

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

На правах рукописи



Клюкин Илья Николаевич

**Методы направленной функционализации
производных *клозо*-декаборатного аниона
с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

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

Москва 2017

Введение.....	4
ГЛАВА I. Литературный обзор	8
1.1. Основные подходы к функционализации.....	9
<i>клозо</i> -декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$	9
1.2. Функционализация <i>клозо</i> -декаборатного аниона на основе процессов электрофильного и радикального замещения.....	11
1.3. Реакции раскрытия <i>клозо</i> -декаборатного остова.....	14
1.4. Функционализация <i>клозо</i> -декаборатного аниона на основе процессов нуклеофильного замещения.....	17
1.5. Функционализация <i>клозо</i> -декаборатного аниона на основе производных с экзо-полиэдрической связью бор-кислород.....	23
1.5.2. Раскрытие циклических заместителей в замещенных производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона.....	27
1.5.3. Карбоксилатные и карбоксоновые производные <i>клозо</i> -декаборатного аниона	29
1.5.4. Гидрокси- и алкоксипроизводные <i>клозо</i> -декаборатного аниона.	34
1.6. Заключение по литературному обзору.....	40
ГЛАВА II. Экспериментальная часть	41
2.1. Методы исследования и анализа	42
2.2. Синтез и очистка исходных веществ и реагентов	43
2.3 Синтез оксониевых производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона.....	45
2.3.1 Синтез монозамещенных оксониевых производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона	45
2.3.2 Синтез дизамещенных оксониевых производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона	49
2.4. Синтез бифункциональных производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона	55
2.5. Синтез производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона, содержащих кратную связь углерод-кислород.....	63
2.5.1 Синтез карбоксилатных производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона	63
2.5.1 Синтез монозамещенных карбоксоновых производных <i>клозо</i> -	

декаборатного аниона	66
2.5.3 Синтез дизамещенных карбоксоновых производных <i>клозо-</i> декаборатного аниона	77
2.6.1 Синтез карбоксоновых производных <i>клозо-</i> декаборатного аниона на основе амидов	84
2.6. Синтез гидрокси и алкоксипроизводных <i>клозо-</i> декаборатного аниона.....	88
2.6.1 Синтез гидроксипроизводных <i>клозо-</i> декаборатного аниона	88
2.6.2 Синтез алкоксипроизводных <i>клозо-</i> декаборатного аниона.....	90
ГЛАВА III. Обсуждение результатов.....	93
3.1 Функционализация <i>клозо-</i> декаборатного аниона на основе оксоновых производных	94
3.1.1 Синтез монозамещенных оксоновых производных <i>клозо-</i> декаборатного аниона	95
3.1.2 Синтез дизамещенных оксоновых производных <i>клозо-</i> декаборатного аниона	96
3.1.3 Кристаллические структуры моно- и дизамещенных оксоновых производных <i>клозо-</i> декаборатного аниона	102
3.2. Бифункциональные дизамещенные производные <i>клозо-</i> декаборатного аниона.....	104
3.3 Карбоксилатные и карбоксоновые производные <i>клозо-</i> декаборатного аниона	112
3.3.1 Карбоксилатные производные <i>клозо-</i> декаборатного аниона.....	113
3.3.2 Карбоксоновые производные <i>клозо-</i> декаборатного аниона.....	116
3.4. Гидрокси и алкоксипроизводные <i>клозо-</i> декаборатного аниона.....	128
3.4.1. Гидроксипроизводные <i>клозо-</i> декаборатного аниона.	128
3.4.2 Алкоксипроизводные <i>клозо-</i> декаборатного аниона.....	132
Выводы.	135
Список цитируемой литературы.....	137
Приложение	149

ВВЕДЕНИЕ

Полиэдрические борводороды занимают особое положение в химии бора, что связано с возможностью создания молекулярных платформ на основе кластеров бора, которые могут использоваться в медицине, катализе, фотохимии [1–4]. Особый интерес представляет создание веществ для ^{10}B -нейтронозахватной терапии опухолей на основе кластерных анионов бора [5–7]. В основе ^{10}B -НЗТ лежит ядерная реакция взаимодействия стабильного изотопа бора-10 с тепловыми нейтронами. В идеальном случае происходит разрушение только опухолевых клеток, включая сколь угодно мелкие метастазы, без повреждения нормальных тканей в облучаемом объеме [8].

Центральное место в химии кластеров бора занимают *клозо*-боратные анионы общего вида $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$, где $n=10, 12$. Так, анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ обладает целым рядом отличительных физико-химических свойств, таких как низкая токсичность, термическая, гидролитическая и окислительная устойчивость. Разработано множество подходов к функционализации *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ [9,10]. В основе данных подходов лежат разнообразные процессы, протекающие по механизму электрофильного, радикального, нуклеофильного замещения [11–13]. На основе этих процессов были получены оксониевые, нитрильные, карбонильные и галогенпроизводные *клозо*-декаборатного аниона [14–16].

В настоящее время наиболее изученными подходами к функционализации *клозо*-декаборатного аниона являются процессы, протекающие по EINS-механизму (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение). В зависимости от индуктора (галогениды элементов IIIA и IVB групп, HCl , CF_3COOH) возможно образование производных *клозо*-декаборатного аниона с различной степенью замещения [17]. В качестве нуклеофильных субстратов могут выступать малоосновные органические соединения: нитрилы, простые эфиры, производные карбоновых кислот [18].

Особый интерес представляют производные *клозо*-боратных анионов с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород. Данное обстоятельство связано с легкостью получения подобных производных и возможностью дальнейшей модификации. Поэтому **целью данной работы** стала разработка методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород.

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

-разработка подходов к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10-n}(OR'R'')_n]^{2-n}$.

-создание методов получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих *экзо*-полиэдрические связи В-О.

-изучение взаимодействия $[B_{10}H_{11}]$ с карбоновыми кислотами и разработка подходов к получению карбоксилатных и карбоксоониевых производных *клозо*-декаборатного аниона.

-разработка новых методов получения гидроксо- и алкокси производных *клозо*-декаборатного аниона.

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

Научная новизна работы. Разработаны методы направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород, в том числе предложены и реализованы оригинальные подходы, позволяющие с высокими выходами и селективностью создавать соединения с различным типом заместителей, содержащих *экзо*-полиэдрические связи бор-кислород (оксониевых карбоксоониевых, карбоксилатных и гидроксопроизводных).

Изучено взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с простыми эфирами в присутствии электрофильного индуктора трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H . Так в присутствии одного

эквивалента индуктора образуются монозамещенные оксониевые производные $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OR}'\text{R}'')\text{]}^-$. Тогда как в случае 2 эквивалентов $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, образуются $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')_2]^0$.

Созданы основы для получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно *экзо*-полиэдрические связи В-О и В-N. На основе взаимодействия оксониевого производного $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OR}'\text{R}'')\text{]}^-$ с органическими нитрилами RCN в присутствии трифторметансульфоновой кислоты были получены производные общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{NCR})]^0$.

Найдено, что взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер. На первой стадии образуются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона вида $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OR}')\text{R}]^-$, При дальнейшем нагревании образуются производные общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$.

Практическая значимость. В ходе выполнения работы разработаны новые подходы к получению борсодержащих молекулярных платформ на основе производных *клозо*-декаборатного анион с *экзо*-полиэдрической связью В-О. Полученные производные могут выступать как перспективные синтоны для дальнейших химических модификаций с целью создания на их основе разнообразных неорганических и бионеорганических систем.

Разработаны удобные схемы получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{N}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CR})]^0$, а также дизамещенных оксониевых производных $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')_2]^0$. Полученные соединения позволяют создавать борсодержащие молекулярные ансамбли, содержащие несколько активных групп, например транспортную и флуоресцирующую.

Предложены подходы к получению производных общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$. Карбоксониевые производные *клозо*-декаборатного аниона обладают повышенной гидролитической устойчивостью и не окисляются

кислородом воздуха. Данный класс соединений является перспективным для создания производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих фрагменты биологически активных кислот.

На защиту выносятся следующие положения:

- новые методы получения оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона;
- создание подходов к получению бифункциональных производных содержащих *экзо*-полиэдрические связи В-О;
- разработка методов получения карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона;
- новые подходы к получению гидроксидных и алкоксипроизводных *клозо*-декаборатов.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Основные подходы к функционализации

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

Клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ относится к высшим полиэдрическим бороводородным анионам. Все они являются замкнутыми правильными многогранниками (полиэдрами) с треугольными гранями и количеством вершин, равным числу атомов бора в молекуле [19]. При этом каждый остовный атом бора связан двухцентровой ковалентной связью с одним *экзо*-полиэдрическим атомом водорода. Анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ обладает пространственной ароматичностью [20–22], что обуславливает такие его свойства, как термическая, гидролитическая и окислительная стабильность, а также выраженная склонность к реакциям *экзо*-полиэдрического замещения.

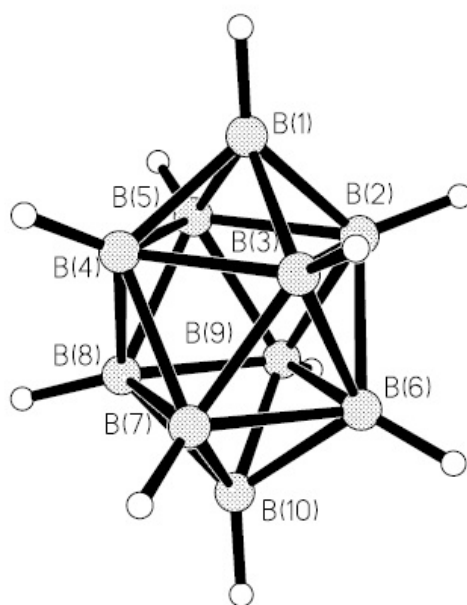


Рис. 1. Строение *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ данным метода РСА [23].

Впервые *клозо*-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ был получен 1959 году Ф. Хоторном и А. Питоччели [24]. С самого начала изучения физико-химических свойств аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ интерес исследователей был направлен на разработку подходов к функционализации данного аниона. Так уже в середине 1960-ых годов был опубликован ряд работ, описывающих методы получения функционализированных производных *клозо*-декаборатного

аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-кислород, бор-азот, бор-галоген [25–27]. В дальнейшем интерес к разработке удобных и селективных методов получения производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ только возрастал и на данный момент существует множество подходов, позволяющих вводить в *клозо*-декаборатный остов различные экзо-полиэдрические заместители [9,28,29].

Основной подход к функционализации *клозо*-декаборатного аниона базируется на реакциях замещения атома водорода на различные экзо-полиэдрические заместители [30–33]. Введение заместителя в *клозо*-декаборатный анион может осуществляться с помощью электрофильных, радикальных и нуклеофильных процессов. В зависимости от типа реагента и условий проведения синтеза возможно вводить как одну, так и несколько экзо-полиэдрических групп [12,18,34]. При этом в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ уже при введении первого заместителя возникает возможность образования апикального или экваториального изомеров. Реакции нуклеофильного замещения протекают с образованием исключительно экваториальных изомеров замещенных *клозо*-декаборатов, тогда как в случае электрофильных и радикальных процессов наблюдается образование смеси региоизомеров.

Еще одним интересным методом функционализации *клозо*-декаборатного аниона является раскрытие *клозо*-остова под действием сильных кислот Льюиса и Бренстеда с образованием замещенных *нидо*-боранов $[6-B_{10}H_{13}R]$. Данные превращения *клозо*-декаборатного аниона можно формально отнести к электрофильным процессам. При этом полученные *нидо*-бораны могут выступать как удобные синтоны для получения разнообразных замещенных *орто*-карборанов.

Отличительной особенностью *клозо*-бороводородных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ является способность образовывать системы типа $[B_nH_{n-1}L]^-$ и $[B_nH_{n-2}L_2]^0$ с положительно заряженными экзо-полиэдрическими функциональными группами [35]. В таких соединениях реализуется семиполярная ковалентная связь между замещенным атомом бора и экзо-полиэдрическим заместителем, причем экзо-полиэдрический заместитель несет на себе формальный

положительный заряд, а *клозо*-боратный анион - двойной отрицательный заряд (Рис 2).

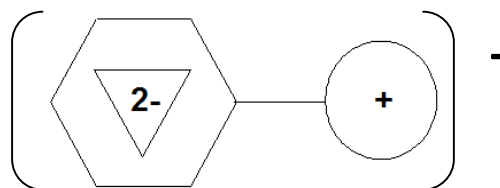


Рис. 2. Цвиттер-ионное строение замещенного аниона $[B_{10}H_9Nu]^-$ [18].

Наибольший интерес из подобного типа производных представляют собой карбонильные производные *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10-n}(CO)_n]^{2-n}$ $n=1,2$, нитрильные $[B_{10}H_{10-n}(NCR)_n]^-$ и оксониевые $[B_{10}H_{10-n}(OR'R'')_n]^-$.

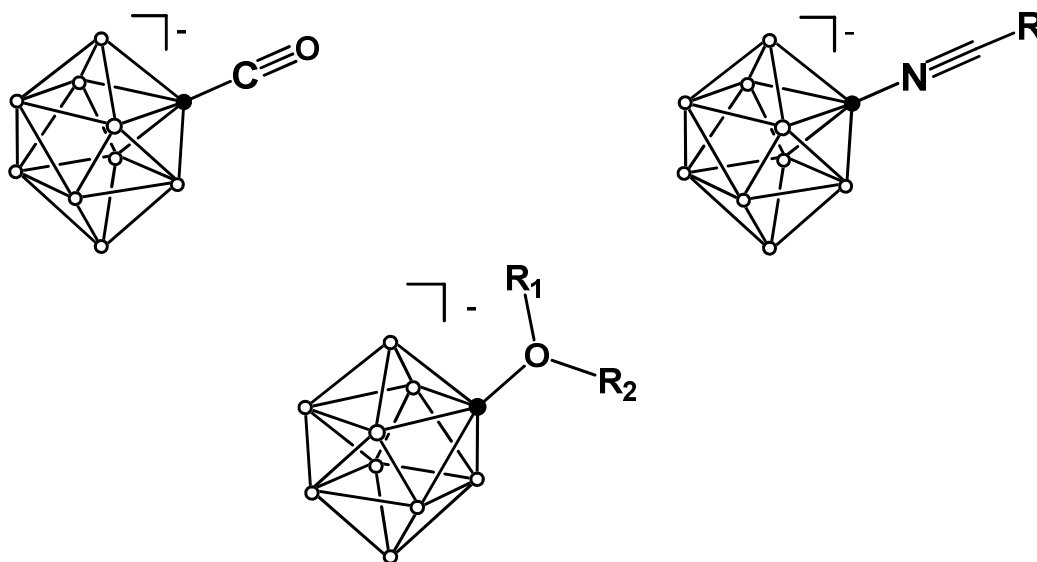


Рис. 3. Строение анионов $[B_{10}H_9(CO)]^-$, $[B_{10}H_9(NCR)]^-$, $[B_{10}H_9(OR'R'')]^-$.

Данное обстоятельство связано с наличием в данных производных активированных связей углерод-кислород и углерод-азот, что позволяет данным производным вступать в разнообразные реакции нуклеофильного присоединения [16,36–38].

1.2. Функционализация *клозо*-декаборатного аниона на основе процессов электрофильного и радикального замещения

К реакциям электрофильного и радикального замещения в *клозо*-декаборатном анионе относятся процессы галогенирования [39], дейтерирования [9], взаимодействия аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с оксалилхлоридом

[40], нитрующими и нитрозирующими агентами [41–43], гидроксиламинсульфоновой кислотой [44].

Кратко рассмотрим несколько приведенных процессов. Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с оксалилхлоридом $(COCl)_2$ приводит к образованию монозамещенного карбонильного производного общего вида $[B_{10}H_9CO]^-$, при этом замещение происходит региоселективно в экваториальную позицию [40].

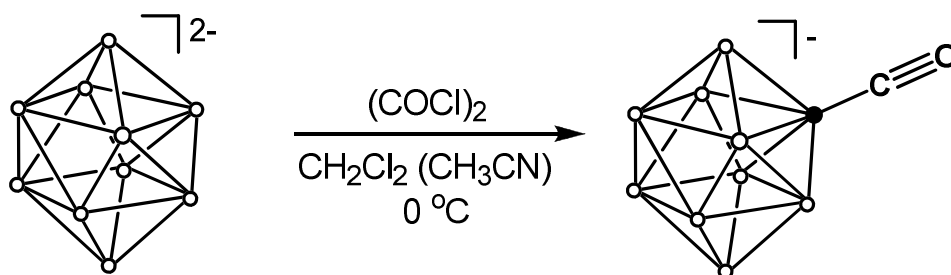


Рис. 4. Схема взаимодействия *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с оксалилхлоридом $(COCl)_2$.

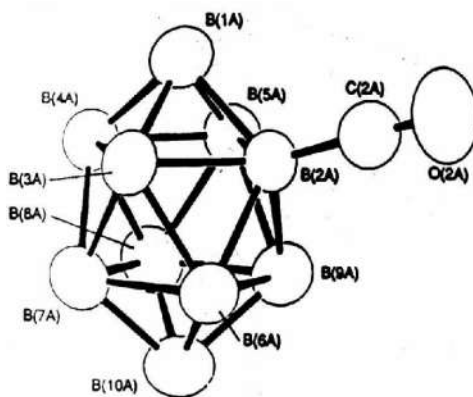


Рис. 5. Структура аниона $[2-B_{10}H_9(CO)]^-$ по данным РСА [40].

Аналогичный процесс был изучен и для аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. В работе [45] был предложен механизм взаимодействия *клозо*-додекаборатного аниона с оксалилхлоридом, включающий три последовательные стадии: ионизацию $(COCl)_2$ (i), электрофильную атаку по экваториальному атому бора *клозо*-додекаборатного аниона (ii) элиминирование хлорид-иона с образованием соответствующего карбонилзамещенного продукта (iii):

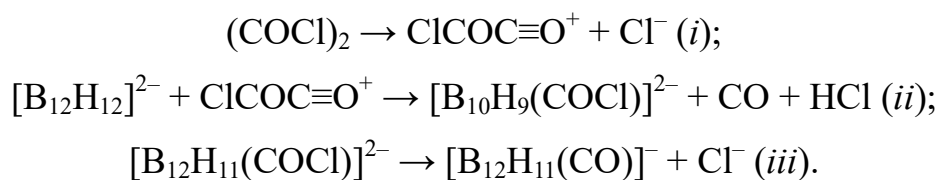


Рис. 6. Механизм взаимодействия аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ с оксалилхлоридом [40].

Реакция йодирования *клозо*-декаборатного аниона приводит к образованию смеси галогенпроизводных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{I}_n]^{2-}$ [39,46,47]. При этом уже на первой стадии процесса образуется смесь апикальных и экваториальных региоизомеров в соотношении 1:4.

