

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ
КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА С ПЕНДАНТНЫМИ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

© 2023 г. Е. Ю. Матвеев^{a, b, *}, А. С. Кубасов^a, А. И. Ничуговский^b,
В. В. Авдеева^a, К. Ю. Жижин^{a, b}, Н. Т. Кузнецов^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bМИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических
технологий им. М.В. Ломоносова), пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

*e-mail: cat1983@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2022 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принята к публикации 17.01.2023 г.

Разработан новый метод получения производных клозо-декаборатного аниона с пendantsными функциональными группами, заключающийся во взаимодействии 1,4-диоксанового, тетрагидропиранового и тетрагидрофуранового производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с C-, O-, S- и F-нуклеофильными реагентами (цианидом калия, гидроксидом калия, ацетатом натрия, гидросульфидом калия, тиоцианатом калия, тиосульфатом натрия и фторидом калия) в условиях механохимического синтеза. Показано, что данные реакции протекают через раскрытие экзополлиэдрических заместителей оксониевого типа и приводят к образованию клозо-декаборатов с соответствующими C-, O-, S- и NaI-функциональными группами. Разработанный метод позволяет синтезировать производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с пendantsными группами различного строения за малое время и без применения апротонных полярных растворителей, что значительно облегчает процесс выделения продуктов. Полученные клозо-декабораты за счет наличия донорных центров различного типа могут быть использованы в качестве полидентатных лигандов для получения комплексных соединений *d*-элементов. Также синтезированные соединения могут быть платформой для дальнейшей функционализации за счет реакционной способности присоединенных пendantsных групп. Полученные производные аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ были исследованы методами элементного анализа, ИК-, ¹¹B, ¹³C, ¹H ЯМР-спектроскопии и ESI масс-спектрометрии. Строение соединения $Cs_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SCN]$ определено с помощью метода PCA.

Ключевые слова: механохимический синтез, кластерные анионы бора, клозо-декаборатный анион, раскрытие циклического заместителя, клозо-декабораты с пendantsной функциональной группой, ¹⁰B-нейтронозахватная терапия

DOI: 10.31857/S0044457X22602243, EDN: UETDTF

ВВЕДЕНИЕ

Полиэдрические анионы клозо-типа $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6–12$) привлекают интерес исследователей как полностью неорганические кластеры, характеризующиеся высокой устойчивостью к действию высоких температур и окислителей, при этом относительно легко подвергающиеся функционализации за счет замещения экзополлиэдрических атомов водорода на различные функциональные группы [1–3]. Соединения на основе наиболее известных клозо-боратных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ перспективны для применения в различных областях науки и техники, например, в создании систем для хранения энергии, легких

композиционных материалов, материалов для электронной техники и т.д. [4–8]. Одним из самых интересных и актуальных представляется направление по использованию производных кластерных анионов бора в медицине, в том числе в синтезе соединений для диагностики и нейтронозахватной терапии злокачественных опухолей (¹⁰B-NCT) [9–11]. Препараты на основе кластерных анионов бора и карборанов проявляют гаметоцидную и бактерицидную активность [12, 13], обладают противомикробным [14] и противовирусным [15–17] действием. В связи с этим поиск новых методов функционализации анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ является актуальной задачей.

Для конструирования производных *клозо*-боратных анионов с заданными электронным и геометрическим строением и свойствами может применяться несколько подходов, включающих методы прямой функционализации борного кластера, а также модификацию уже введенных функциональных групп. Одним из наиболее удобных методов прямой функционализации *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов является замещение экзополлиэдрических атомов водорода на разнообразные функциональные группы, протекающее по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (electrophilic-induced nucleophilic substitution, EINS) [18–24]. Такой подход дает большие возможности для дизайна обширного круга *клозо*-боратов, содержащих экзополлиэдрические связи B–O, B–N, B–S, B–C и т.д. Функционализация уже введенных заместителей позволяет кардинально расширить круг синтезируемых производных. Например, в последнее время набирает популярность подход, связанный с модификацией тиольных и нитрильных групп в соответствующих производных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ [25–32]. Замещенные *клозо*-бораты перспективны и в координационной химии *d*-элементов в роли полидентатных лигандов за счет наличия нескольких специфических донорных центров [33–36].

Непосредственная близость борного кластера часто накладывает определенную специфику на реакционную способность экзополлиэдрических заместителей. Поэтому один из важнейших методов функционализации кластерных анионов бора связан с получением производных, содержащих пendants функциональные группы, обособленные от борного полиэдра спейсерной цепью. Такие производные удобно получать за счет двухэтапной функционализации анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, которая включает в себя замещение экзополлиэдрических атомов водорода на молекулы циклических простых эфиров с последующим взаимодействием образующихся продуктов с нуклеофильными реагентами. В ходе второго этапа происходит раскрытие присоединенных циклических заместителей оксониевого типа с образованием *клозо*-боратов с пendants функциональными группами. Данный подход позволяет использовать обширный круг нуклеофильных реагентов с донорными атомами C-, N-, O-, S- и т.д., в том числе биологически активных [37–49]. Это преимущество в совокупности с регулированием типа введенного циклического заместителя дает возможность синтезировать *клозо*-бораты с заданным строением спейсерной цепи и пendants группы.

Одним из недостатков данного подхода является частая необходимость использования апротонных полярных растворителей, в том числе высококипящих, что приводит к значительным труп-

дозатратам в ходе выделения продуктов. Более того, некоторые реакции, протекающие в данных условиях, могут приводить к деструкции экзополлиэдрического заместителя [43]. Эти нюансы в совокупности с относительно большим временем протекания реакций (иногда оно может достигать нескольких часов) делают необходимым разработку новых подходов к раскрытию циклических оксониевых заместителей в соответствующих производных *клозо*-боратных анионов.

В данной работе разработан новый метод получения производных *клозо*-декаборатного аниона с пendants функциональными группами, заключающийся во взаимодействии тетрагидрофуранового, тетрагидропиранового и 1,4-диоксанового производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с C-, O-, S- и NaI-нуклеофильными реагентами (цианидом калия, гидроксидом калия, ацетатом натрия, гидросульфидом калия, тиоцианатом калия, тиосульфатом натрия и фторидом калия) в условиях механохимического синтеза. Данный способ является динамично развивающимся методом получения неорганических и координационных соединений без использования “мокрой химии” [50–52]. На данный момент примеры применения этого подхода в химии бороводородов и кластерных анионов бора достаточно редки и ограничиваются синтезом комплексных гидридов [53–55], производных карборанов [56–58], металлоборанов [59, 60], производных кластерных анионов бора [61] и комплексных соединений на их основе [62].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. [2-(1-(1,4-диоксан))нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(CH₂)₄O], [2-(1-(тетрагидропиран))нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(CH₂)₅] и [2-(1-(тетрагидрофуран))нонагидро-*клозо*-декаборат тетрабутиламмония (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(CH₂)₄] были синтезированы по разработанной ранее методике [63]. Соединения 1,4-диоксан, тетрагидропиран и тетрагидрофуран очищали согласно [64]. Гидросульфид калия получали согласно [65]. Цианид калия (98%, Aldrich), гидроксид калия (х. ч., Химмед), ацетат натрия (99%, Aldrich), тиоцианат калия (99%, Aldrich), тиосульфат натрия (99%, Aldrich), фторид калия (99%, Aldrich), метанол (99.9%, Aldrich), фторид цезия (99%, Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 в области 400–4000 см⁻¹. Образцы готовили в виде таблеток из смеси исследуемого соединения и KBr. ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР-спектры растворов исследуемых веществ в D₂O записывали на ЯМР-спектрометре Bruker DPX-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц

соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию.

