 и 9.3 м.д., соответственно (рис. 26). Сигнал от  $\alpha$ -метиленовой группы экзо-полиэдрического заместителя аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$  находится при 41.7 м.д., сигналы от атомов углерода 2-17 лежат в диапазоне 22.6-29.6 м.д., сигнал от метильной группы (18) находится при 9.3 м.д.

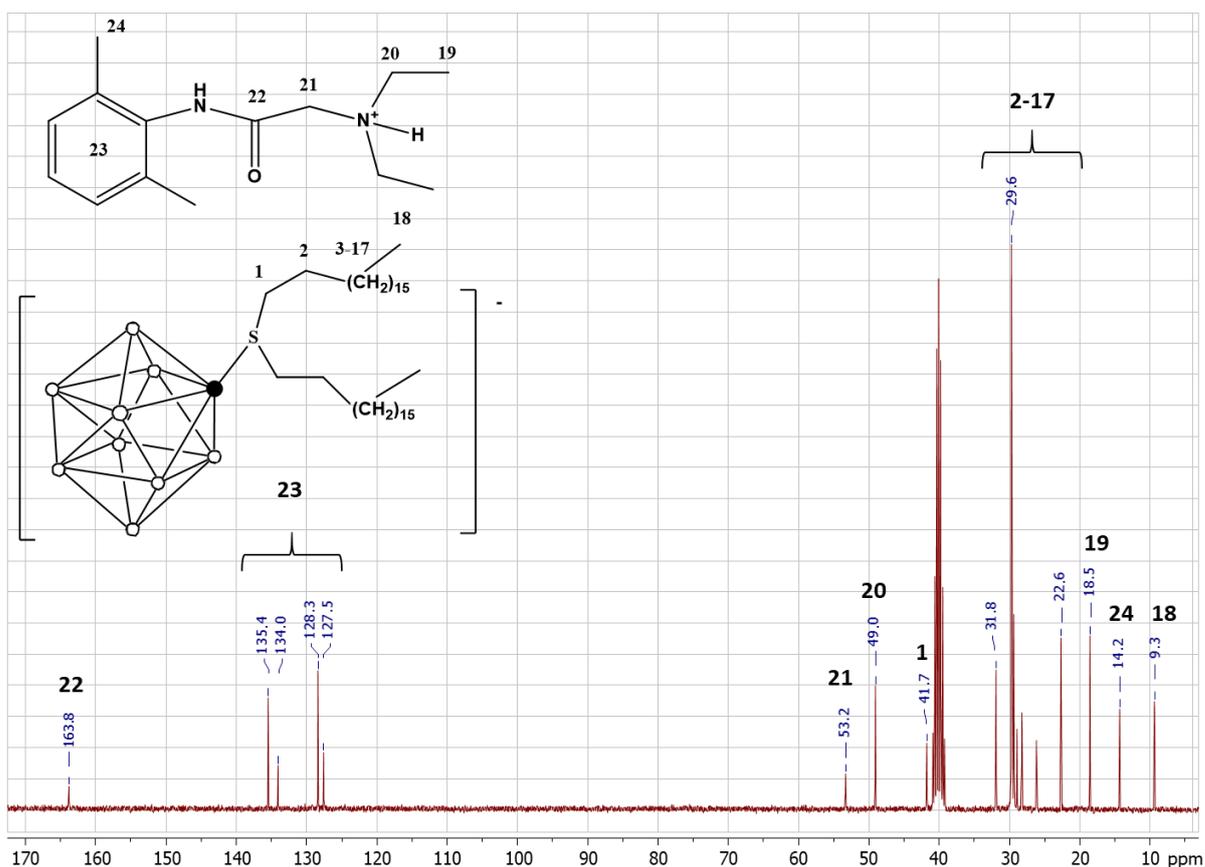


Рис. 48.  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектр  $[\text{LidH}][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$

В ИК-спектре соединения  $[\text{LidH}][2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  присутствует сильная полоса поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{NH})$  амидной группы протонированного лидокаина при  $3271\text{ см}^{-1}$ , и уширенная полоса поглощения при  $3079\text{ см}^{-1}$  валентных  $\nu(\text{NH})$  колебаний аммонийной группы (рис. 49). Полоса поглощения валентных колебаний  $\text{ВН}$ -связей расщеплена на две полосы, что говорит о возможности образования слабых диводородных контактов  $\text{ВН}\dots\text{HN}$  и  $\text{ВН}\dots\text{НС}$ . Валентные колебания связи  $\text{С}=\text{O}$  проявляются в виде интенсивной полосы при  $1677\text{ см}^{-1}$ .

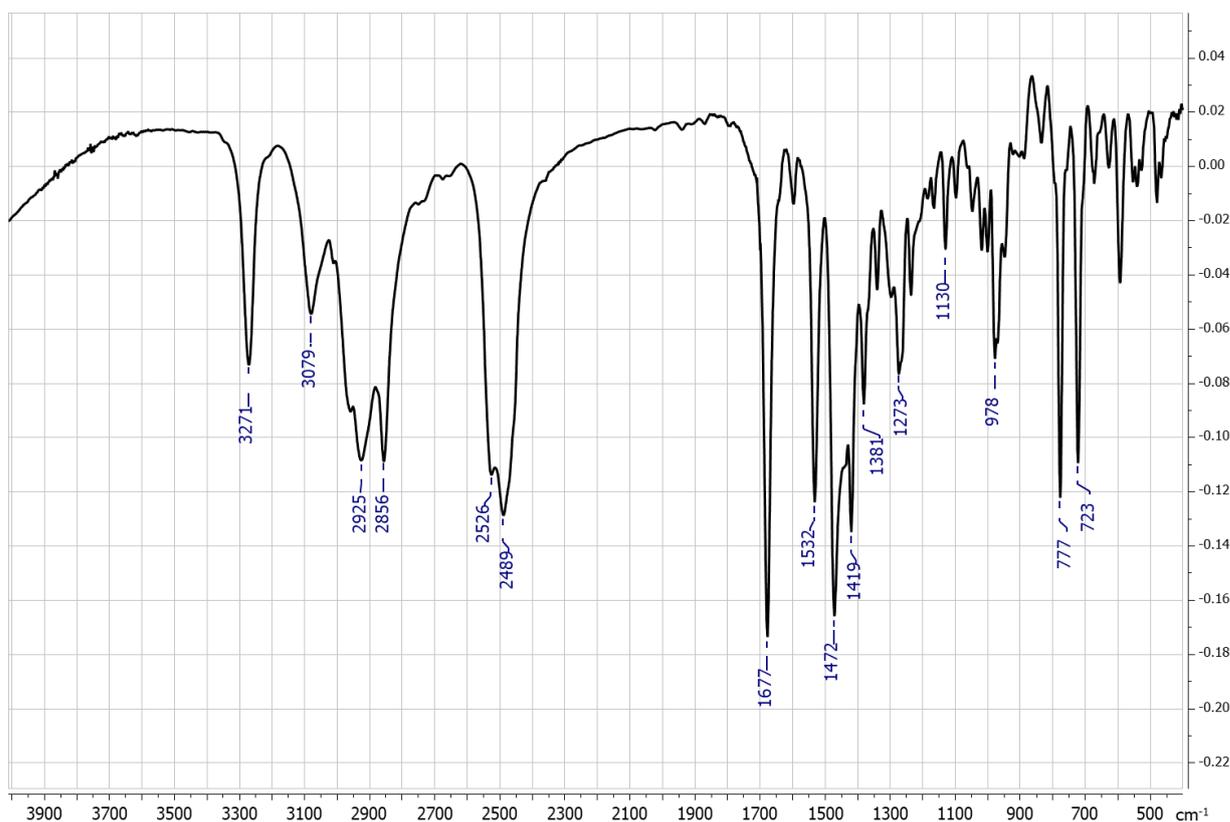


Рис. 49. ИК спектр  $[LidH][2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$

### 3.3 Данные рентгеноструктурного анализа и исследование соединений методом анализа поверхностей Хиршфельда

Кристаллографически независимая часть триклинной элементарной ячейки с пространственной группой симметрии  $P-1$  для соединения **1** включает в себя два кристаллографически независимых аниона  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]^-$ . В дополнение к этим анионам, в структуре данной элементарной ячейки находятся два катиона тетра-*n*-бутил-аммония ( $Bu_4N^+$ ), которые служат в качестве баланса заряда в кристалле. В случае соли **6**, в кристаллической структуре содержится один анион  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH=CH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$  вместе с одним катионом  $Bu_4N^+$ , обеспечивая электростатическое равновесие в кристалле.

Для соединения **9** структура включает анион  $[2-B_{10}H_9SCH_2CONH_2]^{2-}$ , а также катионы  $Bu_4N^+$  и тетрафенилфосфония ( $Ph_4P^+$ ), которые компенсируют заряд аниона. В данном случае анион имеет двойной отрицательный заряд,

что требует присутствия двух катионов для достижения нейтральности всей структуры.

Моноклинные элементарные ячейки со структурой  $P2_1/n$  в соединениях **2** и **8** имеют свои уникальные особенности. В ячейке соединения **2** содержится два катиона  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  и анион  $[\mathbf{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}]^{2-}$ , где каждый из катионов  $\text{Ph}_4\text{P}^+$  рассматривается как сбалансирующий и стабилизирующий фактор для двойного отрицательного заряда аниона. В соединении **8**, помимо аниона  $[\mathbf{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{Ph}]^{2-}$ , присутствует молекула ацетонитрила, которая может играть роль в стабильности кристаллической упаковки. Эти разнообразные комбинации катионов и анионов, сопровождаемых молекулами растворителей, демонстрируют сложность и многообразие кристаллических структур, которые могут быть реализованы в этих соединениях.

Структуры анионов  $[\mathbf{2-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]^-$  (1),  $[\mathbf{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}]^{2-}$  (2),  $[\mathbf{2-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^-$  (6),  $[\mathbf{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{Ph}]^{2-}$  (8) и  $[\mathbf{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CONH}_2]^{2-}$  (9) приведены на рисунке 50.

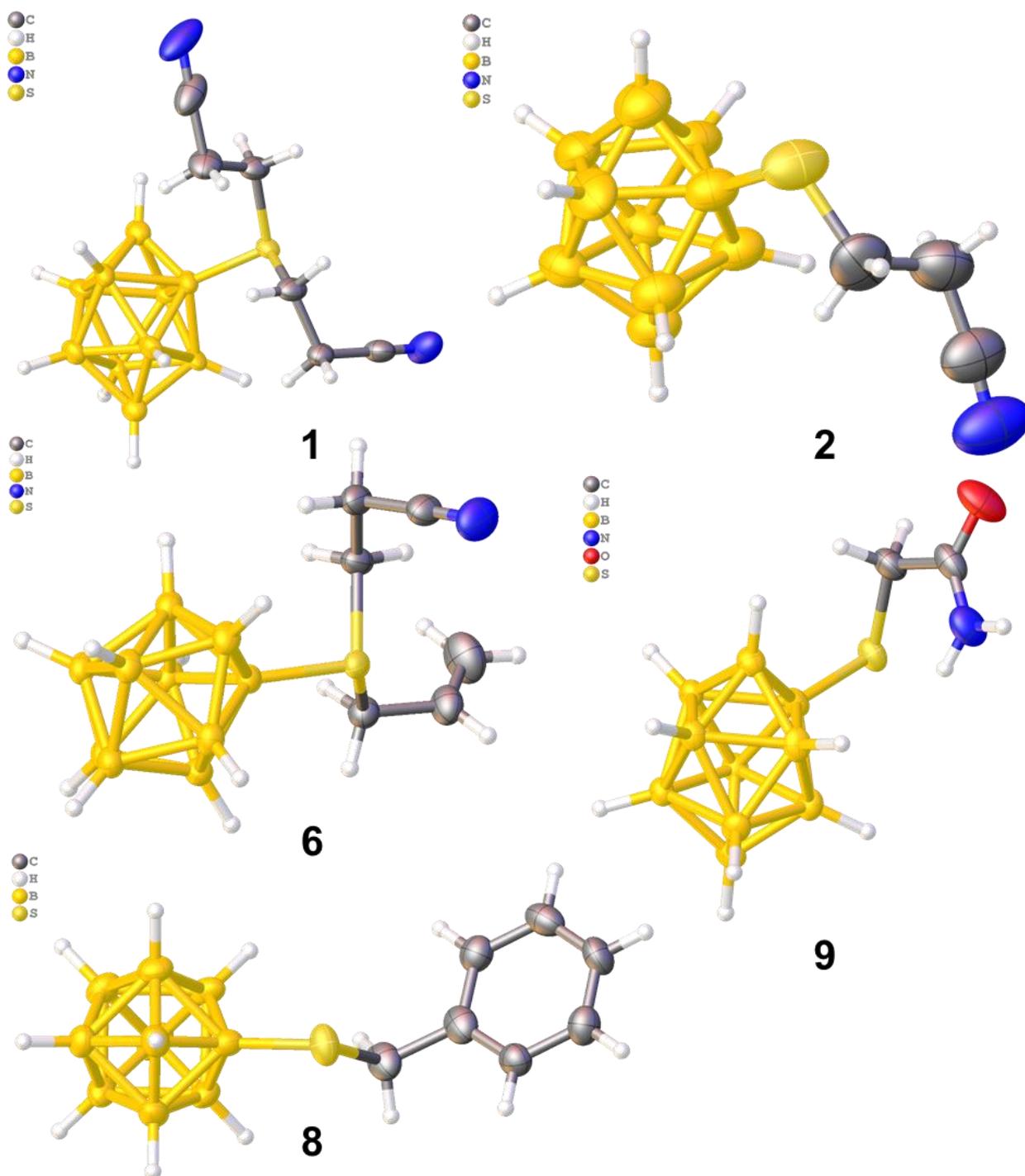


Рис. 50. Структура анионов в соединениях **1**, **2**, **6**, **8** и **9**

Длины связи В—S сульфониевых производных **1** и **6** сопоставимы с аналогичными значениями для других сульфониевых производных (табл. 1). В то время как данные длины связи в моно-*S*-замещенных производных **2**, **8** и **9** в среднем на 0.01–0.02 Å короче. Валентные углы В—S—С во всех соединениях лежат в одном диапазоне 103–108°.

Таблица 3. Длины связей В–S и валентные углы В–S–С соединений **1**, **2**, **6**, **8** и **9**.

Соединение	Длина связи В–S, Å	Валентный угол В–S–С, °
<b>1a</b>	1.900(7)	103.4(3)
<b>1b</b>	1.887(7)	103.0(3)
		107.9(3)
		108.6(3)
<b>2</b>	1.873(4)	105.0(2)
<b>6</b>	1.892(2)	106.1(1)
		102.8(1)
<b>8</b>	1.868(4)	103.5(2)
<b>9</b>	1.878(5)	105.1(2)

В кристалле **1** анионы  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]^-$  располагаются между слоями катионов  $(\text{B}_{14})\text{N}^+$ , таким образом, что анионы образуют зигзагообразные цепочки за счет образования слабых  $\text{CH}\dots\text{HB}(\text{B})$  и  $\text{CH}\dots\text{N}$  между анионами (рис. 51). Эти контакты на поверхности Хиршфельда аниона показаны в виде красных пятен и пунктирных линий. Наиболее сильные контакты борный остов образует с  $\alpha$ -метиленовой группой экзо-полиэдрического заместителя. Расстояния  $\text{H}\dots\text{H}$  составляет 2.215 Å, а  $\text{H}\dots\text{B}$  2.625 Å, длина контакта  $\text{CH}\dots\text{N}$  2.437 Å. На  $\text{H}\dots\text{H}$  контакты приходится 74.1% поверхности аниона, а на  $\text{H}\dots\text{N}/\text{N}\dots\text{H}$  19.1%.

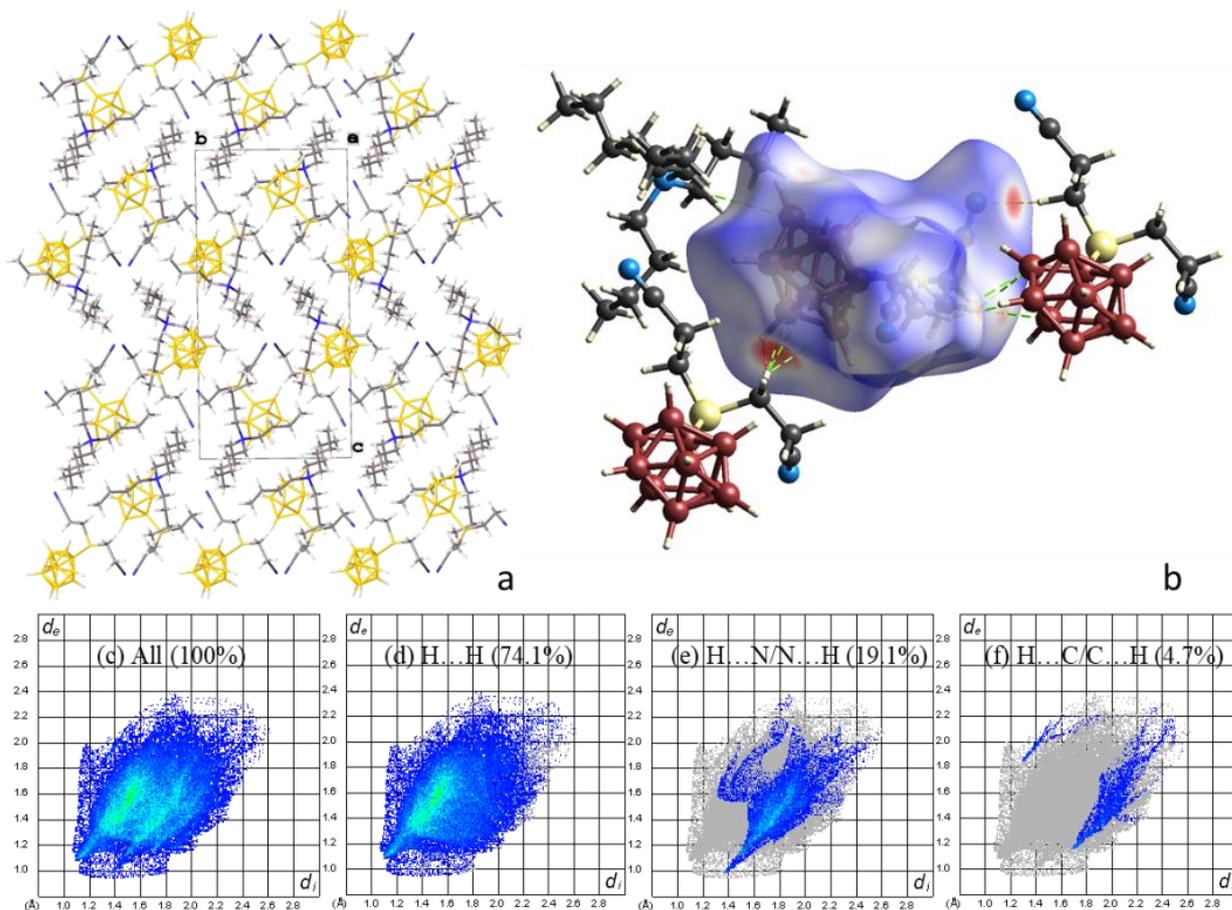


Рис. 51. (a) Диаграмма упаковки, (b)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]^-$  для соединения **1**, (c) полный график «отпечатка пальца» для **1**, (d), (e) и (f) доли контактов  $H...H$ ,  $H...N/N...H$  и  $H...C/C...H$  соответственно и график их распределения по области «отпечатка пальца».