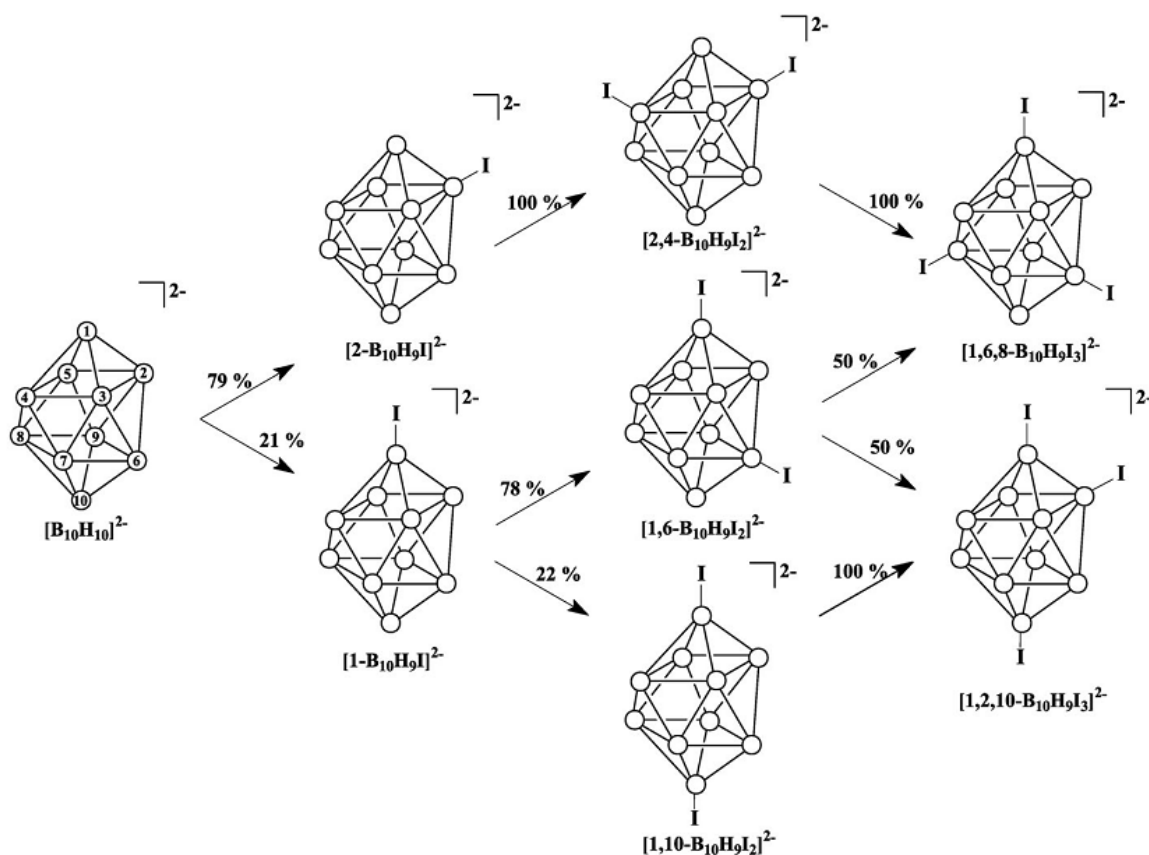


Рис. 7. Схема получения йодпроизводных *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{I}_n]^{2-}$ [39].

На основе взаимодействия аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с *О*-гидроксиламин-сульфоновой кислотой были предложены подходы к получению аммоний-*клозо*-декакаборатов [44]. Реакция протекает в водном растворе при 0°C. Стоит отметить, что в условиях процесса происходит практически

одновременное образование смеси моно- и дизамещенных производных.

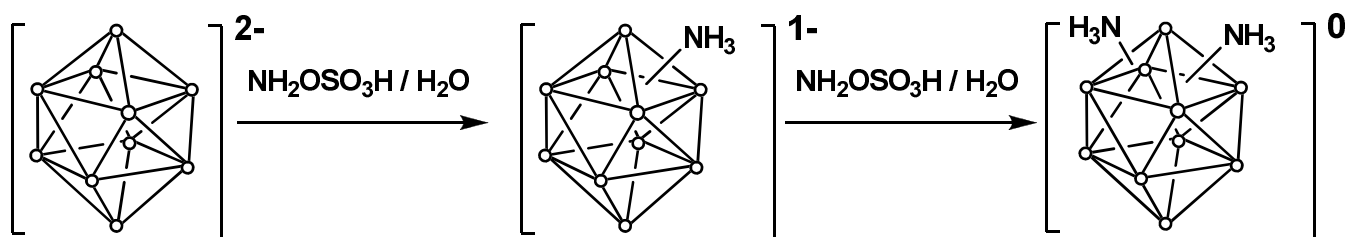


Рис. 8. Схема получения $[2,3(4)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NH}_3)_2]^0$.

Первая стадия процесса является региоселективной и аммонийная группа замещается по экваториальному атому бора с образованием $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^-$ ($[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^-$ образуется в незначительных количествах). При введении второго экзо-поллиэдрического заместителя происходит в тот же экваториальный пояс, что и в случае первого заместителя с образованием $[2,3(4)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{NH}_3)_2]^0$.

Диазо-клозо-декабораты образуются на основе взаимодействия клозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с солями арилдиазония [48]. Данный процесс может быть представлен как «миграция» диазо-группы.

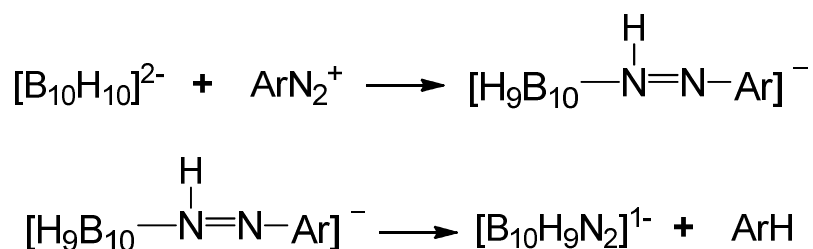


Рис. 9. Схема получения диазо-клозо-декабората.

Указанный метод позволяет с высокой регио-селективностью и выходом около 40% и получать моно-диазопроизводные клозо-декаборатного аниона.

1.3. Реакции раскрытия клозо-декаборатного остова

При взаимодействии аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с кислотами, такими как H_2SO_4 и $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ в среде растворителя, не обладающего выраженными нуклеофильными свойствами (замещенные арены или циклогексан), происходит раскрытие клозо-остова аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с присоединением в

позицию 6 фрагмента молекулы растворителя (фенил-группы либо циклогексил-группы соответственно) или трифлат-иона [49–51]. При этом, в случае аренов, продукта присоединения трифлатного остатка к *клозо*-остову не наблюдается, а образуется с высокими выходами [6-(PhX)-B₁₀H₁₃] X=Cl, CH₃, CF₃ [49,51].

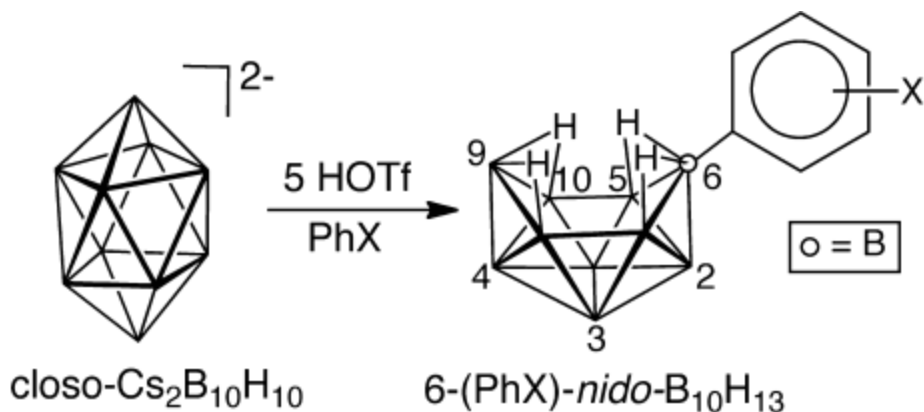


Рис. 10. Схема получения [6-(PhX)-B₁₀H₁₃] [51].

Тогда как в случае циклогексана выход [6-(C₆H₁₁)-B₁₀H₁₃] составляет около 10 % и наблюдается преимущественно образование [6-(CF₃SO₃)-B₁₀H₁₃] [49].

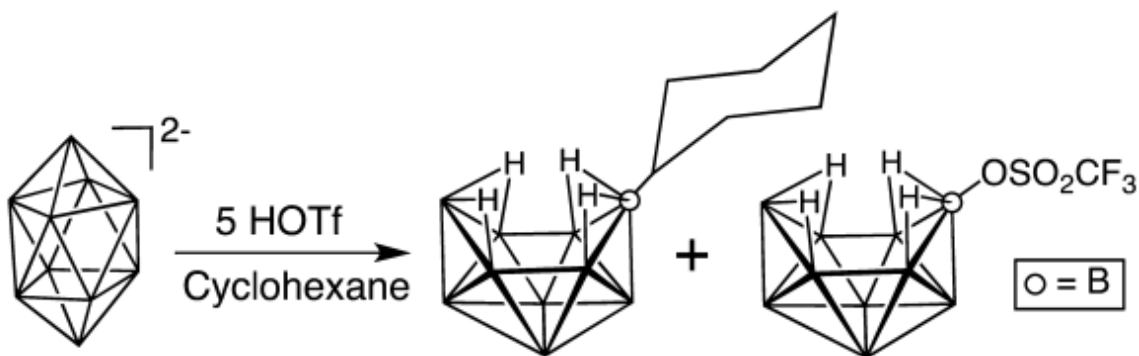


Рис. 11. Схема взаимодействия аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ с циклогексаном в присутствии CF₃SO₃H [49].

В работе [49] был предложен механизм образования данных *нидо*-боранов. На первой стадии происходит последовательное протонирование *клозо*-декаборатного аниона [B₁₀H₁₀]²⁻.

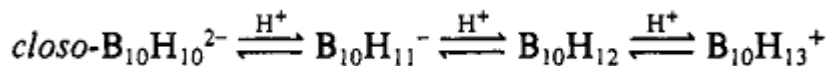


Рис. 12. Схема протонирования аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ трифторметансульфоновой кислотой

CF₃SO₃H [49].

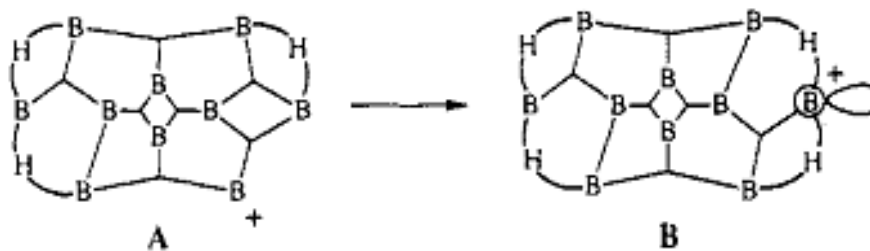


Рис. 13. Предполагаемое строение [B₁₀H₁₃]⁺ [49].

Положительно заряженный интермедиат [B₁₀H₁₃]⁺ является крайне неустойчивым из-за наличия вакантной орбитали и немедленно реагирует с образованием замещенных *нидо*-боранов.

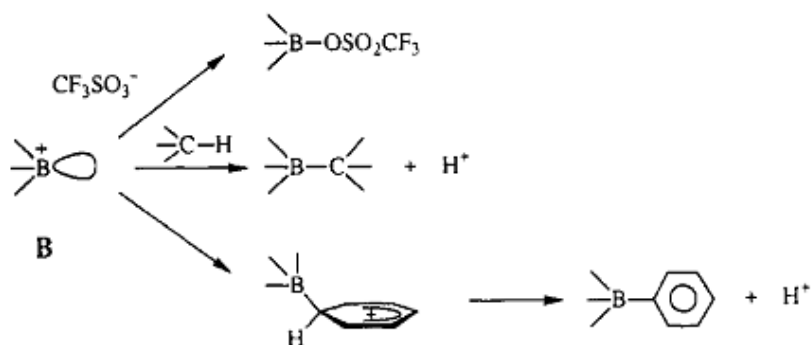


Рис. 14. Механизм взаимодействия [B₁₀H₁₃]⁺ с CF₃SO₃⁻, алканами и аренами [49].

В случае использования в качестве электрофильных индукторов концентрированной серной или фосфорной кислоты в среде гексана образуется преимущественно [6-(ОН)-B₁₀H₁₃]. Стоит отметить, что в данной работе [52] авторы постулируют образование промежуточного интермедиата [B₁₀H₁₂], при этом данный кластер имеет *нидо*-структуру.

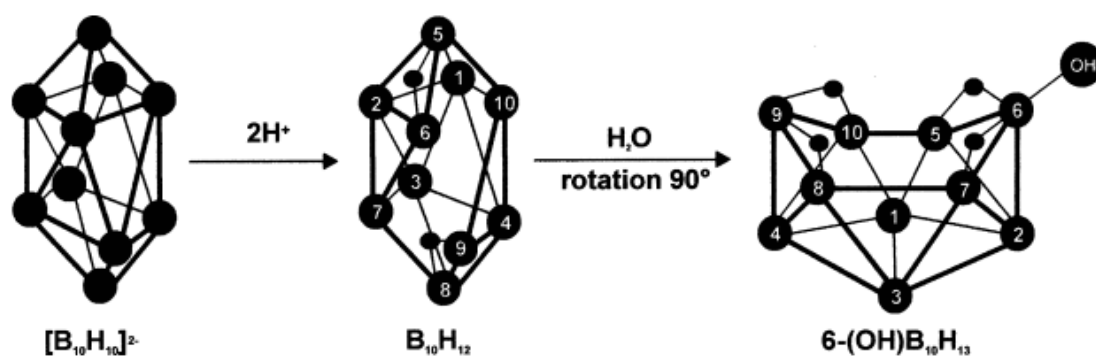


Рис. 15. Схема получения [6-(OH)-B₁₀H₁₃] [50].

Полученные замещенные *нидо*-карбораны могут реагировать с производными ацетилена с образованием функционализированных *орто*-карборанов [51].

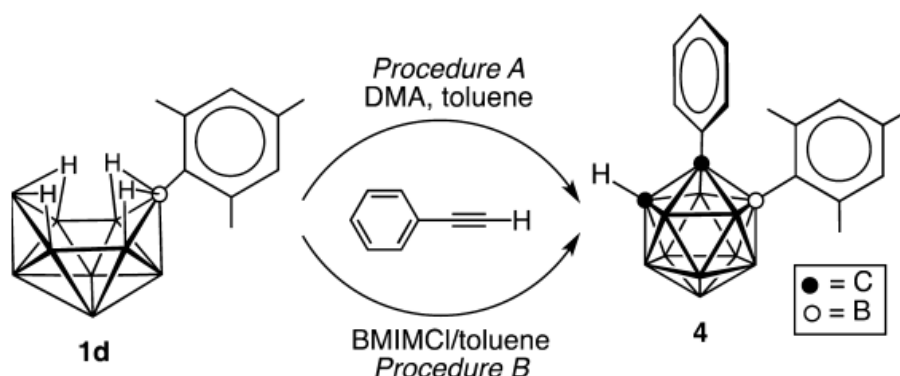


Рис. 16. Схема получения функционализированных *орто*-карборанов [51].

1.4. Функционализация *клозо*-декаборатного аниона на основе процессов нуклеофильного замещения.

Нуклеофильное замещение в *клозо*-декаборатном анионе [B₁₀H₁₀]²⁻ протекает региоспецифично с высокими выходами и в мягких условиях [53]. Процесс замещения атома водорода на нуклеофильную функцию проходит при содействии электрофильных индукторов и получил название электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение (EINS) [8,28]. При этом в зависимости от типа исходного борводородного субстрата и индуктора могут образовываться производные с различной степенью

замещения.

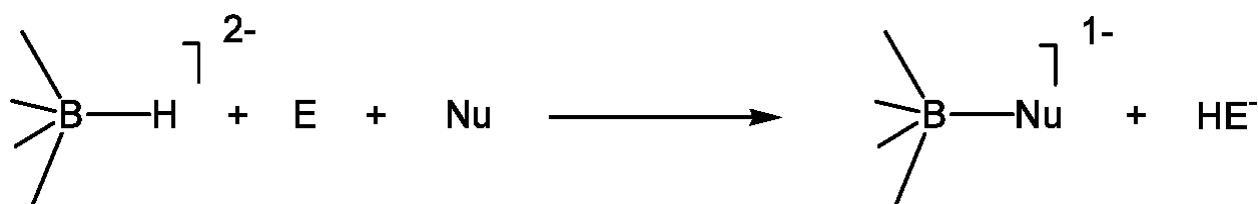


Рис. 17. Общая схема EINS-процессов [18].

Впервые механизм электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения был предложен для описания процессов замещения в арашнокарборане 4,5- $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$ [54].

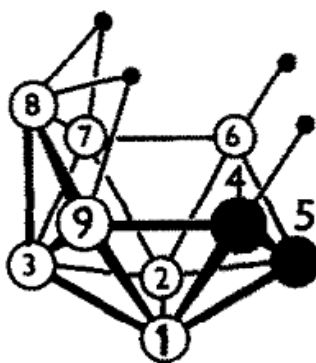


Рис. 18. Структура арашнокарборана 4,5- $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$ по данным PCA [54].



Рис. 19. Механизм EINS-процессов для 4,5- $\text{C}_2\text{B}_7\text{H}_{13}$ [54].

Позднее, данный механизм был распространен и на процессы, протекающие в *клозо*-боратных анионах $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ $n=10,12$ [55–58]. Основные стадии процесса замещения *экзо*-полиэдрических атомов водорода включают: взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона с электрофильным индуктором с образованием комплекса $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{E}]^-$, последующая атака нуклеофильной частицей в экваториальное положение полиэдра с одновременным элиминированием EH . Данный процесс аналогичен бимолекулярному ароматическому нуклеофильному замещению [59]. Также возможен и

мономолекулярный механизм, — отщепление EH с образованием интермедиата $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^-$ с последующей нуклеофильной атакой по образовавшейся «вакансии» [10].

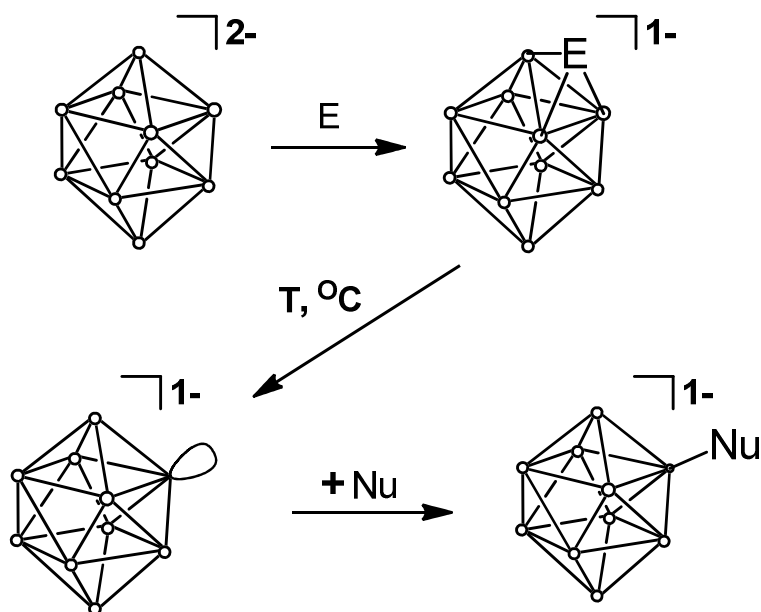


Рис. 20. Механизм EINS-процессов для аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$.

При этом возможно осуществление по крайней мере трех вариантов методик проведения EINS-процессов, включающих либо введение всех трех компонентов (субстрат: анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, электрофильный индуктор, нуклеофильный реагент), либо использование реагентов, сочетающих в себе функции сразу двух необходимых участников электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения [32,60–62].

В качестве нуклеофильных реагентов могут выступать различные малоосновные органические соединения (простые эфиры и тиоэфиры, нитрилы, амиды, мочевины, тиомочевины и др.) [8,12,63,64].

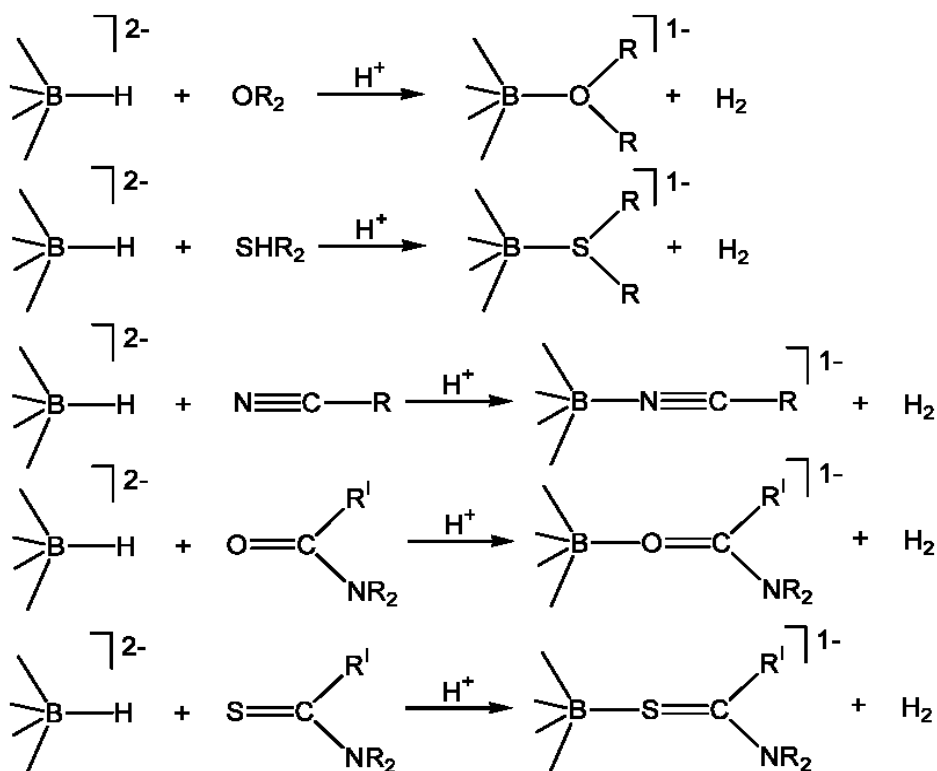


Рис. 21. Электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение в анионе $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ [10].