Масс-спектры записывали с использованием четырехканального насоса Agilent 1200 (G1311A) и тройного квадрупольного масс-спектрометра TSQ Quantum Access MAX.

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

РСА. Кристаллы $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ были получены изотермическим упариванием раствора соединения в метаноле. Набор дифракционных отражений для кристаллов $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ получен в Центре коллективного пользования ИОХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD (λMoK_α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода в $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ уточнены по модели "наездника" с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экр}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома.

При сборе и обработке массива отражений использовали программы APEX2, SAINT и SADABS [66–68]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2 [69].

Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и характеристики уточнения структуры приведены в табл. 1.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2205579).

Общая методика синтеза. Навески 0.45 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$, 0.45 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5]$ или 0.45 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]$ и 1.2 ммоль соли – нуклеофильного реагента (78 мг KCN, 67 мг KOH, 98 мг CH_3COONa , 86 мг KSH, 116 мг KSCN, 190 мг $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 70 мг KF) тщательно перемешивали, пересыпали в стакан для помола в атмосфере аргона и добавляли стальные размольные шары. Далее проводили механохимическую обработку на вибрационной мельнице Retsch MM 400 при 25 Гц в течение 30 мин. После охлаждения стакана до комнатной температуры его открывали, к полученной смеси добавляли 10 мл метанола и при необходимости отфильтровывали выпавший осадок. К полученному фильтрату добавляли 1.1 мл 2 М раствора фторида цезия в метаноле (1.7 мл в случае продукта реакции с тиосульфатом натрия). Выпавший белый осадок отфильтровывали, перекристаллизовывали из смеси вода–ме-

Таблица 1. Основные кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$

Соединение	$\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$
Брутто-формула	$\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{Cs}_2\text{NO}_2\text{S}$
<i>M</i>	529.17
<i>T</i> , К	150.00
Сингония	Орторомбическая
Пр. гр.	<i>Pnma</i>
<i>a</i> , Å	24.464(3)
<i>b</i> , Å	8.5741(8)
<i>c</i> , Å	8.1135(9)
<i>V</i> , Å ³	1701.9(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	2.065
μ , мм ⁻¹	4.398
<i>F</i> (000)	984.0
Излучение, λ, Å	0.71073
Число отражений:	
измеренных	4510
независимых (<i>N</i>)	1498 [$R_{\text{int}} = 0.0631$]
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₀	<i>R</i> ₁ = 0.1388, <i>wR</i> ₂ = 0.2633
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по <i>N</i>	<i>R</i> ₁ = 0.1652, <i>wR</i> ₂ = 0.2733

танол (1 : 1) и сушили в глубоком вакууме при 60°C в течение 1 ч.

2-[2-(2-Цианоэтокс)этокс]нонагидро-κлозо-декаборат цезия $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$.

Выход 0.46 г (92%). ¹H ЯМР-спектр (D_2O , δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B_{10}H_9), 2.97 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.65 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.78 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.94 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D_2O , δ, м.д.): –34.0 (с, 1В, В (4)); –29.1 (с, 2В, В (7, 8)); –23.6 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.6 (с, 1В, В (10)); –3.1 (с, 1В, В (1)); –1.6 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D_2O , δ, м.д.): 17.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 64.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 69.0 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 70.3 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 119.5 (C≡N). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2453 (ν(B–H)), 2243 (ν(C≡N)), 1085 (ν(C–O)). Найдено, %: С 11.81; Н 3.39; N 2.78; В 21.60. Вычислено для $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{NCs}_2\text{O}_2$, %: С 12.08; Н 3.45; N 2.82; В 21.75. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 232.30 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]^{2-} + \text{H}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{18}\text{B}_{10}\text{NO}_2$). Вычислено: *M* = 232.31. Найдено, а.е.м.: 364.19 $\{[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]^{2-} + \text{Cs}^+\}^-$. ($\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_{10}\text{NCsO}_2$). Вычислено: *M* = 364.21.

2-[5-Цианопентокси]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₅CN]. Выход 0.45 г (90%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 1.23 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 1.41 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 1.48 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.27 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 3.08 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.6 (с, 1В, В (4)); –29.8 (с, 2В, В (7, 8)); –24.1 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.2 (с, 1В, В (10)); –3.1 (с, 1В, В (1)); –2.0 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 22.9 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 30.2 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 32.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 51.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 70.9 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–), 118.5 (C≡N). ИК-спектр (KBr), см^{–1}: 2443 (ν(B–H)), 2251 (ν(C≡N)), 1089 (ν(C–O)). Найдено, %: С 14.26; Н 3.82; N 2.76; В 21.66. Вычислено для C₆H₁₉B₁₀Cs₂NO, %: С 14.55; Н 3.87; N 2.83; В 21.83. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 230.33 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅CN]^{2–} + H⁺}[–]. (C₆H₂₀B₁₀NO). Вычислено: M = 230.34. Найдено, а.е.м.: 362.23 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅CN]^{2–} + Cs⁺}[–]. (C₆H₁₉B₁₀CsNO). Вычислено: M = 362.24.

2-[4-цианобутоксид]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₄CN]. Выход 0.43 г (89%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 1.17 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 1.37 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.70 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.90 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.6 (с, 1В, В (4)); –28.8 (с, 2В, В (7, 8)); –23.4 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –4.9 (с, 1В, В (10)); –3.7 (с, 1В, В (1)); –1.6 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 31.3 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 35.6 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 58.0 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 72.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–), 118.6 (C≡N). ИК-спектр (KBr), см^{–1}: 2450 (ν(B–H)), 2255 (ν(C≡N)), 1029 (ν(C–O)). Найдено, %: С 12.15; Н 3.50; N 2.86; В 22.29. Вычислено для C₅H₁₇B₁₀Cs₂NO, %: С 12.48; Н 3.56; N 2.91; В 22.47. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 216.30 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄CN]^{2–} + H⁺}[–]. (C₅H₁₈B₁₀NO). Вычислено: M = 216.31. Найдено, а.е.м.: 348.19 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄CN]^{2–} + Cs⁺}[–]. (C₅H₁₇B₁₀CsNO). Вычислено: M = 348.21.

2-[2-(2-гидроксоэтоксид)этоксид]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH]. Получено 0.46 г (выход 94%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 3.09 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.17 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.70 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 4.09 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–

O–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.2 (с, 1В, В (4)); –29.2 (с, 2В, В (7, 8)); –23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –3.8 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –1.0 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 53.6 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 66.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 70.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 73.8 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ИК-спектр (KBr), см^{–1}: 3400 (ν(O–H)), 2457 (ν(B–H)), 1087 (ν(C–O–C)). Найдено, %: С 9.56; Н 3.68; В 21.98. Вычислено для C₄H₁₈B₁₀Cs₂O₃, %: С 9.84; Н 3.72; В 22.15. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 223.29 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH]^{2–} + H⁺}[–]. (C₄H₁₉B₁₀O₃). Вычислено: M = 223.30. Найдено, а.е.м.: 355.18 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OH]^{2–} + Cs⁺}[–]. (C₄H₁₈B₁₀CsO₃). Вычислено: M = 355.20.

