

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АНИОНА  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$   
С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

© 2022 г. Е. Ю. Матвеев<sup>a, b, \*</sup>, В. Я. Левицкая<sup>b</sup>, С. С. Новиков<sup>b</sup>, А. И. Ничуговский<sup>b</sup>,  
И. Е. Соколов<sup>b, c</sup>, С. В. Лукашевич<sup>d</sup>, А. С. Кубасов<sup>a</sup>, К. Ю. Жижин<sup>a, b</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>b</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

<sup>c</sup>Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи,  
Устьинский пр-д, 2/14, Москва, 109240 Россия

<sup>d</sup>НИЦ “Курчатowski институт”, ул. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

\*e-mail: cat1983@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 26.07.2022 г.

Принята к публикации 30.07.2022 г.

Исследовано взаимодействие тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с первичными аминами (пропиламин, бутиламин, изобутиламин, *втор*-бутиламин, *трет*-бутиламин, гексиламин) в среде этанола. Показано, что данные реакции приводят к раскрытию экзополлиэдрического циклического заместителя оксониевого типа и присоединению аминов в качестве пendants групп. Применение N-нуклеофилов различного строения принципиально не влияет на ход протекающих реакций и позволяет синтезировать *клозо*-декабораты с регулируемым строением как алкоксильной спейсерной цепи, так и отделенной от борного кластера азотсодержащей функциональной группы. Все полученные *клозо*-декабораты могут быть введены в реакции дальнейшей модификации за счет присоединенных пendants групп либо использованы в качестве полидентатных лигандов в синтезе широкого круга комплексных соединений *d*-элементов. Полученные производные были исследованы методами элементного анализа, ИК-, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C АРТ, <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии и ESI масс-спектрометрии. Производные аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с пendants группами являются перспективными для применения в <sup>10</sup>B-НЗТ злокачественных опухолей за счет высокой удельной концентрации атомов бора и наличия биологически активной функциональной группы.

**Ключевые слова:** кластерные анионы бора, *клозо*-декаборатный анион, раскрытие циклического заместителя, *клозо*-декабораты с пendants функциональной группой, <sup>10</sup>B-нейтронозахватная терапия

DOI: 10.31857/S0044457X22601031

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  являются наиболее известными представителями *клозо*-бороводородов, отличающихся повышенной устойчивостью к действию окислителей по сравнению с представителями *нидо*- и *арахно*-типов, а также склонностью к замещению экзополлиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы [1–4]. Соединения на основе борных кластеров  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) активно исследуются и находят все более широкое применение в различных областях науки и техники, при этом одним из наиболее перспективных направлений остается медицина, а именно <sup>10</sup>B-нейтронозахватная терапия злокачественных

опухолей [5–13]. В связи с этим очень актуальным является поиск новых методов синтеза *клозо*-боратов, содержащих биологически активные группы, которые также могут быть модифицированы.

Функционализация кластерных анионов бора может протекать по нескольким направлениям, включающим образование новых связей непосредственно с борным кластером, а также модификацию уже введенных функциональных групп. Одним из наиболее эффективных методов непосредственной функционализации анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  является электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение (electrophilic-induced nucleophilic substitution, EINS) терминальных атомов водорода на различные функциональные группы [14–21]. Такой подход

дает возможность получать широкий ряд *клозо*-боратов, но имеет и минусы, связанные с возможным взаимодействием нуклеофильных реагентов с кислотами Льюиса, которые являются инициаторами подобных процессов. Модификация уже введенных экзо-полиэдрических функциональных групп дает возможность значительно расширить круг получаемых борсодержащих соединений. В частности, в последнее время пользуется успехом метод модификации тиольных и нитрильных производных *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов [22–30]. Кластеры  $[B_nH_n]^{2-}$  и их замещенные производные могут выступать в качестве лигандов в синтезе комплексов *d*-элементов [31–35], а также борсодержащих биологически активных соединений [36, 37].

Одним из важнейших подходов к функционализации борных кластеров является синтез борсодержащих соединений, содержащих пendantsкие функциональные группы, отделенные относительно инертным фрагментом от борного кластера. Такие группы испытывают минимальное влияние борного полиэдра и могут легко подвергаться дальнейшей модификации посредством классических органических реакций. В рамках данного подхода одним из наиболее удобных методов функционализации борных кластеров является замещение в них терминальных атомов водорода на молекулы циклических простых эфиров с последующим раскрытием образующихся циклических заместителей оксониевого типа с помощью нуклеофильных реагентов. Продуктами таких реакций являются производные кластерных анионов бора с пendantsкими функциональными группами, присоединенными к борному кластеру через спейсерную цепь. Применение обширного круга нуклеофильных реагентов и типа циклического заместителя позволяет получать производные анионов  $[B_nH_n]^{2-}$  со строго регулируемым строением алкоксильной цепи и пendantsкой группы [38–46].

В данной работе исследовано взаимодействие тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных *клозо*-декаборатного аниона с первичными аминами (пропиламин, бутиламин, изобутиламин, *втор*-бутиламин, *трет*-бутиламин, гексиламин). Было показано, что в ходе данных реакций образуются *клозо*-декабораты с пendantsкими аммониевыми группами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** [2-(1-(1,4-диоксаний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*- $Bu_4N$ )[ $B_{10}H_9O(CH_2)_4O$ ] и [2-(1-(тетрагидропираний))]нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*- $Bu_4N$ )[ $B_{10}H_9O(CH_2)_5$ ] синтезировали по разработанной ранее методике [47]. 1,4-Ди-

оксан и тетрагидропиран очищали согласно [48]. Пропиламин (99%, Aldrich), бутиламин (>99.5%, Aldrich), *втор*-бутиламин (99%, Aldrich), изобутиламин (99%, Aldrich), *трет*-бутиламин (99%, Aldrich), гексиламин (99%, Aldrich), этанол (95%, Aldrich), метанол (99.9%, Merck), иодид цезия (х. ч., Химмед) использовали без дополнительной очистки.