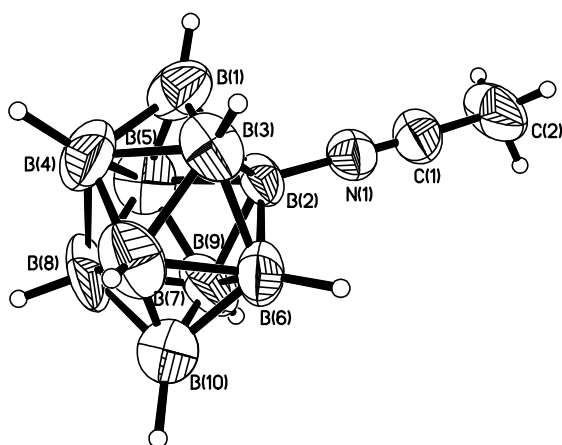


Рис. 22. Строение аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCCCH}_3]^-$ по данным РСА [64].

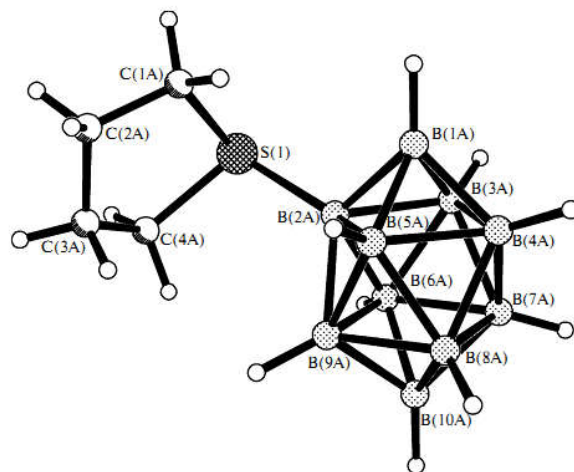


Рис. 23. Строение аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SC}_4\text{H}_8]^-$ по данным РСА [18].

В качестве электрофильных индукторов могут выступать кислоты Бренстеда и Льюиса: протонные кислоты, галогениды 4 и 13 групп, а также карбокатионы [65].

Реакции нуклеофильного замещения в *клозо*-декаборатном анионе, индуцируемые протонными кислотами, протекают с протонированием бороводородного кластера с образованием устойчивого интермедиата - аниона

$[B_{10}H_{11}]^-$. Данный анион может быть выделен в виде солей с крупными органическими катионами [66–68]. Так, при взаимодействии $Cat_2[B_{10}H_{10}]$ ($Cat = Bu_4N^+, Ph_4P^+, Ph_4As^+$) с карбоновыми кислотами образуются соли аниона $[B_{10}H_{11}]^-$. Выходы продуктов составляют 81–85%, однако при использовании смеси $HCOOH-CF_3COOH$ удается получить практически количественные выходы.

В ряде работ [69–72] была исследована кристаллическая структура ундекагидро-кклозо-декабортаного аниона. Данные ЯМР спектроскопии указывают на то, что при температуре 110 К дополнительный протон координирован к одной из апикальных граней (рис.7), при повышении температуры до комнатной дополнительный протон делокализуется по одному из апикальных поясов, тогда как при повышении температуры до 320–330 К наблюдается его миграция к соседнему апикальному поясу кластера.

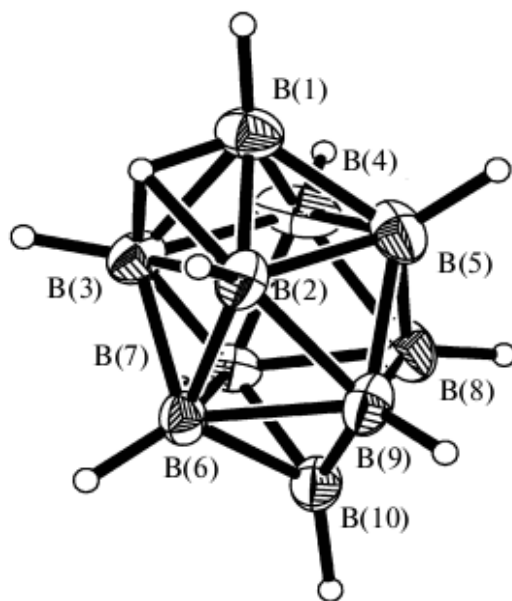


Рис. 24. Строение аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ по данным РСА [72].

Кислоты Льюиса являются эффективными индукторами нуклеофильного замещения в кклозо-декабортаном анионе. В работе [73], были описаны комплексы аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с кислотами Льюиса. Так, при взаимодействии солей кклозо-декабортаного аниона с $AlCl_3$ в различных соотношениях могут быть выделены соединения вида $Cat_2[B_{10}H_{10}(AlCl_3)_2]$ и

$\text{Cat}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}(\text{Al}_2\text{Cl}_6)_2]$ ($\text{Cat} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Et}_4\text{N}^+, \text{Bu}_4\text{N}^+$) (рис.6).

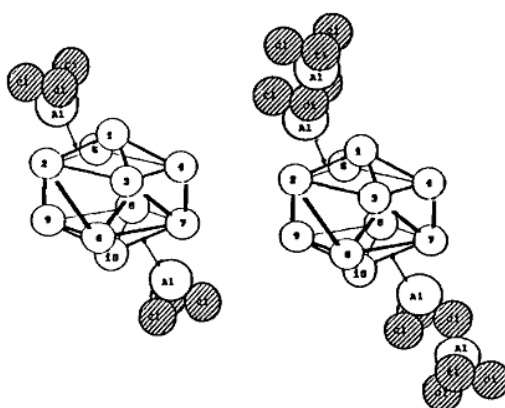


Рис. 25. Предполагаемое строение комплексов аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с хлоридом алюминия [73].

Данные комплексы играют роль интермедиатов в процессах нуклеофильного замещения. При этом в отсутствие в реакционной среде нуклеофила происходит раскрытие борного остова с образованием производных декаборана [52]. При этом степень замещения определяется соотношением кластер : индуктор. Молярное соотношение кластер: электрофильный индуктор 1:2 позволяет получить монозамещенные *клозо*-декабораты, тогда как соотношение 1:6 – дизамещенные производные.

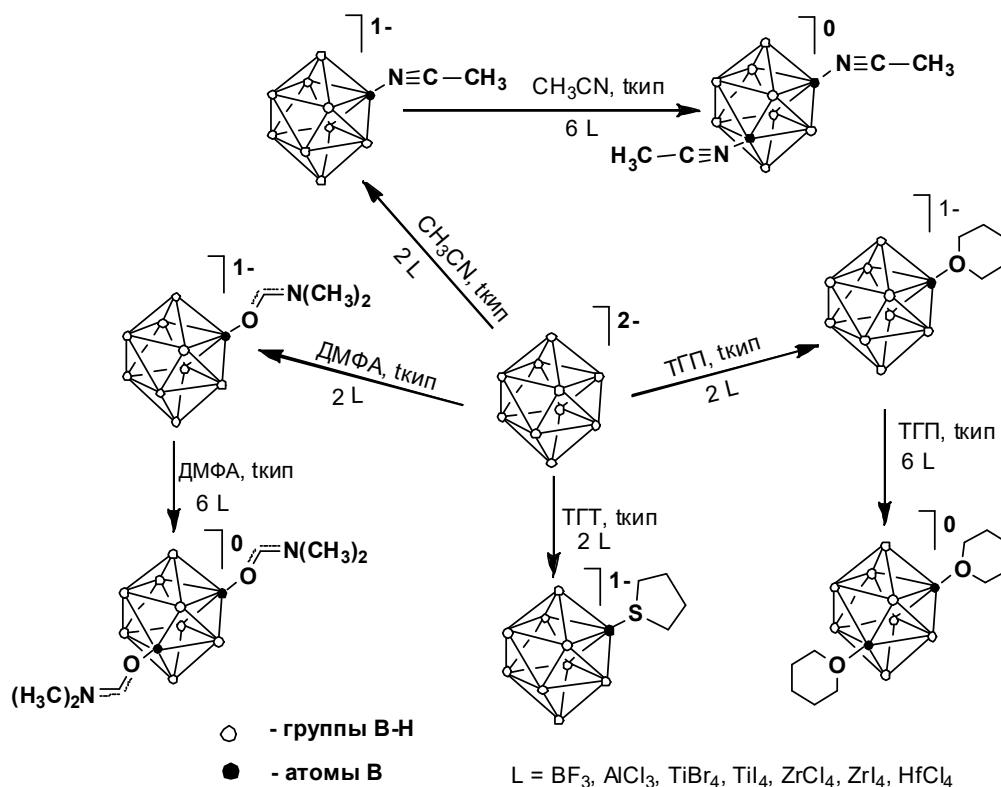


Рис. 26. EINS-процессы в анионе $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, индуцируемые кислотами Льюиса [10].

Стоит отметить, что несмотря на большое количество подходов к получению дизамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона не всегда остается ясной региоселективность описанных процессов. Дизамещенные производные общего вида $[B_{10}H_8(Nu)_2]$ могут существовать в виде двух региоизомеров $[2,7(8)-B_{10}H_8(Nu)_2]$ и $[2,6(9)-B_{10}H_8(Nu)_2]$.

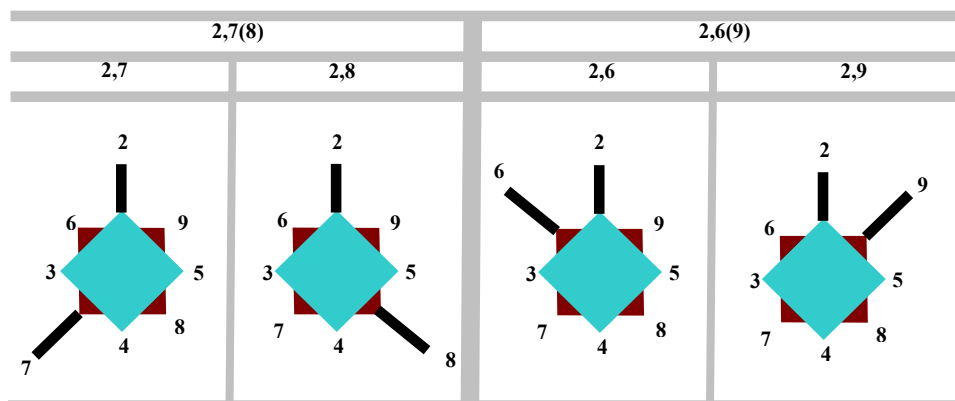


Рис. 27. Схематическое строение дизамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона $[2,7(8)-B_{10}H_8(Nu)_2]$ и $[2,6(9)-B_{10}H_8(Nu)_2]$ [74].

1.5. Функционализация *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород

На данный момент разработано множество подходов к получению разнообразных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород: оксониевых, карбоксилатных, карбоксониевых, гидроксипроивзодных. В основе данных подходов используются разнообразные процессы, основанные на реакциях электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. При этом тип исходного *клозо*-декаборатного синтона и индуктора непосредственно влияют на степень замещения и регио-селективность процессов.

1.5.1. Подходы к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона

Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с простыми циклическими эфирами в присутствии CF_3COOH приводит к образованию соответствующих

монозамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона [75]. При этом продукты с более высокой степенью замещения не наблюдались ни при увеличении количества трифторуксусной кислоты, ни при увеличении времени синтеза. При этом данный метод получения оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона характеризуется образованием наряду с целевыми веществами карбоксилатного продукта общего вида $[B_{10}H_9OC(O)CF_3]^{2-}$.

Использование в качестве стартового борсодержащего синтона аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ позволяет избежать образования побочных продуктов и открывает возможность получать монозамещенные оксониевые производные с практически количественными выходами [63].

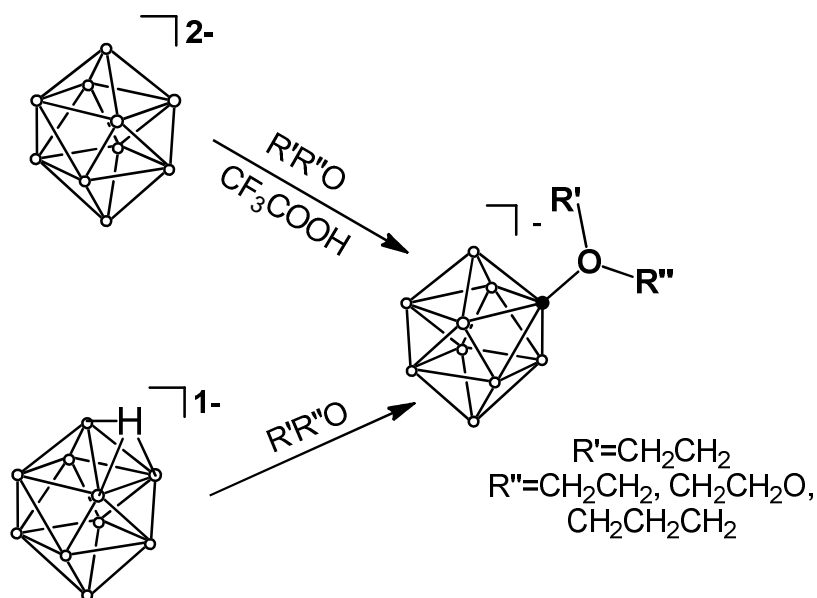


Рис. 28. Схема получения монозамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_9(OR'R'')]^-$.

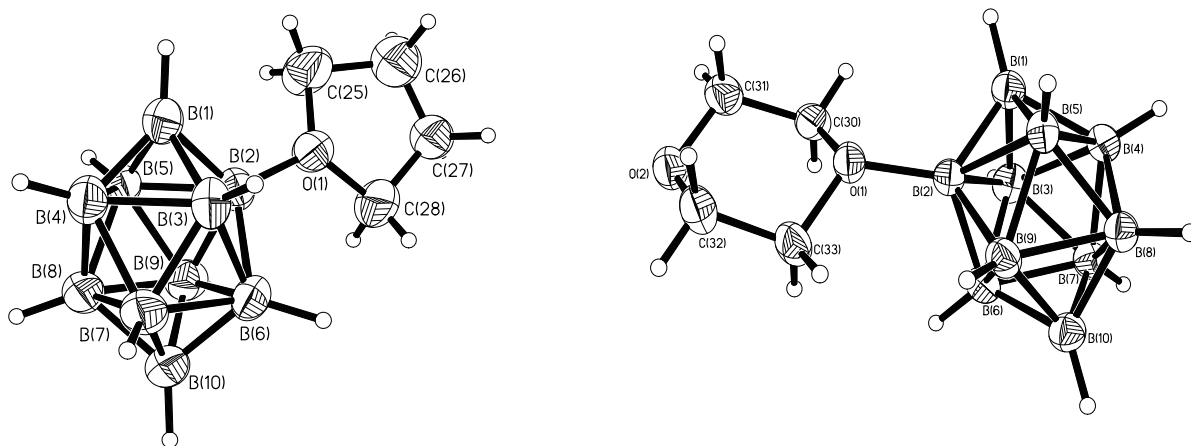


Рис. 29. Структура анионов $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}_6\text{H}_5)]^-$ и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O})]^-$ [63].

Иной подход к получению монозамещенных оксониевых производных основан на взаимодействии *клозо*-декаборатного аниона с виниловыми эфирами в присутствии трифторуксусной кислоты CF_3COOH [10,18]. Однако данный метод характеризуется меньшими выходами по сравнению с описанными выше, так как данный процесс сопровождается побочными реакциями полимеризации виниловых эфиров.

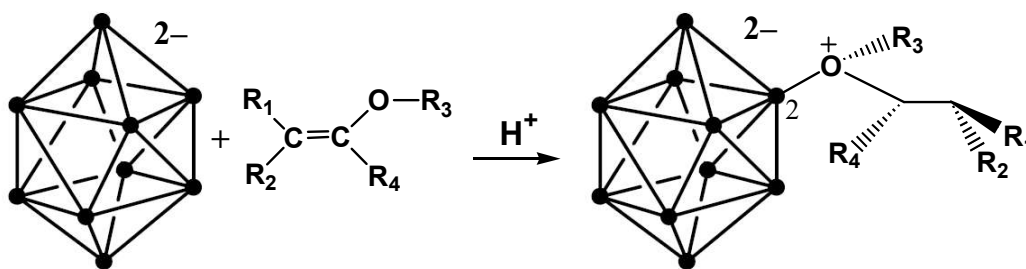


Рис. 30. Схема взаимодействия *клозо*-декаборатного аниона с виниловыми эфирами в присутствии CF_3COOH [18].

Для получения дизамещенных оксониевых производных $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')_2]^0$ в качестве электрофильных индукторов использовались AlCl_3 [76] и безводный HCl [77,78]. Приведенные подходы имеют ряд недостатков. Так, в случае использования хлорида алюминия требуется большой избыток индуктора, что приводит к снижению выхода целевых

оксониевых производных, за счет протекания побочных процессов раскрытия *клозо*-боратного остова. В случае использования безводного HCl в реакционную смесь вводится большой избыток индуктора, что также может приводить к образованию *нидо*-боранов. Также стоит отметить, что в приведенных работах региоизомерный состав образующихся дизамещенных продуктов в данных работах не устанавливался.

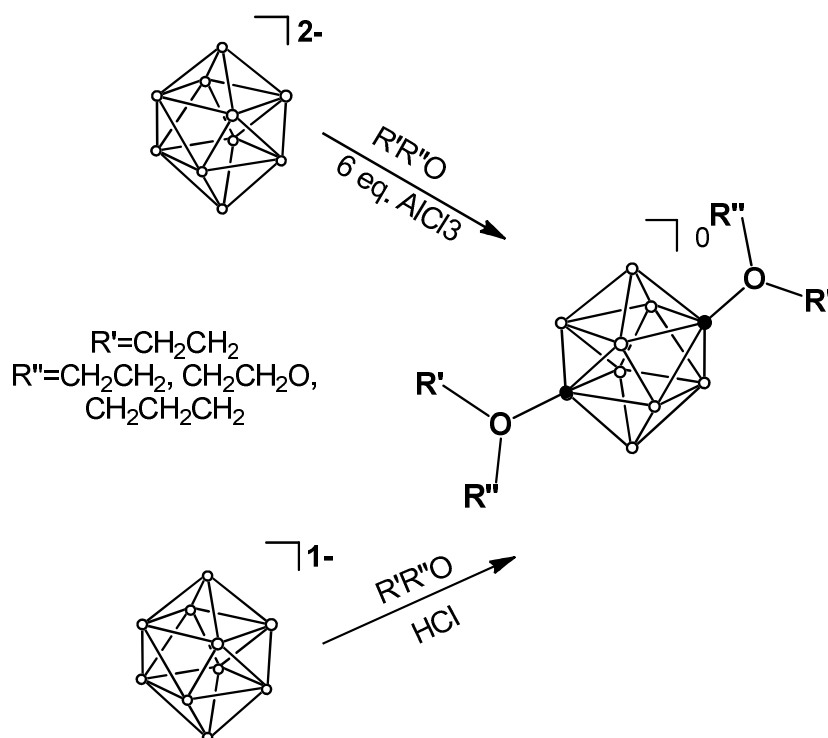


Рис. 31. Схема получения дизамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}_1\text{R}_2)_2]$.

В работе [74] были описаны основные стадии процесса получения дизамещенных производных, на примере взаимодействия аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с циклическими эфирами в присутствии AlCl_3 . На первой стадии образуется аддукт $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}(\text{AlCl}_3)_2]^{2-}$. Затем происходит введение первого нуклеофила и одновременное элиминирование частицы $[\text{AlHCl}_3]^-$ с образованием $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OR}_1\text{R}_2)(\text{AlCl}_3)]$. Наконец происходит отрыв еще одной частицы $[\text{AlHCl}_3]^-$ с образованием дизамещенного оксониевого производного общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}_1\text{R}_2)_2]$.