2-[5-гидроксопентоксид]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₅OH]. Выход 0.44 г (90%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 2.18 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.28 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.35 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.71 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 4.32 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.4 (с, 1В, В (4)); –28.8 (с, 2В, В (7, 8)); –23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.8 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –0.8 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 28.7 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 31.7 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 40.2 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 52.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 71.7 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ИК-спектр (KBr), см^{–1}: 3396 (ν(O–H)), 2476 (ν(B–H)), 1082 (ν(C–O–C)). Найдено, %: С 12.09; Н 4.08; В 22.04. Вычислено для C₅H₂₀B₁₀Cs₂O₂, %: С 12.35; Н 4.15; В 22.24. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 221.33 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅OH]^{2–} + H⁺}[–]. (C₅H₂₁B₁₀O₂). Вычислено: M = 221.33. Найдено, а.е.м.: 353.22 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅OH]^{2–} + Cs⁺}[–]. (C₅H₂₀B₁₀CsO₂). Вычислено: M = 353.23.

2-[4-гидроксобутоксид]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₄OH]. Выход 0.44 г (93%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 1.36 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 1.42 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 3.10 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 3.26 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –33.6 (с, 1В, В (4)); –28.8 (с, 2В, В (7, 8)); –23.6 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.2 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –0.8 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 28.2 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 30.1 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 53.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 74.3 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ИК-спектр (KBr),

см⁻¹: 3989 (ν(O—H)), 2454 (ν(B—H)), 890 (ν(C—O—C)). Найдено, %: С 9.88; Н 3.77; В 22.70. Вычислено для C₄H₁₈B₁₀Cs₂O₂, %: С 10.18; Н 3.84; В 22.90. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 207.28 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄OH]²⁻ + H⁺}. (C₄H₁₉B₁₀O₂). Вычислено: M = 207.30. Найдено, а.е.м.: 339.19 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄OH]²⁻ + Cs⁺}. (C₄H₁₈B₁₀CsO₂). Вычислено: M = 339.20.

2-[2-(2-ацетоксиэтокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OC(O)CH₃]. Получено 0.47 г (выход 88%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 3.10 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.19 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.59 (3H, с, –OC(O)CH₃), 3.74 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 4.20 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.4 (с, 1В, В (4)); –29.3 (с, 2В, В (7, 8)); –23.7 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –4.1 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –1.1 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 28.9 (–OC(O)CH₃), 53.8 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 66.7 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 70.5 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 75.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 151.6 (–OC(O)CH₃). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2476 (ν(B—H)), 1670 (ν(C=O)). Найдено, %: С 13.30; Н 3.76; В 20.21. Вычислено для C₆H₂₀B₁₀Cs₂O₄, %: С 13.59; Н 3.80; В 20.39. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 265.33 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OC(O)CH₃]²⁻ + H⁺}. (C₆H₂₁B₁₀O₄). Вычислено: M = 265.34. Найдено, а.е.м.: 397.23 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂OC(O)CH₃]²⁻ + Cs⁺}. (C₆H₂₀B₁₀CsO₄). Вычислено: M = 397.24.

2-[5-ацетоксипентокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₅OC(O)CH₃]. Выход 0.45 г (85%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 2.20 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.31 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.35 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.56 (3H, с, –OC(O)CH₃); 2.74 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 4.45 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.1 (с, 1В, В (4)); –28.5 (с, 2В, В (7, 8)); –23.4 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.7 (с, 1В, В (10)); –2.1 (с, 1В, В (1)); –0.6 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 25.1 (–OC(O)CH₃); 28.5 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 31.8 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 40.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 52.9 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 72.3 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–), 151.2 (–OC(O)CH₃). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2485 (ν(B—H)), 1681 (ν(C=O)). Найдено, %: С 15.64; Н 4.16; В 20.32. Вычислено для C₇H₂₂B₁₀Cs₂O₃, %: С 15.92; Н 4.20; В 20.47. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 263.36 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅OC(O)CH₃]²⁻ + H⁺}. (C₇H₂₃B₁₀O₃).

Вычислено: M = 263.37. Найдено, а.е.м.: 395.25 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅OC(O)CH₃]²⁻ + Cs⁺}. (C₇H₂₂B₁₀CsO₃). Вычислено: M = 395.26.

2-[4-ацетоксибутокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₄OC(O)CH₃]. Выход 0.43 г (84%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 1.36 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 1.43 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 2.58 (3H, с, –OC(O)CH₃); 3.10 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 3.38 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –33.2 (с, 1В, В (4)); –28.9 (с, 2В, В (7, 8)); –23.6 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.1 (с, 1В, В (10)); –3.1 (с, 1В, В (1)); –1.4 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 23.8 (–OC(O)CH₃); 28.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 30.3 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 53.4 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 76.5 (–O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–), 151.5 (–OC(O)CH₃). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2491 (ν(B—H)), 1672 (ν(C=O)). Найдено, %: С 13.80; Н 3.87; В 20.89. Вычислено для C₆H₂₀B₁₀Cs₂O₃, %: С 14.02; Н 3.92; В 21.02. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 249.34 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄OC(O)CH₃]²⁻ + H⁺}. (C₆H₂₁B₁₀O₃). Вычислено: M = 249.34. Найдено, а.е.м.: 381.23 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄OC(O)CH₃]²⁻ + Cs⁺}. (C₆H₂₀B₁₀CsO₃). Вычислено: M = 381.24.

2-[2-(2-меркаптоэтокс)этокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SH]. Получено 0.46 г (выход 92%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 3.23 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.70 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 3.94 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 4.09 (2H, т, –O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): –34.0 (с, 1В, В (4)); –28.7 (с, 2В, В (7, 8)); –23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –7.4 (с, 1В, В (10)); –4.1 (с, 1В, В (1)); 1.5 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 47.6 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 69.6 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 70.1 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–), 72.4 (–O–CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂–). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2686 (ν(C—H)S—CH₂), 2451 (ν(B—H)), 1082 (ν(C—O)). Найдено, %: С 9.21; Н 3.53; S 6.31; В 21.28. Вычислено для C₄H₁₈B₁₀Cs₂O₂S, %: С 9.53; Н 3.60; S 6.36; В 21.44. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 239.37 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SH]²⁻ + H⁺}. (C₄H₁₉B₁₀O₂S). Вычислено: M = 239.37. Найдено, а.е.м.: 371.25 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SH]²⁻ + Cs⁺}. (C₄H₁₈B₁₀CsO₂S). Вычислено: M = 371.26.

2-[5-меркаптопентокс]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₅SH]. Выход 0.43 г (85%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 1.17 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–); 1.38 (2H, м, –O–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–CH₂–);

CH₂-CH₂-); 1.46 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2.21 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 3.09 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): -34.2 (с, 1В, В (4)); -29.5 (с, 2В, В (7, 8)); -24.0 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -5.1 (с, 1В, В (10)); -3.3 (с, 1В, В (1)); -2.0 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 20.2 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 29.9 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 32.1 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 51.1 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 70.9 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2692 (ν(C-H) S-CH₂), 2455 (ν(B-H)), 1082 (ν(C-O)). Найдено, %: С 9.27; Н 3.54; S 6.30; В 21.30. Вычислено для C₄H₁₈B₁₀Cs₂O₂S, %: С 9.53; Н 3.60; S 6.36; В 21.44. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 239.37 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅SH]²⁻ + H⁺}. (C₄H₁₈B₁₀CsO₂S). Вычислено: M = 239.37. Найдено, а.е.м.: 371.26 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅SH]²⁻ + Cs⁺}. (C₄H₁₈B₁₀CsO₂S). Вычислено: M = 371.27.