**Методы физико-химического анализа.** ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛИОМ ФТ-02 в области 400–4000  $cm^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток из смеси исследуемого соединения и KBr.  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$  АРТ ЯМР-спектры растворов исследуемых веществ в DMSO-*d*<sub>6</sub> регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker DPX-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию.

Масс-спектры записывали с использованием четырехканального насоса Agilent 1200 (G1311A) и тройного квадрупольного масс-спектрометра TSQ Quantum Access MAX, снабженного источником API (HESI-II) и 6-портовым инжектором с внешней петлей объемом 0.002  $cm^3$ . Образцы вводили в источник ионов путем ручной петлевой инъекции в поток растворителя. В качестве растворителей использовали ацетонитрил класса ВЭЖХ (ACN) и воду Milli-Q от Millipore. Расход насоса был установлен на уровне 0.4 мл/мин в изократическом режиме ACN/ $H_2O$  (50/50). Ионизацию электрораспылением в отрицательном режиме регистрации ионов ESI проводили при следующих условиях: напряжение распыления –2.5 кВ, температура трубки для переноса ионов 350°C, температура испарителя 300°C, давление газа ( $N_2$ ) 35 у. е., расход вспомогательного газа 10 у. е. Масс-спектры в режиме полного сканирования записывали в диапазоне *m/z* 100–600. Сбор и обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Xcalibur.

Элементный анализ на бор выполняли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-e PerkinElmer. Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector EuroEA 3000.

## Эксперимент

**Взаимодействие с пропиламино.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль)  $(Bu_4N)[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]$  или 45 мг (0.1 ммоль)  $(Bu_4N)[B_{10}H_9O(CH_2)_5]$  в 10 мл этанола (95%) добавляли 50 мкл (0.6 ммоль) пропиламина и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, перекри-

сталлизовывали из смеси вода–метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(1-Пропил)аммониеэтокс)этокс]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.033 г (82%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.90 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.64 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.48 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.87 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 2.95 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.15 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.59 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): –31.4 (с, 1В, В (4)); –27.2 (с, 2В, В (7,8)); –21.5 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); –3.6 (с, 1В, В (10)); –0.1 (с, 1В, В (1)); 1.6 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 11.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 18.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 27.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 45.3 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 47.8 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 65.0 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 70.7 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). ИК-спектр (KBr, см<sup>–1</sup>): 2967 (ν(N<sup>+</sup>–H)), 2438 (ν(B–H)), 1590 (δ(H–N<sup>+</sup>–H)). Найдено, %: С 20.91; Н 6.51; N 3.47; В 27.04; C<sub>7</sub>H<sub>26</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 21.16; Н 6.59; N 3.53; В 27.21. ESI MS. Найдено:  $m/z = 264.29$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (C<sub>7</sub>H<sub>26</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено: M = 264.39.

**2-[2-(5-(1-Пропил)аммониепентокс)нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.030 г (76%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.79 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.04 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.20 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 1.37 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 1.46 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 2.24 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–), 2.92 (2H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.00 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): –31.6 (с, 1В, В (4)); –26.7 (с, 2В, В (7,8)); –21.3 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); –3.1 (с, 1В, В (10)); –0.7 (с, 1В, В (1)); 0.5 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 11.9 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 22.7 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 23.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.9 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 32.1 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 49.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 51.5 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 70.8 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). ИК-спектр (KBr, см<sup>–1</sup>): 2971 (ν(N<sup>+</sup>–H)), 2448 (ν(B–H)), 1593 (δ(H–N<sup>+</sup>–H)). Найдено, %: С 24.02; Н 7.05; N 3.56; В 27.19; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: С 24.31; Н 7.14; N 3.54; В 27.35. ESI MS. Найдено:  $m/z = 262.38$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено: M = 262.42.

**Взаимодействие с бутиламином.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или

45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 59 мкл (0.6 ммоль) бутиламина и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода–метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(1-Бутил)аммониеэтокс)этокс]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.35 г (84%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.94 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.35 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.62 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.95 (2H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.10 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.21 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.41 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 3.62 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): –31.6 (с, 1В, В (4)); –27.2 (с, 2В, В (7,8)); –21.6 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); –3.6 (с, 1В, В (10)); –0.1 (с, 1В, В (1)); 1.3 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 13.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 19.4 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 27.2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 38.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 45.2 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 46.0 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 64.9 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 70.8 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). ИК-спектр (KBr, см<sup>–1</sup>): 2957 (ν(N<sup>+</sup>–H)), 2456 (ν(B–H)), 1560 (δ(H–N<sup>+</sup>–H)). Найдено, %: С 23.29; Н 6.78; N 3.38; В 26.13; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 23.36; Н 6.86; N 3.41; В 26.28. ESI MS. Найдено:  $m/z = 278.49$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено: M = 278.42.