1.5.2. Раскрытие циклических заместителей в замещенных производных клозо-декаборатного аниона

Оксониевые производные клозо-декаборатного аниона способны вступать в реакции раскрытия экзо-полиэдрических циклических заместителей при взаимодействии с нуклеофильными реагентами [79–81]. При этом образуются соединения, содержащие пendantsкую функциональную группу.

В качестве нуклеофильных реагентов могут быть использованы разнообразные нейтральные и отрицательно заряженные нуклеофилы [82,83].

В качестве циклических заместителей могут использоваться как циклы с одним гетероатомом, так и «большие» циклические молекулы, например, краун-эфиры [18,84]. Данное обстоятельство открывает возможность для последующей модификации заместителей, позволяя варьировать длину пendantsкой цепочки, а также тип и число донорных атомов в заместителе.

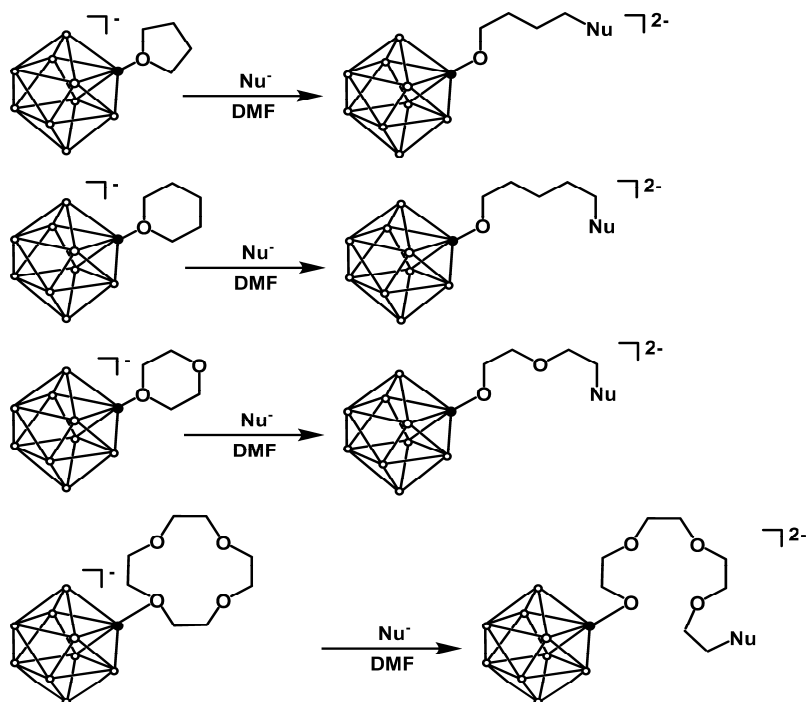


Рис. 32. Схема взаимодействия с нуклеофильными агентами оксониевых производных клозо-декаборатного аниона [10].

В качестве нуклеофилов могут быть использованы нейтральные нуклеофильные реагенты в протонных полярных растворителях: аммиак (в H_2O), первичные, вторичные, третичные амины (в спиртах).

При использовании в качестве нуклеофилов галогенид-ионов раскрытие цикла происходит в очень незначительной степени из-за обратимости процесса [18]. Только при использовании фторид-иона в диметилсульфоксиде удается провести реакцию раскрытия оксониевого заместителя с приемлемым выходом.

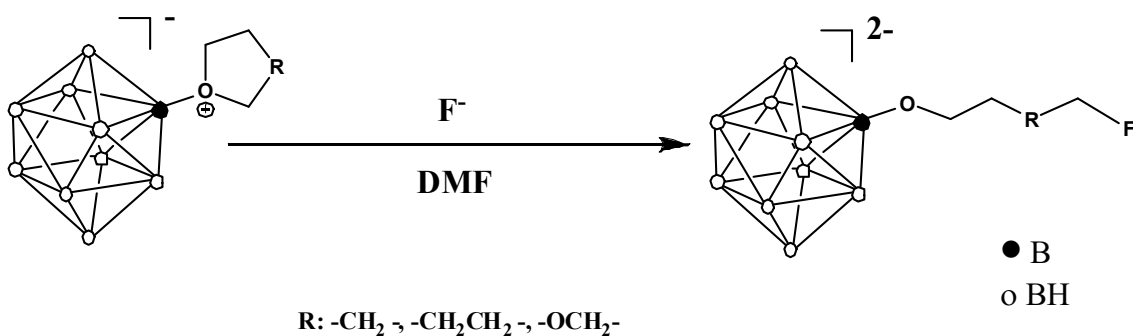


Рис. 33. Схема взаимодействия оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с фторид-ионами [10].

В случае взаимодействия тетрагидрофуранового производного *клозо*-декаборатного с сильными нуклеофилами (RLi, SH⁻, I⁻, и т.п. в диметилсульфоксиде и диметилформамиде) образуется сложная смесь продуктов *inco*-замещения *экзо*-полиэдрического заместителя на нуклеофил и молекулу растворителя. В отдельных случаях (если нуклеофил обладает восстановительными свойствами, например SH⁻) происходит образование исходного *клозо*-декаборатного аниона [B₁₀H₁₀]²⁻ [18,74].

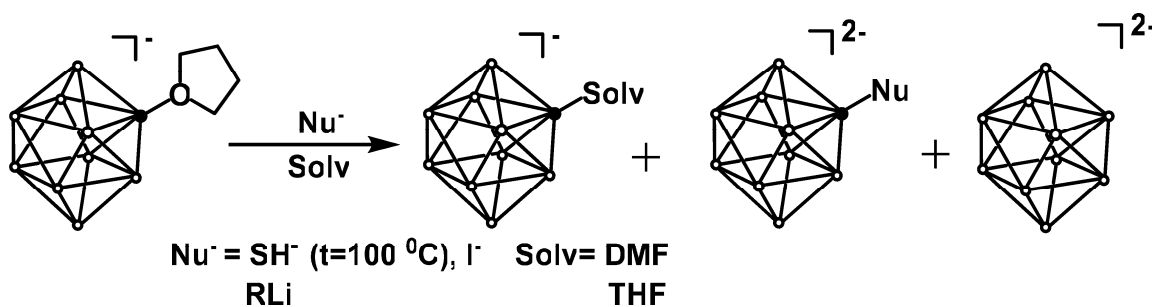


Рис. 34. Схема взаимодействия [B₁₀H₉(OC₄H₈)]⁻ с нуклеофилами [10].

Использование различных C-нуклеофилов позволяет получать продукты на

установленных ступенях (в различных температурных интервалах) образуется только по одному из всех возможных региоизомеров [85]. По мере роста температуры синтеза, происходит последовательное образование моно-, ди-, три- и тетразамещенных продуктов с выходами 89–92%.

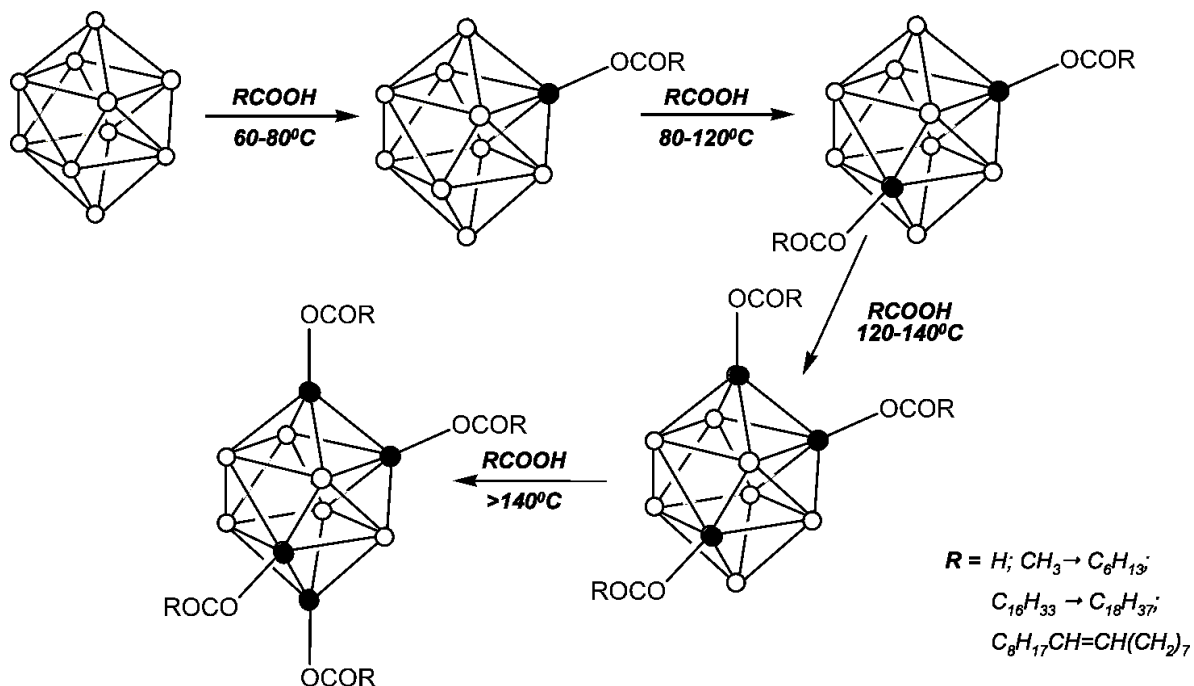


Рис. 37. Синтез карбоксилат-клозо-декаборатов (оптические изомеры не показаны); для $R = \text{H}, \text{CH}_3$ реализуются только 2 первые стадии [85].

На первой стадии в температурном интервале 60–80°C образуется монозамещенное карбоксилатное производное. При этом первоначальная нуклеофильная атака осуществляется в экваториальную позицию с образованием 2-ацилокси-клозо-декабората $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OC}(\text{O})\text{R})_n]^{2-}$. Данный процесс имеет EINS-механизм и был исследован на примере взаимодействия клозо-декаборатного аниона и муравьиной кислоты HCOOH [86]. Первоначально, в отсутствии нагревания происходит образование ассоциатов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-} \cdot \text{HCOOH}$. Кислотный остаток HCOO^- элиминируется и образуется анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$. При повышении температуры происходит отрыв молекулы водорода и образование интермедиата $[\text{B}_{10}\text{H}_9]^-$. Образующийся интермедиат является неустойчивым и немедленно взаимодействует с формиат-ионом с образованием $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{H})]^{2-}$ [86].

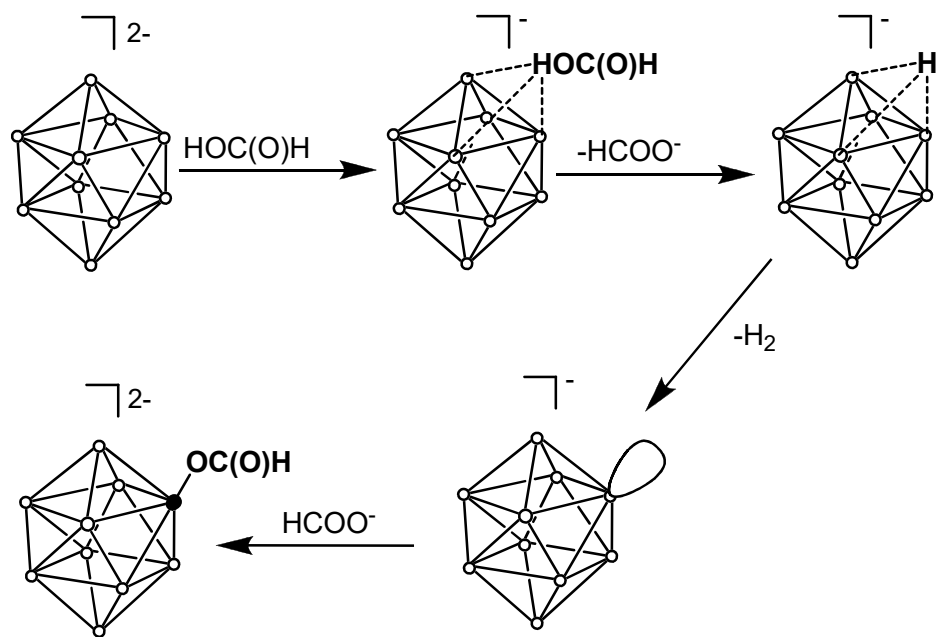


Рис. 38. Механизм образования $[B_{10}H_9(OC(O)H)]^{2-}$.

Введение второго карбоксилатного заместителя происходит в температурном интервале 80-120°C. Замещение происходит в соседний, к уже введенной функциональной группе, экваториальный пояс с образованием 2,7(8)-изомера.

Точное строение продуктов первой и второй ступеней замещения *клозо*-декаборатного аниона было установлено методом РСА на примере комплексов свинца (II).

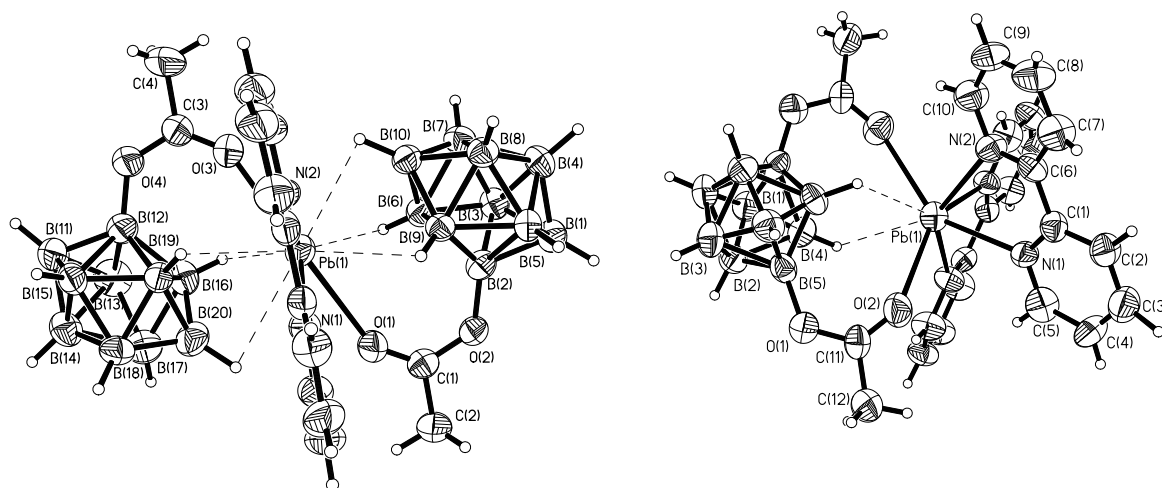


Рис. 39. Фрагменты кристаллических структур $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pb}(\text{bipy})(\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3))_2]$ и $[\text{Pb}(\text{bipy})_2(\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3))_2]$ [85].

При увеличении температуры реакции выше 120°C удается заместить также и апикальные вершины аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$, полное замещение апикальных позиций с введением четвертого заместителя приводит к образованию 1,2,7,10-тетраацилокси-гексагидро-клато-декаборатного аниона. Протекание дальнейшего замещения невозможно из-за низкой стойкости образующихся четырехзамещенных производных при высоких температурах. Нагревание растворов замещенных карбоксилатов в карбоновых кислотах ($> 140\text{-}170^\circ\text{C}$) приводит к их полному окислению.

В карбоксилатных производных экзо-полиэдрический заместитель присоединяется к клато-боратному остову по гидроксильному атому кислорода. В случае карбоксоновых производных заместитель присоединяется по карбонильному атому кислорода с образованием зарядопониженной системы. Стоит отметить, что подобные карбоксоновые производные, впервые наблюдались в случае бис-(1,2-дикарболлидо)-3-кобальтата(1-) на основе взаимодействия данного кластера с карбоновыми кислотами в присутствии серной кислоты [87].

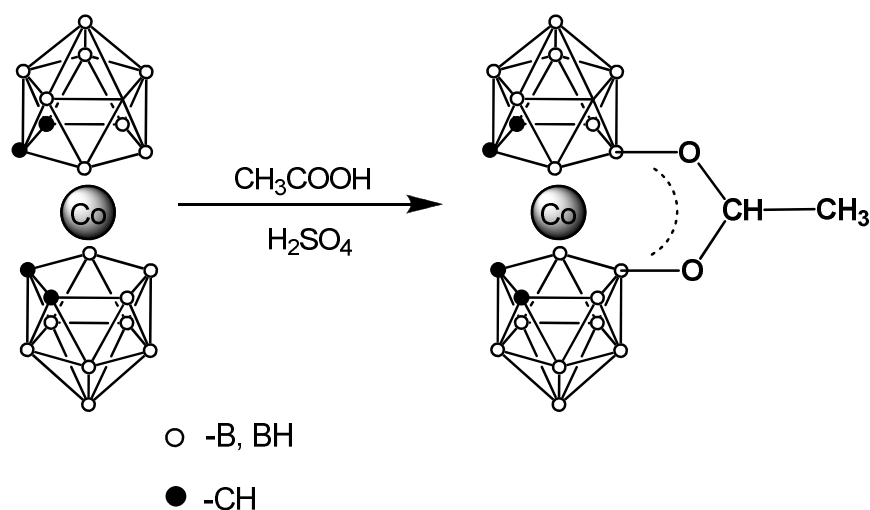


Рис. 40. Схема получения карбоксииевых производных бис-(1,2-дикарболлидо)-3-кобальт(1-)ата.

В случае взаимодействия тетрафенилфосфониевых и тетрафениларсониевых солей *клозо*-декаборатного аниона с уксусной кислотой CH_3COOH наблюдается образование карбоксииевого производного *клозо*-декаборатного аниона [88,89] Выход целевого продукта составляет 15%.

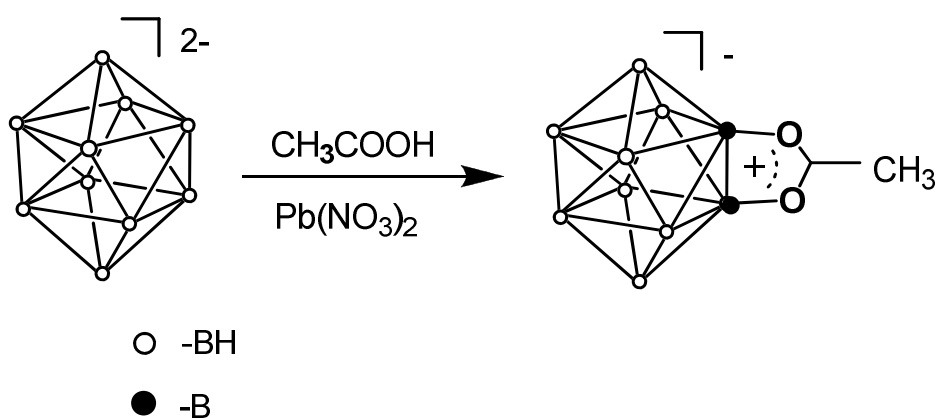


Рис. 41. Схема получения $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$.

Иной подход к получению карбоксииевых производных *клозо*-декаборатного аниона основан на взаимодействии $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с *N,N*-дизамещенными амидами (*N,N*-диметилформамидом, *N*-метилпиролидоном) в присутствии кислот [90,91] приводит к последовательному образованию соответствующих моно- и дизамещенных продуктов с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород. Позднее [24] методом РСА удалось определить

структуру соединения $(PPh_4)[2-B_{10}H_9(NMP)]$ (на рис. 42 представлено строение аниона).

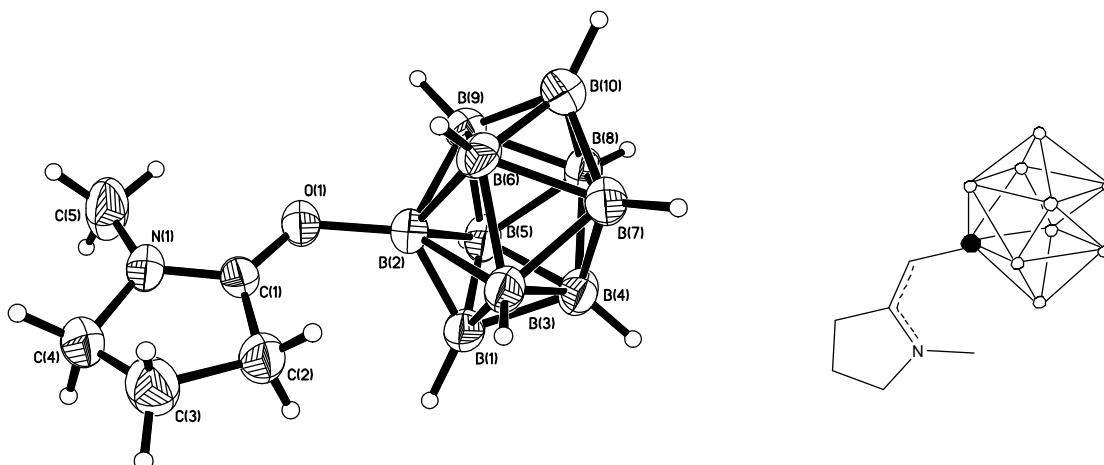


Рис. 42. Строение аниона $[B_{10}H_9NMP]^-$ по данным РСА [90].