2-[4-меркаптобутоксина]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₄SH]. Выход 0.44 г (91%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.5...-0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 2.54 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2.78 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2.90 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 3.51 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): -33.8 (с, 1В, В (4)); -29.6 (с, 2В, В (7, 8)); -23.6 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -6.1 (с, 1В, В (10)); -2.7 (с, 1В, В (1)); -1.3 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 25.2 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 28.2 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 38.4 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 72.5 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2690 (ν(C-H) S-CH₂), 2459 (ν(B-H)), 1079 (ν(C-O-C)). Найдено, %: С 9.59; Н 3.67; S 6.51; В 22.00. Вычислено для C₄H₁₈B₁₀Cs₂OS, %: С 9.84; Н 3.72; S 6.57; В 22.15. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 223.36 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄SH]²⁻ + H⁺}. (C₄H₁₉B₁₀OS). Вычислено: M = 223.37. Найдено, а.е.м.: 355.25 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄SH]²⁻ + Cs⁺}. (C₄H₁₈B₁₀CsOS). Вычислено: M = 355.27.

2-[2-(2-(S-тиоцианато)этокси)этокси]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SCN]. Получено 0.48 г (выход 91%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 3.28 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 3.77 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 3.96 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 4.25 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): -33.6 (с, 1В, В (4)); -29.3 (с, 2В, В (7, 8)); -23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -7.1 (с, 1В, В (10)); -2.8 (с, 1В, В (1)); -1.5 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 38.6 (-O-CH₂-

CH₂-O-CH₂-CH₂-), 68.5 (-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 69.8 (-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 72.9 (-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-), 104.1 (S-C≡N). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2488 (ν(B-H)), 2135 (ν(C≡N) S-C≡N). Найдено, %: С 11.04; Н 3.19; N 2.60; S 5.99; В 20.29. Вычислено для C₅H₁₇B₁₀Cs₂NO₂S, %: С 11.35; Н 3.24; N 2.65; S 6.06; В 20.43. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 264.36 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SCN]²⁻ + H⁺}. (C₅H₁₈B₁₀NO₂S). Вычислено: M = 264.38. Найдено, а.е.м.: 396.26 {[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂SCN]²⁻ + Cs⁺}. (C₅H₁₇B₁₀CsNO₂S). Вычислено: M = 396.27.

2-[5-(S-тиоцианато)пентоксина]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₅SCN]. Выход 0.46 г (88%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 2.21 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2.33 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2.38 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2.85 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 4.34 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): -33.9 (с, 1В, В (4)); -28.5 (с, 2В, В (7, 8)); -23.0 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -5.0 (с, 1В, В (10)); -2.3 (с, 1В, В (1)); -1.8 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 26.6 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 34.4 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 40.2 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 54.1 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 74.9 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 100.6 (S-C≡N). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2474 (ν(B-H)), 2138 (ν(C≡N) S-C≡N). Найдено, %: С 13.35; Н 3.59; N 2.61; S 6.01; В 20.34. Вычислено для C₆H₁₉B₁₀Cs₂NOS, %: С 13.67; Н 3.63; N 2.66; S 6.08; В 20.51. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 262.39 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅SCN]²⁻ + H⁺}. (C₆H₂₀B₁₀NOS). Вычислено: M = 262.40. Найдено, а.е.м.: 394.30 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅SCN]²⁻ + Cs⁺}. (C₆H₁₉B₁₀CsNOS). Вычислено: M = 394.30.

2-[4-(S-тиоцианато)бутоксина]нонагидро-клозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₄SCN]. Выход 0.44 г (86%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 1.17 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 1.38 (2H, м, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2.70 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 2.91 (2H, т, -O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): -34.6 (с, 1В, В (4)); -28.6 (с, 2В, В (7, 8)); -23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -5.1 (с, 1В, В (10)); -3.7 (с, 1В, В (1)); -1.7 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 31.3 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 35.7 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 58.0 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 72.6 (-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-), 102.8 (S-C≡N). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2492 (ν(B-H)), 2131 (ν(C≡N) S-C≡N). Найдено, %: С 11.42; Н 3.29;

N 2.68; S 6.20; B 20.34. Вычислено для $C_5H_{17}B_{10}Cs_2NOS$, %: C 11.70; H 3.34; N 2.73; S 6.25; B 21.07. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 248.37 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_4SCN]^{2-} + H^+\}^-$. ($C_5H_{18}B_{10}NOS$). Вычислено: $M = 248.38$. Найдено, а.е.м.: 380.26 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_4SCN]^{2-} + Cs^+\}^-$. ($C_5H_{17}B_{10}CsNOS$). Вычислено: $M = 380.28$.

2-[2-(2-(S-тиосульфато)этоксид)этоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_3[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SO_3S]$. Получено 0.63 г (выход 88%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 3.30 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 3.77 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 3.97 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 4.25 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –33.4 (с, 1В, В (4)); –29.3 (с, 2В, В (7, 8)); –23.3 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –7.0 (с, 1В, В (10)); –2.9 (с, 1В, В (1)); –1.5 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 38.9 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 68.5 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 69.8 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 73.0 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2490 ($\nu(B-H)$), 1379, 1157 ($\nu(S-O)$). Найдено, %: C 6.44; H 2.32; S 8.93; B 14.96. Вычислено для $C_4H_{17}B_{10}Cs_3O_5S_2$, %: C 6.71; H 2.39; S 8.96; B 15.10. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 583.22 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2SO_3S]^{3-} + 2Cs^+\}^-$. ($C_4H_{17}B_{10}Cs_2O_5S_2$). Вычислено: $M = 583.23$.

2-[5-(S-тиосульфато)пентоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_3[B_{10}H_9O(CH_2)_5SO_3S]$. Выход 0.61 г (86%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 2.21 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.32 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.39 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.88 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 4.35 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –33.7 (с, 1В, В (4)); –28.4 (с, 2В, В (7, 8)); –23.1 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –4.8 (с, 1В, В (10)); –2.5 (с, 1В, В (1)); –1.6 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 26.6 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 34.4 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 40.3 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 54.2 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 75.0 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2483 ($\nu(B-H)$), 1381, 1162 ($\nu(S-O)$). Найдено, %: C 8.19; H 2.62; S 8.92; B 15.01. Вычислено для $C_5H_{19}B_{10}Cs_3O_4S_2$, %: C 8.41; H 2.68; S 8.98; B 15.14. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 581.24 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_5SO_3S]^{3-} + 2Cs^+\}^-$. ($C_5H_{19}B_{10}Cs_2O_4S_2$). Вычислено: $M = 581.25$.

2-[4-(S-тиосульфато)бутоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_3[B_{10}H_9O(CH_2)_4SO_3S]$. Выход 0.60 г (85%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.):

0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 1.18 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 1.40 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.70 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 2.92 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.9 (с, 1В, В (4)); –28.8 (с, 2В, В (7, 8)); –23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.2 (с, 1В, В (10)); –3.7 (с, 1В, В (1)); –1.8 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 31.3 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 35.7 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 58.0 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 72.8 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2469 ($\nu(B-H)$), 1382, 1164 ($\nu(S-O)$). Найдено, %: C 6.59; H 2.40; S 9.10; B 15.28. Вычислено для $C_4H_{17}B_{10}Cs_3O_4S_2$, %: C 6.86; H 2.45; S 9.16; B 15.44. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 567.21 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_4SO_3S]^{3-} + 2Cs^+\}^-$. ($C_4H_{17}B_{10}Cs_2O_4S_2$). Вычислено: $M = 567.23$.