**2-[2-(5-(1-Бутил)аммониепентокс)нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.30 г (73%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.85 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.24 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.29 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.36 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 1.38 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 1.45 (2H, м, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 2.31 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 2.89 (2H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.06 (2H, т, O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): –31.7 (с, 1В, В (4)); –26.7 (с, 2В, В (7,8)); –21.3 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); –3.0 (с, 1В, В (10)); –0.6 (с, 1В, В (1)); 0.4 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 14.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 20.1 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 23.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.7 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–); 31.7 (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); 32.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 49.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 49.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2962 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2452 (ν(B-H)), 1549 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: C 26.18; H 7.32; N 3.36; B 26.22; C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: C 26.41; H 7.39; N 3.42; B 26.41. ESI MS. Найдено: *m/z* = 276.43 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено: *M* = 276.45.

**Взаимодействие с изобутиламином.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 59 мкл (0.6 ммоль) изобутиламина и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(2-Метилпропил)аммониеэтокси)этокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].** Выход 0.35 г (85%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.80 (6H, д, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 1.60 (H, м, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 2.27 (2H, д, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 2.55 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.07 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.17 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.35 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.7 (с, 1B, B (4)); -27.2 (с, 2B, B (7,8)); -21.5 (с, 4B, B (3,5) + B (6,9)); -3.2 (с, 1B, B (10)); -0.3 (с, 1B, B (1)); 1.3 (с, 1B, B (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 20.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 27.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 57.5 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 49.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 69.4 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 69.7 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 72.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2869 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2445 (ν(B-H)), 1463 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: C 23.27; H 6.79; N 3.36; B 26.10; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 23.36; H 6.86; N 3.41; B 26.28. ESI MS. Найдено: *m/z* = 278.46 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено: *M* = 278.42.

**2-[5-(2-Метилпропил)аммониепентокси)этокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].** Выход 0.31 г (76%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.83 (6H, д, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 1.03 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.18 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.28 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.57 (H, м, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 2.23 (2H, д, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 2.38

(2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.92 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.6 (с, 1B, B (4)); -26.7 (с, 2B, B (7,8)); -21.1 (с, 4B, B (3,5) + B (6,9)); -2.9 (с, 1B, B (10)); -0.6 (с, 1B, B (1)); 1.6 (с, 1B, B (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 20.8 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 23.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 27.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 30.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 32.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 49.9 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>); 57.7 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2870 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2455 (ν(B-H)), 1469 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: C 26.20; H 7.31; N 3.36; B 26.24; C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: C 26.41; H 7.39; N 3.42; B 26.41. ESI MS. Найдено: *m/z*: 276.40 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено: *M* = 276.45.

**Взаимодействие с втор-бутиламином.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 59 мкл (0.6 ммоль) втор-бутиламина и нагревали при перемешивании в течение 8 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся светло-желтый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(2-Бутил)аммониеэтокси)этокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)].** Выход 0.33 г (80%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>), 0.93 (3H, т, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.17 (3H, д, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.41 (2H, м, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.77 (H, м, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 3.15 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.23 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.43 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.65 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.5 (с, 1B, B (4)); -27.5 (с, 2B, B (7,8)); -21.6 (с, 4B, B (3,5) + B (6,9)); -3.6 (с, 1B, B (10)); 0.0 (с, 1B, B (1)); 1.4 (с, 1B, B (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 10.0 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 15.0 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 25.1 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 42.4 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 53.6 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 65.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.9 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 71.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2940 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2465 (ν(B-H)), 1459 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: C 23.19; H 6.76; N 3.35; B 26.14; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 23.36; H 6.86; N 3.41; B 26.28. ESI MS. Найдено: *m/z* = 278.43 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено: *M* = 278.42.

**2-[2-(2-Бутил)аммониопентокси]нонагидро-  
клозо-декаборат цезия**

**Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]**. Выход 0.32 г (78%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.88 (3H, т, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.07 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.15 (3H, д, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.22 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.31 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.39 (2H, м, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.75 (H, м, CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 2.37 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.91 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.6 (с, 1В, В (4)); -26.7 (с, 2В, В (7,8)); -21.1 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -2.9 (с, 1В, В (10)); -0.5 (с, 1В, В (1)); 0.5 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 9.8 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 14.9 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 23.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 25.1 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 29.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 32.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 53.3 (CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 57.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2928 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2447 (ν(B-H)), 1455 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: С 26.17; Н 7.32; N 3.35; В 26.26; C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: С 26.41; Н 7.39; N 3.42; В 26.41. ESI MS. Найдено:  $m/z = 276.39$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup> (C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено:  $M = 276.45$ .

**Взаимодействие с трет-бутиламин.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 59 мкл (0.6 ммоль) трет-бутиламина и нагревали при перемешивании в течение 8 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(Трет-бутил)аммониоэтокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия**

**Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]**. Выход 0.35 г (84%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.98 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 2.51 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.06 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.17 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.29 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.5 (с, 1В, В (4)); -26.8 (с, 2В, В (7,8)); -21.3 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -3.2 (с, 1В, В (10)); -0.3 (с, 1В, В (1)); 1.6 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 28.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 41.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 49.7 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 69.4 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-

CH<sub>2</sub>-); 72.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2951 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2457 (ν(B-H)), 1457 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: С 23.12; Н 6.74; N 3.35; В 26.15; C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 23.36; Н 6.86; N 3.41; В 26.28. ESI MS. Найдено:  $m/z = 278.49$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено:  $M = 278.42$ .