1.5.4. Гидрокси- и алкоксипроизводные клозо-декаборатного аниона.

В отличие от клозо-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ гидроксипроизводные клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{(10-n)}(OH)_n]^{2-}$ нельзя получить с помощью процессов, основанных на прямом замещении атома водорода на гидроксильную группу. Тогда как для клозо-додекаборатного аниона известно несколько подобных реакций. Так, в работе [92] на основе взаимодействия аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с водным раствором концентрированной серной кислоты удалось получить $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$.

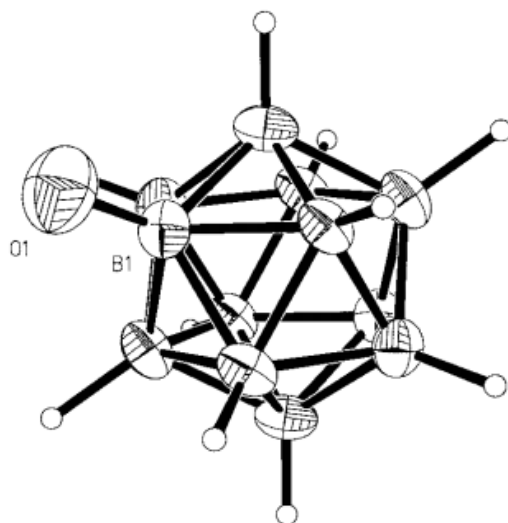


Рис. 43. Строение аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ по данным РСА [92].

Для данного процесса был предложен механизм, включающий несколько последовательных стадий. На первой стадии происходит протонирование аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с образованием $[B_{12}H_{13}]^-$. В отличие от аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ $[B_{12}H_{13}]^-$ является крайне неустойчивым, поэтому затем немедленно происходит элиминирование молекулы водорода, с одновременной атакой молекулы воды по образовавшейся вакансии. После чего происходит обратимое отщепление протона от атома кислорода с образованием целевого $[B_{12}H_{11}(OH)]^{2-}$.

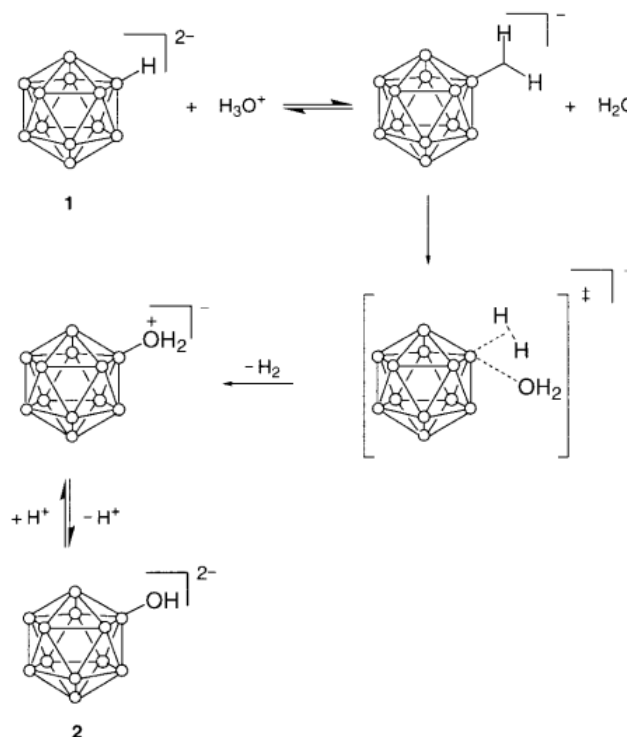


Рис. 44. Механизм образования $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ [92].

Кипячение аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с 30% раствором перекиси водорода в течение 13 дней приводит к исчерпывающему замещению атома водорода на гидроксильные группы и образованию аниона $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ [93].

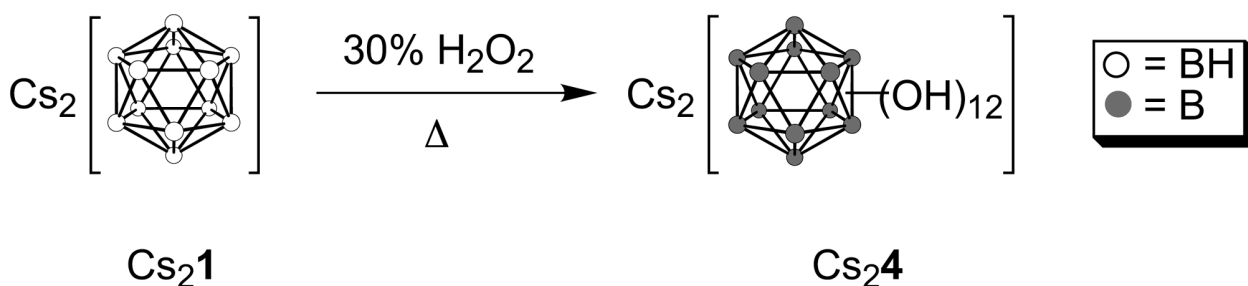


Рис. 45. Схема получения $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ [93].

Для получения гидрокси-кклозо-декаборатов $[B_{10}H_{(10-n)}(OH)_n]^{2-}$ $n=1,4$ были использованы подходы, основанные на щелочным гидролизе, соответствующих карбоксилатных и карбоксоновых производных.



Рис. 46. Схема получения гидрокси-производных $[B_{10}H_{(10-n)}(OH)_n]^{2-}$ [85].

Еще одним методом синтеза моногидроксипроизводного $[2-B_{10}H_9OH]^-$ является щелочной гидролиз N-метилпирролидинового производного $[2-B_{10}H_9(NMP)]^-$ [34].

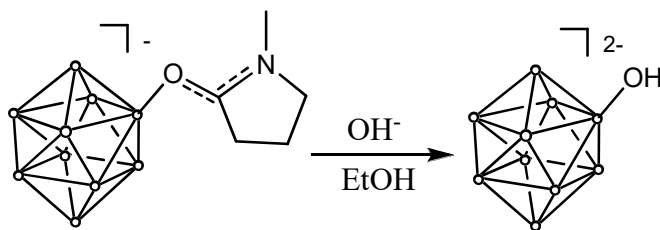


Рис. 47. Получение моногидроксипроизводного $[2-B_{10}H_9OH]^-$ из $[2-B_{10}H_9(NMP)]^-$ [91].

1-гидрокси-кклозо-декаборатное производное $[1-B_{10}H_9OH]^-$ можно получить из diazonиевого производного $[1-B_{10}H_9N_2]^-$ с последующим взаимодействием с гидроксид-ионом (рис. 20) [94].

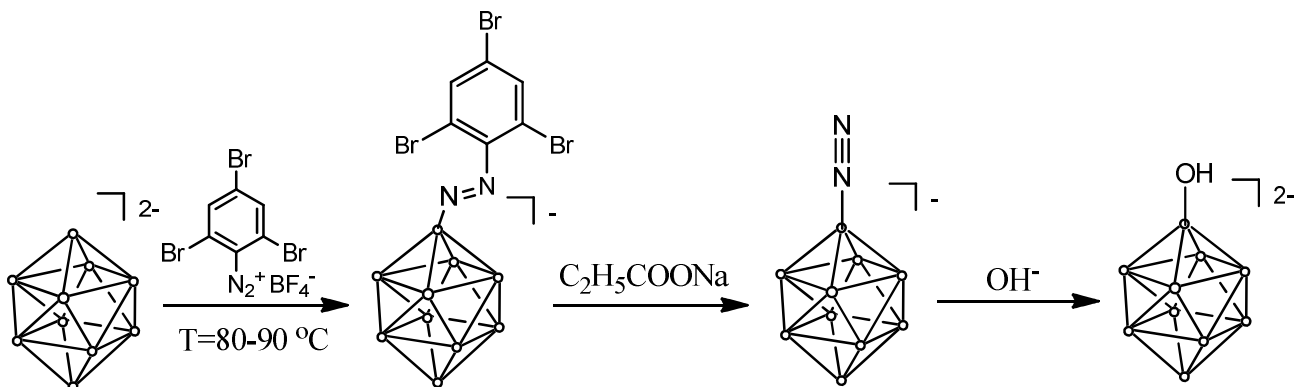


Рис 48. Получение 1-гидрокси-кклозо-декаборатного производного $[1-B_{10}H_9OH]^-$ [94].

Методом РСА удалось определить строение комплекса $(Pb(bipy))[2-$

$B_{10}H_9OH)(DMF)]*DMF$ (Рис.18), где анион $[2-B_{10}H_9OH]^-$ выступает в роли лиганда.

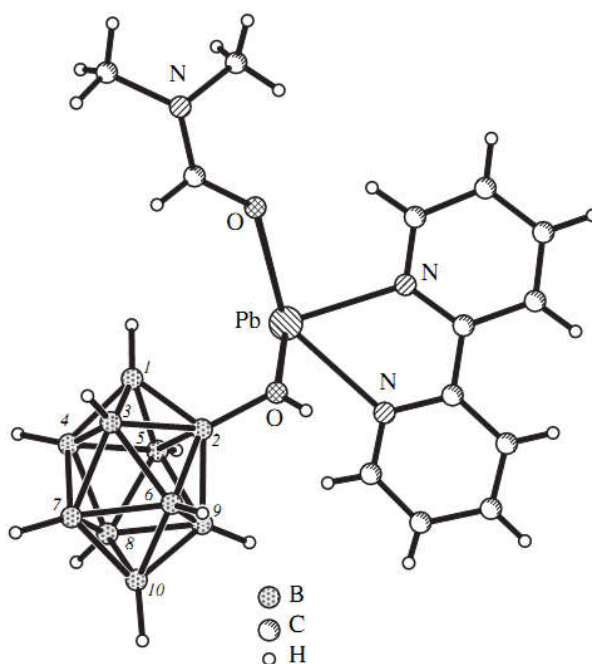


Рис. 49. Строение комплекса $(Pb(bipy)[2-B_{10}H_9OH)(DMF)]*DMF$ по данным РСА [85].

В работе [88] удалось получить бифункциональные производные *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2,7-B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]^{2-}$, содержащие одновременно гидроксильные и карбоксилатные группы.

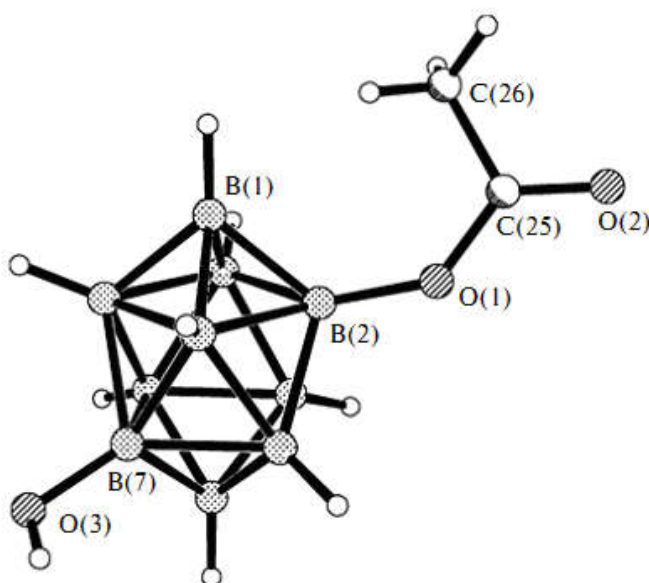


Рис. 50. Строение комплекса $[2,7-B_{10}H_8(OH)(OC(O)CH_3)]^{2-}$ по данным РСА [88].

Данные процессы основаны на неполном гидролизе водно-спиртовым раствором щелочи, диацетатного производного $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^{2-}$ [88].

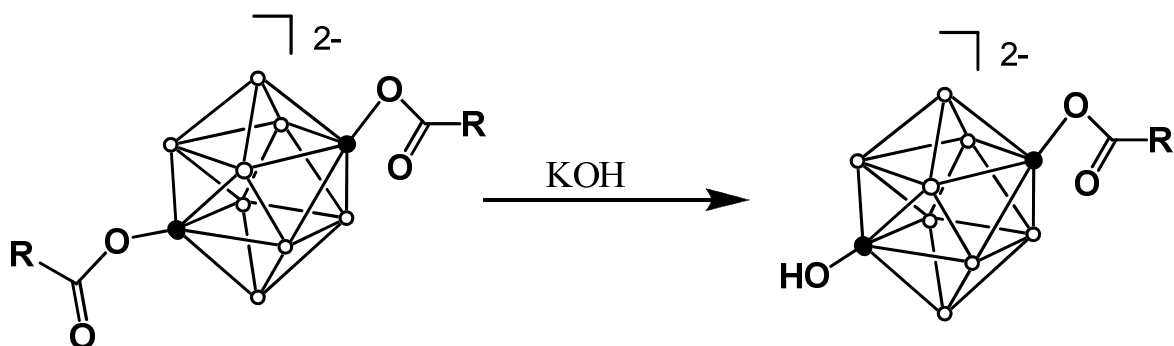


Рис. 51. Схема получения $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2-}$ [88].

Также на основе щелочного гидролиза дизамещенного карбоксииевого производного $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$ был выделен и охарактеризован изомерный продукт $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2-}$ [88].

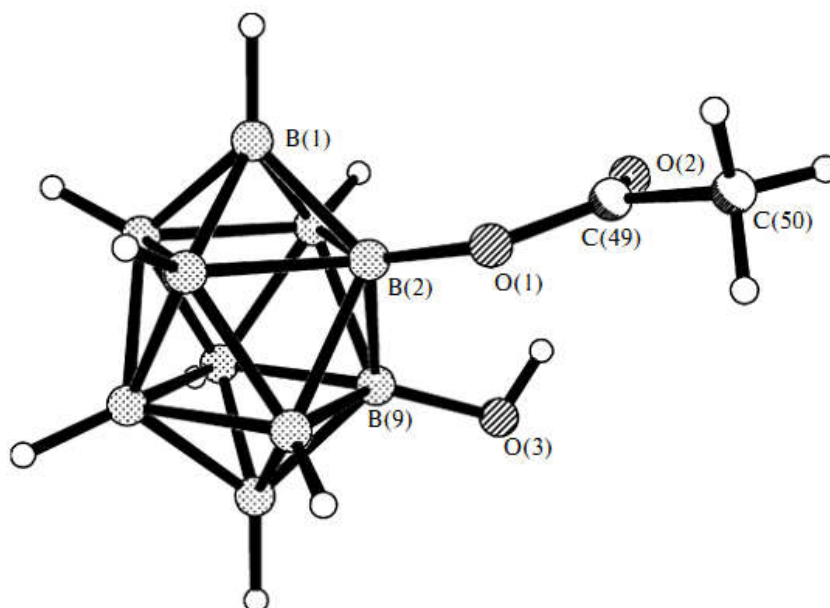


Рис. 52. Строение комплекса $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2-}$ по данным РСА [88].

Гидроксипроизводные *клозо*-боратных анионов могут выступать как перспективные синтоны для дальнейшей модификации. В работе [95] были изучены реакции алкилирования и ацилирования моногидроксипроизводного $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OH})]^{2-}$.

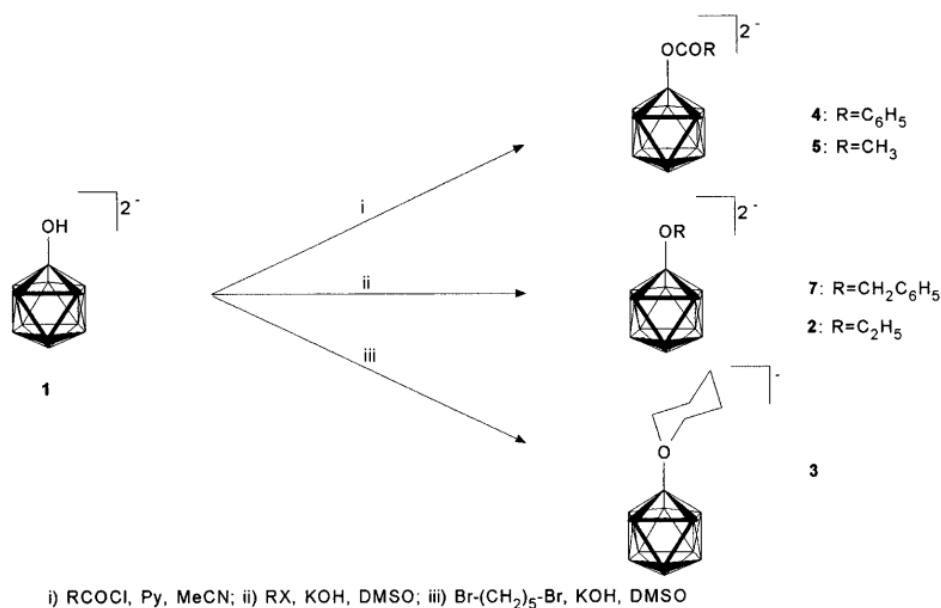


Рис. 53. Реакции алкилирования и ацилирования аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ [95].

Особый интерес представляет исчерпывающее алкилирование аниона $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ для разработки дендримеров, которые могут быть весьма перспективными веществами для БНЗТ [96–98].

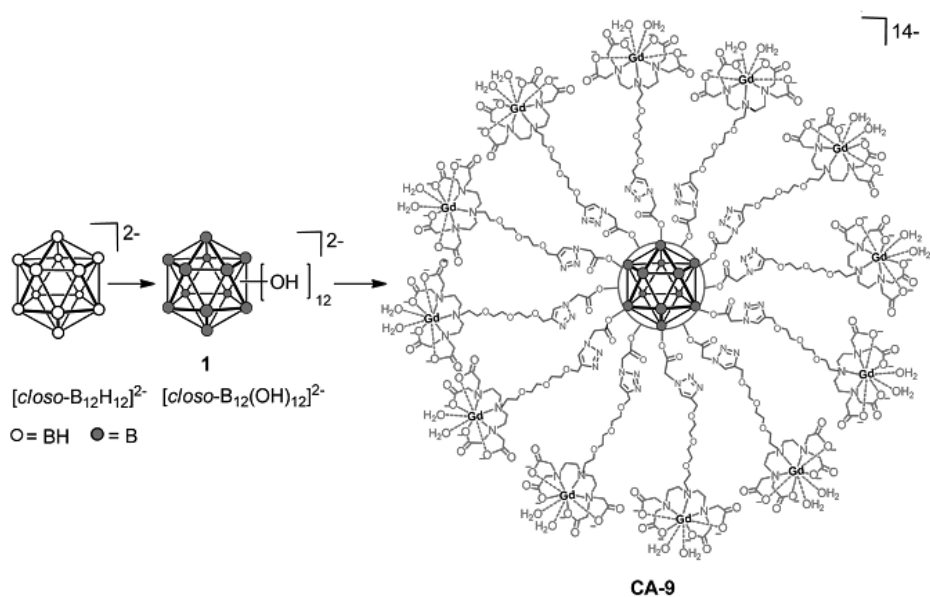


Рис. 54. Подход к получению дендримеров на основе $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ [97].

В случае *клозо*-декаборатного аниона подходы к функционализации гидроксипроизводных изучены гораздо в меньшей степени. Так, в работе [91] были предложены подходы к получению алкоксипроивзодных *клозо*-декаборатного аниона на основе реакций алкилирования моногидрокси-

производных.

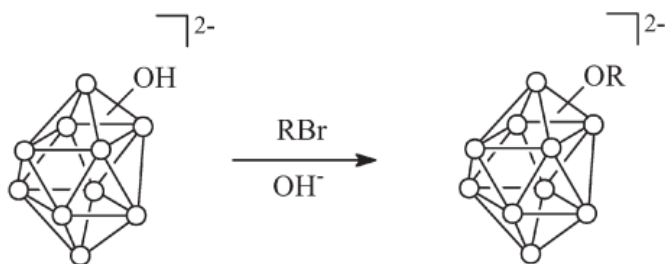


Рис. 55. Реакции алкилирования аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$ [91].