2-[2-(2-фтороэтоксид)этоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_2[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2F]$. Получено 0.46 г (выход 94%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 3.81 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 4.11 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 4.40 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 4.89 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –34.0 (с, 1В, В (4)); –25.7 (с, 2В, В (7, 8)); –23.7 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.4 (с, 1В, В (10)); –2.8 (с, 1В, В (1)); –1.6 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 61.3 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 66.7 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 72.9 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$), 78.4 ($-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$). ИК-спектр (KBr), cm^{-1} : 2486 ($\nu(B-H)$), 1088 ($\nu(C-O-C)$). Найдено, %: C 9.51; H 3.45; B 21.89. Вычислено для $C_4H_{17}B_{10}Cs_2FO_2$, %: C 9.80; H 3.50; B 22.06. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 225.27 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2F]^{2-} + H^+\}^-$. ($C_4H_{18}B_{10}FO_2$). Вычислено: $M = 225.29$. Найдено, а.е.м.: 357.18 $\{[B_{10}H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2F]^{2-} + Cs^+\}^-$. ($C_4H_{17}B_{10}CsFO_2$). Вычислено: $M = 357.19$.

2-[5-фторопентоксид]нонагидро-клозо-декаборат цезия $Cs_2[B_{10}H_9O(CH_2)_5F]$. Выход 0.45 г (92%). 1H ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 0.50...–0.50 (9H, м, $B_{10}H_9$), 3.06 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 3.20 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 3.45 (2H, м, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 3.88 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 4.30 (2H, т, $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$). ^{11}B $\{^1H\}$ ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): –33.9 (с, 1В, В (4)); –29.3 (с, 2В, В (7, 8)); –23.1 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); –5.0 (с, 1В, В (10)); –2.6 (с, 1В, В (1)); –1.5 (с, 1В, В (2)). ^{13}C ЯМР-спектр (D_2O , δ , м.д.): 22.9 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 30.4 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 40.2 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$); 71.5 ($-O-CH_2-CH_2-CH_2-$

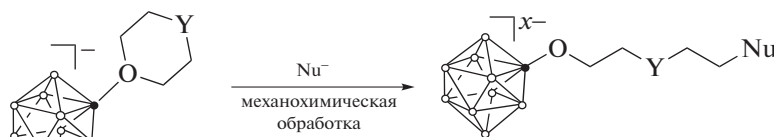
CH₂-CH₂-); 75.2 (—O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2488 (ν(B—H)), 1084 (ν(C—O—C)). Найдено, %: C 12.02; H 3.86; B 21.97. Вычислено для C₅H₁₉B₁₀Cs₂FO, %: C 12.30; H 3.92; B 22.15. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 223.30 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅F]²⁻ + H⁺}- (C₅H₂₀B₁₀FO). Вычислено: M = 223.32. Найдено, а.е.м.: 355.21 {[B₁₀H₉O(CH₂)₅F]²⁻ + Cs⁺}- (C₅H₁₉B₁₀CsFO). Вычислено: M = 355.22.

2-[4-фторобутокси]нонагидро-κлозо-декаборат цезия Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₄F]. Выход 0.44 г (92%). ¹H ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 0.50...-0.50 (9H, м, B₁₀H₉), 3.12 (2H, м, —O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 3.34 (2H, м, —O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 3.76 (2H, т, —O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 4.29 (2H, т, —O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ¹¹B {¹H} ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): -34.2 (с, 1В, В (4)); -24.7 (с, 2В, В (7, 8)); -23.5 (с, 4В, В (3, 5) + В (6, 9)); -5.3 (с, 1В, В (10)); -3.4 (с, 1В, В (1)); -1.2 (с, 1В, В (2)). ¹³C ЯМР-спектр (D₂O, δ, м.д.): 22.3 (—O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 31.7 (—O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-);

73.5 (—O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-); 78.6 (—O—CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-). ИК-спектр (KBr), см⁻¹: 2490 (ν(B—H)), 1085 (ν(C—O—C)). Найдено, %: C 9.84; H 3.55; B 22.66. Вычислено для C₄H₁₇B₁₀Cs₂FO, %: C 10.13; H 3.61; B 22.80. ESI MS. Найдено, а.е.м.: 209.28 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄F]²⁻ + H⁺}- (C₄H₁₈B₁₀FO). Вычислено: M = 209.29. Найдено, а.е.м.: 341.17 {[B₁₀H₉O(CH₂)₄F]²⁻ + Cs⁺}- (C₄H₁₇B₁₀CsFO). Вычислено: M = 341.19.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данном исследовании был разработан новый метод получения κлозо-декаборатов с пентадентными C-, O-, S- и Hal-функциональными группами, заключающийся во взаимодействии замещенных производных κлозо-декаборатного аниона [2-B₁₀H₉X]⁻ (X = 1,4-диоксан, тетрагидропиран, тетрагидрофуран) с нуклеофильными реагентами (KCN, KOH, CH₃COONa, KSH, KSCN, Na₂S₂O₃, KF) в условиях механохимического синтеза (схема 1).



- В Nu⁻ = CN⁻, OH⁻, CH₃COO⁻, SH⁻, SCN⁻, F⁻ (x = 2)
- В-H SO₃S²⁻ (x = 3)

Y = —CH₂—, —O—, отсутствие группы

Схема 1. Взаимодействие анионов [B₁₀H₉O(CH₂)₄O]⁻, [B₁₀H₉O(CH₂)₅]⁻ и [B₁₀H₉O(CH₂)₄F]⁻ с нуклеофильными реагентами в условиях механохимического синтеза.

В отличие от “традиционных” методов получения подобных соединений предложенный подход не требует применения апротонных полярных растворителей и значительно сокращает как время непосредственного взаимодействия реагентов, так и время, необходимое на выделение образующихся продуктов.

Раскрытие циклического заместителя в анионах [B₁₀H₉X]⁻ (X = 1,4-диоксан, тетрагидропиран, тетрагидрофуран) и образование κлозо-декаборатов с концевыми функциональными группами удобно контролировать по данным ¹¹B {¹H} ЯМР-спектроскопии образующихся соединений.

Реагенты и продукты реакций относятся к мезозамещенным κлозо-декаборатам, поэтому их ¹¹B {¹H} ЯМР-спектры не имеют принципиальных отличий, а происходит только изменение хи-

мических сдвигов и перераспределение сигналов от атомов бора.