**2-[2-(Трет-бутил)аммониопентокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия,**

**Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]**. Выход 0.31 г (77%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.95 (9H, с, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 1.07 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.21 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 1.31 (2H, м, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.35 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 2.94 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.5 (с, 1В, В (4)); -26.7 (с, 2В, В (7,8)); -21.1 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -3.0 (с, 1В, В (10)); -0.7 (с, 1В, В (1)); 0.5 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 23.8 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 28.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 30.0 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 32.1 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 41.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 57.6 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 70.9 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2955 (ν(N<sup>+</sup>-H)), 2464 (ν(B-H)), 1453 (δ(H-N<sup>+</sup>-H)). Найдено, %: С 26.15; Н 7.30; N 3.34; В 26.26; C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: С 26.41; Н 7.39; N 3.42; В 26.41. ESI MS. Найдено:  $m/z = 276.41$  [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>9</sub>H<sub>30</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено:  $M = 276.45$ .

**Взаимодействие с гексиламин.** К суспензии 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] или 45 мг (0.1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>] в 10 мл этанола (95%) добавляли 79 мкл (0.6 ммоль) гексиламина и нагревали при перемешивании в течение 4 ч при температуре кипения. К полученному бесцветному раствору добавляли 200 мкл 2 М раствора фторида цезия в метаноле. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода-метанол (1 : 1) и высушивали в глубоком вакууме.

**2-[2-(2-(1-Гексил)аммониоэтокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия**

**Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]**. Выход 0.35 г (80%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (м, 9H, B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.88 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.27 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.23 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.39 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.51 (2H, м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.47 (2H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.59 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.10 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.21 (2H, т, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-);

3.33 (2H, т, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.6 (с, 1В, В (4)); -27.0 (с, 2В, В (7,8)); -21.4 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -3.2 (с, 1В, В (10)); -0.3 (с, 1В, В (1)); 1.3 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 14.0 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 22.1 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 31.3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.4 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 26.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 48.9 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 49.4 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 69.4 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 64.6 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 72.1 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2854 (ν(N<sup>+</sup>—H)), 2500 (ν(B—H)), 1557 (δ(H—N<sup>+</sup>—H)). Найдено, %: С 27.08; Н 7.25; N 3.11; В 24.44; C<sub>10</sub>H<sub>32</sub>B<sub>10</sub>CsNO<sub>2</sub>. Вычислено, %: С 27.34; Н 7.34; N 3.19; В 24.61. ESI MS. Найдено: *m/z* = 306.39 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>10</sub>H<sub>32</sub>B<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>). Вычислено: *M* = 306.48.

**2-[2-(1-Гексил)аммониопентокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>].** Выход 0.33 г (75%). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 0.50...—0.50 (м, 9H, В<sub>10</sub>H<sub>9</sub>); 0.85 (3H, т, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.07 (2H, м, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 1.21 (2H, м, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 1.31 (2H, м, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 2.35 (2H, т, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>); 2.94 (2H, т, O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>). <sup>1</sup>H ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): -31.6 (с, 1В, В (4)); -26.7 (с, 2В, В (7,8)); -21.1 (с, 4В, В (3,5) + В (6,9)); -2.9 (с, 1В, В (10)); -0.5 (с, 1В, В (1)); 1.6 (с, 1В, В (2)). <sup>13</sup>C АРТ ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>, δ, м.д.): 13.5 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 21.7 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 23.8 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 26.6 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.2 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 29.9 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 31.3 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 31.9 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 48.8 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 57.6 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—); 70.8 (O—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—). ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 2859 (ν(N<sup>+</sup>—H)), 2481 (ν(B—H)), 1539 (δ(H—N<sup>+</sup>—H)). Найдено, %: С 29.96; Н 7.76; N 3.13; В 24.58; C<sub>11</sub>H<sub>34</sub>B<sub>10</sub>CsNO. Вычислено, %: С 30.20; Н 7.83; N 3.20; В 24.72. ESI MS. Найдено: *m/z* = 304.44 [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (C<sub>11</sub>H<sub>34</sub>B<sub>10</sub>NO). Вычислено: *M* = 304.50.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследований изучено взаимодействие тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных аниона [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> с первичными аминами

(пропиламино, бутиламино, изобутиламино, втор-бутиламино, трет-бутиламино и гексиламино). Показано, что при протекании подобных взаимодействий происходит раскрытие циклического заместителя с образованием клозоборатов, содержащих пendantsкие азотсодержащие группы (схема 1).

Первичный контроль за ходом реакции осуществляли при помощи <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии. Спектры всех продуктов реакций схожи между собой и имеют классический вид для анионов [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>OR]<sup>n</sup> (*n* = -1, -2). В то же время сравнение <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектров полученных соединений со спектрами исходных анионов [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O]<sup>-</sup> и [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> позволяет однозначно говорить о протекании процесса раскрытия циклического заместителя.

Так, сигналы от апикальных вершин борного полиэдра, наблюдающиеся в <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектре исходного соединения B<sub>4</sub>N[B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O] при 0.8 и -6.4 м.д., в спектре цезиевой соли производного [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> сближаются до -0.3 и -3.2 м.д. соответственно (рис. 1). Сигнал от *ипсо*-атома бора, связанного с атомом кислорода, смещается от 6.4 до 0.8 м.д. и является единственным сигналом, который не расщепляется в дублет в спектре <sup>11</sup>B ЯМР. Сигналы от семи экваториальных атомов бора с позициями 3—9 в сильном поле перераспределяются относительно спектра исходного аниона [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O]<sup>-</sup> — в спектре продукта реакции наблюдаются три сигнала при -21.3, -26.8 и -31.5 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 4 : 2 : 1. Такие характерные изменения в <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектрах полученных соединений связаны с существенным перераспределением электронной плотности на атомах бора вследствие изменения типа связи B—O с оксониевого на алкоксильный.