В кристалле соединения **2** анионы  $[2-B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$  расположены в каналах, образованных катионами  $Rh_4P^+$ , которые расположены парами в шахматном порядке. (рис. 52). Катионы связаны с анионами большим количеством  $BH...H$ ,  $B...H$ ,  $N...H$  и  $S...H$  контактов. На контакты  $H...H$  приходится 74.7% поверхности аниона, на  $N...H/N...H$  и  $S...H/H...S$  по 10.6% и 6.1%, соответственно.

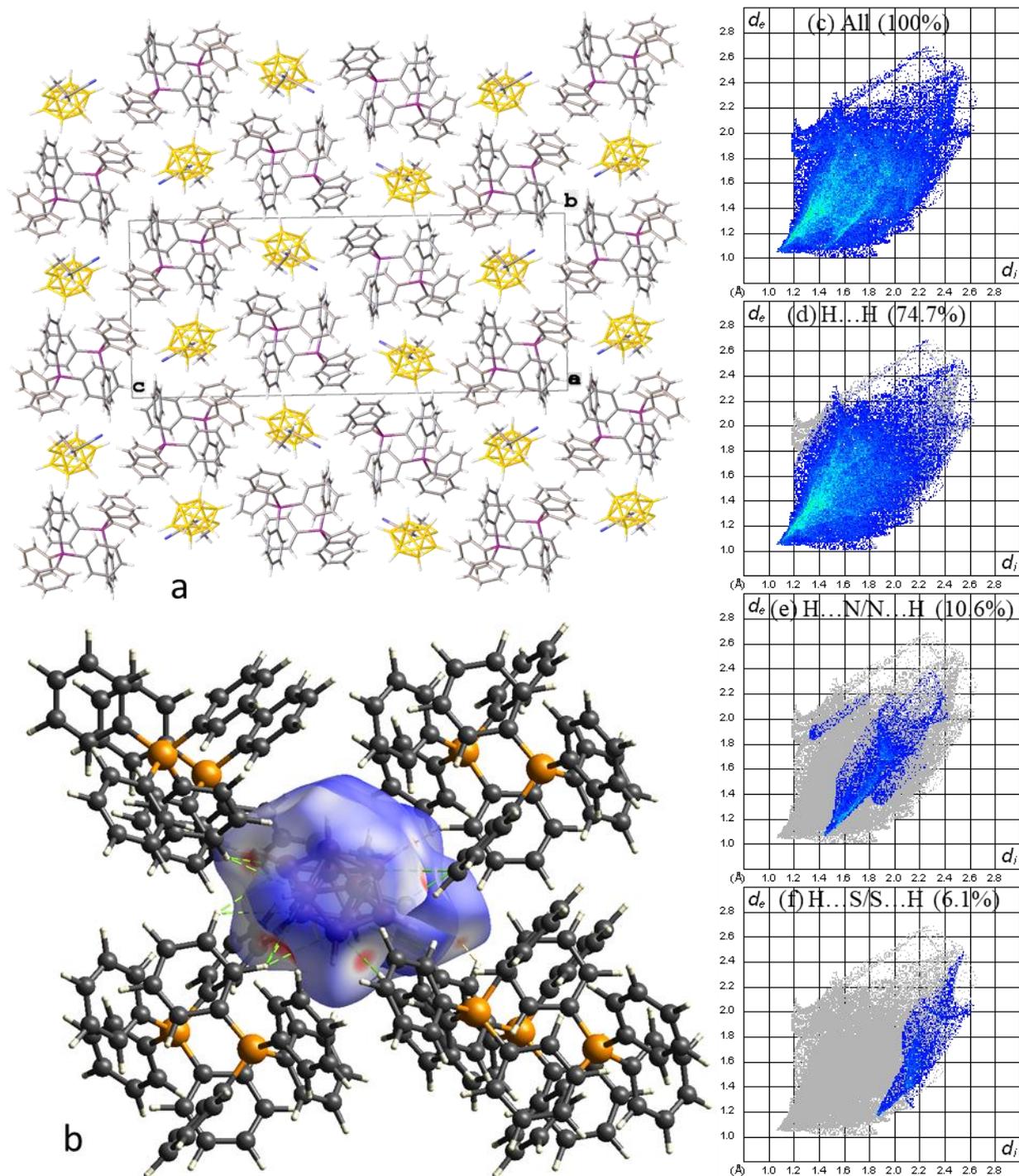


Рис. 52. (a) Диаграмма упаковки, (b)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[2\text{-V}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}]^{2-}$  для соединения **12**, (c) полный график «отпечатка пальца» для **2**, (d), (e) и (f) доли контактов H...H, H...N/N...H и H...S/S...H соответственно и график их распределения по области «отпечатка пальца».

В кристалле **6** связанные в цепочки СН...НВ и СН...В контактами анионы  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH=CH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$  находятся в окружении из шести катионов  $Bu_4N^+$ , с которыми связаны аналогичными слабыми взаимодействиями и СН...N контактами (рис. 53). Наиболее сильные взаимодействия образуются между борным остовом и  $\alpha$ -метиленовыми группами экзо-полиэдрического заместителя. На контакты Н...Н приходится 84.7% поверхности аниона, на N...H/H...N и C...H/H...C по 9.2% и 3.1%, соответственно

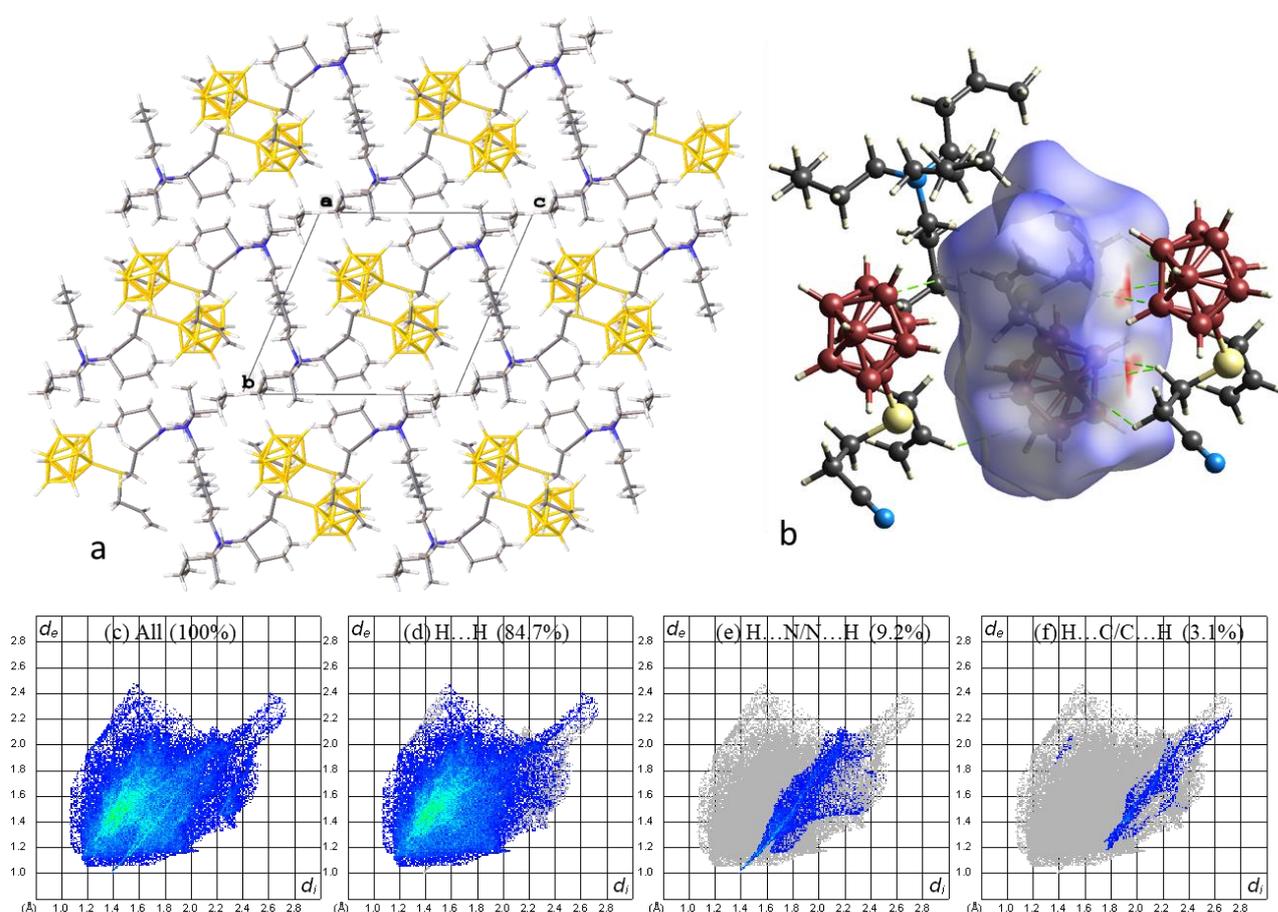


Рис. 53. (a) Диаграмма упаковки, (b)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH=CH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$  для соединения **6**, (c) полный график «отпечатка пальца» для **6**, (d), (e) и (f) доли контактов Н...Н, Н...N/N...H и Н...C/C...H соответственно и график их распределения по области «отпечатка пальца».

В кристалле соединения **8** образуются катионно-анионные слои из анионов  $[2-B_{10}H_9SCH_2Ph]^{2-}$  и катионов  $Ph_4P^+$ . Анионы располагаются последовательно друг за другом и связаны друг с другом  $CH...NB(V)$  контактами между борным остовом соседней молекулы и фенильной группой экзо-полиэдрического заместителя. Аналогично вышеописанным соединениям борный остов образует  $CH...NB(V)$  контакты с катионами  $Ph_4P^+$ , которые показаны на поверхности Хиршфелда аниона (рис. 54) в виде красных пятен. Сольватная молекула ацетонитрила связана  $CH...S$  контактом с анионом.

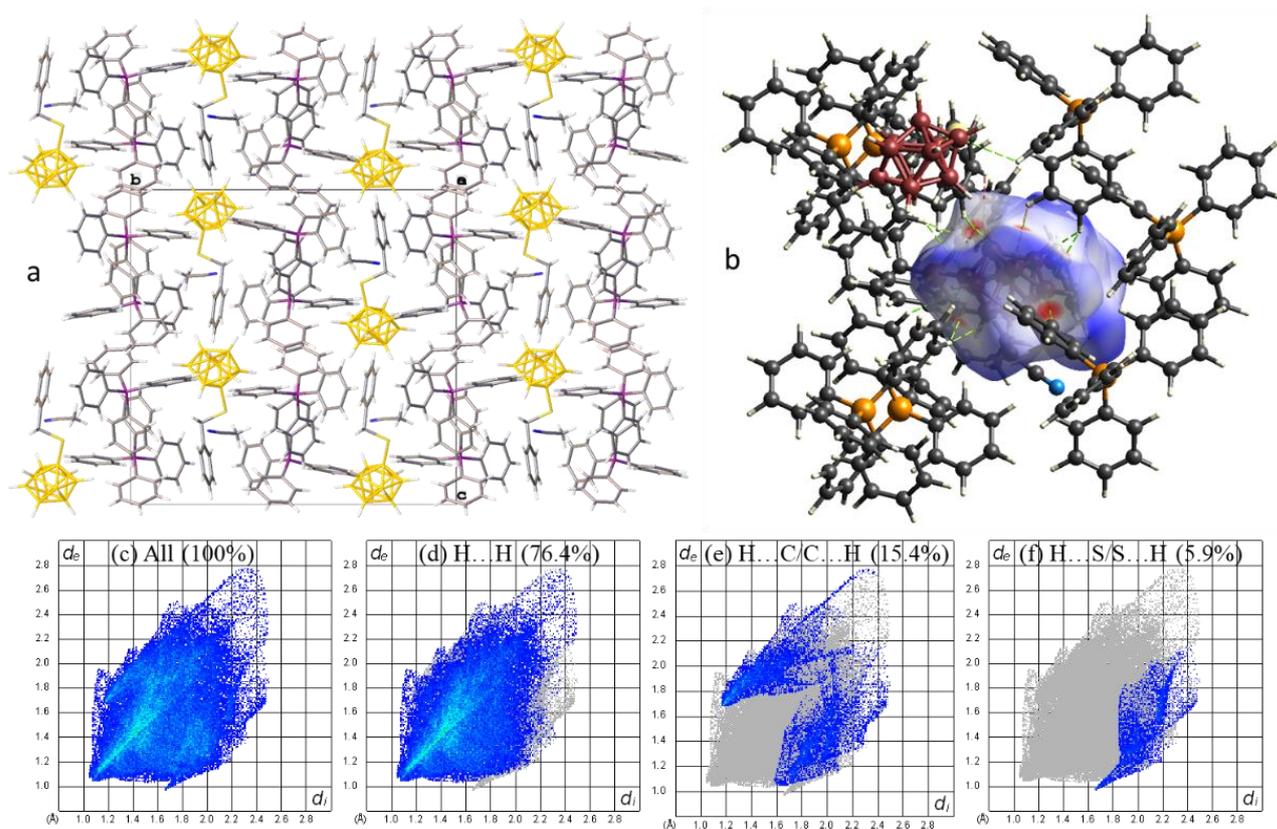


Рис. 54. (a) Диаграмма упаковки, (b)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH=CH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$  для соединения **8**, (c) полный график «отпечатка пальца» для **8**, (d), (e) и (f) доли контактов  $H...H$ ,  $H...N/N...H$  и  $H...C/C...H$  соответственно и график их распределения по области «отпечатка пальца».

В кристалле соединения **9** анионы  $[2\text{-V}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CONH}_2]^{2-}$  образуют димеры, связанные  $\text{NH}\dots\text{O}$  водородными связями между двумя амидными группами. Димеры располагаются в каналах, образованных катионами  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  и  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ . В тех же каналах между анионами образуется полость объемом  $276 \text{ \AA}^3$ , заполненная сильно разупорядоченными молекулами растворителя, которые пришлось удалить с помощью Solvent mask Olex<sup>2</sup>. В виду этого поверхность Хиршфелда аниона (рис. 55) и диаграммы будут неточными и не учитывают возможные контакты с молекулами растворителя. Однако  $\text{CH}\dots\text{NB}(\text{V})$  контакты и  $\text{NH}\dots\text{O}$  водородные связи на поверхности Хиршфелда выделены красным цветом. Темно-синяя часть поверхности Хиршфелда показывает пустоты.

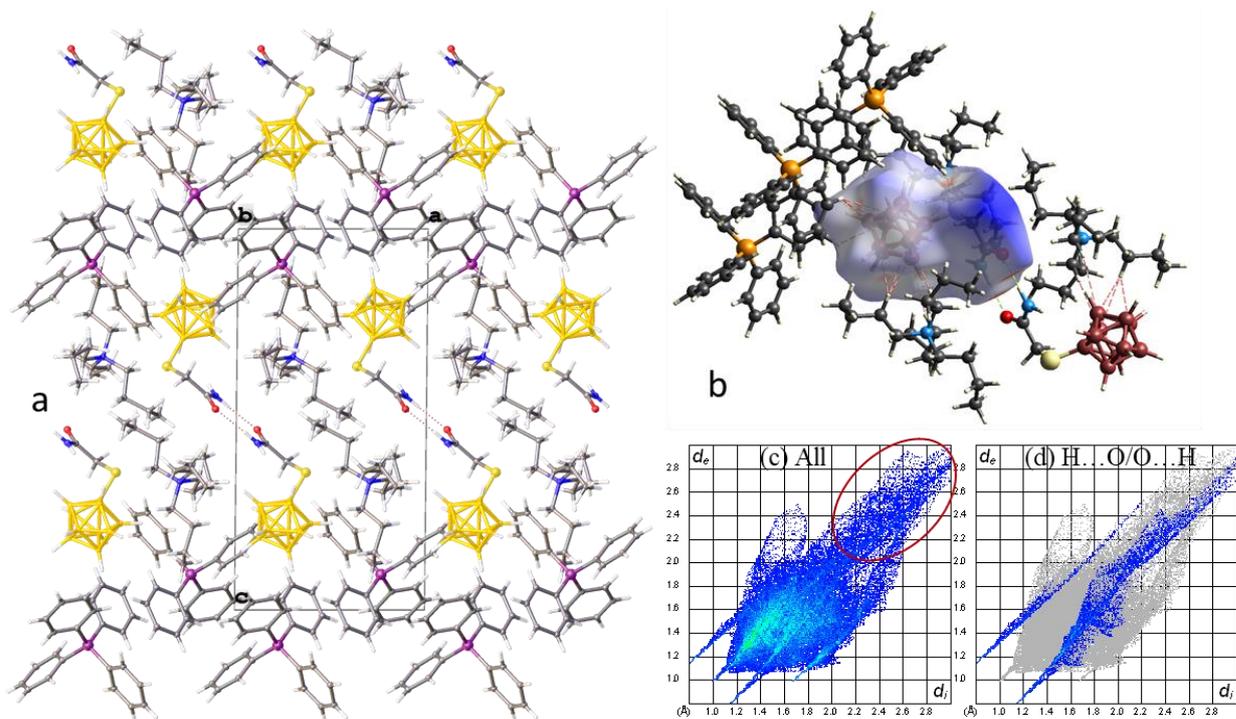


Рис. 55. (a) Диаграмма упаковки, (b)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[2\text{-V}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CONH}_2]^{2-}$  для соединения **9**, (c) полный график «отпечатка пальца» для **9**, (d), (e) и (f) доли контактов  $\text{H}\dots\text{H}$ ,  $\text{H}\dots\text{N}/\text{N}\dots\text{H}$  и  $\text{H}\dots\text{C}/\text{C}\dots\text{H}$  соответственно и график их распределения по области «отпечатка пальца».