1.6. Заключение по литературному обзору

Таким образом, на данный момент разработано множество подходов к функционализации *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ на основе реакций электрофильного, радикального и нуклеофильного замещения. Наиболее изученными являются процессы, основанные на реакциях электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. Малоосновные органические соединения такие как простые эфиры, карбоновые кислоты и их производные (сложные эфиры, амиды, нитрилы) выступают в качестве нуклеофилов. На данный момент, разработано несколько подходов к получению монозамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона. Однако, известные методики получения дизамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона отличаются сложностью аппаратного оформления и неудобством выделения целевых продуктов. Также нет надежных данных о региоселективности данных процессов. Именно этим и обусловлен выбор цели и задач настоящей работы, посвященной созданию новых методов направленного синтеза функциональных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями В-О.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методы исследования и анализа

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo проведено в ЦКП «Исследовательский научно-аналитический центр ФГУП «ИРЕА».

ИК-спектры синтезированных соединений записывали на ИК Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–300 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом (Aldrich) масле.

Спектры ЯМР (¹H, ¹¹B, ¹³C) растворов исследуемых веществ в CD₃CN записывали в ЦКП ИОНХ РАН на спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

Рентгеноструктурный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН и ЦКП ИФХЭ РАН на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK α) при температуре 100 К. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [99]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL97 [100]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (кроме разупорядоченных, если такие имеются). Атомы Н боргидридного фрагментов локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений.

2.2. Синтез и очистка исходных веществ и реагентов

Ацетонитрил кипятили с обратным холодильником над гидридом кальция для удаления остатков воды в течение нескольких часов и перегоняли при атмосферном давлении в атмосфере сухого аргона ($t_{\text{кип}} = 81 \text{ }^\circ\text{C}$).

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

4-Диоксан ($t_{\text{кип.}} = 101^\circ\text{C}$) и тетрагидрофуран ($t_{\text{кип.}} = 65,4^\circ\text{C}$) кипятили с обратным холодильником 2 ч, затем встряхивали с твердым гидроксидом калия и оставляли до разрушения гранул КОН. Раствор фильтровали, кипятили над натрием и перегоняли при атмосферном давлении.

Прочие растворители марки ХЧ и ОСЧ использовали без дополнительной очистки.

$(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$. Синтез проводили по известной методике, через стадию синтеза 1,6-бис-(триэтиламин-декаборана) [18].

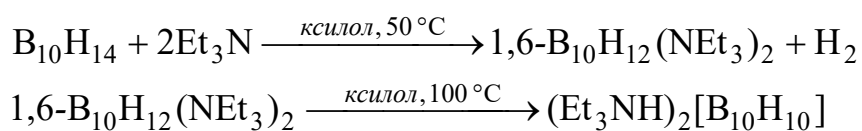


Рис 56. Синтез $(\text{Et}_3\text{NH})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ [18].

В трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную капельной воронкой, механической мешалкой, обратным холодильником, термометром, вводом аргона, помещали 300 мл перегнанного *орто*-ксилола, нагревали до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ и в течение 20 минут барботировали сухой аргон. Затем из капельной воронки прикапывали раствор 60 г (0,48 моль) сублимированного декаборана-14 в 200 мл *орто*-ксилола. Последующее добавление 205 г (2,03 моль) свежеперегнанного триэтиламина вызывало образование желтого осадка 1,6- $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{Et}_3\text{N})_2$. По окончании прикапывания триэтиламина температуру в колбе увеличивали до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали 3 часа, непрерывно продувая реакционную смесь аргоном, а затем кипятили при $144 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов.

В результате протекания реакции, сопровождающейся выделением водорода, цвет осадка изменялся до чисто белого. Не прекращая перемешивания, колбу охлаждали до 0 °С. Выпавший осадок $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром, высушивали на воздухе. Получено 130 г (выход по бору 87%).

$K_2[B_{10}H_{10}]$. 30.00 г (0.093 моль) $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ кипятили в 180 мл 2,5 молярного водного раствора КОН до полного отделения Et_3N . После чего медленно реакционный раствор упаривали, выпадающие кристаллы $K_2[B_{10}H_{10}] \cdot H_2O$ отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали спиртом. Полученную соль высушивали в вакууме (6,7 Па) при 120°С до прекращения потери массы. Получено 16.45 г $K_2[B_{10}H_{10}]$ (выход по бору 90%).

$Cs_2[B_{10}H_{10}]$. 30.00 г (0.093 моль) $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ кипятили в 180 мл 2,5 молярного водного раствора CsOH до полного отделения Et_3N . После чего медленно реакционный раствор упаривали, выпадающие кристаллы $Cs_2[B_{10}H_{10}] \cdot H_2O$ отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали спиртом. Полученную соль высушивали в вакууме (6,7 Па) при 120°С до прекращения потери массы. Получено 33.95 г $Cs_2[B_{10}H_{10}]$ (выход по бору 94%).

$(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ получали из водного раствора триэтиламмониевой соли 30.00 г (0.093 моль) переосаждением Bu_4NBr . Осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывая большим избытком воды. Полученные соли сушили в вакуумном сушильном шкафу ($p = 0,05$ Па) при 50 °С до полного удаления следов влаги. Выход количественный.

$(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}]^+$ получали по аналогичной методике. Выход 98%.

$(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$. В стакане объемом 400 мл 15.43 г $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ растворяли

в 100 мл НСООН и при перемешивании добавляли 50 мл CF_3COOH . Образующийся при этом белый осадок отделяли вакуумным фильтрованием, затем промывали на фильтре диэтиловым эфиром (2×40 мл). Полученные мелкие белые кристаллы высушивали в эксикаторе над КОН в течение 3–4 дней. Получено 7.54 г $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (81,5%).

$(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ получали по аналогичной методике. Получено 8,25 г $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ (83,2%).

2.3 Синтез оксониевых производных клозо-декаборатного аниона

2.3.1 Синтез монозамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(1\text{a})$). (Группы атомов по мере удаления их от борного остова здесь и далее обозначены буквами греческого алфавита в порядке α , β , γ , δ). 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ растворяли в смеси 5 мл дихлорметана (CH_2Cl_2), 5 мл диэтилового эфира ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$), 0.08 мл (0.9 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. После окончания процесса раствор концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Получено 0.32 г (90 %) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν (ВН): 2485 см^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 6.1 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), 0.7 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -5.9 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -21.7 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -23.1 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -29.6 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -30.7 (д, 1В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 9 H, B_{10}H_9), 4.22 (кв, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 3.19 (м, 8H, Bu_4N), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м, 8H, Bu_4N), 1.30 (т, 6H, $\text{CH}_3(\beta)$), 1.00 (т, 12H, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 78.6 ($\text{CH}_2(\alpha)$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 17.1 ($\text{CH}_2(\beta)$), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 24.70, С 55.24, Н 12.42, N 4.17; Вычислено (%): В 24.92, С 55.38, Н 12.78, N 3.23.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(C₃H₇)₂] (Bu₄N(2a)). 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂B₁₀H₁₀ растворяли в смеси 5 мл дихлорметана (CH₂Cl₂), 5 мл дипропилового эфира ((C₃H₇)₂O), 0.08 мл (0.9 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. После окончания процесса раствор концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из системы C₂H₅OH/C₄H₈O=1:1. Получено 0.31 г (81 %) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(C₃H₇)₂]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2480 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 6.1 (с, 1В, В_{зам}), 0.7 (д, 1В, В_{ап}), -5.9 (д, 1В, В_{ап}), -21.7 (д, 2В, В_{экр}), -23.1 (д, 2В, В_{экр}), -29.6 (д, 2В, В_{экр}), -30.7 (д, 1В, В_{экр}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.50–1.50 (м, 9 H, В₁₀H₈), 4.15 (кв, 4H, CH₂(α)), 3.19 (т, 8H, Вu₄N), 1.65 (м, 8H, Вu₄N), 1.42 (м, 8H, Вu₄N), 1.22 (м 4H, CH₂(β)), 1.00, 0.96 (сл, 18H, Вu₄N+CH₃(γ)); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 77.6 (CH₂(α)), 58.1 (Вu₄N), 23.2 (Вu₄N), 19.1 (Вu₄N), 16.5 (CH₂(β)), 12.8 (Вu₄N), 12.1 (CH₂(γ)). Найдено (%): В 23.45, С 57.53, Н 12.75, N 3.21; Вычислено (%): В 23.41, С 57.21, Н 12.88, N 3.03.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(C₄H₉)₂] (Bu₄N(3a)). 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂B₁₀H₁₀ растворяли в смеси 5 мл дихлорметана (CH₂Cl₂), 5 мл дипропилового эфира ((C₃H₇)₂O), 0.08 мл (0.9 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. После окончания процесса раствор концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из диоксана (C₄H₈O). 0.33 г (82 %) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(C₄H₉)₂]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν (BH): 2475 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 6,1 (с, 1В, В_{зам}), 0,7 (д, 1В, В_{ап}), -5,9 (д, 1В, В_{ап}), -21.7 (д, 2В, В_{экр}), -23.1 (д, 2В, В_{экр}), -29.6 (д, 2В, В_{экр}), -30.7 (д 1В, В_{экр}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.50–1.50 (м, 8 H, В₁₀H₈), 4.13 (кв, 4H, CH₂(α)), 3.19 (м, 8H, Вu₄N), 1.65 (м, 8H, Вu₄N), 1.42 (м, 8H, Вu₄N), 1.27 (м 4H, CH₂(β)), 1.00,

0.98 (16H, Bu₄N⁺ CH₂(γ)), 0.87 (т, 6H, CH₂(δ)); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 77.3 (CH₂(α)), 58.1 (Bu₄N), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 16.9 (CH₂(β)), 12.8 (Bu₄N), 12.4 (CH₂(γ)), 10.1 (CH₂(δ)). Найдено (%): В 22.37, С 58.91, Н 12.71, N 3.07; Вычислено (%): В 22.07, С 58.84, Н 12.96, N 2.86.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉O₂C₄H₈] (Bu₄N(4a)). *Методика А:* 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂B₁₀H₁₀ растворяли в смеси 5 мл дихлорметана (CH₂Cl₂), 5 мл диоксана (C₄H₈O₂), 0.08 мл (0.9 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания процесса растворитель упаривали на ротационном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получали 0.31 г (85%) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O₂C₄H₈]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2475 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-¹H (CD₃CN, м.д.): 6.2 (с, 1В, В_{зам}), -0.9 (д, 1В, В_{ап}), -8.1 (д, 1В, В_{ап}), -23.4 (д, 2В, В_{эКВ}), -25.1 (д, 2В, В_{эКВ}), -31.9 (д, 3В, В_{эКВ}). ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.50–1.50 (м, 9H, В₁₀H₉), 4.62 (т, 4H, CH₂ (α)), 4.28 (т, 4H, CH₂ (β)), 3.19 (м, 8H, Bu₄N), 1.65 (м, 8H, Bu₄N), 1.42 (м, 8H, Bu₄N), 1.00 (м, 12H, Bu₄N); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 82.9 (CH₂ (α)), 58.5 (CH₂ (β)), 58.1 (Bu₄N), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 12.8 (Bu₄N). Найдено (%): В 24.25, С 53.81, Н 11.75 N 3.07; Вычислено (%): В 24.14, С 53.65, Н 11.93 N 3.11.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC₄H₈] (Bu₄N(5a)). 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂B₁₀H₁₀ растворяли в смеси 5 мл дихлорметана (CH₂Cl₂), 5 мл тетрагидрофурана (C₄H₈O), 0.08 мл (0.9 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания процесса растворитель упаривали на ротационном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой CHCl₃:CH₃CN = 2:1 с последующим увеличением полярности до чистого CH₃CN. Получали 0.30 г (85%) (Bu₄N)[2-

$\text{V}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8$]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): 2480 ($\nu(\text{B-H})$); ЯМР ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 3.7 (с, $\text{B}_{\text{зам}}$), -2.8 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -9.5 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -25.0 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -26.8 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -33.2 (д, 3В, $\text{B}_{\text{экв}}$). ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 8 H, V_{10}H_8), 4.01 (т, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 3.19 (м, 8H, Bu_4N), 1.87 (м, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м, 8H, Bu_4N), 1.00 (м, 12H, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 82.2 ($\text{CH}_2(\alpha)$), 58.1 (Bu_4N), 25.3 ($\text{CH}_2(\beta)$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 24.92, С 55.24, Н 12.02, N 3.07; Вычислено (%): В 25.03, С 55.63, Н 12.37, N 3.24.

(Bu_4N)[2- $\text{V}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}$] ($\text{Bu}_4\text{N}(6\text{a})$). 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ растворяли в смеси 5 мл дихлорметана (CH_2Cl_2), 5 мл тетрагидропирана ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), 0.08 мл (0.9 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. После окончания процесса растворитель упаривали на ротационном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получали 0.36 г (90%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{V}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2485 cm^{-1} ; ЯМР ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 5.6 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -0.7 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -7.3 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -22.8 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -24.7 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -30.9 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -31.8 (д, 1В, $\text{B}_{\text{экв}}$). ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 9H, V_{10}H_9), 4.68 (т, 4H, $\text{CH}_2(\alpha)$), 3.19 (м, 8H, Bu_4N), 2.21 (м, 4H, $\text{CH}_2(\beta)$), 2.07 (м, 2H, $\text{CH}_2(\gamma)$), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м, 8H, Bu_4N), 1.00 (м 12H, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 82.9 ($\text{CH}_2(\alpha)$), 58.1 (Bu_4N), 24.5 ($\text{CH}_2(\beta)$), 23.2 (Bu_4N), 20.3 ($\text{CH}_2(\gamma)$), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 24.6, С 56.71, Н 12.38, N 3.05; Вычислено (%): В 24.25, С 56.58, Н 12.44, N 3.12.

(Bu_4N)[2- $\text{V}_{10}\text{H}_9\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4$] ($\text{Bu}_4\text{N}(7\text{a})$). 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ растворяли в смеси 5 мл дихлорметана (CH_2Cl_2), 5 мл метилтетрагидрофурана (2- $\text{CH}_3\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}$), 0.08 мл (0.9 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном

перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получали 0.28 г (80%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2481 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 4.2 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -0.1 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -6.1 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -22.5 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -24.0 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -30.2 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -31.4 (д, 1В, $\text{B}_{\text{экв}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 5.11 (м, 1H, $\text{CH}(\alpha)$), 4.64 (м, 1H, $\text{CH}_2(\delta)$), 4.33 (м, 1H, $\text{CH}_2(\delta)$), 3.19 (м, 8H, Bu_4N), 2.56 (м, 2H, $\text{CH}_2(\gamma)$), 2.40 (м, 2H, $\text{CH}_2(\beta)$), 1.77 (т, 3H, CH_3), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м, 8H, Bu_4N), 1.00 (м, 12H, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 93.5 ($\text{CH}(\alpha)$), 81.5 ($\text{CH}_2(\delta)$), 58.1 (Bu_4N), 31.8 ($\text{CH}_2(\gamma)$), 24.4 ($\text{CH}_2(\beta)$), 23.2 (Bu_4N), 19.5 (CH_3), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 24.45, С 56.45, Н 12.75, N 3.19; Вычислено (%): В 24.25, С 56.58, Н 12.44 N 3.12.

2.3.2 Синтез дизамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона

[2,7- $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)_2$] (8a). Методика А: 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ растворяли в смеси 5 мл диоксана ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), 0.15 мл (1.7 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получено 0.16 г (65%) $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)_2]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2465 cm^{-1} , $\nu(\text{B-O})$ 1365 cm^{-1} , $\nu(\text{B-B-H})$ 1104; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): *изомер 2,7- $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)_2$* : 7.9 (с, 2В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -7.0 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -17.5 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -26.9 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -33.9 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), *изомер 2,6-*

$B_{10}H_8(O_2C_4H_8)_2$: 1.9 (д, 2В, $V_{ап}$), 0.8 (с, 2В, $V_{зам}$), -14.0 (д, 2В, $V_{эКВ}$), -27.1 (д, 2В, $V_{эКВ}$), -29.5 (д, 2В, $V_{эКВ}$); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): -0.30–1.70 (м, 8 H, $B_{10}H_8$), *изомер 2,7-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)_2$: 4.70 (т, 8H, $\underline{CH_2}$ (α)), 4.21 (т, 8H, $\underline{CH_2}$ (β)), *изомер 2,6-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)_2$: 4.55 (т, 8H, $\underline{CH_2}$ (α)), 4.00 (т, 8H, $\underline{CH_2}$ (β)). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): *изомер 2,7-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)_2$: 81.1 ($\underline{CH_2}$ (α)), 64.4 ($\underline{CH_2}$ (β)).
Найдено (%): В 36.85, С 32.94, Н 8.21. Вычислено (%): В 36.97, С 32.86, Н 8.27.

Методика Б: 0.50 г (1.1 ммоль) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9O_2C_4H_8]$ растворяли в смеси 5 мл диоксана ($C_4H_8O_2$), 0.10 мл (1.1 ммоль) CF_3SO_3H и нагревали в течение 2 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получено 0.21 г (67%) $[2,7-B_{10}H_8(O_2C_4H_8)_2]$.

Методика В: 0.50 г (1.3 ммоль) $Cs_2B_{10}H_{10}$ растворили в смеси 5 мл диоксана ($C_4H_8O_2$), 0.24 мл (2.7 ммоль) CF_3SO_3H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получено 0.23 г (65%) $[2,7-B_{10}H_8(O_2C_4H_8)_2]$.

$[2,7-B_{10}H_8(OC_4H_8)_2]$ (9a). *Методика А*: 0.50 г (0.8 ммоль) $(Bu_4N)_2B_{10}H_{10}$ растворяли в смеси 5 мл тетрагидрофурана ($C_4H_8O_2$), 0.1 мл CF_3SO_3H и нагревали в течение 2 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $CHCl_3:CH_3CN = 3:1$ с последующим увеличением полярности до

чистого CH_3CN . Получено 0.54 г (81%) [$\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8)_2$], содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 91 %, 2,6-изомер 9%). ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2475 cm^{-1} ; ЯМР ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): *изомер 2,7-* $\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_5\text{H}_{10})_2$: 5.6 (с, 2В, $\text{V}_{\text{зам}}$), -5.8 (д, 2В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -17.2 (д, 2В, $\text{V}_{\text{экв}}$), -25.8 (д, 2В, $\text{V}_{\text{экв}}$), -33.0 (д, 2В, $\text{V}_{\text{экв}}$), *изомер 2,6-* $\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_5\text{H}_{10})_2$: 1.1 (д, 2В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -0.1 (с, 2В, $\text{V}_{\text{зам}}$), -11.3 (д, 2В, $\text{V}_{\text{экв}}$), -21.0 (д, 2В, $\text{V}_{\text{экв}}$), -24.9 (д, 2В, $\text{V}_{\text{экв}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.30–1.70 (м, 8 H, V_{10}H_8), *изомер 2,7-* $\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8)_2$ 4.42 (т, 8H, CH_2 (α)), 2.59 (т, 8H CH_2 (β)), *изомер 2,6-* $\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)_2$: 4.31 (т, 8H, CH_2 (α)), 2.47 (т, 8H CH_2 (β)), ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): *изомер 2,7-* $\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)_2$: 81.1 (CH_2 (α)), 64.4 (CH_2 (β)), *изомер 2,6-* $\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)_2$: 79.2 (CH_2 (α)), 62.8 (CH_2 (β)). Найдено (%): В 36.85, С 32.94, Н 8.21. Вычислено (%): В 36.97, С 32.86, Н 8.27.

Методика Б: 0.50 г (1.1 ммоль) $(\text{Vu}_4\text{N})[2\text{-V}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8]$ растворяли в смеси 5 мл тетрагидрофурана ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 0.11 мл $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (1.2 ммоль) и нагревали в течение 2 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания процесса растворитель упаривали на ротонном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 3:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.21 г (67%) [$2,7\text{-V}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)_2$], содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 89 %, 2,6-изомер 11%).

Методика В: 0.50 г (1.3 ммоль) $\text{Cs}_2\text{V}_{10}\text{H}_{10}$ растворяли в смеси 5 мл тетрагидрофурана ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), 0.24 мл (2.7 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали в течение 2 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания процесса растворитель упаривали на ротонном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 3:1$ с последующим увеличением полярности до

чистого CH_3CN . Получено 0.23 г (65%) $[\text{2,7-}B_{10}H_8(\text{OC}_4H_8)_2]$, содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 91%, 2,6-изомер 9%).