Метод <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии является очень удобным для оценки протекания реакции раскрытия циклического заместителя, но в то же время он не дает практически никакой информации о строении присоединенной пendantsкой группы, так как <sup>11</sup>B {<sup>1</sup>H} ЯМР-спектры всех полученных производных мало различаются между собой из-за незначительного влияния последней на борный кластер. Эти данные были получены при анализе ИК, <sup>13</sup>C АРТ и <sup>1</sup>H ЯМР-спектров полученных соединений.

Так, в ИК-спектрах полученных продуктов с пendantsкими азотсодержащими группами присутствуют полосы поглощения в областях 2980—2840 и 1450—1595 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям связей N<sup>+</sup>—H и деформационным колебаниям связей H—N<sup>+</sup>—H соответственно. В ИК-

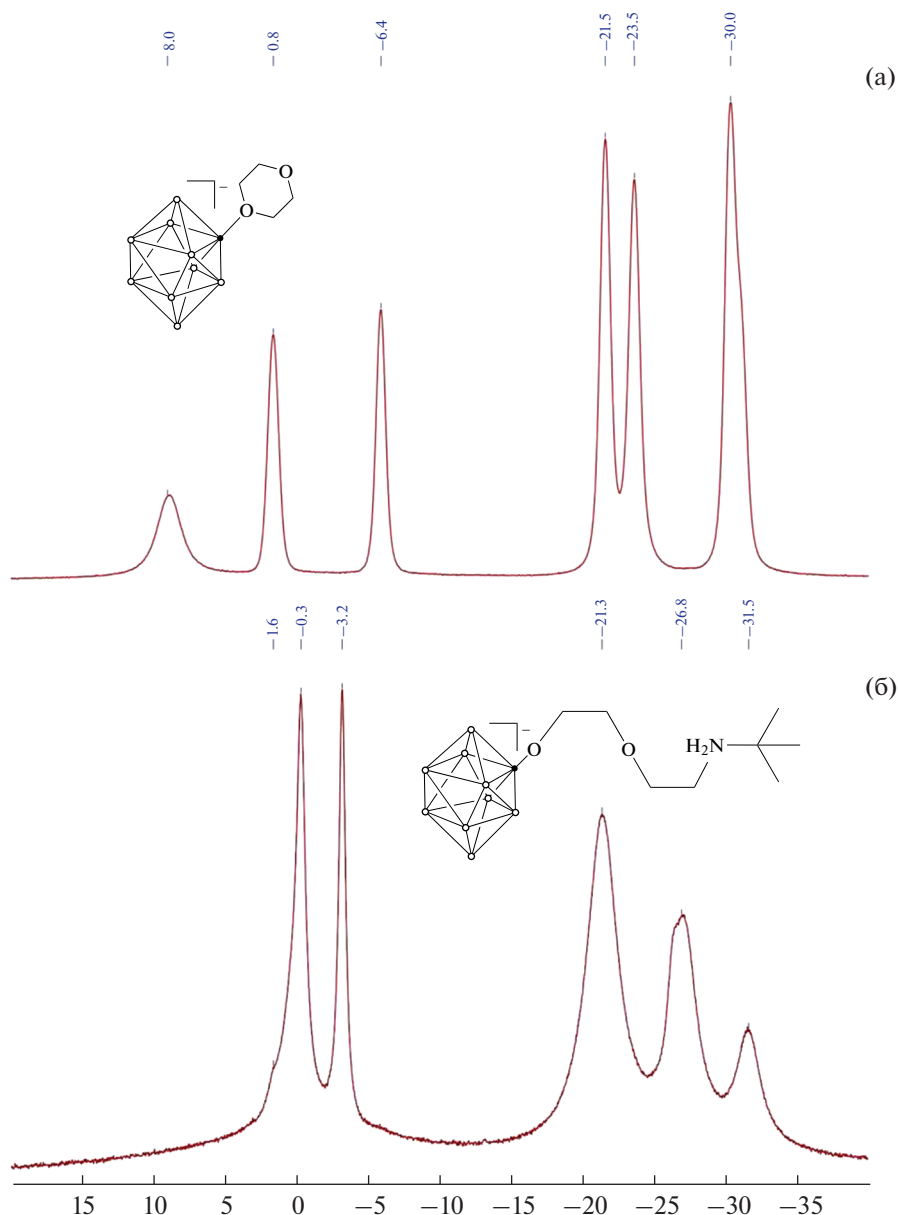


Рис. 1.  $^{11}\text{B} \{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектры  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$  (а) и  $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  (б).

спектрах продуктов также наблюдается интенсивная полоса поглощения валентных колебаний В—Н борного кластера в диапазоне  $2445\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ . Такая спектральная картина говорит о раскрытии циклического заместителя и присоединении пendants азотсодержащих групп.