### 3.4 Определение структурных параметров полученных соединений методом DFT

Анионы  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ , а также их соответствующие моно-*S*-замещенные производные обладают интересными структурными характеристиками, которые можно рассмотреть подробнее, анализируя индекс делокализации (ИД) и локальную плотность энергии ( $H_e(r)$ ) в критических точках связей. В критических точках (3; -1) для связей B-S изначально наблюдается ИД, который составляет примерно 1. Локальная плотность энергии  $H_e(r)$  для исходных анионов  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  составляет -0.122 и -0.125 а.е. соответственно

При переходе к ди-*S,S*-замещенным производным картина меняется, — здесь индекс делокализации падает до 0.9, что говорит о некотором снижении делокализации электронной плотности в структурах таких производных. Параллельно этому  $H_e(r)$  в данных производных незначительно различается. Такое изменение может свидетельствовать как о структурных перестройках в молекулах.

Что касается критических точек связей S-C в моно-*S*-замещенных производных, заметим, что здесь ИД превышает единицу и варьируется в пределах 1.18–1.21. В случае дизамещенных производных значения индекса делокализации также высоки, но немного ниже и находятся в диапазоне от 1.12 до 1.15, что все еще демонстрирует значительную степень делокализации. Локальная плотность энергии  $H_e(r)$  в обоих типах замещенных производных варьируется в диапазоне от -0.12 до -0.13 а.е., оставаясь в пределах, которые сопоставимы с аналогичными значениями соответствующих незамещенных анионов. Все данные подробно представлены в таблицах 4 и 5, которые предоставляют детализированный анализ.

Таблица 4. Основные дескрипторы критических точек (3; -1) связей В-S в анионах  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  и некоторых моно-S и ди-S,S-замещенных производных

Анион	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$\rho(r),$ $e \text{ Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho(r),$ $e \text{ Å}^{-5}$	$H_e(r),$ а.у.	$V_e(r),$ а.у.	$\epsilon_{\text{вср}}$	ИД
$[B_{10}H_9SH]^{2-}$	0.578	1.316	0.127	-0.201	-0.122	-0.17	0.143	1.019
$[B_{10}H_9SBu]^{2-}$	0.570	1.298	0.135	-0.22	-0.133	-0.186	0.12	1.011
$[B_{10}H_9SCH_2Ph]^{2-}$	0.567	1.297	0.135	-0.223	-0.133	-0.174	0.140	1.017
$[B_{10}H_9SCH_2CHCH_2]^{2-}$	0.568	1.301	0.134	-0.221	-0.132	-0.174	0.126	1.010
$[B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$	0.567	1.302	0.133	-0.221	-0.131	-0.167	0.133	1.010
$[B_{10}H_9SCH_2C(O)NH_2]^{2-}$	0.568	1.302	0.134	-0.221	-0.132	-0.17	0.129	1.006
$[B_{10}H_9S(Bu)(CH_2Ph)]^-$	0.556	1.333	0.124	-0.221	-0.118	-0.06	0.208	0.88
$[B_{10}H_9S(CH_2CHCH_2)$ $(CH_2CH_2CN)]^-$	0.550	1.325	0.126	-0.230	-0.120	-0.034	0.246	0.900
$[B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]^-$	0.552	1.331	0.124	-0.227	-0.118	-0.036	0.209	0.880
$[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$	0.580	1.311	0.129	-0.201	-0.125	-0.192	0.017	1.002
$[B_{12}H_{11}SBu]^{2-}$	0.579	1.300	0.134	-0.209	-0.131	-0.213	0.023	0.988
$[B_{12}H_{11}SCH_2Ph]^{2-}$	0.578	1.302	0.134	-0.209	-0.131	-0.208	0.019	0.982
$[B_{12}H_{11}SCH_2CHCH_2]^{2-}$	0.579	1.303	0.133	-0.208	-0.13	-0.207	0.019	0.982
$[B_{12}H_{11}SCH_2CH_2CN]^{2-}$	0.576	1.306	0.132	-0.209	-0.129	-0.196	0.019	0.978
$[B_{12}H_{11}SCH_2C(O)NH_2]^{2-}$	0.577	1.307	0.132	-0.208	-0.129	-0.197	0.021	0.971
$[B_{12}H_{11}S(Bu)(CH_2Ph)]^-$	0.559	1.334	0.124	-0.217	-0.118	-0.077	0.009	0.877
$[B_{12}H_{11}S(CH_2CHCH_2)$ $(CH_2CH_2CN)]^-$	0.557	1.335	0.123	-0.218	-0.117	-0.063	0.014	0.876
$[B_{12}H_{11}S(CH_2CH_2CN)_2]^-$	0.558	1.341	0.122	-0.215	-0.115	-0.059	0.012	0.869

<sup>a</sup> $d_1$  — расстояние от атома В до КТС (критическая точка связи (3, -1),  $d_2$  — расстояние от атома S до КТС;  $\rho(r_{\text{вср}})$  — ЭП в КТС;  $\nabla^2\rho(r_{\text{вср}})$  — соответствующий лапласиан;  $H_e(r)$  — локальная плотность энергии;  $V_e(r)$  — плотность потенциальной энергии;  $\epsilon_{\text{вср}}$  — эллиптичность связи [ $\epsilon_{\text{вср}} = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ ;  $\lambda_1 > \lambda_2$ ]; ИД — индекс делокализации.

Таблица 5. Основные дескрипторы критических точек (3; -1) связей В-S в анионах  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  и некоторых моно-S и ди-S,S-замещенных производных

Анион	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$\rho(r),$ $e \text{ Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho(r),$ $e \text{ Å}^{-5}$	$H_e(r),$ а.у.	$V_e(r),$ а.у.	$\epsilon_{\text{вср}}$	ИД
$[B_{10}H_9SH]^{2-}$	0.816	0.524	0.218	-0.289	-0.228	-0.663	0.089	1.048
$[B_{10}H_9SBu]^{2-}$	0.956	0.868	0.178	-0.174	-0.123	-0.286	0.062	1.211
$[B_{10}H_9SCH_2Ph]^{2-}$	0.962	0.876	0.172	-0.165	-0.115	-0.260	0.080	1.184
$[B_{10}H_9SCH_2CHCH_2]^{2-}$	0.960	0.874	0.173	-0.167	-0.116	-0.265	0.063	1.192
$[B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$	0.936	0.878	0.182	-0.182	-0.129	-0.303	0.066	1.217
$[B_{10}H_9SCH_2C(O)NH_2]^{2-}$	0.946	0.881	0.175	-0.172	-0.120	-0.271	0.076	1.200
$[B_{10}H_9S(Bu)(CH_2Ph)]^-$	0.990	0.824	0.185	-0.181	-0.130	-0.312	0.037	1.146
	0.992	0.834	0.179	-0.173	-0.122	-0.287	0.035	1.129
$[B_{10}H_9S(CH_2CHCH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$	0.977	0.835	0.186	-0.182	-0.131	-0.322	0.057	1.145
	0.999	0.834	0.177	-0.169	-0.119	-0.278	0.033	1.117
$[B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]^-$	0.977	0.832	0.186	-0.182	-0.131	-0.321	0.048	1.146
	0.981	0.832	0.187	-0.184	-0.133	-0.327	0.043	1.143
$[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$	0.811	0.526	0.219	-0.294	-0.231	-0.667	0.094	1.051
$[B_{12}H_{11}SBu]^{2-}$	0.956	0.865	0.179	-0.174	-0.123	-0.289	0.075	1.224
$[B_{12}H_{11}SCH_2Ph]^{2-}$	0.960	0.872	0.174	-0.168	-0.117	-0.266	0.080	1.194
$[B_{12}H_{11}SCH_2CHCH_2]^{2-}$	0.962	0.872	0.173	-0.166	-0.116	-0.262	0.073	1.197
$[B_{12}H_{11}SCH_2CH_2CN]^{2-}$	0.939	0.875	0.181	-0.181	-0.128	-0.301	0.084	1.226
$[B_{12}H_{11}SCH_2C(O)NH_2]^{2-}$	0.936	0.875	0.181	-0.183	-0.129	-0.300	0.076	1.224
$[B_{12}H_{11}S(Bu)(CH_2Ph)]^-$	0.992	0.822	0.184	-0.180	-0.129	-0.310	0.020	1.149
	0.998	0.833	0.178	-0.170	-0.120	-0.280	0.043	1.129
$[B_{12}H_{11}S(CH_2CHCH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$	0.975	0.831	0.188	-0.185	-0.134	-0.330	0.049	1.154
	1.002	0.826	0.178	-0.171	-0.121	-0.280	0.042	1.130
$[B_{12}H_{11}S(CH_2CH_2CN)_2]^-$	0.981	0.830	0.186	-0.182	-0.132	-0.323	0.052	1.148
	0.983	0.829	0.186	-0.181	-0.131	-0.321	0.042	1.143

<sup>a</sup> $d_1$  — расстояние от атома В до КТС (критическая точка связи (3, -1),  $d_2$  — расстояние от атома S до КТС;  $\rho(r_{\text{вср}})$  — ЭП в КТС;  $\nabla^2\rho(r_{\text{вср}})$  — соответствующий лапласиан;  $H_e(r)$  — локальная плотность энергии;  $V_e(r)$  — плотность потенциальной энергии;  $\epsilon_{\text{вср}}$  — эллиптичность связи [ $\epsilon_{\text{вср}} = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ ;  $\lambda_1 > \lambda_2$ ]; ИД — индекс делокализации.

### 3.4.1 Расчет атомных зарядов методом NPA

Заряды атомов В и Н аналогичны расчетным значениям, полученными ранее для производных *клозо*-декаборатного аниона [112]. Заряд на атоме серы, вычисленные методом NPA, в анионе сульфанил-*клозо*-декабората  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  составляет -0.26, а на атоме водорода SH-группы – -0.14. Заряд на атоме серы, вычисленные методом NPA, в анионе сульфанил-*клозо*-додекабората  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  составляет -0.26, а на атоме водорода SH-группы – -0.15. В моно-*S*-замещенных производных  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$  незначительно больше, чем в исходных анионах, и, практически, не зависит от природы заместителя В рассчитанных сульфониевых производных аналогичное значение лежит в диапазоне 0.72-0.74. Заряды на протонах  $\alpha$ -метиленовых групп в ди-*S,S*-замещенных производных примерно на 0.03 выше, чем в их монозамещенных аналогах, а заряды на  $\beta$ -протонах пропионитрильных групп выше примерно на 0.02 как для *клозо*-декаборатного, так и для *клозо*-додекаборатного анионов.

### 3.4.2 Оценка нуклеофильности $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$ и их моно-*S*-замещенных производных

Были рассчитаны значения функции Фукуи для нуклеофильных реакций атома серы в анионах  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  и их моно-*S*-замещенных производных, используя подход Хиршфельда (табл. 6), который показал хорошие результаты для *клозо*-боратов [2]. Согласно полученным данным, атом серы в анионе  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  заметно менее нуклеофилен по сравнению атомом серы в моноалкилпроизводных  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$ , что объясняет образование смеси моно- и дизамещенных производных при эквимольном соотношении  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  и алкилирующего агента. В анионах  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SR}]^{2-}$  значение функции Фукуи для атома серы имеет схожее значение для соединения  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$ . Данные различия объясняют тот факт, что реакции алкилирования анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SR}]^{2-}$  протекают при комнатной температуре [29], в отличие от

аналогичных реакций с анионом  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ , где требуется повышение температуры до 70–90°C [113].

Таблица 6. Величины функций Фукуи ( $F$ ), вычисленные на основе зарядов Хиршфельда в анионах  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  и некоторых моно- и дизамещенных производных по атому серы.

Анион	$F$	Анион	$F$
$[B_{10}H_9SH]^{2-}$	0.195	$[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$	1.701
$[B_{10}H_9SBu]^{2-}$	1.369	$[B_{12}H_{11}SBu]^{2-}$	1.835
$[B_{10}H_9SCH_2Ph]^{2-}$	1.510	$[B_{12}H_{11}SCH_2Ph]^{2-}$	1.714
$[B_{10}H_9SCH_2CHCH_2]^{2-}$	1.377	$[B_{12}H_{11}SCH_2CHCH_2]^{2-}$	1.733
$[B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$	1.046	$[B_{12}H_{11}SCH_2CH_2CN]^{2-}$	1.680
$[B_{10}H_9SCH_2C(O)NH_2]^{2-}$	1.201	$[B_{12}H_{11}SCH_2C(O)NH_2]^{2-}$	1.409
$[B_{10}H_9S(Bu)(CH_2Ph)]^-$	0.126	$[B_{12}H_{11}S(Bu)(CH_2Ph)]^-$	0.105
$[B_{10}H_9S(CH_2CHCH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$	0.054	$[B_{12}H_{11}S(CH_2CHCH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$	0.144
$[B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]^-$	0.122	$[B_{12}H_{11}S(CH_2CH_2CN)_2]^-$	0.099

### 3.5 Потенциометрические мембраны

Потенциометрия – это аналитический метод, основанный на измерении электродного потенциала, который используется для количественного анализа ионов в растворах. В потенциометрии важную роль играют ионоселективные электроды (ИСЭ), которые должны быть высокочувствительными и селективными к определенному иону. Использование липофильных производных *клозо*-боратных анионов в качестве компонентов электродных мембран может быть обусловлено несколькими причинами:

1. Селективность: *клозо*-боратные анионы имеют уникальную структуру, которая позволяет им избирательно взаимодействовать с определенными катионами. Липофильные производные помогают улучшить селективность электрода, уменьшая влияние других ионов в растворе.

2. Липофильность: липофильные свойства важны для обеспечения растворимости и стабильности анионов в органической матрице мембраны. Это также способствует созданию четкой и стабильной границы раздела между мембраной и раствором, что положительно сказывается на чувствительности ионоселективного электрода.

3. Низкая растворимость в воде: это свойство предотвращает вымывание анионов из мембраны в водный раствор, что увеличивает срок службы и стабильность характеристик электрода.

4. Электрохимическая стабильность: *клозо*-боратные анионы обычно обладают высокой устойчивостью к окислению и восстановлению, что позволяет использовать их в широком диапазоне потенциалов.

5. Константы стабильности комплексов: липофильные производные анионов могут формировать очень стабильные комплексы с целевыми катионами, что повышает надежность измерений и расширяет временной интервал стабильной работы электрода.

6. Модификация свойств: структуру *клозо*-боратов можно модифицировать, добавляя различные функциональные группы, что позволяет регулировать их физико-химические свойства под конкретные аналитические задачи.

В результате использование липофильных производных *клозо*-боратных анионов в потенциометрии позволяет получить электроды с высокими показателями чувствительности, селективности и долговременной стабильности, что особенно важно для точных измерений в сложных матрицах.

### 3.7.1 Производные сульфанил-клозо-декаборатного аниона, как электрод-активные компоненты

Для проведения потенциометрических экспериментов выбраны симметричные и несимметричные ди-*S,S*-замещенные однозарядные производные сульфанил-клозо-декаборатного аниона. Выбранные производные обладают разными функциональными группами и разной липофильностью, что позволило сравнить использованные соединения по нескольким ключевым параметрам. Однозарядные анионы обладают потенциометрическим откликом по отношению к однозарядным катионам, изучение электроаналитических параметров двузарядных производных выходит за рамки проведенного исследования.

В качестве аналита выступал катион тетрабутиламмония (ТБА). Тетрабутиламмоний  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+$  является одним из наиболее известных четвертичных аммониевых катионов. Центральный атом азота связан с четырьмя бутильными группами. Это придает катиону объемную и симметричную форму. Молекулярная масса: 242,46 г/моль. Обладает высокой липофильностью из-за длинных углеводородных цепей, что ограничивает его растворимость в воде. Катион термостойкий, выдерживает высокие температуры без разложения. ТБА химически стабильный и устойчивый к разложению и окислению в воде. ТБА не участвует в электрохимических реакциях, что делает его нейтральным в качестве ионного носителя в электрохимических системах. Соли тетрабутиламмония применяются в неводных электрических системах как электролиты из-за своей растворимости в органических растворителях и инертности.

### 3.7.2 Сравнение электродных параметров замещенных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона

С электрод-активными компонентами (ЭАК)  $(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bu})\text{Bz}]$  (11),  $(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bu})\text{CH}_2\text{CONH}_2]$  (12),  $(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bz})\text{CH}_2\text{CONH}_2]$  (14),  $(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-Bu})_2]$  (20),

(**n-Bu<sub>4</sub>N**)[**2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>**] (**21**), (**n-Bu<sub>4</sub>N**)[**2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub>**] (**22**), (**n-Bu<sub>4</sub>N**)[**2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>**] (**23**) были изготовлены ион-селективные мембраны одинакового состава (табл. 7), в качестве полимерной матрицы использовался поливинил хлорид (ПВХ) – 28,8 % мас., в качестве пластификатора – дибутилфталат (ДБФ) – 70 % мас.

Таблица 7. Потенциометрические параметры мембран с разными синтезированными электрод-активными компонентами.

Электрод-активный компонент	Угловой наклон (S), мВ	Предел обнаружения, М
( <b>n-Bu<sub>4</sub>N</b> )[ <b>2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bu)Bz</b> ]	46.6 ± 0.3	5×10 <sup>-6</sup>
( <b>n-Bu<sub>4</sub>N</b> )[ <b>2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bu)CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub></b> ]	44.8 ± 0.4	5×10 <sup>-6</sup>
( <b>n-Bu<sub>4</sub>N</b> )[ <b>2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bz)CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub></b> ]	45.7 ± 0.3	5×10 <sup>-6</sup>
( <b>n-Bu<sub>4</sub>N</b> )[ <b>2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-Bu)<sub>2</sub></b> ]	46.3 ± 0.3	5×10 <sup>-6</sup>
( <b>n-Bu<sub>4</sub>N</b> )[ <b>2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub></b> ]	49.7 ± 0.3	9×10 <sup>-7</sup>
( <b>n-Bu<sub>4</sub>N</b> )[ <b>2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>2</sub></b> ]	52.4 ± 0.2	6×10 <sup>-7</sup>
( <b>n-Bu<sub>4</sub>N</b> )[ <b>2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub></b> ]	55.2 ± 0.2	2×10 <sup>-7</sup>

Мембраны с **11**, **12**, **14**, **20** в качестве активного компонента обладают схожим угловым наклоном потенциометрической функции, из чего следует, что функциональные группы не так сильно влияют на электродные параметры, как липофильность активного компонента. Мембраны с **21**, **22** демонстрируют лучший последовательно увеличивающейся угловой наклон потенциометрической функции. Однако, наилучшие параметры показала мембрана с **23** в качестве активного компонента, поэтому для дальнейших исследований выбраны ионные ассоциаты с анионом [**2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>**]<sup>-</sup>.

### 3.7.3 Сравнение электродных параметров боратных активных компонентов и $[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ .

Борсодержащие активные компоненты играют важную роль в разработке новых ион-селективных мембран благодаря своим уникальным химическим свойствам, которые позволяют создавать высокоэффективные системы для разделения и селекции ионов. Они используются во многих видах технологий, включая аналитическую химию, водоочистку и электрохимические процессы. Бор обладает необычной химической природой, которая позволяет ему формировать стабильные комплексы с разными анионами. Одним из распространенных типов борсодержащих соединений являются бороновые кислоты и их производные, которые способны вступать в реакции комплексообразования.

Работа по улучшению ион-селективности борсодержащих мембран продолжается, чтобы расширить спектр их применения. Основные направления научных разработок включают модификацию и функционализацию борсодержащих структур для увеличения их адсорбционных и транслокационных свойств.

Самыми распространенными борсодержащими электрод-активными компонентами являются производные тетрафенилбората ( $Ph_4B^-$ ), которые повсеместно используются при получении ион-селективных мембран. Для сравнения электродных параметров мембран с  $[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$  в качестве активного компонента и классических борсодержащих активных компонентов были изготовлены сенсоры одинакового состава (табл. 8), в качестве полимерной матрицы использовался поливинил хлорид (ПВХ) – 28,8 % мас., в качестве пластификатора – дибутилфталат (ДБФ) – 70 % мас.

Таблица 8. Потенциометрические параметры мембран с разными борсодержащими электрод-активными компонентами.

Электрод-активный компонент	Угловой наклон (S), мВ	Предел обнаружения, М
тетрафенилборат	$46.8 \pm 0.5$	$5 \times 10^{-6}$
тетраakis(4-хлорфенил)борат	$48.7 \pm 0.4$	$1 \times 10^{-6}$
тетраakis(3,5-бис(трифторметил)фенил)борат	$50.6 \pm 0.3$	$8 \times 10^{-7}$
$[2-B_{10}H_9S(n-C_{12}H_{25})_2]^-$	$52.4 \pm 0.2$	$6 \times 10^{-7}$
$[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$	$55.2 \pm 0.2$	$2 \times 10^{-7}$

С увеличением липофильности боратных заместителей электродные характеристики производных тетрафенилбората улучшаются. Наблюдается незначительное увеличение углового наклона потенциометрической функции, и снижение предела обнаружения на порядок. Бис(октодецил)сульфонио-клого-декаборат и бис(додэцил)сульфонио-клого-декаборат продемонстрировали значительное улучшение предела обнаружения и углового наклона потенциометрической функции в сравнении с «классическими» тетрафенилборатными соединениями (рис. 56).

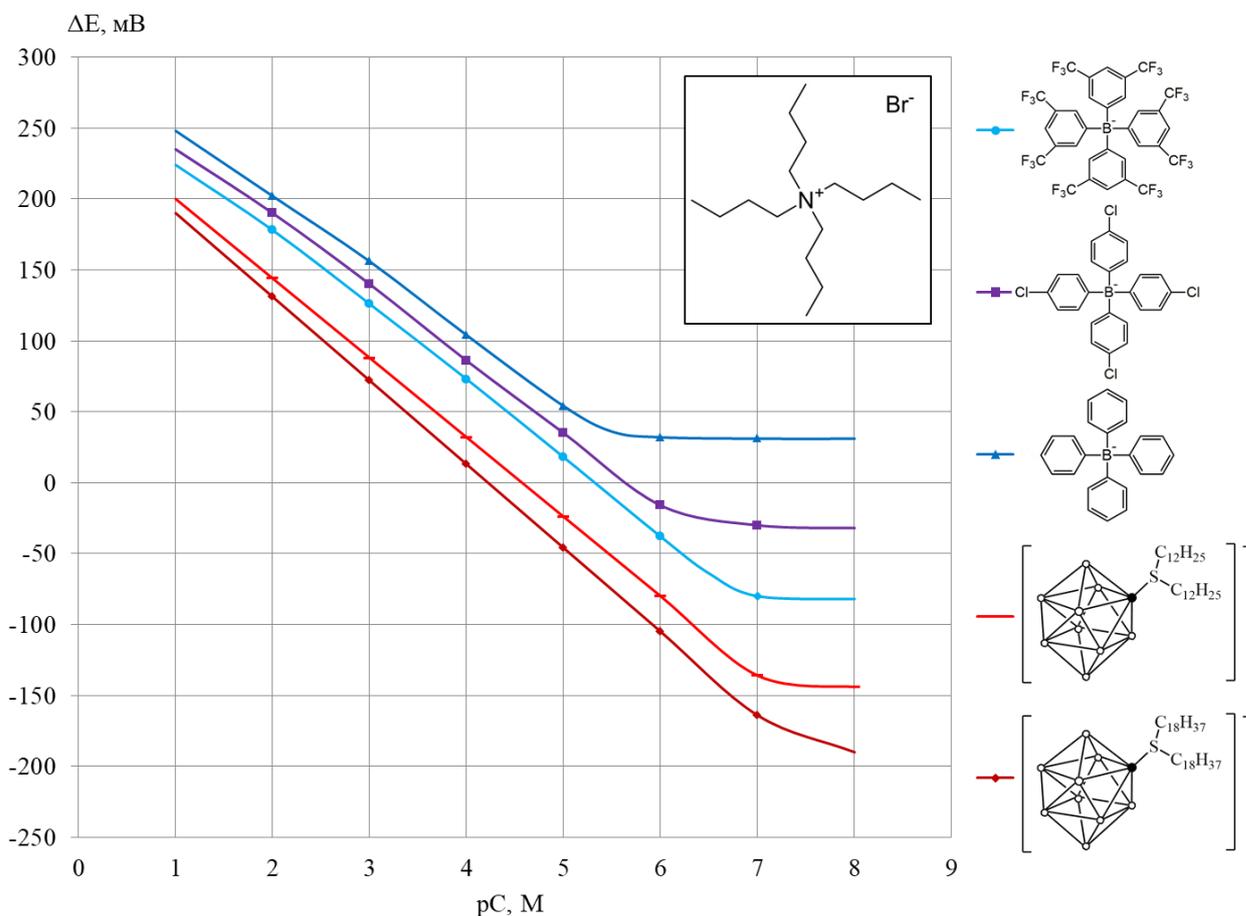


Рис. 56. Зависимость электродной функции мембран от электрод-активного компонента при определении ТБА<sup>+</sup>

Использование бис(додecil)сульфонио-клозо-декабората в ион-селективных мембранах значительно улучшает электродные параметры и открывает новые возможности модификации и оптимизации ион-селективных сенсоров.

### 3.7.4 Свойства мембран с использованием $[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ .

Для оптимизации сенсоров с  $[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$  использовали соединение **24**, поскольку  $Cs^+$  обладает большей подвижностью и при кондиционировании мембраны в концентрированных растворах способен замещаться на определяемый ион, в качестве изучаемого иона – ТБА<sup>+</sup>. Изучено влияние различного содержания электрод-активного компонента в мембране на потенциометрические характеристики (табл. 9), в качестве пластификатора использовался дибутилфталат (ДБФ).

Таблица 9. Зависимость электроаналитических параметров электрода от содержания активного компонента в ион-селективной мембране

№ п/п	ЭАК (% мас)	ПВХ (% мас)	ДФФ (% мас)	Предел обнаружения (М)	Угловой наклон (S), мВ	Диапазон линейного отклика, рМ	Воспроизводимость
1	0,8	29	70,2	$\sim 5,8 \cdot 10^{-8}$	56	$\sim 2 - 7$	Потенциал неустойчив
2	1,0	29	70,0	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$54,2 \pm 1,0$	2 – 7	$\pm 0,2$ мВ
<b>3</b>	<b>1,2</b>	<b>29</b>	<b>69,8</b>	<b><math>4,3 \cdot 10^{-8}</math></b>	<b><math>53,4 \pm 1,0</math></b>	<b>2 – 7</b>	<b><math>\pm 0,2</math> мВ</b>
4	1,4	29	69,6	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$52,7 \pm 0,8$	2 – 7	$\pm 0,2$ мВ
5	1,6	29	69,4	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$52,0 \pm 0,6$	2 – 7	$\pm 0,2$ мВ
6	1,8	29	69,2	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$51,3 \pm 0,5$	2 – 6	$\pm 0,2$ мВ
7	2,0	29	69,0	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$50,8 \pm 0,4$	2 – 6	$\pm 0,2$ мВ
8	2,2	29	68,8	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$50,1 \pm 0,3$	2 – 6	$\pm 0,2$ мВ
9	2,4	29	68,6	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$50,1 \pm 0,2$	2 – 6	$\pm 0,2$ мВ

Низкая концентрация электрод-активного компонента приводит к неустойчивому потенциалу, что затрудняет применение датчика и не может быть рекомендовано для дальнейших исследований. Высокая концентрация электрод-активного компонента значительно улучшает воспроизводимость датчиков, но снижает предел обнаружения и угловой наклон потенциометрической функции. Наилучшими характеристиками обладает состав мембраны №3 с содержанием активного компонента – 1,2%. Данное соотношение состава компонентов сенсора является оптимальным и будет использовано в дальнейших экспериментах.

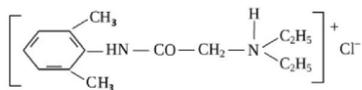
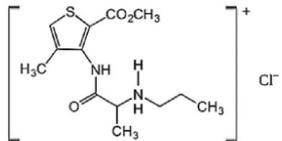
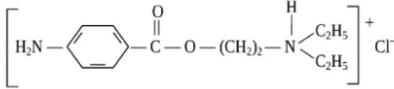
### 3.7.5 Ион-селективный сенсор для определения местных анестетиков

Местные анестетики (МА) — препараты, обратимо блокирующие проведение электрических импульсов по нервным волокнам. Эти препараты всегда использовались в качестве основных компонентов клинической анестезии и все чаще используются для лечения острой и хронической боли новыми и инновационными способами [114–116]. Почти все клинически применимые МА представляют собой органические амины, состоящие из липофильного ароматического кольца, промежуточной сложноэфирной или

амидной связи (длиной 6–9 Å) и третичного амина. Тип промежуточной связи важен, поскольку он влияет на метаболизм, продолжительность и аллергический потенциал. Ароматическая часть молекулы МА обычно определяет степень ее липофильности, а аминная часть связана с ее гидрофильностью. В соответствии с их химической структурой МА подразделяются на две «родственные связи» группы: аминоэфирные анестетики и аминоамидные анестетики (табл. 10).

Таблица 10. Молекулярные структуры типичных представителей МА

Молекулярные структуры типичных представителей МА, использованных в работе.

Тип анестезирующих препаратов	Промежуточная связь	Представитель
Аминоамидные анестетики	$\text{—NH—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—C—C}$	<p>Лидокаин гидрохлорид:</p>  <p>Артикаин гидрохлорид:</p> 
Аминоэфирные анестетики	$\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—O—C}$	<p>Прокаин гидрохлорид:</p> 

В частности, прокаин (2-диэтиламиноэтил-4-аминобензоат, Pro) местноанестезирующий препарат аминоэфирного типа, впервые синтезированный в 1905 г. [117]. Универсальным и наиболее часто используемым анестетиком аминоамидного типа является лидокаин (2-(диэтиламино)-N-(2,6-диметилфенил)ацетамид, Lid), открытый в 1946 г. [118]. Эти препараты всегда использовались в качестве основных компонентов клинической анестезии и все чаще используются для лечения острой и хронической боли новыми и инновационными способами. Недавно было показано, что Lid проявляет цитопротекторные свойства, а его инфузия у пациентов с COVID-19 может снижать образование нейтрофильных внеклеточных ловушек (NET) и модулировать тяжесть заболевания [119]. В настоящее время известно большое количество препаратов амидного ряда,

обладающих свойствами местной анестезии [120]. Например, артикаин (метил-4-метил-3-[2-(пропиламино)-пропаноиламино]-тиофен-2-карбоксилат, Art) является наиболее популярным стоматологическим местным анестетиком во многих европейских странах [121]. В то же время МА обладают как системной, так и местной токсичностью [122]. Они могут вызывать некоторые побочные негативные эффекты, такие как сердечнососудистые и аллергические реакции, способные даже вызвать анафилактический шок, дерматит и крапивницу, жжение и покалывание, что стало большой проблемой [123].

Поскольку системная токсичность, приписываемая МА, зависит от дозы, необходимы надежные аналитические методы для их точного количественного определения в фармацевтических препаратах и биологических жидкостях. На сегодняшний день в литературе описаны различные аналитические методы определения МА. Наиболее распространенными методами, применяемыми для этих целей, являются ВЭЖХ в сочетании с различными методами детектирования [124–126]. ЖХ-МС также используется для анализа анестетиков в нескольких матрицах образцов [127]. В настоящее время много усилий уделяется электрохимическим методам, которые являются недорогими и быстрыми, что делает их предпочтительными методами обнаружения МА [128,129]. Некоторые из этих методов используют потенциометрические датчики ионов [130,131]. В отличие от большинства описанных методов, применимых для измерения общей концентрации МА, потенциометрические датчики позволяют селективно обнаруживать катионы местных анестетиков. Это свойство представляется очень важным, поскольку МА существуют в организме в двух формах: незаряженной (отвечающей за быстрое проникновение через клеточную мембрану) и ионизированной (наиболее активной).

Согласно фундаментальным соображениям [132,133], потенциометрическое поведение мембранных сенсоров, основанных на ионообменном механизме, зависит от селективности ионообменных процессов на границе мембрана–тестируемый раствор, подвижности соответствующих ионов в мембранной фазе, и гидрофобные взаимодействия между ионами и органической мембраной. Мембранный потенциал датчика ионов ( $E_m$ ) может быть представлен следующим уравнением:

$$E_m = \text{const} + (RT/z_X F) \ln( c_{\text{aq}}^X / c_m^X ) = \text{const} + (RT / z_X F) [\ln c_{\text{aq}}^X + \ln(K_{\text{ass}}^{XY} c_m^Y / c_m^{XY})]$$

где  $c_{\text{aq}}^X$  – концентрация катиона анестетика (X) в испытуемом водном растворе;  $z_X$  – заряд катиона анестетика;  $c_m^X$ ,  $c_m^Y$  и  $c_m^{XY}$  представляют собой концентрации анестезирующего катиона (X), противоиона (Y) и их ионно-парного комплекса (XY) в мембране соответственно;  $K_{\text{ass}}^{XY}$  – константа ассоциации ионно-парного комплекса; F, R и T — постоянная Фарадея, газовая постоянная и абсолютная температура соответственно. Это означает, что липофильность первичного иона (X) и противоиона (Y), а также степень ассоциации их ионно-парного комплекса в мембранной фазе являются основными факторами, влияющими на электроаналитические характеристики сенсора.

Другим очень важным параметром, который следует учитывать для достижения наилучших характеристик ионных сенсоров, является природа пластификатора (растворителя-посредника), используемого в составе мембраны. Пластификатор обеспечивает подвижность мембранообразующих соединений, диэлектрические и механические свойства полимерной мембраны. При выборе пластификатора основное внимание уделялось не только липофильности, но и его диэлектрической проницаемости. Результаты, полученные при изучении влияния пластификатора на

потенциометрический отклик по отношению к  $\text{LidH}^+$ - и  $\text{ProH}^+$ -ионам, представлены на рис. 57 и в таблице 11.

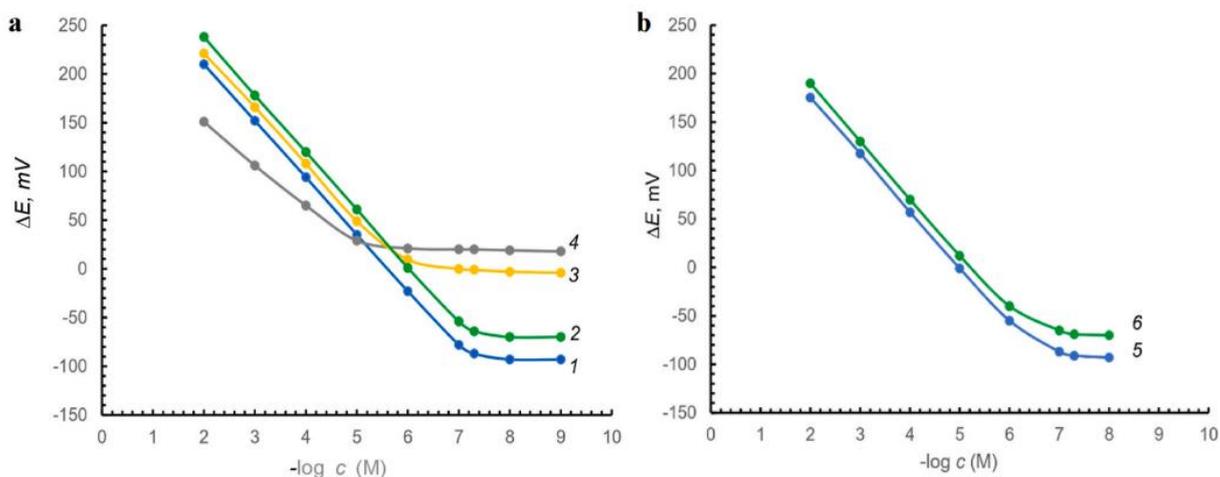


Рис 57. Кривые потенциального отклика, полученные с ПВХ-мембранными сенсорами на основе  $\text{LidH}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  (а) и  $\text{ProH}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  (б) в различных пластификаторах: ДБФ (электроды I, V); ББПА (электроды II, VI); ТЭГФ (электрод III); о-НФОЭ (электрод IV).

Таблица 11. Потенциометрические характеристики отклика  $\text{LidH}^+$ - и  $\text{ProH}^+$ -сенсоров, включающих различные пластификаторы. (рН  $6,4 \pm 0,2$ ;  $25^\circ\text{C}$ ).