$[\text{2,7-}B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2]$ (10a). *Методика А:* 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2B_{10}H_{10}$ растворяли в смеси 5 мл тетрагидропирана ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), 0.1 мл (1.7 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получено $[\text{2,7-}B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2]$. IR : $\nu(\text{BH})$: 2479 см^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN): *изомер 2,7- $B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2$* : 7.5 (с, 2В, $V_{\text{зам}}$), -6.5 (д, 2В, $V_{\text{ап}}$), -16.8 (д, 2В, $V_{\text{эКВ}}$), -26.1 (д, 2В, $V_{\text{эКВ}}$), -33.2 (д, 2В, $V_{\text{эКВ}}$), *изомер 2,6- $B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2$* : 2.7 (д, 2В, $V_{\text{ап}}$), 1.4 (с, 2В, $V_{\text{зам}}$), -12.5 (д, 2В, $V_{\text{эКВ}}$), -21.1 (д, 2В, $V_{\text{эКВ}}$), -23.9 (д, 2В, $V_{\text{эКВ}}$), -31.2 (д, 2В, $V_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN), δ : -0.30–1.70 (м, 8 H, $B_{10}H_8$), *изомер 2,7- $B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2$* : -0.30–1.70, 5.40 (т, 8H, CH_2 (α)), 2.89 (м., 8H, CH_2 (β)), 2.73 (м, 4H, CH_2 (γ)), *изомер 2,6- $B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2$* : 5.19 (т, 8H, CH_2 (α)), 2.60 (м., 8H, CH_2 (β)), 2.45 (м, 4H, CH_2 (γ)). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): *изомер 2,7- $B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2$* 84.3 (CH_2 (α)), 24.6 (CH_2 (β)), 20.2 (CH_2 (γ)), *изомер 2,6- $B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2$* 83.9 (CH_2 (α)), 24.1 (CH_2 (β)), 20.0 (CH_2 (γ)). Найдено (%): В 37.52, С 41.65, Н 9.75. Вычислено (%): В 37.48, С 41.64, Н 9.78.

Методика Б: 0.50 г (1.1 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2-B_{10}H_9\text{OC}_5H_{10}]$ растворили в смеси 5 мл тетрагидропирана ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), 0.11 мл (1.2 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали в течение 2 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получено 0.21 г (67%) $[\text{2,7-}B_{10}H_8(\text{OC}_5H_{10})_2]$.

Методика В: 0.50 г (0.00130 моль) $\text{Cs}_2B_{10}H_{10}$ растворили в смеси 5 мл тетрагидропирана ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$), 0.24 мл (2.7 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали в

течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания процесса раствор концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали перекристаллизацией из этанола. Получено 0.23 г (65%) [2,7-В₁₀Н₈(ОС₅Н₁₀)₂].

[2,7(6)-В₁₀Н₈(ОСН(СН₃)(СН₂)₃)₂] (11a). 0,50 г (0.8 ммоль) (Вс₄Н)₂В₁₀Н₁₀ растворяли в смеси 5 мл 2-метилтетрагидрофурана (С₅Н₁₀О), 0.15 мл (1.7 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания процесса раствор концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой СНСl₃:СН₃CN = 3:1 с последующим увеличением полярности до чистого СН₃CN. Получено 0.15 г (60%) [В₁₀Н₈(ОСН(СН₃)(СН₂)₃)₂], содержащим смесь двух регио-изомеров (2,7-изомер (88%), 2,6-изомер (12%). ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(ВН): 2480 см⁻¹; ЯМР ¹¹В-¹Н (CD₃CN, м.д.): *изомер 2,7-В₁₀Н₈(ОСН(СН₃)(СН₂)₃)₂* : 5.0 (с, 2В, В_{зам}), -5.6 (д, 2В, В_{ап}), -17.2 (д, 2В, В_{эКВ}), -25.6 (д, 2В, В_{эКВ}), -32.8 (д, 2В, В_{эКВ}); *изомер 2,6-В₁₀Н₈(ОСН(СН₃)(СН₂)₃)₂*: 0.9 (д, 2В, В_{эКВ}) -0.8 (с, 2В, В_{зам}), -11.01 (д, 2В, В_{эКВ}), -20.8 (д, 2В, В_{эКВ}), -23.9 (д, 2В, В_{эКВ}); ЯМР ¹Н (CD₃CN, м.д.): -0.30–1.70 (м, 8 Н, В₁₀Н₈), *изомер 2,7-В₁₀Н₈(ОСН(СН₃)(СН₂)₃)₂* : 4.82(м, 2Н, СН (α)), 4.33 (м, 2Н, СН₂ (δ)) 4.06 (м, 2Н, СН₂ (δ)), 2.07 (м, 4Н, (СН₂ (γ)) 1.84 (м, 4Н, (СН₂ (β)), 1.41 (т, 6Н, СН₃); *изомер 2,6-В₁₀Н₈(ОСН(СН₃)(СН₂)₃)₂*: 4.68(м, 2Н, СН (α)), 4.22 (м, 2Н, СН₂ (δ)) 3.95 (м, 2Н, СН₂ (δ)), 2.01 (м, 4Н, (СН₂ (γ)) 1.77 (м, 4Н, (СН₂ (β)), 1.36 (м, 6Н, СН₃); ¹³С ЯМР (CD₃CN, м.д.) *изомер 2,7-В₁₀Н₈(ОСН(СН₃)(СН₂)₃)₂*: 95.2 (СН (α)), 81.5 (СН₂ (δ)), 31.5 (СН₂ (γ)), 24.1((СН₂ (β)), 18.9 (СН₃); *изомер 2,6-В₁₀Н₈(ОСН(СН₃)(СН₂)₃)₂*: 94.5 (СН (α)), 82.0 (СН₂ (δ)), 31.4 (СН₂ (γ), 24.0((СН₂ (β)), 18.8 (СН₃). Найдено (%): В 37.52, С 41.60, Н 9.69. Вычислено (%): В 37.48, С 41.64, Н 9.78.

[2,7(6)-B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(OC₅H₁₀)] (12a). 0.50 г (1.1 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₉(OC₅H₁₀)] растворяли в смеси 10 мл диоксана, 0.11 мл (1.2 ммоль) CF₃SO₃H нагревали в течение 4 часов при температуре 80 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой CHCl₃:CH₃CN = 3:1 с последующим увеличением полярности до чистого CH₃CN. Получено 0.13 г (53%) [B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(OC₅H₁₀)], содержащего смесь двух региоизомеров (2,7-изомер (87%), 2,6-изомер (13%). ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2478 см⁻¹; ¹¹B- {¹H} ЯМР (CD₃CN, м.д.): *изомер [2,7-B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(OC₅H₁₀)]*: 7.7 (с, 2В, В_{зам}), -6.2 (д, 2В, В_{ап}), -16.8 (д, 2В, В_{эКВ}), -25.9 (д, 2В, В_{эКВ}), -33.0 (д, 2В, В_{эКВ}); *изомер [2,6-B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(OC₅H₁₀)]*: 2.1 (д, 2В, В_{ап}), 1.1 (с, 2В, В_{зам}), -12.2 (д, 2В, В_{эКВ}), -21.0 (д, 2В, В_{эКВ}), -23.9 (д, 2В, В_{эКВ}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.), 0.60-2.10 (м, 8 H, В₁₀H₈), *изомер [2,7-B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(OC₅H₁₀)]*: 4.30 (т, 4H, CH₂ (α-OC₅H₁₀)), 4.25 (т, 4H, CH₂ (α-OC₄H₈O)), 3.80 (т, 4H, CH₂ (β-OC₄H₈O)), 2.00 (т, 4H, CH₂ (β-OC₅H₁₀)), 1.63 (м, 2H, CH₂ (γ)); *изомер [2,6-B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(OC₅H₁₀)]*: 4.19 (т, 4H, CH₂ (α-OC₅H₁₀)), 4.08 (т, 4H, CH₂ (α-OC₄H₈O)), 3.77 (т, 4H, CH₂ (β-OC₄H₈O)), 1.74 (м, 4H, CH₂ (β-OC₅H₁₀)), 1.59 (м, 2H, CH₂ (γ)). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.), *изомер [2,7-B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(OC₅H₁₀)]*: 84.4 (CH₂ (α-OC₅H₁₀)), 82.0 (CH₂ (α-OC₄H₈O)), 64.7 (CH₂ (β-OC₄H₈O)), 24.6 (CH₂ (β-OC₅H₁₀)), δ: 20.1 (CH₂ (γ)), *изомер [2,6-B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(OC₅H₁₀)]*: 83.7 (CH₂ (α-OC₅H₁₀)), 81.3 (CH₂ (α-OC₄H₈O)), 64.6 (CH₂ (β-OC₄H₈O)), 24.5 (CH₂ (β-OC₅H₁₀)), δ: 20.0 (CH₂ (γ)). Найдено (%): В 37.25, С 37.21, Н 8.99; Вычислено (%): В 37.23, С 37.22, Н 9.02.

2.4. Синтез бифункциональных производных

клозо-декаборатного аниона

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NCCH₃] (Bu₄N(16)). 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂B₁₀H₁₀ растворяли в смеси 5 мл ацетонитрила CH₃CN, 0.08 мл (0.9 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получено 0.31 г (Bu₄N)[2-B₁₀H₉(NCCH₃)] (93%). ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2589 см⁻¹, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2365 см⁻¹. ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 0.7 (д, 1В, В_{ап}), -2.3 (д, 1В, В_{ап}), -20.6 (с, 1В, В_{зам}), -25.9 (д, 4В, В_{экр}), -28.5 (д, 3В, В_{экр}). ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.70–1.70 (м, 9H, В₁₀H₉), 3.15 (м, 8H, Bu₄N), 2.59 (3H, с, NCCH₃), 1.65 (м, 8H, Bu₄N), 1.42 (м, 8H, Bu₄N), 1.00 (т, 12H, Bu₄N). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 175.4 (NCCH₃), 58.1 (Bu₄N), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 12.8 (Bu₄N), 3.5 (NCCH₃). Найдено (%): В 26.72, С 53.74, Н 12.32, N 7.22; Вычислено (%): В 26.98, С 53.95, Н 12.08, N 6.99.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NCC₂H₅] (Bu₄N(26)). 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂B₁₀H₁₀ растворили в смеси 5 мл пропионитрила C₂H₅CN, 0.08 мл CF₃SO₃H (0.9 ммоль) и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. Реакционную смесь нагревали до 80 °С в атмосфере сухого аргона при перемешивании в течение 2 часов до прекращения газовыделения. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получено 0.32 г (92%) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉(NCC₂H₅)].

ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2481 см⁻¹, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 2370 см⁻¹. ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.), δ : 1.0 (д, 1В, В_{ап}), -1.9 (д, 1В, В_{ап}), -20.5 (д, 1В,

$B_{зам}$), -25.4 (д, 4В, $B_{экв}$), -28.1 (д, 3В, $B_{экв}$). ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): -0.70–1.70 (м, 9H, B_{10H_9}), 3.15 (м, 8H, Bu_4N), 2.94 (2H, кв, $NCC\bar{H}_2CH_3$), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м, 8H, Bu_4N), 1.36 (3H, кв, $NCC\bar{H}_2CH_3$), 1.00 (т, 12H, Bu_4N). ^{13}C -ЯМР (CD_3CN , м.д.): 178.6 ($NCC\bar{H}_2CH_3$), 58.1 (Bu_4N), 26.4 ($NCC\bar{H}_2CH_3$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N), 8.0 ($NCC\bar{H}_2CH_3$). Найдено (%): В 25.92, С 55.28, Н 12.24, N 6.56; Вычислено (%): В 26.07, С 55.02, Н 12.08, N 6.76.

$(Bu_4N)[2-B_{10}H_9(NCC(CH_3)_3)]$ ($Bu_4N(36)$). 0.50 г (0.8 ммоль) $(Bu_4N)_2B_{10}H_{10}$ растворили в смеси 5 мл пропионитрила CH_3CN , 0.075 мл CF_3SO_3H (0.00085 моль) и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получено 0.30 г $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9(NCC(CH_3)_3)]$ (83%).

ИК (суспензия в вазелиновом масле): 2483 cm^{-1} $\nu(BH)$, 2398 cm^{-1} $\nu(C\equiv N)$. ЯМР $^{11}B\{^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): 1.1 (д, 1В, $B_{ап}$), -1.9 (д, 1В, $B_{ап}$), -20.4 (д, 1В, $B_{зам}$), -25.3 (д, 4В, $B_{экв}$), -27.4 (д, 3В, $B_{экв}$). ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): -0.70–1.70 (м, 9H, B_{10H_9}), 3.19 (8H, т, Bu_4N), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (8H, м, Bu_4N), 1.30 (с, 9H, $NCC(CH_3)_3$), 1.00 (т, 12H, Bu_4N), ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 178.6 ($NCC(CH_3)_3$), 58.1 (Bu_4N), 36.9 ($NCC(CH_3)_3$), 25.4 ($NCC(CH_3)_3$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 24.71, С 56.73, Н 12.38, N 6.18; Вычислено (%): В 24.41, С 56.96, Н 12.29, N 6.33.

$(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NHC(OC_2H_5)CH_3]$ ($Bu_4N(46)$). 0.50 г (1.3 ммоль) $(NBu_4)[2-B_{10}H_9(NCC\bar{H}_3)]$ растворяли в смеси 1 мл CH_3CN , 5 мл этанола и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании, в атмосфере сухого аргона. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали эфиром и перекристаллизовывали из

ацетонитрила. Получено 0.37 г (67.0%) (Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{N-H})$ 3267 cm^{-1} , $\nu(\text{B-H})$ 2483 cm^{-1} , $\nu(\text{N=C})$ 1642 cm^{-1} . $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ -ЯМР: 0.4 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -1.6 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -12.9 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -23.6 (д, 4В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -27.6 (д, 3В, $\text{B}_{\text{экв}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): .): -0.60–1.50 (м, 9Н, B_{10}H_9), 4.07 (кв, 2Н, OCH_2CH_3), 3.19 (м, 8Н, Bu_4N), 2.75 (с, 3Н, CH_3), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м, 8Н, Bu_4N), 1.25 (т, 3Н, CH_2CH_3), 1.00 (т, 12Н, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 174.1 ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{CH}_3$), 64.3 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 17.6 ($\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 13.4 ($\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 24.53, С 53.45, Н 12.31, N 6.54; Вычислено (%): В 24.20, С 53.77, Н 12.18, N 6.27.

(Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$] (Bu_4N (56)). 0.50 г (1.2 ммоль) (NBu_4)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NCC}_2\text{H}_5)$] растворяли в смеси 1 мл CH_3CN , 5 мл этанола и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании, в атмосфере сухого аргона. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали эфиром и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получено 0.35 г (65.0%) (Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5$]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{N-H})$ 3275, $\nu(\text{B-H})$ 2479, $\nu(\text{N=C})$ 1650. ЯМР $^{11}\text{B}\{-\text{H}\}$ -: 1.9 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -1.6 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -12.1 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -23.8 (д, 4В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -26.7 (д, 3В, $\text{B}_{\text{экв}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.60–1.50 (м, 9Н, B_{10}H_9), 7.14 (с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}$), 4.03 (кв, 2Н, OCH_2CH_3), 3.19 (м, 8Н, Bu_4N), 2.87 (кв, 2Н, CH_2CH_3), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м, 8Н, Bu_4N), 1.29 (т, 3Н, OCH_2CH_3), 1.17 (т, 3Н, CH_2CH_3), 1.00 (м, 12Н, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 176.4 ($\text{NH}=\underline{\text{C}}$), 65.2 ($\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 58.7 (Bu_4N), 24.5 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$), 23.7 (NBu_4), 19.7 (Bu_4N), 13.1 (Bu_4N), 13.0 ($\text{O}\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$), 9.3 ($\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$). Найдено: С 54.18, Н 12.31, N 6.11, В 23.89; Вычислено: С 54.48, Н 12.20, N 6.05, В 23.80.

(Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_3$] (Bu_4N (66)). 0.50 г (1.1 ммоль) (Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NCCC}(\text{CH}_3)_3)$] растворяли в смеси 1 мл CH_3CN , 5 мл этанола и

нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании, в атмосфере сухого аргона. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали эфиром и перекристаллизовывали из ацетонитрила. Получено 0.34 г (74%) $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_3]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{N-H})$ 3285, $\nu(\text{B-H})$ 2481, $\nu(\text{N=C})$ 1638, $\nu(\text{C-O})$ 1222, ЯМР ^{11}B (CD_3CN , м.д.): 1.5 (д, 1В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -1.3 (д, 1В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -11.1 (с, 1В $\text{V}_{\text{зам}}$), -24.0 (д, 4В, $\text{V}_{\text{экв}}$), -26.8 (д, 3В, $\text{V}_{\text{экв}}$). ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.60–1.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 7.14 (с, 1H, $\text{NH}=\text{C}$), 4.03 (кв, 2H, OCH_2CH_3), 3.19 (м, 8H, Bu_4N), 2.87 (кв, 2H, CH_2CH_3 , Bu_4N), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м, 8H, Bu_4N), 1.29 (т, 3H, OCH_2CH_3), 1.14 (с, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.00 (т, 12H, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN): 176.4 ($\text{NH}=\text{C}$), 65.2 (OCH_2CH_3), 58.7 (Bu_4N), 24.5 (CH_2CH_3), 23.7 (Bu_4N), 19.7 (Bu_4N), 13.1 (Bu_4N), 13.0 (OCH_2CH_3), 9.3 (CH_2CH_3). Найдено: В 22.38, С 56.05, Н 12.39, N 5.64; Вычислено В 22.44, С 56.26; Н 12.33; N 5.71.

$[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)(\text{NHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N}(76))$. *Методика А:* 0.50 г (1.1 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)]$ растворяли в смеси 5 мл CH_3CN , 0.11 мл (1.2 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и нагревали и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. После окончания нагревания к полученному раствору добавляли 3 мл этанола и нагревали в течение 3 часов при температуре кипения смеси. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из этанола. Получено 0.19 г (57%) целевого вещества $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)(\text{NC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3)]$, содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 88 %, 2,6-изомер 12%). ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2460 cm^{-1} , $\nu(\text{N=C})$ 1641 cm^{-1} . ЯМР ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): *изомер 2,7-* $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8)(\text{NC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3)$ 7.9 (с, 1В, $\text{V}_{\text{зам}}$), 2.4 (д, 1В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -2.4 (д, 1В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -14.6 (с, 1В, $\text{V}_{\text{зам}}$), -20.9 (д, 3В, $\text{V}_{\text{экв}}$), -26.2 (д, 1В, $\text{V}_{\text{экв}}$), -28.1 (д, 1В, $\text{V}_{\text{экв}}$), -29.0 (д, 1В, $\text{V}_{\text{экв}}$); *изомер 2,6-*

$B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NC(OC_2H_5)CH_3)$ 6.8 (с, 1В, В_{зам}), 4.4 (д, 1В, В_{ап}), -4.4 (д, 1В, В_{ап}), -16.7 (с, 1В, В_{зам}), -22.9 (д, 3В, В_{эКВ}), -24.7 (д, 1В, В_{эКВ}), -29.9 (д, 1В, В_{эКВ}), -30.5 (д, 1В, В_{эКВ}); ЯМР 1H (CD₃CN, м.д.): -0.50–2.00 (м, 8H, В₁₀H₈), *изомер 2,7-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NC(OC_2H_5)CH_3)$ 7.14 (с, 1H, NH=C), 4.73 (т, 4H, CH₂ (α)), 4.28 (т, 8H, CH₂ (β)), 4.03 (кв, 2H, OCH₂CH₃), 2.63 (с, 3H, NCCCH₃), 1.17 (т, 3H, CH₂CH₃), *изомер 2,6-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NC(OC_2H_5)CH_3)$: 6.95 (с, 1H, NH=C), 4.53 (т, 4H, CH₂ (α)), 4.07 (т, 8H, CH₂ (β)), 3.85 (кв, 2H, OCH₂CH₃), 2.35 (3H, с, NCCCH₃), 1.05 (т, 3H, CH₂CH₃). ЯМР ^{13}C (CD₃CN, м.д.): *изомер 2,7-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NC(OC_2H_5)CH_3)$: 177.3 (NH=C), 81.1 (CH₂ (α)), 69.4 (CH₂ (β)), 65.2 (OCH₂CH₃), 13.0 (OCH₂CH₃), 7.5 (NCCCH₃), *изомер 2,6-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NC(OC_2H_5)CH_3)$: 176.3 (NH=C), 78.1 (CH₂ (α)), 68.2 (CH₂ (β)), 64.1 (OCH₂CH₃), 11.9 (OCH₂CH₃), 6.3 (NCCCH₃). Найдено: В 37.57, С 33.15 Н 8.01, N 4.67; Вычислено В 37.23, С 33.09, Н 8.33, N 4.82.