В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах полученных производных *клозо*-декаборатного аниона наблюдаются существенные изменения по сравнению со спектром исходного аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$ . Например, в спектре протонного магнитного резонанса его тетрабутиламмониевой соли помимо сигналов от катиона присутствуют только два сигнала от неэкви-

валентных метиленовых групп 1,4-диоксанового заместителя при 3.85 и 4.31 м.д., в то время как в спектре  $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  появляются четыре триплета с равной интегральной интенсивностью от протонов алкоксильной спейсерной цепи при 3.29, 3.17, 3.06 и 2.51 м.д., а также синглет от присоединенной пendants группы при 0.98 м.д. (рис. 2). Аналогичные изменения наблюдаются в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах и других полученных *клозо*-декаборатов с присоединенными аммониевыми группами. Сигналы от атомов водорода борного полиэдра проявляются, как правило, в виде сильно уширенного мультиплета в диапазо-

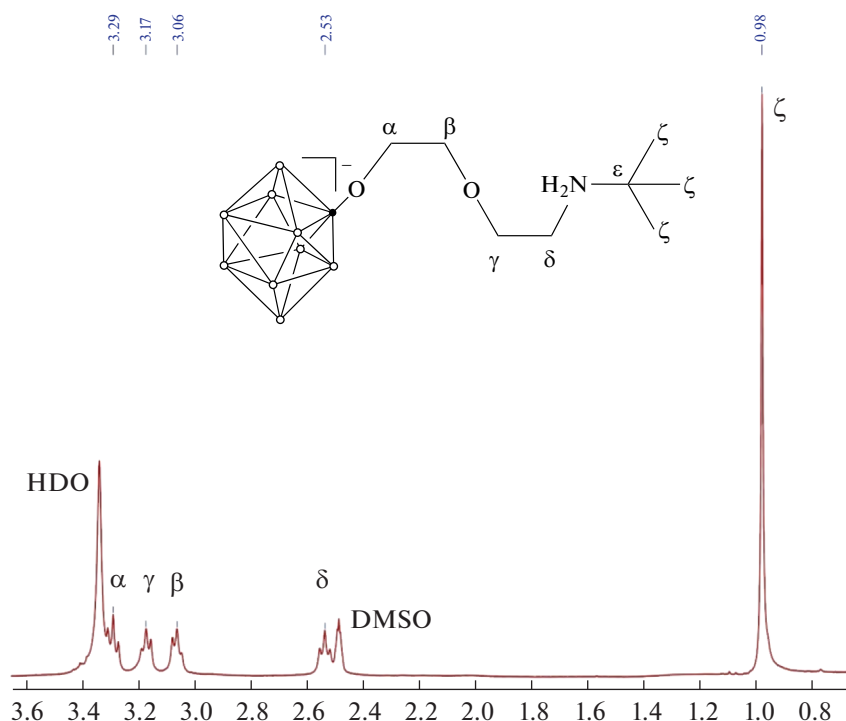


Рис. 2.  $^1H$  ЯМР-спектр  $Cs[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2C(CH_3)_3]$  в  $DMSO-d_6$ .

не 0.50...—0.50 м.д. и не имеют практического значения.

В  $^{13}C$  АРТ-спектрах полученных продуктов также наблюдаются характерные изменения, связанные с раскрытием циклического заместителя и введением концевой аммониевой группы. Так, в спектре цезиевой соли аниона  $[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2C(CH_3)_3]^-$  присутствуют сигналы при 28.8 и 41.7 м.д. от четвертичных и первичных атомов углерода группы  $-NH_2C(CH_3)_3$ . Сигналы от атомов углерода спейсерной цепи наблюдаются при 72.1, 70.8, 69.4 и 49.7 м.д. (рис. 3).

Состав полученных производных *клозо*-декаборатного аниона с пendantsными азотсодержащими группами был подтвержден с помощью метода ESI масс-спектрометрии. Как правило, в масс-спектрах в отрицательном режиме ионизации наблюдаются высокоинтенсивные пики от однозарядных ионов  $[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2Nu]^-$  или  $[B_{10}H_9O(CH_2)_5Nu]^-$ . Например, в масс-спектре соединения  $Cs[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2CH_2CH(CH_3)_2]$  присутствует пик с максимальной интенсивностью при  $m/z = 278.46$  от однозарядного аниона состава  $[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2CH_2CH(CH_3)_2]^-$  (рис. 4), что находится в очень хорошем соответствии с расчетным значением ( $m/z = 278.42$ ). В спектре также наблюдаются малоинтенсивные пики от ассоциатов и ион-

ных ансамблей:  $m/z = 318.5$  ( $CH_3CN \cdot [B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2CH_2CH(CH_3)_2]^-$ ),  $m/z = 556.91$  ( $H[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2CH_2CH(CH_3)_2]^-$ ),  $m/z = 689.27$  ( $Cs[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2NH_2CH_2CH(CH_3)_2]_2^-$ ) и т.д.

В ходе исследования изучено взаимодействие 1,4-диоксанового и тетрагидропиранового производных *клозо*-декаборатного аниона с первичными аминами и разработан новый метод функционализации аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ , позволяющий селективно и с высоким выходом получать *клозо*-декабораты с аммониевыми функциональными группами, отделенными от борного кластера алкоксильным спейсером. Показано, что применение аминов различного строения принципиально не влияет на ход протекающих реакций и дает возможность эффективно регулировать строение вводимых пendantsных групп, а использование *клозо*-декаборатов с различными циклическими заместителями позволяет получать алкоксильные спейсеры с заданными длиной и составом.