Активный компонент	Пластификатор	Первичный ион	Уравнение	Диапазон линейности
$\text{LidH}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$	ДБФ	$\text{LidH}^+$	$\Delta E = 57.3 \log c + 322.9$ ( $R^2 = 0.9997$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
	ББПА	$\text{LidH}^+$	$\Delta E = 57.7 \log c + 349.5$ ( $R^2 = 0.9999$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
	ТЭГФ	$\text{LidH}^+$	$\Delta E = 56.0 \log c + 335.1$ ( $R^2 = 0.9991$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
	о-НФОЭ	$\text{LidH}^+$	$\Delta E = 40.6 \log c + 229.7$ ( $R^2 = 0.9981$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
$\text{ProH}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$	ДБФ	$\text{ProH}^+$	$\Delta E = 57.9 \log c + 290.5$ ( $R^2 = 0.9996$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
	ББПА	$\text{ProH}^+$	$\Delta E = 57.8 \log c + 303.7$ ( $R^2 = 0.9992$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$

Видно, что наилучшие результаты продемонстрировали сенсоры на основе мембран ПВХ-матрицы, ароматический ДБФ ( $\epsilon_r = 6,4$ ) и

алифатический ББПА ( $\epsilon_r = 5,3$ ). Напротив, датчики, изготовленные с использованием более полярных пластификаторов, таких как ТЭГФ ( $\epsilon_r = 9,9$ ) и о-НФОЭ ( $\epsilon_r = 21,0$ ), показали суб-Нернстовский наклон и худшие значения нижнего предела обнаружения по сравнению с описанными выше. Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В основном константа ассоциации ( $K_{\text{асс}}$ ) ионно-парных комплексов описывается уравнением Игена-Денисона-Рамзи-Фуосса ( $T = 293 \text{ K}$ ) [134] в виде:

$$\log K_{\text{асс}} = -2.598 + 3 \log b + 247.5(|z_x z_y| / \epsilon_r b)$$

где  $\epsilon_r$  — относительная диэлектрическая проницаемость пластификатора;  $b$  (Å) — расстояние наибольшего сближения двух ассоциированных ионов;  $z_x$  и  $z_y$  — заряды ассоциированных ионов. Поскольку пластифицированные ПВХ-мембраны относятся к средам с умеренной и низкой диэлектрической проницаемостью, значение константы ассоциации в первую очередь определяется третьим членом уравнения. Отсюда легко видеть, что логарифм  $K_{\text{асс}}$  увеличивается с уменьшением диэлектрической проницаемости пластификатора. Таким образом, степень ассоциации ионно-парных комплексов  $\text{MAN}^+[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$  ( $\text{MAN}^+$ =протонированный местный анестетик) в мембранной фазе, образованной ДБФ или ББПА, выше, чем в ТЭГФ или о-НФОЭ.

Таким образом, свободная концентрация ионов  $\text{MAN}^+$  в фазе мембраны и на границе с исследуемым раствором значительно ниже исходной его концентрации в исследуемом растворе.

Как видно из таблицы 12, приготовленные сенсоры демонстрируют высокую селективность по отношению к выбранным МА в целом по протестированным ионным и неионным частицам.

Таблица 12. Потенциометрические коэффициенты селективности определяли с использованием 0,1 М исследуемых растворов мешающих соединений (концентрация ЛА – 0,01 М, n = 3).

Мешающий ион/соединение	$\log K^{\text{pot}}_{\text{LAH}^+ / j}$			
	LidH[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ]		ProH[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ]	
	ДБФ (Электрод I)	БПА (Электрод II)	ДБФ Электрод V)	БПА (Электрод VI)
Li <sup>+</sup>	-4.09	-3.84	-3.42	-3.12
Na <sup>+</sup>	-3.49	-3.62	-3.26	-3.06
K <sup>+</sup>	-3.88	-3.51	-2.93	-3.04
Rb <sup>+</sup>	-3.92	-4.00	-3.17	-3.12
Cs <sup>+</sup>	-4.01	-4.19	-3.89	-3.92
Ca <sup>2+</sup>	-4.52	-4.88	-3.82	-3.85
Sr <sup>2+</sup>	-4.79	-4.85	-3.92	-3.79
Ba <sup>2+</sup>	-5.15	-4.58	-3.97	-3.68
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-3.01	-2.82	-2.74	-2.69
Глицин	-3.47	-3.24	-2.83	-2.72
Валин	-3.41	-3.48	-2.79	-2.84
β -Аланин	-3.55	-3.72	-2.92	-3.05
L,D-Тирозин	-3.17	-3.23	-2.54	-2.41
Мочевина	-4.03	-4.15	-3.16	-3.21
Фруктоза	-4.38	-4.77	-3.68	-3.85
Глюкоза	-4.39	-4.82	-3.70	-3.89
Сахароза	-4.42	-5.05	-3.75	-4.11
ProH <sup>+</sup>	-1.40	-1.22	-	-
LidH <sup>+</sup>	-	-	-0.07	-0.13
ArtH <sup>+</sup>	-	-	0.23	0.17

Полученные данные свидетельствуют о том, что различия в свойствах липофильности молекул местных анестетиков, по-видимому, ответственны за различие электродного потенциала и селективности. Установлено, что потенциометрическая селективность сенсора на основе ProH[2-В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>S(C<sub>18</sub>Н<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] к LidH<sup>+</sup>- и ArtH<sup>+</sup>-ионам выше, чем к ProH<sup>+</sup>. Это неудивительно, поскольку Pro имеет самую низкую липофильность по сравнению с Lid и другими местными анестетиками [135,136]. На этом основании был выбран сенсор, содержащий ProH[2-В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>S(C<sub>18</sub>Н<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] в качестве мембраноактивного компонента, для потенциометрического детектирования как Pro, так и некоторых других МА с более высокой липофильностью. Потенциометрические кривые, характеризующие отклик сенсора на основе ПВХ-мембраны, содержащей ProH[2-В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>S(C<sub>18</sub>Н<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] в ББПА, на выбранные МА, представлены на Рис. 58. Как видно, сенсор показал Нернстовский наклон отклика ( $57,9 \pm 0,3$ ) мВ/декада в широком линейном диапазоне концентраций для всех испытуемых соединений. Было обнаружено, что значения нижнего предела обнаружения составляют 0.7, 0.02 и 0.01 мкМ для ионов ProH<sup>+</sup>, LidH<sup>+</sup> и ArtH<sup>+</sup> соответственно (Таблица 13).

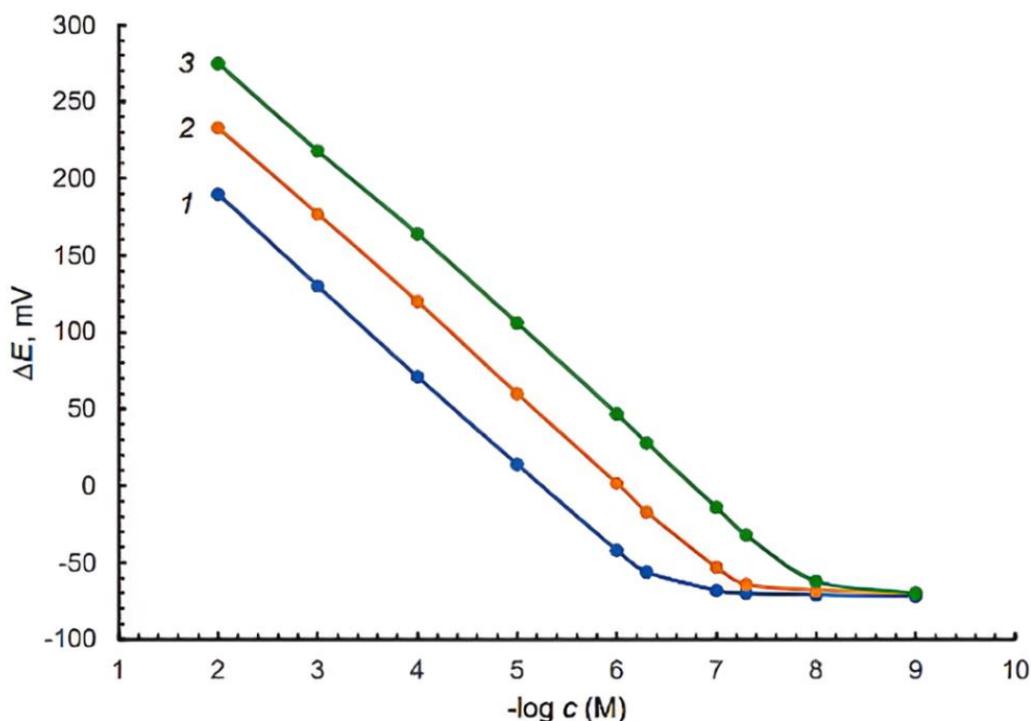


Рис. 58. Потенциометрические кривые отклика, полученные при прямом потенциометрическом детектировании Pro·HCl (1), Lid·HCl (2) и Art·HCl (3) с использованием электрода VI в их чистых растворах (0,1 М ацетатный буфер, pH 4,67).

Таблица 13. Характеристика отклика ЛАН<sup>+</sup>-сенсора (электрод VII) на основе ПВХ-мембраны, содержащей смесь ProH[2-В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>S(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] и (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>4</sub>N[2-В<sub>10</sub>Н<sub>9</sub>S(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>] в ВВРА (n = 5)

Параметр	Аналит		
	Прокаин	Лидокаин	Артикаин
Наклон, мВ/дек	59.0 ± 0.3	59.6 ± 0.7	59.4 ± 0.5
Верхний предел, мВ	328 ± 2	328 ± 3	409 ± 2
Коэффициент корреляции, R <sup>2</sup>	0.9998	0.9997	0.9996
Диапазон линейности, М	5×10 <sup>-7</sup> –1×10 <sup>-2</sup>	7×10 <sup>-8</sup> –1×10 <sup>-2</sup>	4×10 <sup>-8</sup> –1×10 <sup>-2</sup>
Предел обнаружения, М	1×10 <sup>-7</sup>	2×10 <sup>-8</sup>	1×10 <sup>-8</sup>
Предел обнаружения, мкг/мл	0.024	0.005	0.003
Предел количественного измерения, М	5×10 <sup>-7</sup>	7×10 <sup>-8</sup>	4×10 <sup>-8</sup>
Предел количественного измерения, мкг/мл	0.118	0.016	0.012
Время отклика, t <sub>95</sub>	18	20	22

Дополнительное добавление в мембранную фазу крупного гидрофобного ионного ассоциата  $(C_{12}H_{25})_4N[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$  привело к улучшению потенциометрических характеристик сенсора (Рис. 59 и 60).

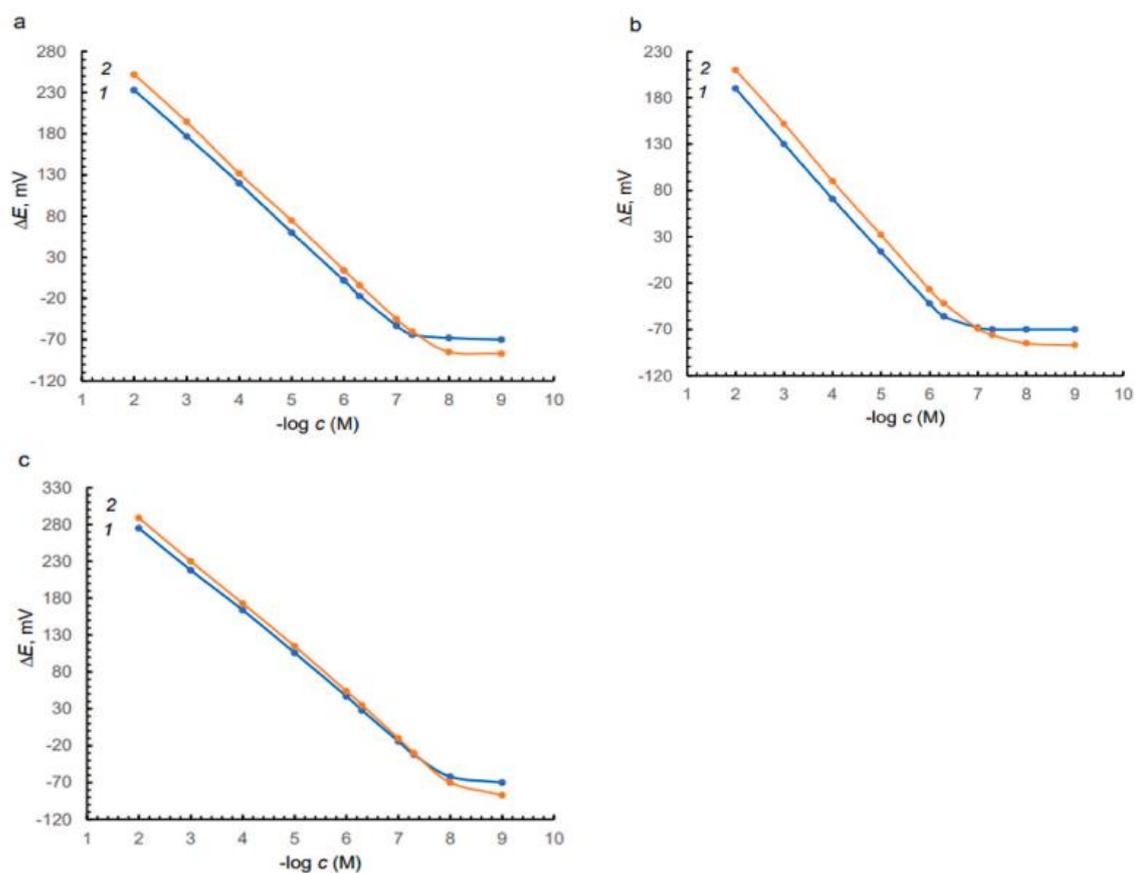


Рис. 59. Потенциометрические кривые отклика, полученные для  $ProH^+$  (a),  $LidH^+$  (b) и  $ArtH^+$  (c) с помощью  $MAH^+$ -сенсора на основе ионно-парного комплекса  $ProH[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$  без (1) и с (2)  $(C_{12}H_{25})_4N[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$

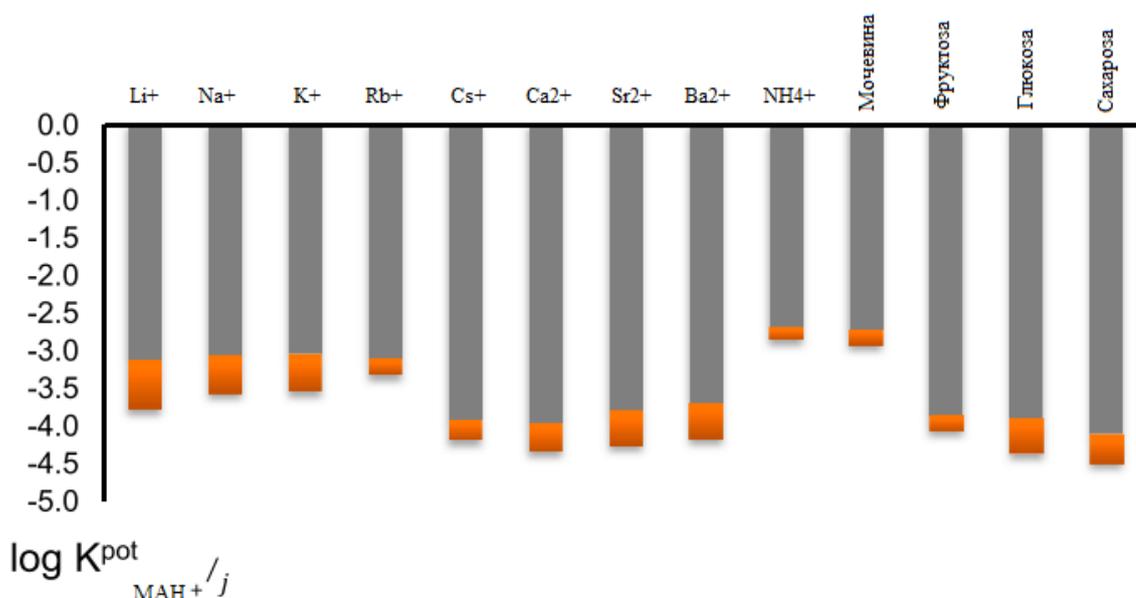


Рис. 60. Влияние введения  $(C_{12}H_{25})_4N[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$  в мембранную фазу на улучшение потенциометрической селективности  $MAH^+$ -сенсора (электрод VII) по отношению к  $ProH^+$ -ионам ( $-\Delta \lg K^{\text{pot}}_{MAH^+/j}$ )

Заметное снижение нижнего предела обнаружения и дополнительное улучшение потенциометрической селективности сенсора можно объяснить в основном модификацией состава ионита в мембране. Включение  $(C_{12}H_{25})_4N[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$  и снижение концентрации  $ProH^+$  в мембранную фазу подавляло трансмембранные потоки ионов. Кроме того, добавка представляет собой согласованную несольватированную ионную пару, содержащую крупный гидрофобный анион, который, по-видимому, не участвует в ионообменных процессах на границе раздела мембрана-водный раствор.

Результаты показывают, что новый датчик имеет гораздо более низкий предел обнаружения, чем ионные датчики, ранее предложенные для обнаружения МА (табл. 11). Датчик показал хорошие характеристики при хранении и использовался в течение примерно шести месяцев (100 измерений) без значительных отклонений наклона и нижнего предела обнаружения. Потенциал в определенном контрольном растворе оставался практически одинаковым ( $\pm 0,5$  мВ) в течение всего срока службы сенсора. Таким образом, для дальнейшего исследования был выбран разработанный

сенсор на основе мембраны, содержащей смесь  $\text{ProH}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  и  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{N}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  (электрод VII).

### Оценка рабочего диапазона pH

Было изучено влияние pH раствора образца на потенциальный отклик недавно разработанного потенциометрического датчика (Рис. 61). Рабочий диапазон pH варьировали добавлением соответствующих количеств HCl и NaOH.

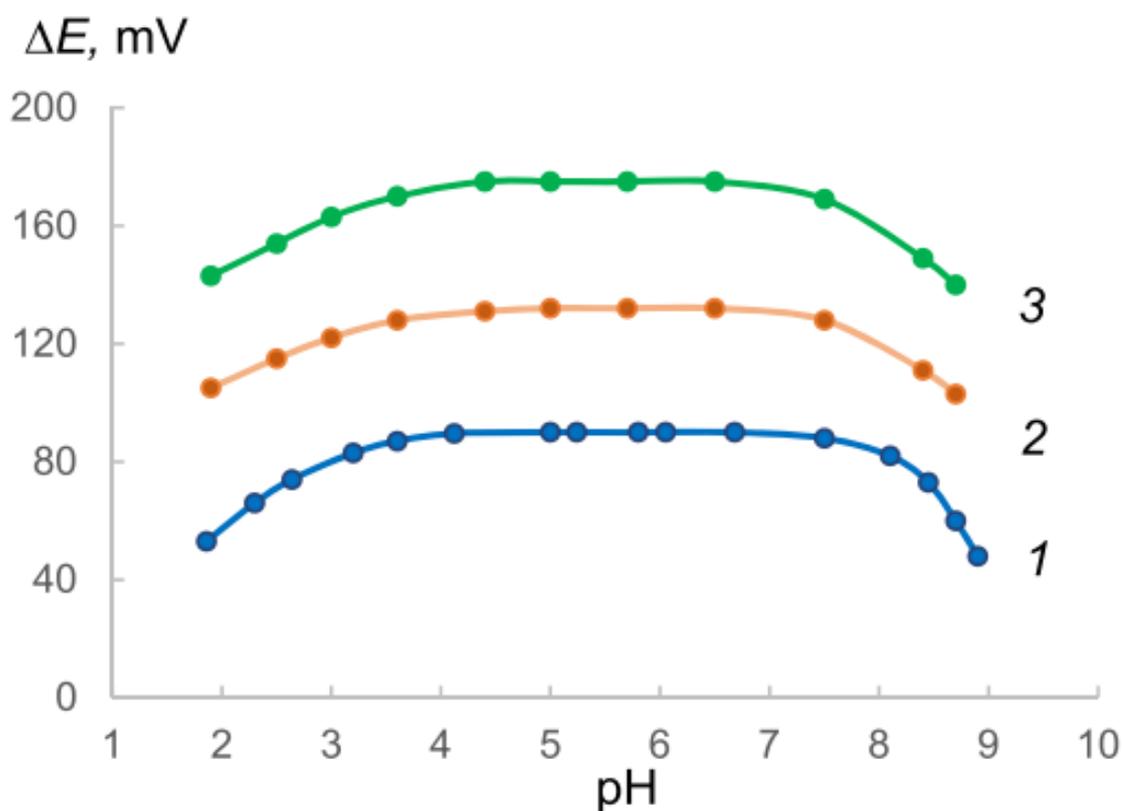
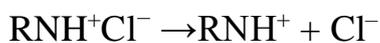


Рис. 61. Влияние pH исследуемого раствора ( $1.0 \times 10^{-4}$  М МА·HCl) на потенциальный отклик разработанного  $\text{MAN}^+$ -сенсора (электрод VII) на  $\text{ProH}^+$  (1),  $\text{LidH}^+$  (2) и  $\text{ArtH}^+$  (3).