Например, в ¹¹B {¹H} ЯМР-спектре соли Вu₄N[B₁₀H₉O(CH₂)₄O] присутствуют два сигнала при 0.8 и -6.4 м.д., которые относятся к неэквивалентным апикальным вершинам борного кластера. В спектре производного Cs₂[B₁₀H₉O(CH₂)₂O(CH₂)₂CN] эти сигналы сближаются относительно друг друга и наблюдаются при -3.6 и -5.6 м.д. Сигнал от *ипсо*-атома бора является единственным сигналом, который не расщепляется в дублет в спектре ¹¹B ЯМР, он смещается с 8.0 до -1.6 м.д. Также наблюдается перераспределение сигналов от оставшихся экваториальных атомов бора: если в спектре исходного аниона присутствуют три сигнала при 21.5, 23.5 и 30.0 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 2 : 2 : 3

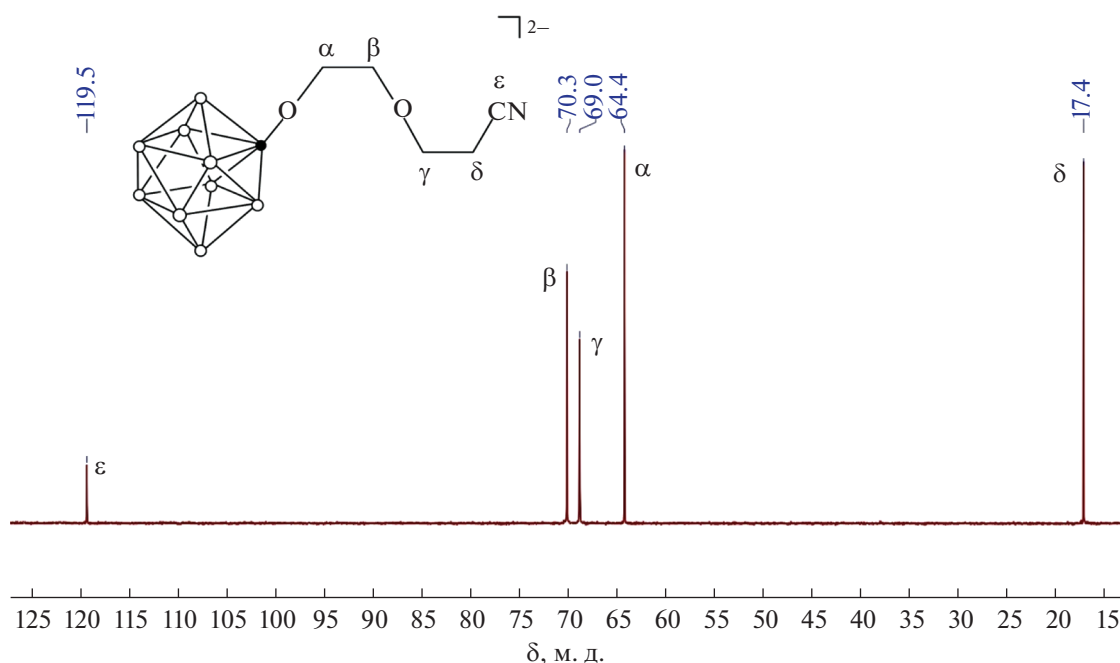


Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ в D_2O .

соответственно, то в спектре продукта реакции эти сигналы наблюдаются примерно при тех же химических сдвигах, но с соотношением интегральных интенсивностей 4 : 2 : 1. Такие изменения в ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектрах продуктов реакций однозначно свидетельствуют об изменении типа связи В–О с оксониевого на алкоксильный.

Спектры всех полученных соединений имеют достаточно схожий вид, так все они относятся к типу $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OR}]^n$ ($n = -1, -2$), а пendantsкая функциональная группа практически не влияет на характер химической связи в борном кластере. Поэтому метод ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии, являясь очень удобным для контроля протекания реакций раскрытия циклического заместителя, в то же время не может быть использован для установления строения присоединенной пendantsкой группы. Эта информация была получена при использовании методов ИК-, ^{13}C и ^1H ЯМР-спектроскопии.

Так, в ^1H ЯМР-спектрах продуктов реакций происходят значительные изменения по сравнению со спектрами исходных производных *клозо*-декаборатного аниона. Например, в ^1H ЯМР-спектре соли $\text{Bu}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ наблюдаются два триплета при 3.85 и 4.31 м.д., которые относятся к 1,4-диоксановому заместителю. В спектре же соединения $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CN}]$ присутствуют четыре сигнала при 2.97, 3.65, 3.78 и 3.94 м.д. от неэквивалентных метиленовых групп алкоксильной спейсерной цепи. Аналогичные изменения наблюдаются в ^{13}C ЯМР-спектрах продуктов реакций. Так, в спектре того же продукта присут-

ствуют сигналы при 17.4, 64.4, 69.0 и 70.3 м.д. от атомов углерода спейсерной цепи, а также сигнал при 119.5 м.д. от присоединенной группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ (рис. 1). Изменения аналогичного характера наблюдаются в спектрах и остальных полученных производных *клозо*-декаборатного аниона с пendantsкими функциональными группами.

В ИК-спектрах синтезированных соединений также наблюдаются интересные изменения, связанные с раскрытием циклического заместителя и введением пendantsкой группы. Например, в спектрах производных с присоединенными группами $-\text{SCN}$ и $-\text{CN}$ присутствуют узкие полосы с максимумами при $2130\text{--}2140\text{ см}^{-1}$ ($\nu(-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N})$) и $2240\text{--}2260\text{ см}^{-1}$ ($\nu(-\text{C}\equiv\text{N})$) соответственно. Наблюдение таких полос поглощения свидетельствует о получении производных именно с *S*-тиоцианатной и *C*-цианидной пendantsкими группами [70]. Как правило, все спектры содержат высокоинтенсивную полосу поглощения валентных колебаний В–Н от борного полиэдра в диапазоне $2440\text{--}2510\text{ см}^{-1}$, а полоса при $940\text{--}970\text{ см}^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}^+-\text{C}$ в исходном соединении, исчезает.

Состав полученных *клозо*-декаборатов с пendantsкими функциональными группами позволил подтвердить метод ESI масс-спектрометрии. Как правило, в анионной части масс-спектров в подавляющем большинстве случаев присутствуют высокоинтенсивные пики от однозарядных ионов $\{\text{Cs}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{spacerNu}]^{2-}\}^-$ и $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{spacerNu}]\}^-$, где *spacer* =

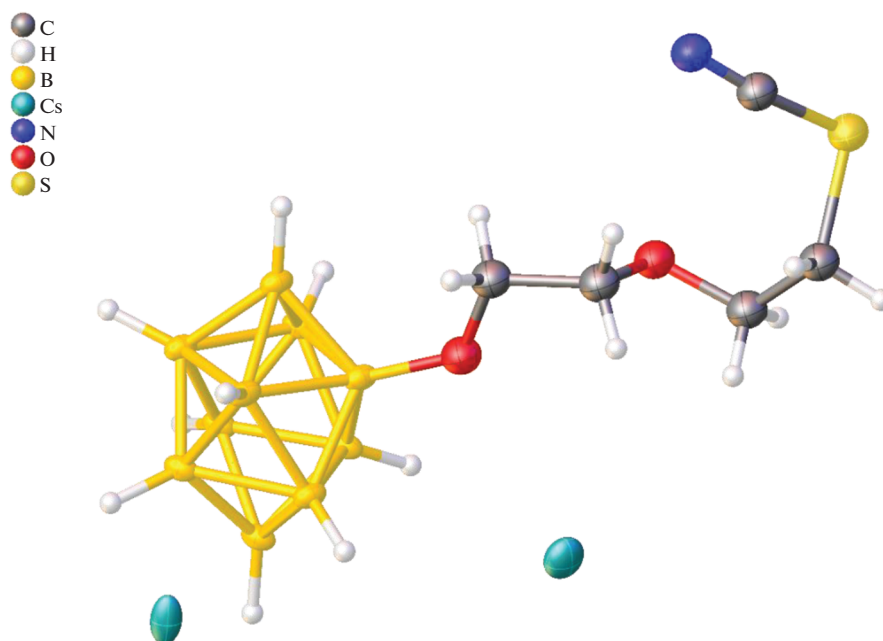


Рис. 2. Структура соли $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$.