Синтезированные производные аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  далее могут быть вовлечены в дальнейшие реакции функционализации за счет реакционноспособной азотсодержащей группы, отделенной от борного кластера, а также могут быть использованы в роли высокоселективных пendantsных лигандов для получения широкого



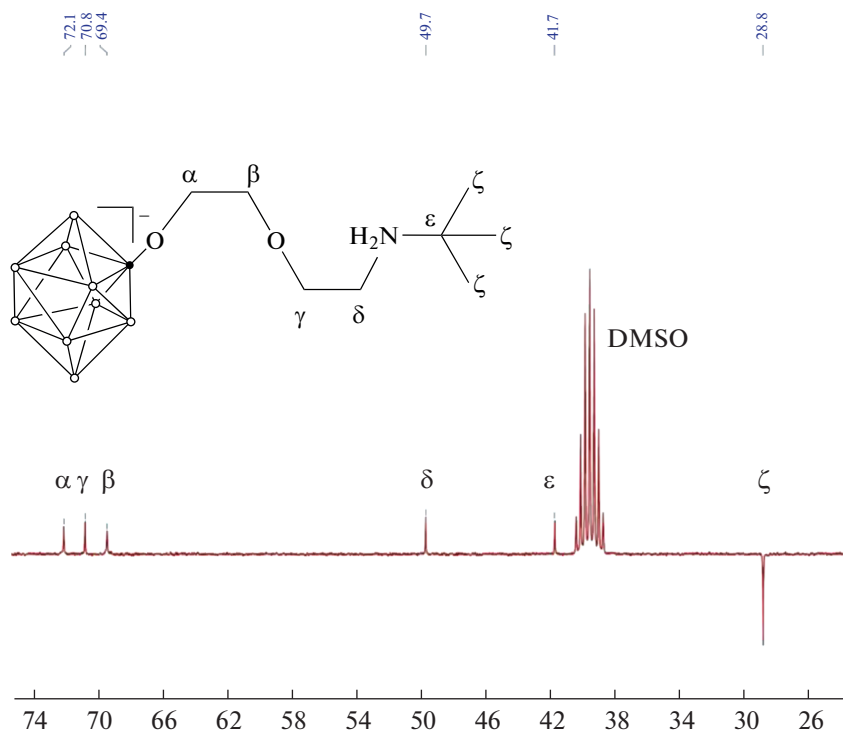


Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  АРТ ЯМР-спектр  $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3]$  в  $\text{DMSO-d}_6$ .

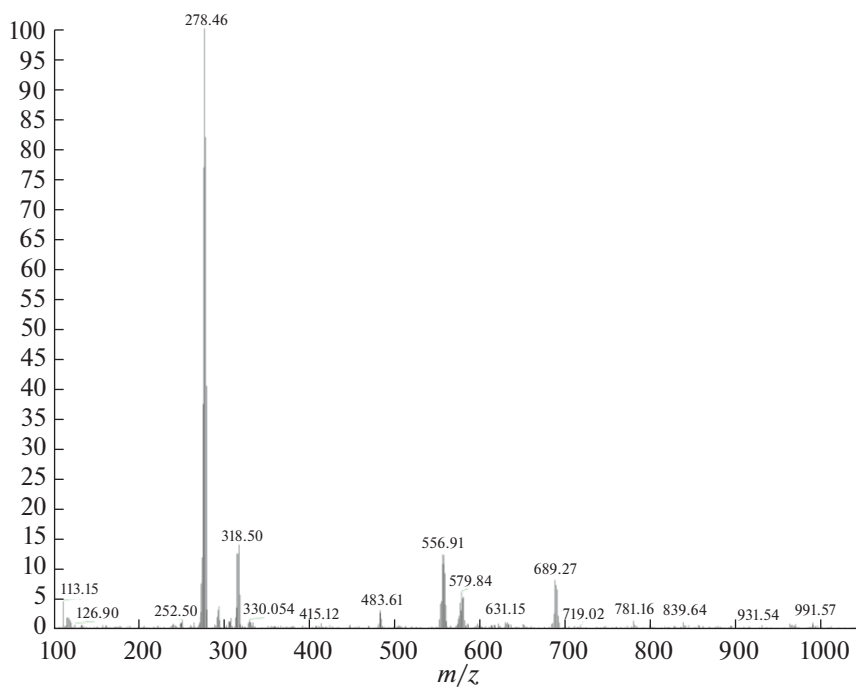


Рис. 4. Масс-спектр соединения  $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$  в отрицательном режиме ионизации ESI.

круга комплексных соединений. Клозо-декабораты с пendantsными аммониевыми группами и их производные представляют значительный инте-

рес в синтезе соединений, перспективных для применения в  $^{10}\text{B}$ -нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей.