Полученные профили потенциал–pH показали, что значения потенциала были достаточно постоянными в диапазоне pH 3.6–7.4, 3.6–7.5 и 3.7–8.2 для ионов  $\text{LidH}^+$ -,  $\text{ArtH}^+$ - и  $\text{ProH}^+$ - соответственно. Как при более высоких, так и при более низких значениях pH отображаемые потенциалы уменьшались.

Этот эффект можно объяснить тем, что соли местных анестетиков диссоциируют в растворах с образованием катиона четвертичного аммония, находящегося в равновесии с непротонированной (свободное основание) формой:



Соотношение основание/катион определяется константой ионизации кислоты ( $K_a$ ) для любого заданного  $\text{RNH}^+$ . В частности, известно, что значения  $pK_a$  для  $\text{LidH}^+$ ,  $\text{ArtH}^+$  и  $\text{ProH}^+$  составляют 7.8, 7.9 и 9.0 соответственно [137]. Таким образом, для лидокаина и артикаина снижение потенциала заметно наблюдалось при  $pH > 7.4$ , что можно объяснить уменьшением концентрации их протонированных катионов в растворе пробы, а для прокаина снижение потенциала начиналось при  $pH > 8.2$ . Во всех случаях снижение показаний потенциала в кислых средах, вероятно, связано с образованием бипротонированных частиц или с разложением анализа.

### **Оценка метода**

С помощью описанных выше экспериментов мы разработали новый метод потенциометрического определения МА. Как видно из таблицы 14, метод характеризуется широким диапазоном измерений с высокими значениями коэффициента извлечения и хорошей воспроизводимостью. Средний процент извлечения составлял 98–102%, а значения относительного стандартного отклонения составили менее 3,5%.

Таблица 14. Статистические данные для определения МА·НСl, полученные прямыми потенциметрическими измерениями с новым МАН+-сенсором (рН 4,67).

Аналит	Концентрация МА·НСl, $\mu\text{M}$	
	Введено	Найдено
<i>Pro·HCl</i>	1.00	1.01±0.04
	5.00	4.97±0.09
	10.0	10.1±0.2
	100.0	99.8±1.6
<i>Lid·HCl</i>	0.50	0.49±0.02
	1.00	1.01±0.02
	5.00	5.04±0.07
	20.00	19.8±0.21
	100.0	100.5±0.7
<i>Art·HCl</i>	0.10	0.102±0.004
	0.50	0.506±0.017
	2.00	1.99±0.04
	10.00	10.03±0.16
	50.00	49.90±0.47
	100.0	100.50±0.8

### Анализ реальных образцов

Разработанный потенциметрический метод был успешно применен для определения выделенных МА в двух типах реальных образцов методом стандартной добавки, при котором к исследуемому раствору ЛС добавляли фиксированные объемы стандартного раствора аналита. Изменения показаний мВ регистрировали для каждого шага и использовали для расчета концентрации аналита в образце. Результаты анализа коммерческих растворов Lid·НСl, Art·НСl или Pro·НСl приведены в табл. 15. Как видно, концентрации образцов, определенные по предлагаемому методу, близки к этикеточным значениям, а степень извлечения всех испытанных анестетиков было почти количественным.

Таблица 15. Потенциометрическое определение концентрации МА·НСl в водных растворах для инъекций производства различных фармацевтических компаний.

Образец №	Аналит	Введено, мг/мл	Найдено (n=10), мг/мл
1	<i>Lid·HCl</i>	20.0	20.20 ± 0.30
2		20.0	19.95 ± 0.35
3		10.0	9.92 ± 0.09
4		100.0	100.5 ± 0.70
5	<i>Pro·HCl</i>	5.0	4.98 ± 0.09
6	<i>Art·HCl</i>	40.0	40.36 ± 0.62

Как сообщалось ранее [138], местные анестетики обычно экскретируются в количестве 10% от поступившего в течение 24 часов. Поскольку рекомендуемая доза Lid и Pro составляет 4,5 (не более 300 мг) и 12,0 мг/кг (не более 500 мг) в день соответственно, их концентрации в реальных образцах мочи будут составлять около 15–25 мкг/мл. соответственно. Таблица 16 содержит результаты, полученные для количественного определения катионов Lid и Pro в образцах мочи, не содержащих ферментов, с добавлением этих анестетиков. Результаты оказались точными и воспроизводимыми.

Таблица 16. Результаты количественного определения МА при различных концентрациях в образцах мочи без ферментов (pH 4,7; n = 5).

Аналит	Введено ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Найдено (n=10) ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
<i>Лидокаин</i>	0.50	0.49±0.03
	1.00	0.98±0.04
	2.00	2.01±0.05
	5.00	4.97±0.07
	10.0	9.98±0.09
	20.0	20.2±0.23
<i>Прокаин</i>	2.00	2.03±0.07
	5.00	5.07±0.12
	10.0	10.1±0.2
	20.0	20.3±0.4
	30.0	29.7±0.5

## Апробация методики

В соответствии с Рекомендациями по межгосударственной стандартизации РМГ 61 – 2010 [139] проводился контроль прецизионности, сходимости и точности полученных результатов анализа.

Контроль проводился посредством расчета показателей повторяемости, которые определяли при проведении параллельных экспериментов и расчета промежуточной прецизионности при изменении факторов наблюдения. Определена и сведена к минимуму систематическая погрешность, которая определяет правильность результатов. Метод добавок являлся контрольным методом правильности результатов.

Согласно [139] рассчитывали систематические погрешности при определении лидокаина (Lid) и прокаина (Pro), а так же рассчитаны значения следующих величин:

1.  $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$  – среднее значение результатов анализа пробы без добавки;

2.  $\bar{x}' = \frac{\sum_{i=1}^n x_i'}{n}$  – среднее значение результатов анализа пробы с добавкой;

3.  $\bar{x}_\delta = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i' - x_i)}{n}$  – среднее значение экспериментально найденной добавки;

4.  $S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$  – среднее квадратическое (стандартное) отклонение повторяемости, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы без добавки;

$$5. S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i' - \bar{x}')^2}{n-1}} \quad - \quad \text{среднее квадратическое (стандартное)}$$

отклонение повторяемости, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы с добавкой;

6.  $\Theta = |\bar{x}_\delta - C|$  – оценка математического ожидания систематической погрешности анализа (смещение), где  $C$  – значение введенной добавки к пробе;

$$7. t_{\text{расч}} = \frac{\Theta}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n} + \frac{s_2^2}{n} + \frac{\Delta_\delta^2}{3}}} \quad - \quad \text{рассчитанное значение t-критерия, где } \Delta_\delta \text{ –}$$

погрешность аттестованного значения добавки к пробе.

Расчетное значение  $t_{\text{расч}}$  сравнивали с табличными значениями t-критерия ( $t_{\text{табл}}$ ) при числе степеней свободы  $f = n - 1$  и доверительной вероятности  $P = 0,95$ . Если  $t_{\text{расч}} \leq t_{\text{табл}}$ , то оценка систематической погрешности незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ( $\Theta = 0$ ). Если  $t_{\text{расч}} > t_{\text{табл}}$ , то оценка систематической погрешности значима на фоне случайного разброса, то есть при определении вводимой добавки присутствует значимая погрешность. Значение  $t_{\text{табл}}$  для  $f = 9$  и доверительной вероятности  $P = 0,95$  составляет  $t_{\text{табл}} = 2,26$

Проведен расчет t-критерия при потенциометрическом определении лидокаина (таблица 17) и прокаина (таблица 18) с введенной добавкой разной массы и в этой же пробе без добавки. Стандартные растворы изготавливали растворением необходимой массы навески в дистиллированной воде, содержание аналита подтверждали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Таблица 17. Результаты анализа пробы и пробы с добавкой лидокаина.

<b>Добавка 500 мкг/мл</b>			
<b>Номер эксперимента анализа, <math>i</math></b>	<b>Результаты анализа пробы без добавки, <math>x_i</math>, мкг/мл</b>	<b>Результаты анализа пробы с добавкой, <math>x_i'</math>, мкг/мл</b>	<b>Значение экспериментально найденной величины добавки, <math>x_{\delta i} = x_i' - x_i</math>, мкг/мл</b>
1	1013	1521	508
2	1007	1498	491
3	999	1509	510
4	992	1494	502
5	1006	1507	501
6	994	1537	543
7	1010	1497	487
8	998	1496	498
9	1020	1512	492
10	1006	1507	501
Среднее значение	1004,5	1507,8	503,3
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			8,77
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб с добавкой, $S_2$			13,29
Расчитанное значение t-критерия			<b>0,66</b>
<b>Добавка 1000 мкг/мл</b>			
<b>Номер эксперимента анализа, <math>i</math></b>	<b>Результаты анализа пробы без добавки, <math>x_i</math>, мкг/мл</b>	<b>Результаты анализа пробы с добавкой, <math>x_i'</math>, мкг/мл</b>	<b>Значение экспериментально найденной величины добавки, <math>x_{\delta i} = x_i' - x_i</math>, мкг/мл</b>
1	1003	2001	998
2	1001	2015	1014
3	1018	1999	981
4	1011	2006	995
5	990	2017	1027
6	1014	2013	999

Продолжение таблицы 17

7	1007	1992	985
8	1007	2015	1008
9	1020	1991	971
10	1018	1998	980
Среднее значение	1008,9	2004,7	995,8
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			9,31
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_2$			9,86
Рассчитанное значение t-критерия			<b>0,98</b>
<b>Добавка 2000 мкг/мл</b>			
Номер эксперимента анализа, $i$	Результаты анализа пробы без добавки, $x_i$ , мкг/мл	Результаты анализа пробы с добавкой, $x_i'$ , мкг/мл	Значение экспериментально найденной величины добавки, $x_{\delta i} = x_i' - x_i$ , мкг/мл
1	996	2972	1976
2	994	2993	1999
3	1007	2974	1967
4	1005	3009	2004
5	1002	2996	1994
6	990	3015	2025
7	1008	3007	1999
8	994	2973	1979
9	1005	2992	1987
10	994	2995	2001
Среднее значение	999,5	2992,6	1993,1
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			6,57
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_2$			15,46
Рассчитанное значение t-критерия			<b>1,30</b>
<b>Добавка 5000 мкг/мл</b>			

Продолжение таблицы 17

Номер эксперимента анализа, $i$	Результаты анализа пробы без добавки, $x_i$ , мкг/мл	Результаты анализа пробы с добавкой, $x_i'$ , мкг/мл	Значение экспериментально найденной величины добавки, $x_{\delta i} = x_i' - x_i$ , мкг/мл
1	10020	15021	5001
2	10011	15005	4994
3	9987	15012	5025
4	10003	14986	4983
5	10001	15002	5001
6	9982	15020	5038
7	9999	14973	4974
8	10005	15026	5021
9	9993	15029	5036
10	10016	15028	5012
Среднее значение	10001,7	15010,2	5008,5
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			12,14
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб с добавкой, $S_2$			18,86
Расчитанное значение t-критерия			<b>1,20</b>
<b>Добавка 10000 мкг/мл</b>			
Номер эксперимента анализа, $i$	Результаты анализа пробы без добавки, $x_i$ , мкг/мл	Результаты анализа пробы с добавкой, $x_i'$ , мкг/мл	Значение экспериментально найденной величины добавки, $x_{\delta i} = x_i' - x_i$ , мкг/мл
1	10020	19998	9978
2	10013	19989	9976
3	10005	19985	9980
4	10013	19982	9969
5	10003	19995	9992
6	9982	20001	10019
7	9995	20021	10026
8	9990	19974	9984

Окончание таблицы 17

9	10001	20001	10000
10	10005	20015	10010
Среднее значение	10002,7	19996,1	9993,4
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			11,42
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_2$			14,49
Рассчитанное значение t-критерия			<b>1,13</b>
<b>Добавка 20000 мкг/мл</b>			
Номер эксперимента анализа, $i$	Результаты анализа пробы без добавки, $x_i$ , мкг/мл	Результаты анализа пробы с добавкой, $x_i'$ , мкг/мл	Значение экспериментально найденной величины добавки, $x_{\delta i} = x_i' - x_i$ , мкг/мл
1	9983	30005	20022
2	9998	29989	19991
3	10011	29997	19986
4	9987	30010	20023
5	10008	29992	19984
6	10010	30010	20000
7	9991	29984	19993
8	10017	30008	19991
9	10000	29978	19978
10	10012	29999	19987
Среднее значение	10001,7	29997,2	19995,5
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			11,70
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_2$			11,28
Рассчитанное значение t-критерия			<b>0,88</b>

Как видно из расчетов,  $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$ , следовательно, между результатами анализа отсутствует метрологически значимое расхождение.

Таблица 18. Результаты анализа пробы и пробы с добавкой прокаина.

<b>Добавка 2000 мкг/мл</b>			
<b>Номер эксперимента анализа, <math>i</math></b>	<b>Результаты анализа пробы без добавки, <math>x_i</math>, мкг/мл</b>	<b>Результаты анализа пробы с добавкой, <math>x_i'</math>, мкг/мл</b>	<b>Значение экспериментально найденной величины добавки, <math>x_{\delta i} = x_i' - x_i</math>, мкг/мл</b>
1	5020	7021	2001
2	4987	6989	2002
3	4989	7011	2022
4	5011	6974	1963
5	5008	7009	2001
6	4991	6998	2007
7	5013	6970	1957
8	5006	7007	2001
9	5012	6999	1987
10	4998	6974	1976
Среднее значение	5003,5	6995,2	1991,7
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			11,48
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_2$			17,76
Рассчитанное значение t-критерия			<b>1,24</b>
<b>Добавка 5000 мкг/мл</b>			
<b>Номер эксперимента анализа, <math>i</math></b>	<b>Результаты анализа пробы без добавки, <math>x_i</math>, мкг/мл</b>	<b>Результаты анализа пробы с добавкой, <math>x_i'</math>, мкг/мл</b>	<b>Значение экспериментально найденной величины добавки, <math>x_{\delta i} = x_i' - x_i</math>, мкг/мл</b>
1	4984	9996	5012
2	5009	10019	5010
3	4983	10015	5032
4	4993	9983	4990
5	5017	10003	4986
6	5008	10003	4995

Продолжение таблицы 18

7	5007	9980	4973
8	5009	10013	5004
9	5007	10012	5005
10	5006	10018	5012
Среднее значение	5002,3	10004,2	5001,9
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			11,50
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_2$			14,02
Рассчитанное значение t-критерия			<b>0,33</b>
<b>Добавка 10000 мкг/мл</b>			
Номер эксперимента анализа, $i$	Результаты анализа пробы без добавки, $x_i$ , мкг/мл	Результаты анализа пробы с добавкой, $x_i'$ , мкг/мл	Значение экспериментально найденной величины добавки, $x_{\delta i} = x_i' - x_i$ , мкг/мл
1	9997	20007	10010
2	9992	20006	10014
3	10006	19989	9983
4	10003	20011	10008
5	9995	20013	10018
6	10012	19989	9977
7	9997	20015	10018
8	10008	20016	10008
9	10011	19995	9984
10	9995	20007	10012
Среднее значение	10001,6	20004,8	10003,2
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			7,31
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_2$			10,23
Рассчитанное значение t-критерия			<b>0,81</b>
<b>Добавка 20000 мкг/мл</b>			

## Окончание таблицы 18

Номер эксперимента анализа, $i$	Результаты анализа пробы без добавки, $x_i$ , мкг/мл	Результаты анализа пробы с добавкой, $x_i'$ , мкг/мл	Значение экспериментально найденной величины добавки, $x_{\delta i} = x_i' - x_i$ , мкг/мл
1	10001	30009	20008
2	9993	29987	19994
3	9998	30006	20008
4	10005	30005	20000
5	9995	29990	19995
6	10001	29995	19994
7	9994	30018	20024
8	9996	30016	20020
9	9992	29998	20006
10	10010	30011	20001
Среднее значение	9998,5	30003,5	20005,0
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб без добавки, $S_1$			5,76
Среднее квадратичное отклонение повторяемости результатов проб с добавкой, $S_2$			10,64
Рассчитанное значение t-критерия			<b>1,31</b>

Как видно из расчетов,  $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$ , следовательно, между результатами анализа отсутствует метрологически значимое расхождение.

Полученные сенсоры демонстрируют высокую селективность при определении местных анестетиков, устойчивые эксплуатационные характеристики и могут быть рекомендованы для промышленного и лабораторного использования при качественном и количественном определении местных анестетиков.

## Выводы

1) Предложен метод синтеза моно-*S*-замещенных и несимметрично-ди-*S,S*-замещенных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ , основанный на  $\beta$ -элиминировании пропионитрильной группы  $-CH_2CH_2CN$  в сульфониевых производных  $[2-B_{10}H_9S(R)CH_2CH_2CN]^-$  под действием основания. Показано, что несимметрично ди-*S,S*-замещенные производные сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ , благодаря высокой нуклеофильности сульфанильного атома серы, могут быть получены в одну стадию путем алкилирования моно-*S*-замещенных производных  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$  алкилгалогенидами. Синтез  $[2-B_{10}H_9SR_1R_2]^-$  позволяет значительно модифицировать свойства кластерных соединений, раскрывая их химический потенциал для новых областей применения.