– $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ –, – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ – или – $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ –. Например, в масс-спектре производного $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{F}]$ наблюдаются пики с максимальной интенсивностью при m/z 225.27 и 357.18 от анионов состава $\{\text{Cs}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{F}]^{2-}\}^-$ и $\{\text{H}^+ + [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{F}]\}^-$, что находится в очень хорошем соответствии с расчетными значениями (m/z 225.29 и 357.19 соответственно).

Строение соединения $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ было установлено методом РСА. Кристаллографически независимая часть орторомбической ячейки (пр. гр. $Pnna$, $Z = 4$, $Z = 0.5$) соединения $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$ содержит половину аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]^{2-}$ (рис. 2) и два катиона Cs^+ с заселенностью 0.5, в связи с чем экзополлиэдрический заместитель аниона разупорядочен на две позиции. Длина связи $\text{B}-\text{O}$ составляет 1.49(4) Å, связей $\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{S}-\text{C}$ – 1.13(5) Å и 1.696(13) Å соответственно, что согласуется с литературными данными [23, 36, 43, 48, 49].

Один из катионов цезия находится в окружении четырех борных остовов и двух атомов серы, в то время как второй – в окружении двух борных остовов трех атомов кислорода от двух экзополлиэдрических заместителей и атома азота от третьего аниона (рис. 3). Расстояние $\text{Cs}-\text{S}$ составляет 3.966(17) Å, $\text{Cs}-\text{N}$ – 3.07(5), а расстояние $\text{Cs}-\text{B}$ лежит в диапазоне 3.49(3)–3.86(3) Å.

Анионы $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]^{2-}$ образуют сдвоенные слои (рис. 4), в которых экзополлиэдрические заместители “координированы” на атомы Cs , располагающиеся внутри каналов, образованных этими заместителями. Другие катионы расположены между этими слоями и “координируют” борные остовы.

Таким образом, в ходе настоящего исследования был разработан новый метод получения производных аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с пendantsными функциональными группами, заключающийся во взаимодействии анионов $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]^-$, $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_5]^-$ и $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_4]^-$ с рядом C -, O -, S - и F -нуклеофильных реагентов в условиях механохимического синтеза. Показано, что данный метод позволяет синтезировать производные *клозо*-декаборатного аниона с пendantsными группами различного строения с высокими выходами за относительно малое время и без применения апротонных полярных растворителей. Использование *клозо*-декаборатов с различным типом экзополлиэдрических заместителей позволяет конструировать производные со спейсерными группами с заданными длиной и составом. Синтезированные соединения в дальнейшем могут быть модифицированы за счет реакционной способности пendantsных групп, а также могут быть использованы в качестве полидентатных лигандов за счет наличия донорных центров различного типа.

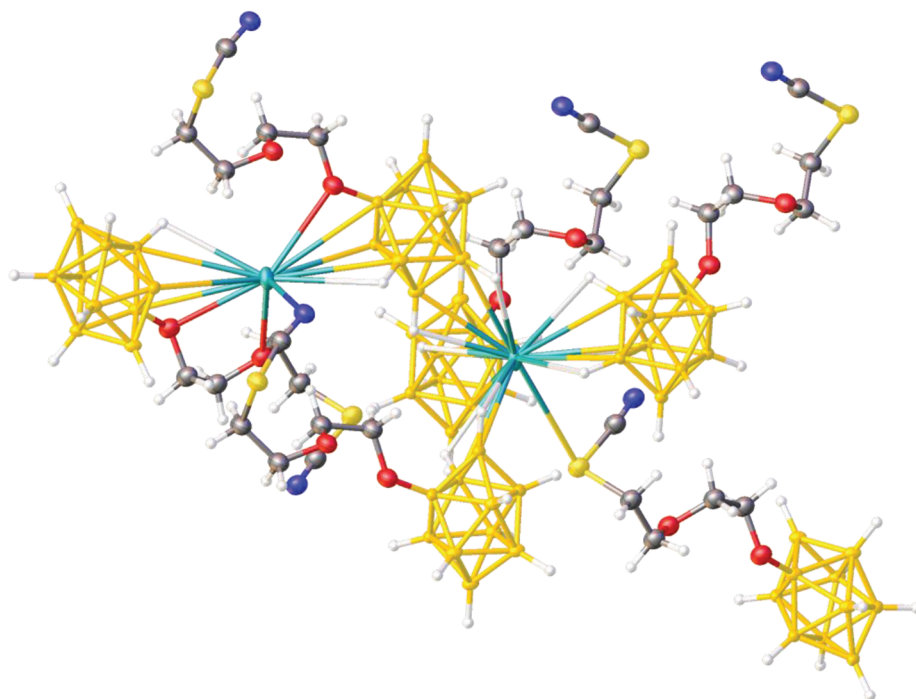


Рис. 3. Окружение катионов Cs^+ в структуре $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$.

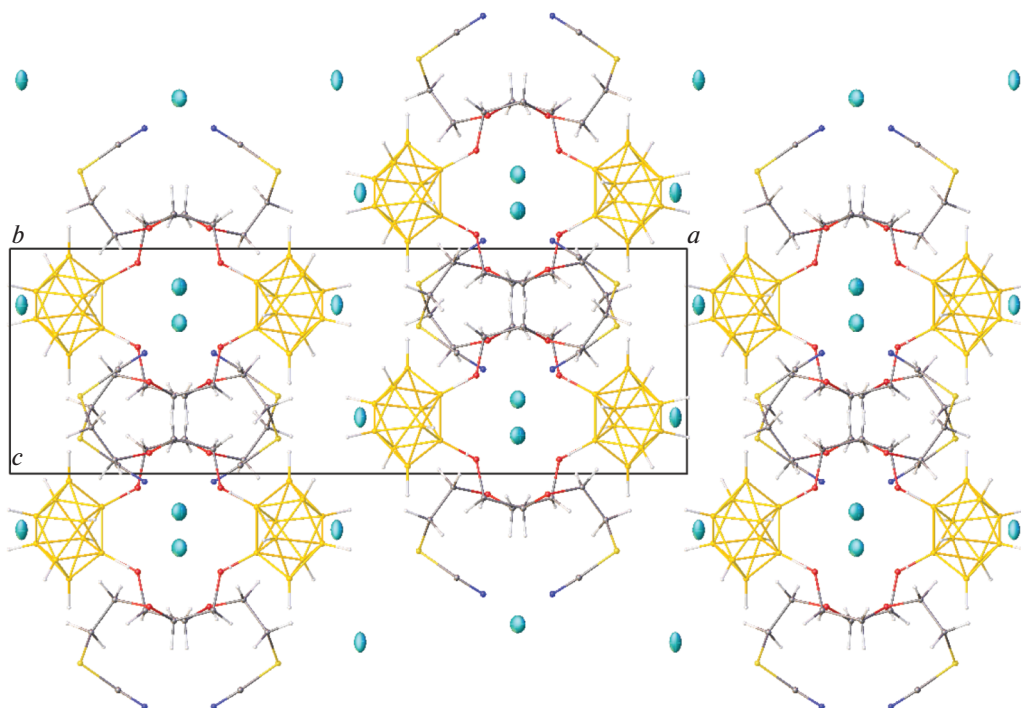


Рис. 4. Фрагмент упаковки в структуре $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{SCN}]$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