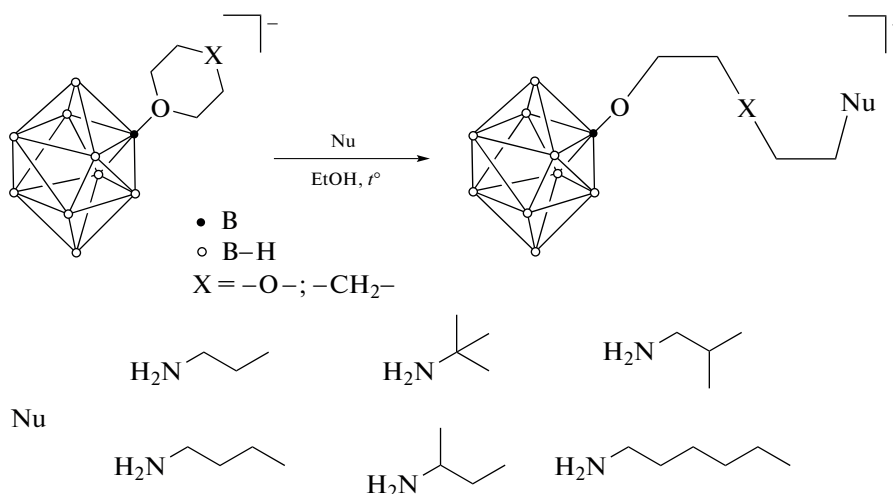


Схема 1. Взаимодействие анионов  $[B_{10}H_9O(CH_2)_4O]^-$  и  $[B_{10}H_9O(CH_2)_5]^-$  с первичными аминами.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РГУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhao X., Yang Z., Chen H. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
- Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
- Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 2002. V. 67. № 6. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
- Sivaev I.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1854. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120165>
- Paskevicius M., Hansen B.R., Jørgensen M. et al. // *Nat. Comm.* 2017. V. 8. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms15136>
- Ringstrand B. // *Liq. Cryst. Today.* 2013. V. 22. № 2. P. 22. <https://doi.org/10.1080/1358314X.2013.829932>
- Zharkov D.O., Yudkina A.V., Riesebeck T. et al. // *Am. J. Cancer Res.* 2021. V. 11. № 10. P. 4668.
- Ali F., Hosmane N., Zhu Y. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
- Sivaev I.B. // *Chem. Heterocycl. Compd.* V. 53. № 6. P. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
- Barth R.F., Mi P., Yang W. // *Cancer Comm.* 2018. V. 38. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s40880-018-0299-7>
- Jørgensen M., Hansen B.R., Lee Y.S. et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 33. P. 20160. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06084>
- Suzuki M. // *Int. J. Clin. Oncol.* 2020. V. 25. № 1. P. 43. <https://doi.org/10.1007/s10147-019-01480-4>
- Moss R.L. // *Appl. Radiat. Isot.* 2014. V. 88. P. 2. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2013.11.109>
- Matveev E.Yu., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. № 7. P. 776. [Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2015. Т. 60. № 7. С. 858.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615070104>
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 139. [Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П. и др. // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 134.] <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020136>
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Zhdanov A.P. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 14. P. 1750. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140043>
- Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
- Akimov S.S., Matveev E.Yu., Razgonyaeva G.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. № 2. P. 371. [Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А. и др. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2010. № 2. С. 364.] <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0088-1>
- Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu. et al. // *Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>

20. *Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P. et al.* // Polyhedron. 2015. V. 101. P. 215.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.09.025>
21. *Klyukin I.N., Voinova V.V., Selivanov N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1546. [*Клюкин И.Н., Воинова В.В., Селиванов Н.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 12. С. 1536.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023618120112>
22. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 2. P. 201.  
<https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2021.03.018>
23. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391.  
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
24. *Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 828. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.11.035>
25. *Golubev A.V., Kubasov A.S., Turyshev E.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. V. 65. № 9. P. 1333. [*Голубев А.В., Кубасов А.С., Турышев Е.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1198.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090041>
26. *Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshev E.S. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 477. P. 277.  
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
27. *Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al.* // Polyhedron. V. 123. P. 176.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
28. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Turishev E.S. et al.* // Dokl. Chem. 2017. V. 477. Part. 1. P. 257. [*Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Турышев Е.С. и др.* // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 3. С. 307.]  
<https://doi.org/10.1134/S0012500817110088>
29. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al.* // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2019. P. 983.  
<https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
30. *Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al.* // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
31. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Y. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2021. V. 47. № 8. P. 519. [*Авдеева В.В., Малинина Е.А., Жижин К.Ю. и др.* // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 8. С. 457.]  
<https://doi.org/10.1134/S1070328421080017>
32. *Avdeeva V.V., Kubasov A.S., Korolenko S.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. V. 5. P. 628.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622050023>
33. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 469. P. 214636.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
34. *Matveev E.Y., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 187. [*Матвеев Е.Ю.,*
- Новиков И.В., Кубасов А.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 187.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
35. *Sivaev I.B.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1289.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090151>
36. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 28.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
37. *Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al.* // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
38. *Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I.* // Dalton Trans. 2008. V. 8. P. 977.  
<https://doi.org/10.1039/B715363E>
39. *Orlova A.V., Kondakov N.N., Kimel B.G. et al.* // Appl. Organomet. Chem. 2007. V. 21. № 2. P. 98.  
<https://doi.org/10.1002/aoc.1151>
40. *Matveev E.Yu., Akimov S.S., Kubasov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 808. [*Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 827.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617060146>
41. *Matveev E.Y., Limarev I.P., Nichugovskii A.I. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 8. P. 977. [*Матвеев Е.Ю., Лимарев И.П., Ничуговский А.И. и др.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 8. С. 811.]  
<https://doi.org/10.1134/S0036023619080084>
42. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retinov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 187 [*Кубасов А.С., Матвеев Е.Ю., Ретивов В.М. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 1. С. 187.]  
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
43. *Grin M.A., Semioshkin A.A., Titeev R.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2007. V. 17. P. 14.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.01.005>
44. *Matveev E.Y., Akimov S.S., Kubasov A.S. et al.* // Fine Chemical Technologies. 2019. V. 14. № 1. P. 59. [*Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др.* // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 1. С. 59.]  
<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-59-65>
45. *Kikuchi S., Kanoh D., Sato S. et al.* // J. Controlled Release. 2016. V. 237. P. 160.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.07.017>
46. *Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al.* // J. Organomet. Chem. 2017. V. 834. P. 64.  
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
47. *Zhizhin K.Yu., Mustyatsa V.N., Malinina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 2. P. 180. [*Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 221.]
48. Органикум. Пер. с нем. М.: Мир, 1992. Т. 1.