2) Получено в индивидуальном виде 25 новых соединений: моно-*S*-замещенные производные с радикалами  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-Bu$ ,  $-Bz$ ,  $-CH_2CONH_2$ ,  $-CH_2CH=CH_2$ ; несимметрично-ди-*S,S*-замещенные производные с двумя различными радикалами  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-Bu$ ,  $-Bz$ ,  $-CH_2CONH_2$ ,  $-CH_2CH=CH_2$ ; симметрично-ди-*S,S*-замещенные производные с двумя одинаковыми радикалами с различной степенью липофильности –  $-CH_2CH_2CN$ ,  $-i-Pr$ ,  $-n-Pr$ ,  $-n-Bu$ ,  $-n-C_8H_{17}$ ,  $-n-C_{12}H_{25}$ ,  $-n-C_{18}H_{37}$ . Все синтезированные вещества охарактеризованы физико-химическими методами анализа: ИК-спектроскопия, мультитядерная ЯМР-спектроскопия, элементный анализ. Получены в кристаллическом виде и исследованы методом РСА соединения, содержащие анионы  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]^-$ ,  $[2-B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$ ,  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2CH=CH_2]^-$ ,  $[2-B_{10}H_9SCH_2Ph]^{2-}$  и  $[2-B_{10}H_9SCH_2CONH_2]^{2-}$ .

3) Установлено, что склонность к реакциям нуклеофильного присоединения по атому серы в анионе  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  наименьшая и возрастает в моно-*S*-замещенных производных, что и объясняет невозможность их

прямого получения из сульфанил-клозо-декаборатного аниона. Определено, что нуклеофильные свойства атома серы для  $[B_{12}H_{11}SR]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  больше, чем в соединениях  $[B_{10}H_9SR]^{2-}$ , в то время как в анионе  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  нуклеофильность атома серы наименьшая. Наблюдаемые различия объясняют, что реакции алкилирования сульфанил-клозо-додекаборатного аниона протекают при комнатной температуре, в отличие от аналогичных реакций с сульфанил-клозо-декаборатным анионом, в которых необходимо поддержание температуры от 70°C до 90°C в течение 2 ч.

4) Установлено, что на электродные параметры потенциометрических сенсоров с мембранами, содержащими производные клозо-боратных анионов, прежде всего, влияет липофильность соединения. При сравнении мембран с новыми активными компонентами и мембран с тетрафенилборатом и его производными, выявлено, что сенсоры с кластерными соединениями обладают лучшими потенциометрическими характеристиками. На основе сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона разработан ион-селективный сенсор для определения лидокаина, прокаина и артикаина в водных растворах. Полученный сенсор обладает высокой избирательностью по отношению к изучаемым ионам, пределом обнаружения до  $1 \times 10^{-8}$  М, линейным диапазоном при концентрациях  $4 \times 10^{-8}$ – $1 \times 10^{-2}$  М. Изучены эксплуатационные характеристики электрода: время отклика от 18 сек, рабочий диапазон рН от 3,6 до 7,5, срок службы 6 месяцев.

## Список литературы

1. Warneke J., Wang X.-B. Measuring Electronic Structure of Multiply Charged Anions to Understand Their Chemistry: A Case Study on Gaseous Polyhedral *closo* -Borate Dianions // J Phys Chem A. 2021. Vol. 125, № 31. P. 6653–6661.
2. Klyukin I.N. et al. Theoretical study of *closo*-borate anions  $[\text{bnhn}]^{2-}$  ( $N = 5-12$ ): Bonding, atomic charges, and reactivity analysis // Symmetry (Basel). 2021. Vol. 13, № 3.
3. Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. XVIII // Inorg. Chem. 1964. Vol. 231. P. 1450–1456.
4. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. Cyclic oxonium derivatives of polyhedral boron hydrides and their synthetic applications // Dalton Transactions. 2008. № 8. P. 977.
5. Leyden R.N., Hawthorne M.Frederick. Synthesis of diazonium derivatives of decahydrodecaborate(2-) from arylazo intermediates // Inorg Chem. 1975. Vol. 14, № 10. P. 2444–2446.
6. Hertler W.R., Knoth W.H., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. XXIV. Carbonylation of Derivatives of  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  and  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  with Oxalyl Chloride // Inorg Chem. 1965. Vol. 4, № 3. P. 288–293.
7. Olid D. et al. Methods to produce B–C, B–P, B–N and B–S bonds in boron clusters // Chem Soc Rev. 2013. Vol. 42, № 8. P. 3318.
8. Kubasov A.S. et al. New method for preparation of sulfanyl derivative of *closo*-decaborate anion  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. Vol. 60, № 2. P. 198–202.
9. Kubasov A.S. et al. Theoretical and experimental comparison of the reactivity of the sulfanyl-*closo*-decaborate and sulfanyl-*closo*-dodecaborate anions and their mono-S-substituted derivatives // Polyhedron. 2021. Vol. 206.
10. Kubasov A.S. et al. Sulfonium *closo*-hydridodecaborate anions as active components of a potentiometric membrane sensor for lidocaine hydrochloride // Inorganica Chim Acta. 2021. Vol. 514. P. 119992.

11. Knoth W.H. et al. Chemistry of Boranes. XIX. <sup>1</sup> Derivative Chemistry of B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>-2</sup> and B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>-2</sup> // J Am Chem Soc. 1964. Vol. 86, № 19. P. 3973–3983.
12. Wright J., Kaczmarczyk A. Direct synthesis of dialkyl sulfide derivatives of dodecahydrododecaborate(2-), B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup> // Inorg Chem. 1973. Vol. 12, № 6. P. 1453–1454.
13. Tolpin E.I., Wellum G.R., Berley S.A. Synthesis and chemistry of mercaptoundeca-hydro-closo-dodecaborate(2-) // Inorg Chem. 1978. Vol. 17, № 10. P. 2867–2873.
14. Kultyshev R.G., Liu S., Shore S.G. Reduction of Inner Sulfonium Salts, Thioethers, and Sulfones Derived from *closo*- [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> by Lithium in Methylamine: A New Route to Mercaptododecaborates // Inorg Chem. 2000. Vol. 39, № 26. P. 6094–6099.
15. Матвеев Е.Ю. et al. Взаимодействие аниона [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> с нуклеофилами в присутствии галогенидов элементов IIIA и IVB групп // Журнал неорганической химии. 2015. Vol. 60, № 7. P. 858–868.
16. Komura M. et al. A convenient preparation of 10B-enriched B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>SH<sub>2</sub><sup>-</sup>, an agent for neutron capture therapy // Chem. Express. 1987. Vol. 2, № 3. P. 173–176.
17. Brattsev V.A. et al. Presented at II Ind Int. Symp. CMEA States on Stable Isotopes Tbilisi, 1989.
18. Siebert W. Advances in boron chemistry. 1997.
19. Gabel D. et al. Synthesis of S-alkyl and S-acyl derivatives of mercaptoundeca-hydrododecaborate, a possible boron carrier for neutron capture therapy // Inorg Chem. 1993. Vol. 32, № 11. P. 2276–2278.
20. Kubasov A.S. et al. The method for synthesis of 2-sulfanyl closo -decaborate anion and its S -alkyl and S -acyl derivatives // J Organomet Chem. 2017. Vol. 828. P. 106–115.
21. Kultyshev R.G., Liu S., Shore S.G. Reduction of Inner Sulfonium Salts, Thioethers, and Sulfones Derived from *closo*- [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> by Lithium in Methylamine: A New Route to Mercaptododecaborates // Inorg Chem. 2000. Vol. 39, № 26. P. 6094–6099.

22. Nagasawa K., Narisada M. Synthesis of polyhedral borane derivatives having a carboxy group // *Tetrahedron Lett.* 1990. Vol. 31, № 28. P. 4029–4032.
23. Swenson D.H., Laster B.H., Metzger R.L. Synthesis and Evaluation of a Boronated Nitroimidazole for Boron Neutron Capture Therapy // *J Med Chem.* 1996. Vol. 39, № 7. P. 1540–1544.
24. Knoth W.H. et al. Chemistry of Boranes. XIX. <sup>1</sup> Derivative Chemistry of B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>-2</sup> and B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>-2</sup> // *J Am Chem Soc.* 1964. Vol. 86, № 19. P. 3973–3983.
25. Ikeuchi I., Amano T. Spectrophotometric Determination of Sodium Mercaptoundecahydrododecaborate with 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid) // *Analytical Sciences.* 1987. Vol. 3, № 6. P. 561–564.
26. Alam F. et al. Dicesium N-succinimidyl 3-(undecahydro-closo-dodecaboranyldithio)propionate, a novel heterobifunctional boronating agent // *J Med Chem.* 1985. Vol. 28, № 4. P. 522–525.
27. Wellum G.R. et al. Synthesis of .mu.-disulfido-bis(undecahydro-closo-dodecaborate)(4-) and of a derived free radical // *Inorg Chem.* 1977. Vol. 16, № 8. P. 2120–2122.
28. Nagasawa K., Ikenishi Y., Nakagawa Y. Oxidation products of cesium monomercaptoundecahydro-closo-dodecaborate(2 -) // *J Organomet Chem.* 1990. Vol. 391, № 2. P. 139–146.
29. Gabel D. et al. Synthesis of S-alkyl and S-acyl derivatives of mercaptoundecahydrododecaborate, a possible boron carrier for neutron capture therapy // *Inorg Chem.* 1993. Vol. 32, № 11. P. 2276–2278.
30. Кубасов А.С. Синтез и реакционная способность замещенных производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера.
31. Kubasov A.S. et al. Methods of Creating closo-Decaborate Anion Derivatives with Bridging and Terminal Exopolyhedral Cyclic Substituents of Sulfonium Type // *Doklady Chemistry.* 2018. Vol. 483, № 1. P. 263–265.
32. Kubasov A.S. et al. The method for synthesis of 2-sulfanyl closo -decaborate anion and its S -alkyl and S -acyl derivatives // *J Organomet Chem.* 2017. Vol. 828. P. 106–115.

33. Kultyshev R.G., Liu S., Shore S.G. Reduction of Inner Sulfonium Salts, Thioethers, and Sulfones Derived from *closo*-[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> by Lithium in Methylamine: A New Route to Mercaptododecaborates // *Inorg Chem*. 2000. Vol. 39, № 26. P. 6094–6099.
34. Kubasov A.S. et al. Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-*closo*-decaborate anion [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> // *Inorganica Chim Acta*. 2018. Vol. 477. P. 277–283.
35. Акимов С.С. Синтез полидентатных лигандов на основе клозо-декаборатного (2-) аниона. Московская государственная академия тонкой химической технологии им. МВ Ломоносова.
36. Таскаев С.Ю. Бор-нейтронозахватная терапия // *Ядерная физика*. 2021. Vol. 84, № 02. P. 166–170.
37. Avdeeva V. V, Malinina E.A., Kuznetsov N.T. Boron cluster anions and their derivatives in complexation reactions // *Coord Chem Rev*. 2022. Vol. 469. P. 214636.
38. Das B.C. et al. Boron Chemicals in Diagnosis and Therapeutics // *Future Med Chem*. 2013. Vol. 5, № 6. P. 653–676.
39. Broomhead J.A., Lynch M.J. The use of the borocaptate anion as a ligand. Synthesis and X-ray crystal structure of pentaammine (1-thiolato-*closo*-undecahydrododecaborane)ruthenium(III) dihydrate // *Inorganica Chim Acta*. 1995. Vol. 240, № 1–2. P. 19–23.
40. Spokoyny A.M. et al. A coordination chemistry dichotomy for icosahedral carborane-based ligands // *Nat Chem*. 2011. Vol. 3, № 8. P. 590–596.
41. Zhang X. et al. Boron-Substituted *o*-Carboranetrithiol To Construct Trimeric Cobalt Clusters // *Organometallics*. 2013. Vol. 32, № 6. P. 2014–2018.
42. Zhang X. et al. B–H···π Interaction: A New Type of Nonclassical Hydrogen Bonding // *J Am Chem Soc*. 2016. Vol. 138, № 13. P. 4334–4337.
43. Zhang X., Zou X., Yan H. Synthesis of Boron-Fused 1,4-Dithiin via Cobalt-Mediated Disulfuration of Alkyne at the *o*-Carborane-9,12-dithiolate Unit // *Organometallics*. 2014. Vol. 33, № 10. P. 2661–2666.
44. Ali F. Boron materials for energy applications // *Fundamentals and Applications of Boron Chemistry*. Elsevier, 2022. P. 203–289.

45. Yadav S. et al. Structural Units of Bulk Boron Crystal and 2D Boron Nanostructures. 2024. P. 1–20.
46. Barry N.P.E., Sadler P.J. Dicarba-closo-dodecarborane-containing half-sandwich complexes of ruthenium, osmium, rhodium and iridium: biological relevance and synthetic strategies // *Chem Soc Rev.* 2012. Vol. 41, № 8. P. 3264.
47. ÖZÇELİK Ş., GÜL A. Boron-containing tetrapyrroles // *Turk J Chem.* 2014. Vol. 38. P. 950–979.
48. Garaev T.M. et al. In Vitro Study of Antiviral Properties of Compounds Based on 1,4-Dioxane Derivative of Closo-Decaborate Anion with Amino Acid Ester Residues Against Influenza Virus A/IV-Orenburg/83/2012(H1N1)pdm09 // *Molecules.* 2024. Vol. 29, № 24. P. 5886.
49. Sang Z. et al. Synthesis of Trifluoromethylthio Compounds from Sulfur-Containing Precursors // *Asian J Org Chem.* 2025. Vol. 14, № 2.
50. Pawa S., Ali S. Boron ameliorates fulminant hepatic failure by counteracting the changes associated with the oxidative stress // *Chem Biol Interact.* 2006. Vol. 160, № 2. P. 89–98.
51. Grixti S., Mukherjee S., Singh C.V. Two-dimensional boron as an impressive lithium-sulphur battery cathode material // *Energy Storage Mater.* 2018. Vol. 13. P. 80–87.
52. Slatkin D. et al. Boron uptake in melanoma, cerebrum and blood from Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>SH and Na<sub>4</sub>B<sub>24</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub> administered to mice // *Biochem Pharmacol.* 1986. Vol. 35, № 10. P. 1771–1776.
53. Otersen B. et al. Binding and distribution of Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>SH on cellular and subcellular level in tumor tissue of glioma patients in boron neutron capture therapy // *J Neurooncol.* 1997. Vol. 33, № 1/2. P. 131–139.
54. Barth R.F., Gupta N., Kawabata S. Evaluation of sodium borocaptate (BSH) and boronophenylalanine (BPA) as boron delivery agents for neutron capture therapy (NCT) of cancer: an update and a guide for the future clinical evaluation of new boron delivery agents for NCT // *Cancer Commun.* 2024. Vol. 44, № 8. P. 893–909.
55. Stepanova M. et al. Design, Fabrication and Characterization of Biodegradable Composites Containing Closo-Borates as Potential Materials

- for Boron Neutron Capture Therapy // *Polymers (Basel)*. 2022. Vol. 14, № 18. P. 3864.
56. Ryabchikova M.N. et al. Synthesis of New Promising BNCT Agents Based on Conjugates of *closo*-Dodecaborate Anion and Aliphatic Diamino Acids // *Int J Mol Sci*. 2024. Vol. 26, № 1. P. 68.
57. Chen J. et al. A Bis-Boron Amino Acid for Positron Emission Tomography and Boron Neutron Capture Therapy // *Angewandte Chemie International Edition*. 2025. Vol. 64, № 1.
58. Yuan R.-Z. et al. Regioselective B(3)–H bond activation based on an *o*-carboranyl dithiocarboxylate ligand and its derivatives // *Dalton Transactions*. 2021. Vol. 50, № 3. P. 1060–1068.
59. Li J. Hybrid Nanostructures Containing Boron Compounds. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, 2021.
60. Ready A.D. et al. Redox-Active Boron Clusters // *Acc Chem Res*. 2024. Vol. 57, № 9. P. 1310–1324.
61. Chen B. et al. Geometric and electronic diversity of metal doped boron clusters // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2023. Vol. 35, № 18. P. 183002.
62. Yu X. et al. Boron cluster-based TADF emitter via through-space charge transfer enabling efficient orange-red electroluminescence // *Chinese Chemical Letters*. 2025. Vol. 36, № 3. P. 110520.
63. Wang X. et al. Mesityl-Functionalized Multi-Resonance Organoboron Delayed Fluorescent Frameworks with Wide-Range Color Tunability for Narrowband OLEDs // *Angewandte Chemie*. 2022. Vol. 134, № 38.
64. Yang Q. et al. Hard and superconducting cubic boron phase via swarm-intelligence structural prediction driven by a machine-learning potential // *Phys Rev B*. 2021. Vol. 103, № 2. P. 024505.
65. Li J. et al. High-temperature superconductivity of boron-carbon clathrates at ambient pressure // *Phys Rev B*. 2024. Vol. 109, № 14. P. 144509.
66. Poater J. et al. Single—Not Double—3D-Aromaticity in an Oxidized *Closo* Icosahedral Dodecaiodo-Dodecaborate Cluster // *J Am Chem Soc*. 2023. Vol. 145, № 41. P. 22527–22538.

67. Wang L. et al. Chemistry of three-dimensional icosahedral boron clusters anions: closo-dodecaborate (2-) [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> and carba-closo-dodecaborate(-) [CB<sub>11</sub>H<sub>12</sub>]<sup>-</sup> // *Coord Chem Rev.* 2024. Vol. 516. P. 215974.
68. Wang Z. et al. Direct conversion of methane into methanol and ethanol via spherical Au@Cs<sub>2</sub>[closo-B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] and Pd@Cs<sub>2</sub>[closo-B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] nanoparticles // *Int J Hydrogen Energy.* 2021. Vol. 46, № 60. P. 30750–30761.
69. Yuan Y. et al. A Flexible Dihydrogen-Bonded Organic Framework with Selective Gas Adsorption Properties // *Chemistry of Materials.* 2024.
70. Jiménez-González M.L. et al. Self-Assembled Monolayer of Monomercaptoundecahydro-closo-dodecaborate on a Polycrystalline Gold Surface // *Molecules.* 2022. Vol. 27, № 8. P. 2496.
71. Kopytin A. V. et al. Ion-selective electrodes for the determination of closoborate anions // *Journal of Analytical Chemistry.* 2011. Vol. 66, № 7. P. 666–669.
72. Kopytin A. V. et al. Potentiometric sensors with membranes based on ionic liquid tetradecylammonium triethylammonio-closo-dodecaborate // *Journal of Analytical Chemistry.* 2012. Vol. 67, № 2. P. 168–171.
73. Kopytin A.V. et al. New Hybrid Polymer Membrane for Potentiometric Uranium-Selective Sensor // *Doklady Chemistry.* 2020. Vol. 491, № 2. P. 57–60.
74. Морф В. Принципы работы ионселективных электродов и мембранный транспорт. 1985.
75. Bakker E., Pretsch E. Lipophilicity of tetraphenylborate derivatives as anionic sites in neutral carrier-based solvent polymeric membranes and lifetime of corresponding ion-selective electrochemical and optical sensors // *Anal Chim Acta.* 1995. Vol. 309, № 1–3. P. 7–17.
76. Tohda K. et al. Threshold Ionic Site Concentrations Required for Nernstian Potentiometric Responses of Neutral Ionophore-Incorporated Ion-Selective Liquid Membranes // *Analytical Sciences.* 2001. Vol. 17, № 7. P. 833–839.
77. Vigassy T., Gyurcsányi R.E., Pretsch E. Influence of Incorporated Lipophilic Particles on Ion Fluxes Through Polymeric Ion-Selective Membranes // *Electroanalysis.* 2003. Vol. 15, № 5–6. P. 375–382.