01.09.2021 г. и оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X., Yang Z., Chen H., Wang Z. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 444. P. 214042. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214042>
2. Sivaev I.B., Prikaznov A.V., Naoufal D. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 2010. V. 75. № 11. P. 1149. <https://doi.org/10.1135/cccc2010054>
3. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. // *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* 2002. V. 67. № 6. P. 679. <https://doi.org/10.1135/cccc20020679>
4. Sivaev I.B. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2017. V. 53. № 6. P. 638. <https://doi.org/10.1007/s10593-017-2106-9>
5. Yan Y., Rentsch D., Battaglia C. et al. // *Dalton Trans.* 2017. V. 46. № 37. P. 12434. <https://doi.org/10.1039/C7DT02946B>
6. Yan J., Yang W., Zhang Q. et al. // *Chemical Communications.* 2020. V. 56. № 79. P. 11720. <https://doi.org/10.1039/D0CC04709K>
7. Dash B.P., Satapathy R., Maguire J.A. et al. // *New J. Chem.* 2011. V. 35. № 10. P. 1955. <https://doi.org/10.1039/C1NJ20228F>
8. Ould-Amar S., Peti E., Granie D. et al. // *Renewable Energy.* 2019. V. 143. P. 551. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.019>
9. Goszczyński T.M., Fink K., Boratyński J. et al. // *Expert Opin. Biol. Ther.* 2018. V. 18. № 1. P. 205. <https://doi.org/10.1080/14712598.2018.1473369>
10. Zharkov D.O., Yudkina A.V., Riesebeck T. et al. // *Am. J. Cancer Res.* 2021. V. 11. № 10. P. 4668.
11. Ali F., Hosmane N., Zhu Y. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
12. Leśnikowski Z.J., Schinazi R.F. // *J. Org. Chem.* 1993. V. 58. № 24. P. 6531. <https://doi.org/10.1021/jo00076a001>
13. Lesnikowski Z.J., Shi J., Schinazi R.F. // *J. Organomet. Chem.* 1999. V. 581. P. 156. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00129-1](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00129-1)
14. Sun Y.J., Zhang J.L., Zhang Y.B. et al. // *Chemistry.* 2018. V. 24. P. 10364. <https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
15. Białek-Pietrasa M., Olejniczak A.B., Paradowska E. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2015. V. 798. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.07.002>
16. Авдеева В.В., Гараев Т.М., Малинина Е.А. и др. // *Журн. неорган. хим.* 2022. Т. 67. № 1. С. 33] <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
17. Tetsushi Totani, Katsutoshi Aono, Kiyoe Yamamoto, Katsuya Tawara // *J. Med. Chem.* 1981. V. 24. № 12. P. 1492. <https://doi.org/10.1021/jm00144a024>
18. Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 7. С. 858.
19. Нелюбин А.В., Клюкин И.Н., Жданов А.П. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 134.
20. 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>
21. 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>
22. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu. et al. // *J. Inorg. Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 28. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2014.10.008>
23. 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>
24. Клюкин И.Н., Воинова В.В., Селиванов Н.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 12. С. 1536.
25. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 201. <https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2021.03.018>
26. 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>
27. 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>
28. Голубев А.В., Кубасов А.С., Турьшев Е.С., и др. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 9. С. 1198.
29. Kubasov A.S., Matveev E.Y., Turyshv E.S. et al. // *Inorgan. Chim. Acta.* 2018. V. 477. P. 277. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.03.013>
30. 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>
31. 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>
32. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // *Dalton Transactions.* 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
33. Avdeeva V.V., Malinina E.A., Sivaev I.B. et al. // *Crystals.* 2016. V. 6. P. 60. <https://doi.org/10.3390/cryst6050060>
34. Malinina E.A., Avdeeva V.V., Goeva L.V. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. P. 2148. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140032>
35. Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retivov V.M. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2014. V. 63. P. 187. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
36. Matveev E.Y., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
37. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // *Dalton Trans.* 2008. V. 8. P. 977. <https://doi.org/10.1039/B715363E>
38. Матвеев Е.Ю., Акимов С.С., Кубасов А.С. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 6. С. 827.
39. Prikaznov A.V., Las'kova Y.N., Semioshkin A.A. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2011. V. 60. № 12. P. 2550. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0392-4>
40. Матвеев Е.Ю., Лимарев И.П., Ничуговский А.И. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 8. С. 811.

41. Матвеев Е.Ю., Новиков С.С., Левицкая В.Я. и др. // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 5. С. 427.
42. 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>
43. 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>
44. Serdyukov A., Kosenko I., Druzina A., Grin et al. // J. Organomet. Chem. 2021. V. 946. P. 121905.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121905>
45. Imperio D., Muz B., Azab et al. // Eur. J. Org. Chem. 2019. V. 2019. № 43. P. 7228.
<https://doi.org/10.1002/ejoc.201901412>
46. Druzina A.A., Kosenko I.D., Zhidkova O.B. // INEOS Open. 2020. V. 3. № 2. P. 70.
<https://doi.org/10.32931/io2008a>
47. Матвеев Е.Ю., Левицкая В.Я., Новиков С.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1717.
48. Semioshki A., Laskov J., Zhidkov O. et al. // J. Organomet. Chem. 2010. V. 695. № 3. P. 370.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.10.038>
49. Sivaev I.B., Kulikova N.Y., Nizhnik E.A. et al. // J. Organomet. Chem. 2008. V. 693. № 3. P. 519.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.11.027>
50. Beillard A., Bantreil X., Métro T.X. et al. // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 12. P. 7529.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00479>
51. Friščić T., Mottillo C., Titi H.M. // Angew. Chem. 2020. V. 132. № 3. P. 1030.
<https://doi.org/10.1002/ange.201906755>
52. Tan D., García F. // Chem. Rev. 2019. V. 48. № 8. P. 2274.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00813A>
53. Suárez-Alcántara K., Tena García J.R. // Materials. 2021. V. 14. № 10. P. 2561.
<https://doi.org/10.3390/ma14102561>
54. Mal'tseva N.N., Generalova N.B., Masanov A.Yu. et al. // Rus. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 13. P. 1631.
<https://doi.org/10.1134/S0036023612130049>
55. Huot J., Cuevas F., Deledda S. et al. // Materials. 2019. V. 12. № 17. P. 2778.
<https://doi.org/10.3390/ma12172778>
56. Shin S., Um K., Ko G.H. et al. // Org. Lett. 2022. V. 24. № 17. P. 3128.
<https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c00756>
57. Sha Y., Zhou Z., Zhu M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. P. e202203169.
58. Wang Q., Liu B., Feng K. et al. // Adv. Synthesis Catalysis. 2022. V. 364. № 24. P. 4174.
59. Volkov V.V., Myakishev K.G. // Inorg. Chim. Acta. 1999. V. 289. № 1–2. P. 51.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(99\)00057-2](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(99)00057-2)
60. Borisov A.P., Makhaev V.D., Usyatinskii A.Y. et al. // Russ. Chem. Bull. 1993. V. 42. № 10. P. 1637.
<https://doi.org/10.1007/BF00697029>
61. Volkov V.V., Myakishev K.G. // 8 Int. Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON VIII), Program and Abstracts, The University of Tennessee, Knoxville, USA, 1993, p. 151
62. Malinina E.A., Korolenko S.E., Kubasov A.S. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 302. P. 122413.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122413>
63. Жижин К.Ю., Мустяца В.Н., Малинина Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 221.
64. Органикум. В 2-х т. Пер. с нем. Т. 1. М.: Мир, 1992.
65. Руководство по неорганическому синтезу. Пер. с нем. /Под ред. Брауэра Г. М.: Мир, 1985. Т. 2.
66. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
67. Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
68. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
69. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
70. Pretsch E., Clerc T., Seibl J. et al. Tables of spectral data for structure determination of organic compounds. Springer Science & Business Media, 2013.