78. О.А. Мухина, И.А. Назарова, Н.В. Шведене. Азопроизводное фенилборной кислоты как активный компонент мембраны, обратимой к салицилат-аниону // вестн. моск. ун-та. сер. 2. химия. 2003. Vol. 44, № 2. P. 131–134.
79. Xu L. et al. A novel salicylate-selective electrode based on a Sn(IV) complex of salicylal-imino acid Schiff base // *Anal Bioanal Chem.* 2005. Vol. 381, № 3. P. 781–787.
80. Hassan S.S.M. et al. Determination of diclofenac in pharmaceutical preparations using a novel PVC membrane sensor // *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences.* Avoxa-Mediengruppe Deutscher Apotheker GmbH, 2003. Vol. 58, № 1. P. 29–31.
81. Schaller Ulrich. et al. Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers // *Anal Chem.* 1994. Vol. 66, № 3. P. 391–398.
82. Егоров В.В. et al. Ионоселективные электроды на основе жидких ионообменников, модифицированных липофильными противоионами: механизм функционирования и природа электродной селективности // *Электрохимия. Федеральное государственное бюджетное учреждение "Издательство "Наука"*, 1998. Vol. 34, № 2. P. 150–154.
83. Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E. Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What are the Limits? // *Electroanalysis.* 1999. Vol. 11, № 13. P. 915–933.
84. Sokalski T. et al. Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes // *J Am Chem Soc.* 1997. Vol. 119, № 46. P. 11347–11348.
85. Ceresa A., Sokalski T., Pretsch E. Influence of key parameters on the lower detection limit and response function of solvent polymeric membrane ion-selective electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2001. Vol. 501, № 1–2. P. 70–76.
86. Qin W., Zwickl T., Pretsch E. Improved Detection Limits and Unbiased Selectivity Coefficients Obtained by Using Ion-Exchange Resins in the Inner Reference Solution of Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes // *Anal Chem.* 2000. Vol. 72, № 14. P. 3236–3240.
87. Morf W.E., de Rooij N.F., Pretsch E. Influence of cationic and anionic additives on the electrical properties of ionophore-based ion-selective

- membranes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. Vol. 581, № 2. P. 265–274.
88. Plaza S. et al. Potentiometric sensor for the measurement of Cd<sup>2+</sup> transport in yeast and plants // *Anal Biochem*. 2005. Vol. 347, № 1. P. 10–16.
89. Tompa K. et al. Ion-Selective Supported Liquid Membranes Placed under Steady-State Diffusion Control // *Anal Chem*. 2005. Vol. 77, № 23. P. 7801–7809.
90. Кулапина Е.Г., Баринова О.В. Ионоселективные электроды для определения азотсодержащих лекарственных средств // *Журн. аналит. химии*. 2001. Vol. 56, № 5. P. 518–522.
91. Kharitonov S. V. Electrochemical Response Characteristics and Analytical Application of Papaverine Ion-Selective Membrane Electrodes // *Anal Lett*. 2006. Vol. 39, № 2. P. 259–273.
92. Alizadeh N., Mehdipour R. Drug-selective electrode for ketamine determination in pharmaceutical preparations and electrochemical study of drug with BSA // *J Pharm Biomed Anal*. 2002. Vol. 30, № 3. P. 725–731.
93. Харитонов С.В. Транспортные свойства селективных мембран, обратимых к катионам азотсодержащих органических оснований: проницаемость и поток ионов // *Журнал аналитической химии*. 2003. Vol. 58, № 2. P. 199–206.
94. Karandeeva N. I. Effects of ion transfer and matrix nature on the response characteristics of ion-selective electrodes reversible to imidazole derivatives // *Journal of Analytical Chemistry*. 1998. Vol. 53. № 6. P. 544-550.
95. Kageji T. et al. Optimal timing of neutron irradiation for boron neutron capture therapy after intravenous infusion of sodium borocaptate in patients with glioblastoma // *International Journal of Radiation Oncology\*Biography\*Physics*. 2001. Vol. 51, № 1. P. 120–130.
96. Bruker Corp. APEX3 Crystallography Software Suite. Madison, 2016.
97. Krause L. et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *J Appl Crystallogr*. 2015. Vol. 48, № 1. P. 3–10.

98. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // Acta Crystallogr C Struct Chem. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
99. Dolomanov O. V. et al. *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program // J Appl Crystallogr. 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
100. Spackman P.R. et al. *CrystalExplorer*: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // J Appl Crystallogr. 2021. Vol. 54, № 3. P. 1006–1011.
101. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // Physical Chemistry Chemical Physics. 2008. Vol. 10, № 44. P. 6615.
102. Hehre W., Ditchfield R., Pople J. Theoretical investigations on the solvation process // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, № 25572562. P. 32.
103. Angeli C. et al. Third-order multireference perturbation theory: The n-electron valence state perturbation-theory approach // J Chem Phys. 2006. Vol. 124, № 5.
104. Nikolaienko T.Y., Bulavin L.A. Localized orbitals for optimal decomposition of molecular properties // Int J Quantum Chem. 2019. Vol. 119, № 3.
105. Nikolaienko T.Y., Bulavin L.A., Hovorun D.M. JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform // Comput Theor Chem. 2014. Vol. 1050. P. 15–22.
106. Bader R.F.W. A quantum theory // Clarendon: Oxford, UK. 1990. Vol. 556.
107. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // J Comput Chem. 2012. Vol. 33, № 5. P. 580–592.
108. LU T., CHEN F. ATOMIC DIPOLE MOMENT CORRECTED HIRSHFELD POPULATION METHOD // J Theor Comput Chem. 2012. Vol. 11, № 01. P. 163–183.
109. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды: Пер. с англ. Химия. Ленингр. отд-ние, 1979.
110. Никольский БП М.Е.А. Ионоселективные электроды. 1980.
111. Pungor E. A Practical Guide to Instrumental Analysis. CRC Press, 2020.

112. Klyukin I.N. et al. Theoretical study of closo-borate derivatives of general type  $[\text{BnHn-1COR}]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ;  $R = \text{H, CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH, OCH}_3$ ) – Borylated analogue of organic carbonyl compounds // *Polyhedron*. 2020. Vol. 187.
113. Kubasov A.S. et al. Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-closo-decaborate anion  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  // *Inorganica Chim Acta*. 2018. Vol. 477. P. 277–283.
114. Lirk P., Hollmann M.W., Strichartz G. The Science of Local Anesthesia: Basic Research, Clinical Application, and Future Directions // *Anesth Analg*. 2018. Vol. 126, № 4. P. 1381–1392.
115. Bezerra M.M. et al. A brief history behind the most used local anesthetics // *Tetrahedron*. 2020. Vol. 76, № 47. P. 131628.
116. Taylor A., McLeod G. Basic pharmacology of local anaesthetics // *BJA Educ*. 2020. Vol. 20, № 2. P. 34–41.
117. Al-Badr A.A., Tayel M.M. Procaine Hydrochloride. 1999. P. 395–458.
118. Kumar M., Chawla R., Goyal M. Topical anesthesia // *J Anaesthesiol Clin Pharmacol*. 2015. Vol. 31, № 4. P. 450.
119. Finnerty D.T., Buggy D.J. A novel role for lidocaine in COVID-19 patients? // *Br J Anaesth*. 2020. Vol. 125, № 4. P. e391–e394.
120. Decloux D., Ouanounou A. Local Anaesthesia in Dentistry: A Review // *Int Dent J*. 2021. Vol. 71, № 2. P. 87–95.
121. Snoeck M. Articaine: a review of its use for local and regional anesthesia // *Local Reg Anesth*. 2012. P. 23.
122. Sekimoto K., Tobe M., Saito S. Local anesthetic toxicity: acute and chronic management // *Acute medicine & surgery*. Wiley Online Library, 2017. Vol. 4, № 2. P. 152–160.
123. Becker D.E., Reed K.L. Local anesthetics: review of pharmacological considerations // *Anesth Prog*. 2012. Vol. 59, № 2. P. 90.
124. Baniceru M., Manda C.V., Popescu S.M. Chromatographic analysis of local anesthetics in biological samples // *J Pharm Biomed Anal*. 2011. Vol. 54, № 1. P. 1–12.

125. Chen L. et al. Simultaneous determination of nikethamide and lidocaine in human blood and cerebrospinal fluid by high performance liquid chromatography // *J Pharm Biomed Anal.* 2007. Vol. 43, № 5. P. 1757–1762.
126. Al Nebaihi H. et al. A High-Performance Liquid Chromatography Assay Method for the Determination of Lidocaine in Human Serum // *Pharmaceutics.* 2017. Vol. 9, № 4. P. 52.
127. Tonooka K. et al. Sensitive liquid chromatography/tandem mass spectrometry method for the simultaneous determination of nine local anesthetic drugs // *Forensic Sci Int. Elsevier,* 2016. Vol. 265. P. 182–185.
128. Pysarevska S., Plotycya S., Dubenska L. Voltammetry of local anesthetics: theoretical and practical aspects // *Crit Rev Anal Chem.* 2021. Vol. 51, № 4. P. 339–352.
129. Plotycya S. et al. Determination of local anesthetics of amide group in pharmaceutical preparations by cyclic voltammetry // *Electroanalysis. Wiley Online Library,* 2016. Vol. 28, № 10. P. 2575–2581.
130. Zhang Z.R., Cosofret V. V. New developments in pharmaceutical analysis with membrane sensors // *Selective electrode reviews. pergamon-elsevier science ltd the boulevard, langford lane, kidlington.* 1990. Vol. 12, № 1. P. 35–135.
131. Singhal B. Drug Analysis: A perspective of potentiometric sensors // *World journal of Chemistry.* 2011. Vol. 6, № 2. P. 59–74.
132. *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry / ed. Freiser H. Boston, MA: Springer US, 1978.*
133. Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. Potentiometric Ion Sensors // *Chem Rev.* 2008. Vol. 108, № 2. P. 329–351.
134. Turyshev E.S. et al. Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor // *Talanta.* 2022. Vol. 241. P. 123239.
135. Satake H., Miyata T., Kaneshina S. Coated Wire Electrodes Sensitive to Local Anesthetic Cations and Their Application to Potentiometric Determination. // *Bull Chem Soc Jpn. The Chemical Society of Japan,* 1991. Vol. 64, № 10. P. 3029–3034.

136. Strichartz G.R. et al. Fundamental Properties of Local Anesthetics. II. Measured Octanol // *Anesth Analg.* 1990. Vol. 71, № 2. P. 158–170.
137. Гордон Д.Е. Органическая химия растворов электролитов: Пер. с англ. Мир, 1979.
138. Moffat A.C. et al. Clarke's analysis of drugs and poisons. Pharmaceutical press London, 2011. Vol. 3.
139. РМГ 61-2010. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. 2012.

## Публикации, в которых изложены основные результаты диссертации

### Статьи в рецензируемых изданиях

1. Kubasov A.S., **Turyshev E.S.**, Golubev A.V., Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. The method for synthesis of 2-sulfonium closo-decaborate anions derivatives with exo-polyhedral aminogroups // *Inorg. Chim. Acta*. 2020. V. 507. Art. 119589. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119589
2. Golubev A.V., Kubasov A.S., **Turyshev E.S.**, Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Perbrominated Sulfonium-Substituted closo-Decaborates with exo-Polyhedral Amino Groups  $[2-B_{10}Br_9S((CH_2)_nNH_2)_2]^-$  ( $n = 1-3$ ) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 9. P. 1333–1342. DOI: 10.1134/S0036023620090041
3. Kubasov A.S., **Turyshev E.S.**, Novikov I.V., Gurova O.M., Starodubets P.A., Golubev A.V., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Sulfonium closo-hydridodecaborate anions as active components of a potentiometric membrane sensor for lidocaine hydrochloride // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 514. Art. 119992. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115347
4. Kubasov A.S., **Turyshev E.S.**, Novikov I.V., Gurova O.M., Starodubets P.A., Golubev A.V., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Theoretical and experimental comparison of the reactivity of the sulfanyl-closo-decaborate and sulfanyl-closo-dodecaborate anions and their mono-S-substituted derivatives // *Polyhedron*. 2021. V. 206. Art. 115347. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115347
5. **Turyshev E.S.**, Kopytin A.V., Zhizhin K.Yu., Kubasov. A.S., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor // *Talanta*. 2022. V. 241. Art. 123239. DOI: 10.1016/j.talanta.2022.123239.

6. Zhizhin K.Yu., **Turyshev E.S.**, Kopytin A.V., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T., Simonenko N.P., Zamyatina N.N., Madraimov M.S., Betenev G.I. Polymer nanocarbon materials as ion-to-electron transducers in solid-contact ion-selective electrodes // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2022. V. 13. № 6. P. 688–697. DOI: 10.17586/2220-8054-2022-13-6-688-697.
7. Kopytin A.V., **Turyshev E.S.**, Madraimov M.S., Kubasov A.S., Zhizhin K.Yu., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Ion-Selective Membrane Electrode for Determination of the Octahydrotriborate Anion // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 1. P. 6–12. DOI: 10.1134/S0036023622700103
8. **Turyshev E.S.**, Kubasov A.S., Golubev A.V., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Potentiometric Method for Determining Biologically Non-Degradable Antimicrobial Substances // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 12. P. 1841–1847. DOI: 10.1134/S0036023623602386
9. Zhizhin K.Yu., **Turyshev E.S.**, Shpigun L.K., Gorobtsov P.Yu., Simonenko N.P., Simonenko T.L., Kuznetsov N.T. Poly(vinyl chloride)/Nanocarbon Composites for Advanced Potentiometric Membrane Sensor Design // *Int. J. Mol. Sci.* 2024. V. 25. № 2. Art. 1124. DOI: 10.3390/ijms25021124
10. Zhizhin K.Yu., **Turyshev E.S.**, Pautova A.K., Beloborodova N.V., Kuznetsov N.T. Methodology for the determining aromatic monocarboxylic acids as products of phenylalanine and tyrosine metabolism: current advances and trends // *Russ. Chem. Rev.* 2024. V. 93. № 5. Art. RCR5119. DOI: 10.59761/RCR5119

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица. П1.** Данные присталлических структур некоторых соединений.

Соединение	1	2	6
CCDC	2079743	2079744	2079745
Брутто-формула	C <sub>22</sub> H <sub>53</sub> B <sub>10</sub> N <sub>3</sub> S	C <sub>51</sub> H <sub>53</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> S	C <sub>22</sub> H <sub>54</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub> S
Молекулярная масса	499.83	882.04	486.83
Температура/К	100	296	296.15
Сингония	триклинная	моноклинная	триклинная
Пространственная группа	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
a/Å	10.6977(14)	10.7081(3)	10.9718(4)
b/Å	12.8786(16)	13.7048(4)	12.1822(4)
c/Å	24.409(3)	33.4772(11)	13.4181(4)
α/°	90.212(4)	90	109.1260(10)
β/°	90.369(4)	94.7560(10)	105.6890(10)
γ/°	110.657(4)	90	98.8710(10)
Объем ячейки/Å <sup>3</sup>	3146.5(7)	4895.9(3)	1572.14(9)
Z	4	4	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.055	1.197	1.028
μ/мм <sup>-1</sup>	0.120	0.168	0.118
F(000)	1088.0	1848.0	532.0
Вид излучения	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ интервал углов/°	3.338 to 46.998	4.102 to 55	3.928 to 54.998
Собрано отражений	20255	31627	15912
Число независимых отражений	8873 [R <sub>int</sub> = 0.0661, R <sub>sigma</sub> = 0.1093]	11115 [R <sub>int</sub> = 0.0305, R <sub>sigma</sub> = 0.0413]	7075 [R <sub>int</sub> = 0.0243, R <sub>sigma</sub> = 0.0407]
Goof	0.936	1.041	1.058
Финальные индексы R [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.1016, wR <sub>2</sub> = 0.2086	R <sub>1</sub> = 0.0725, wR <sub>2</sub> = 0.1948	R <sub>1</sub> = 0.0548, wR <sub>2</sub> = 0.1427
Финальные индексы R [по всем данным]	R <sub>1</sub> = 0.1452, wR <sub>2</sub> = 0.2273	R <sub>1</sub> = 0.1044, wR <sub>2</sub> = 0.2187	R <sub>1</sub> = 0.0735, wR <sub>2</sub> = 0.1544

Таблица. III. Данные присталлических структур некоторых соединений.

Соединение	8	9
CCDC	2079746	2079747
Брутто-формула	C <sub>57</sub> H <sub>59</sub> B <sub>10</sub> NP <sub>2</sub> S	C <sub>42</sub> H <sub>69</sub> B <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OPS
Молекулярная масса	960.15	789.12
Температура/К	150	150
Сингония	monoclinic	triclinic
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
a/Å	11.2553(7)	10.6483(7)
b/Å	21.9990(17)	11.7668(7)
c/Å	21.9242(19)	20.7494(13)
α/°	90	81.562(2)
β/°	102.142(3)	87.967(2)
γ/°	90	72.137(2)
Объем ячейки/Å <sup>3</sup>	5307.1(7)	2447.6(3)
Z	4	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.202	1.071
μ/мм <sup>-1</sup>	0.161	0.131
F(000)	2016.0	848.0
Вид излучения	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ интервал углов/°	4.138 to 46.498	3.674 to 48.488
Собрано отражений	35798	31284
Число независимых отражений	7317 [R <sub>int</sub> = 0.0875, R <sub>sigma</sub> = 0.0661]	7752 [R <sub>int</sub> = 0.0399, R <sub>sigma</sub> = 0.0402]
Goof	1.032	1.059
Финальные индексы R [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0547, wR <sub>2</sub> = 0.1331	R <sub>1</sub> = 0.0986, wR <sub>2</sub> = 0.2626
Финальные индексы R [по всем данным]	R <sub>1</sub> = 0.0894, wR <sub>2</sub> = 0.1495	R <sub>1</sub> = 0.1166, wR <sub>2</sub> = 0.2816