Методика Б: 0.50 г (1.3 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₉(NCCCH₃)] растворяли в смеси 5 мл диоксана C₄H₈O, 0.13 мл (1.4 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. После окончания нагревания к полученному раствору добавляли 3 мл этанола и нагревали в течение 3 часов при температуре кипения смеси. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из этанола. Получено 0.22 г (61%) целевого вещества [B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(NC(OC₂H₅)CH₃)], содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 89 %, 2,6-изомер 11%).

Методика В: 0.50 г (1.1 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₉(N(OC₂H₅)CCH₃)] растворяли в смеси 5 мл диоксана C₄H₈O, 0.11 мл (1.2 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделения. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали

эфиром и перекристаллизовывали из этанола. Получено 0.19 г (59%) целевого вещества $[B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NC(OC_2H_5)CH_3)]$, содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 89 %, 2,6-изомер 11%).

$[B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_2CH_3)]$ (Bu₄N(86)**).** *Методика А:* 0.50 г (1.1 ммоль) (**Bu₄N**)[$B_{10}H_9(O_2C_4H_8)$] растворяли в смеси 5 мл CH_3CH_2CN , 0.11 мл (1.2 ммоль) CF_3SO_3H и нагревали и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. После окончания нагревания к полученному раствору добавляли 3 мл этанола и нагревали в течение 3 часов при температуре кипения смеси. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*1500 мм. Элюировали системой $CHCl_3:CH_3CN = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.20 г (60%) целевого вещества $[B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_2CH_3)]$, содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 86 %, 2,6-изомер 14%). ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(BH)$: 2460 cm^{-1} , $\nu(B-O)$ 1370 cm^{-1} , $\nu(N=C)$ 1633 cm^{-1} , $\nu(C-O)$ 1225 cm^{-1} . ЯМР $^{11}B-\{^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): *изомер 2,7-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_3)$ 8.1 (с, 1В, $B_{зам}$), 2.6 (д, 1В, $B_{ап}$), -2.5 (д, 1В, $B_{ап}$), -14.1 (с, 1В, $B_{зам}$), -21.5 (д, 3В, $B_{эКВ}$), -27.1 (д, 1В, $B_{эКВ}$), -28.2 (д, 1В, $B_{эКВ}$), -29.0 (д, 1В, $B_{эКВ}$); *изомер 2,6-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_3)$ 7.1 (с, 1В, $B_{зам}$), 4.1 (д, 1В, $B_{ап}$), -3.8 (д, 1В, $B_{ап}$), -15.8 (с, 1В, $B_{зам}$), -22.5 (д, 3В, $B_{эКВ}$), -23.8 (д, 1В, $B_{эКВ}$), -30.1 (д, 1В, $B_{эКВ}$), -30.8 (д, 1В, $B_{эКВ}$); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–2.00 (м, 8H, $B_{10}H_8$), *изомер 2,7-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_3)$: 7.54 (с, 1H, $NH=C$), 4.75 (т, 4H, CH_2 (α)), 4.31 (т, 8H, CH_2 (β)), 4.07 (кв, 2H, OCH_2CH_3), 2.71 (2H, кв, $NCCH_2CH_3$), 1.17 (т, 3H, CH_2CH_3), *изомер 2,6-* $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_3)$: 7.17 (с, 1H, $NH=C$), 4.61 (т, 4H, CH_2 (α)), 4.19 (т, 8H, CH_2 (β)), 3.71 (кв, 2H, OCH_2CH_3), 2.46 (3H, кв, CH_2CH_3), 1.07 (т, 3H, CH_2CH_3). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): *изомер*

2,7- $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NC(OC_2H_5)CH_3)$: 179.3 (NH=C), 82.4 ($\underline{C}H_2$ (α)), 69.2 ($\underline{C}H_2$ (β)), 65.2 ($\underline{O}CH_2CH_3$), 24.9 ($\underline{C}H_2CH_3$), 13.0 ($\underline{O}CH_2\underline{C}H_3$), 10.1 ($\underline{C}H_2\underline{C}H_3$), *изомер*
2,6- $B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_3)$: 176.3 (NH=C), 78.1 ($\underline{C}H_2$ (α)), 68.2 ($\underline{C}H_2$ (β)), 64.1 ($\underline{O}CH_2CH_3$), 24.1 ($\underline{C}H_2CH_3$), 11.9 ($\underline{O}CH_2\underline{C}H_3$), 9.6 ($\underline{C}H_2\underline{C}H_3$). Найдено: В 35.59, С 35.27, Н 8.79, N 4.77; Вычислено В 35.51, С 35.49, Н 8.61; N 4.60.

Методика Б: 0.50 г (1.2 ммоль) $(Bu_4N)[B_{10}H_9(NCCH_2CH_3)]$ растворяли в смеси 5 мл диоксана C_4H_8O , 0.12 мл (1.3 ммоль) CF_3SO_3H и нагревали и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. После окончания нагревания к полученному раствору добавляли 3 мл этанола и нагревали в течение 3 часов при температуре кипения смеси. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из этанола. Получено 0.21 г (58%) целевого вещества $[B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_2CH_3)]$, содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 87 %, 2,6-изомер 13%).

Методика В: 0.50 г (1.1 ммоль) $(Bu_4N)[B_{10}H_9(NHC(OC_2H_5)CH_2CH_3)]$ растворяли в смеси 5 мл диоксана C_4H_8O , 0.11 мл (1.2 ммоль) CF_3SO_3H и нагревали и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовой выделению. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из этанола. Получено 0.21 г (61%) целевого вещества $[B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)CH_2CH_3)]$, содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 88 %, 2,6-изомер 12%).

$[B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)C(CH_3)_3)]$ ($Bu_4N(96)$). *Методика А:* 0.50 г (1.1 ммоль) $(Bu_4N)[B_{10}H_9(O_2C_4H_8)]$ растворяли в смеси 5 мл $(CH_3)_3CCN$, 0.11 мл (1.2 ммоль) CF_3SO_3H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения

смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. После окончания нагревания к полученному раствору добавляли 3 мл этанола, каталитическое количество NaN (4-5 мг) и нагревали в течение 3 часов при температуре кипения смеси. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150мм. Элюировали системой CHCl₃:CH₃CN = 3:1 с последующим увеличением полярности до чистого CH₃CN. Получено 0.23 г (63%) целевого вещества [B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(NC(OC₂H₅)C(CH₃)₃)], содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 89 %, 2,6-изомер 11%). ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2455 см⁻¹, $\nu(\text{N}=\text{C})$ 1633 см⁻¹. ЯМР ¹¹B-{¹H} (CD₃CN, м.д.): *изомер 2,7-* B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(NHC(OC₂H₅)CH₃) 8.1 (с, 1В, В_{зам}), 2.6 (д, 1В, В_{ап}), -2.5 (д, 1В, В_{ап}), -14.1 (с, 1В, В_{зам}), -21.5 (д, 3В, В_{эКВ}), -27.1 (д, 1В, В_{эКВ}), -28.2 (д, 1В, В_{эКВ}), -29.0 ((д, 1В, В_{эКВ}), *изомер 2,6-* B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(NHC(OC₂H₅)CH₃) 7.5 (с, 1В, В_{зам}), 4.3 (д, 1В, В_{ап}), -4.0 (д, 1В, В_{ап}), -16.1 (с, 1В, В_{зам}), -22.7 (д, 3В, В_{эКВ}), -23.7 (д, 1В, В_{эКВ}), -30.3 (д, 1В, В_{эКВ}), -31.1 (д, 1В, В_{эКВ}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.50–2.00 (м, 8H, В₁₀H₈), *изомер 2,7-* B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(NHC(OC₂H₅)CH₃): 7.54 (с, 1H, NH=C), 4.69 (т, 4H, CH₂ (α)), 4.25 (т, 8H, CH₂ (β)), 3.95 (кв, 2H, OCH₂CH₃), 1.17, 1.14 (сл, 12H, CH₂CH₃ + C(CH₃)₃), *изомер 2,6-* B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(NC(OC₂H₅)CH₃): 7.17 (с, 1H, NH=C), 4.51 (т, 4H, CH₂ (α)), 4.17(т, 8H, CH₂ (β)), 3.68 (кв, 2H, OCH₂CH₃), 1.08, 1.03 (сл, 12H, CH₂CH₃ + C(CH₃)₃). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): *изомер 2,7-* B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(NC(OC₂H₅)CH₃): 178.9 (NH=C), 82.1 (CH₂ (α)), 68.7 (CH₂ (β)), 64.1 (OCH₂CH₃), 13.0 (OCH₂CH₃), 10.1 (C(CH₃)₃), *изомер 2,6-* B₁₀H₈(O₂C₄H₈)(NC(OC₂H₅)CH₃): 176.3 (NH=C), 78.1 (CH₂ (α)), 68.2 (CH₂ (β)), 64.1 (OCH₂CH₃), 24.1 (CH₂CH₃), 11.9 (OCH₂CH₃), 9.4 (C(CH₃)₃). Найдено: В 32.71, С 39.61, Н 9.31, N 4.37; Вычислено: В 32.52, С 39.74; Н 9.10, N 4.21.

Методика Б: 0.50 г (1.2 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₉(NCC(CH₃)₃)] растворяли в смеси 5 мл диоксана C₄H₈O, 0.12 мл (1.3 ммоль) CF₃SO₃H и нагревали и

нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. После окончания нагревания к полученному раствору добавляли 3 мл этанола и нагревали в течение 3 часов при температуре кипения смеси. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из этанола. Получено 0.25 г (61%) целевого вещества $[B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NC(OC_2H_5)CH_2CH_3)]$, содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 90 %, 2,6-изомер 10%).

Методика В: 0.50 г (1.1 ммоль) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9(NHC(OC_2H_5)C(CH_3)_3)]$ растворяли в смеси 5 мл диоксана C_4H_8O , 0.11 мл (1.1 ммоль) CF_3SO_3H и нагревали в течение 4 часов при температуре кипения смеси, при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона до полного прекращения газовыделения. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный осадок промывали эфиром и перекристаллизовывали из этанола. Получено 0.20 г (59%) целевого вещества $[B_{10}H_8(O_2C_4H_8)(NHC(OC_2H_5)C(CH_3)_3)]$, содержащего смесь 2 региоизомеров (2,7-изомер 92 %, 2,6-изомер 8%).

2.5. Синтез производных клозо-декаборатного аниона, содержащих кратную связь углерод-кислород

2.5.1 Синтез карбоксилатных производных клозо-декаборатного аниона

$(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9(OC(O)CH_3)]$ (**Bu₄N(1в)**). 0.50 г (2.5 ммоль) $K_2[B_{10}H_{10}]$ растворяли в 10 мл CH_3COOH и нагревали при температуре $T=70$ °С в течение 10 часов. Реакционную массу охлаждали и упаривали непрореагировавшую кислоту при комнатной температуре. После чего полученный твердый остаток растворяли в H_2O и добавляли $(Bu_4N)Cl$. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH_2Cl_2 . После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na_2SO_4 и

упаривали CH_2Cl_2 в вакууме роторного насоса. Получено 1.53 г (93%) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2487 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1684 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): -0.1 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ЭКВ}}$), -2.7 (сл, 2В, $\text{B}_{\text{ап}} + \text{B}_{\text{зам}}$), -22.0 (д, 4В, $\text{B}_{\text{ЭКВ}}$), -26.9 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ЭКВ}}$) -30.1 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ЭКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 9Н, B_{10}H_9), 3.19 (м, 16Н, Bu_4N), 2.15 (с, 3Н, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.65 (м, 16Н, Bu_4N), 1.42 (м, 16Н, Bu_4N), 1.00 (т, 24Н, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 174.8 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 22.7 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N); Найдено (%): В 16.71, С 61.42, Н 12.97 N 4.17; Вычислено (%): В 16.35, С 61.76, Н 12.81, N 4.24.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(2\text{В})$). 0.50 г (2.5 ммоль) $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяли в 10 мл $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и нагревали при температуре $T=110^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Реакционную массу охлаждали и упаривали непрореагировавшую кислоту на роторном испарителе. После чего полученный твердый остаток растворяли в H_2O и добавляли $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Cl}$, выпавший осадок $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)]$ отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH_2Cl_2 . После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na_2SO_4 и концентрировали на роторном испарителе. Получено 1.49 г (85%) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2480 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1663 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CH_3CN , м.д.): -1.5 (с, 2В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -5.9 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -19.2 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ЭКВ}}$), -24.7 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ЭКВ}}$), -32.8 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ЭКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 8Н, B_{10}H_8), 3.19 (м 16Н, Bu_4N), 2.07 (с 6Н, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.65 (м, 16Н, Bu_4N), 1.42 (м 16Н, Bu_4N), 1.00 (т, 24Н, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 173,9 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 22.4 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 15.23, С 60.41, Н 11.78 N 4.02; Вычислено (%): В 15.03, С 60.12, Н 12.05, N 3.90.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(3\text{В})$). 0.50 г (2.5 ммоль) $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяли в 10 мл $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и нагревали при температуре

$T=70\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов. Реакционную массу охлаждали и упаривали непрореагировавшую кислоту при комнатной температуре. После чего полученный твердый остаток растворяли в H_2O и добавляли $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Cl}$. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH_2Cl_2 . После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Получено 1.47 г (87%) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2485 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1675 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): -0.3 (д, 1В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -2.4 (сл, 2В, $\text{V}_{\text{ап}} + \text{V}_{\text{зам}}$), -23.4 (д, 4В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -28.9 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -31.2 (д, 1В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 9Н, B_{10}H_9), 3.19 (м, 16Н, Bu_4N), 2.45 (кв, 2Н, OCCH_2CH_3), 1.65 (м, 16Н, Bu_4N), 1.42 (м 16Н, Bu_4N), 1.25 (т, 3Н, OCCH_2CH_3), 1.00 (м, 24Н, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 175.6 (OCCH_2CH_3), 58.1 (Bu_4N), 29.4 (OCCH_2CH_3), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N), 9.1 (OCCH_2CH_3); Найдено (%): В 16.08, С 62.75, Н 12.97 N 4.05; Вычислено (%): В 16.01, С 62.26, Н 12.84, N 4.15.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(4\text{В})$). 0.50 г (2.5 ммоль) $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяли в 10 мл $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и нагревали при температуре $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов. Реакционную массу охлаждали и упаривали непрореагировавшую кислоту в вакууме масляного насоса при комнатной температуре. После чего полученный твердый остаток растворяли в H_2O и добавляли $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Cl}$. выпавший осадок $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH_2Cl_2 . После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Получено 1.55 г (83%) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2475 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1669 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): -1,8 (с, 2В, $\text{V}_{\text{зам}}$), -7.1 (д, 2В, $\text{V}_{\text{зам}}$), -18.2 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -25.1 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -31.9 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 9Н, B_{10}H_9), 3.19 (м, 16Н, Bu_4N), 2.75 (кв, 4Н, OCCH_2CH_3), 1.65 (м, 16Н, Bu_4N), 1.42 (м 16Н, Bu_4N), 1.31 (т, 6Н, OCCH_2CH_3), 1.00 (т, 24Н, Bu_4N). ЯМР

^{13}C (CD_3CN , м.д.): 176.5 (OCCH_2CH_3), 58.1 (Bu_4N), 27.9 (OCCH_2CH_3), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N), 7.7 (OCCH_2CH_3); Найдено (%): В 14.57, С 61.37, Н 11.95 N 3.91; Вычислено (%): В 14.47, С 61.08, Н 12.14, N 3.75.

2.5.1 Синтез монозамещенных карбоксониевых производных клозо-декаборатного аниона

(Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_3$] ($\text{Bu}_4\text{N}(5\text{B})$). Методика А: 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu_4N)[$\text{B}_{10}\text{H}_{11}$] растворяли в смеси 5 мл CH_2Cl_2 и 5 мл CH_3COOH , нагревали в течение 12 часов при температуре 45 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе до выпадения бесцветного осадка. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром. Получили 0.44 г (75%) (Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_3$]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2485 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1599 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3320 cm^{-1} . ЯМР ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 2.3 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -0.1, -1.4 (м, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$) -6.1 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -22.1 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -23.3 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -28.7 (д, 3В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.60–2.10 (м, 9Н, B_{10}H_9), 7.20 (с, 1Н, $\text{OC}(\text{OH})$) 3.19 (м 8Н, Bu_4N), 2.73 (с, 3Н, OCCH_3), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м 8Н, Bu_4N), 1.00 (м 12Н, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 185.9 (OCCH_3), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 21.0 (OCCH_3), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 26.12, С, 52.02, Н 11.34, N 3.41: Вычислено (%): В 25.75, С 51.51, Н 11.76, N 3.34.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu_4N) $_2$ [$\text{B}_{10}\text{H}_{10}$] растворяли в смеси 5 мл CH_2Cl_2 и 5 мл CH_3COOH и 1 мл CF_3COOH нагревали в течение 10 часов при температуре 50 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель концентрировали на роторном испарителе до выпадения бесцветного осадка целевого соединения. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром. Получили 0.24 г (68%) (Bu_4N)[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_3$].

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OC₂H₅)CH₃] (Bu₄N(6в)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₁₁] растворяли в 10 мл этилацетата CH₃COOC₂H₅, нагревали в течение 4 часов при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания нагревания реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры, при этом наблюдалось образование осадка целевого соединения. Полученный осадок промывали эфиром. Получили 0.53 г (85%) (Bu₄N) [2-B₁₀H₉OC(OC₂H₅)CH₃]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2485 см⁻¹, ν(C=O) 1570 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 0.2 (с, 2В, В_{ап} +В_{зам}), -5.7 (д, 1В, В_{ап}), -22.4 (д, 2В, В_{экр}), -23.7 (д, 2В, В_{экр}), -29.2 (д, 2В, В_{экр}), -30.5 (д, 1В, В_{экр}); ЯМР ¹H (CD₃CN): -0.60–2.10 (м, 9H, В₁₀H₉), 3.50 (к, 2H, OC(OCH₂CH₃)), 3.19 (м, 8H, Bu₄N), 2.31 (с, 3H, OCCH₃), 1.65 (м, 8H, Bu₄N), 1.42 (м, 8H, Bu₄N), 1.16 (т, 3H, OCH₂CH₃), 1.00 (м 12H, Bu₄N); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 182.9 (OCCH₃), 65.9 (OC(OCH₂CH₃)), 58.1 (Bu₄N), 23.2 (Bu₄N), 21.0 (OCCH₃), 19.1 (Bu₄N), 14.3 (OCH₂CH₃), 12.8 (Bu₄N). Найдено (%): В 24.37, С, 53.72, Н 11.75, N 3.05; Вычислено (%): В 24.14, С 53.65, Н 11.93, N 3.13.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂[B₁₀H₁₀] растворяли в смеси 10 мл CH₃COOC₂H₅ и 1 мл CF₃COOH нагревали в течение 7 часов при температуре 55 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Получили 0.28 г (77%) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OC₂H₅)CH₃].

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OC₄H₉)CH₃] (Bu₄N(7в)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₁₁] растворяли в 10 мл бутилацетата CH₃COOC₄H₉, нагревали в течение 4 часов при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой CH₂Cl₂:CH₃CN = 2:1 с последующим увеличением

полярности до чистого CH_3CN . Получили 0.54 г (81%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{CH}_3]$. Получено 0.53 г (80 %) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OBu})\text{CH}_3]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2491 см^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1560 см^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 0,1 (м, 2В, $\text{V}_{\text{ап}}+\text{V}_{\text{зам}}$), -5,7 (д, 1В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -22,3 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -23.6 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -29,2 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -30.4 (д, 1В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$) ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.60–2.10 (м, 9Н, B_{10}H_9), 3,19 (т, 8Н, Bu_4N), 2.50 (т, 2Н, $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 2.3 (с, 3Н, OCCH_3), 1,65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.55 (м, 2Н, $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 1,42 (м, 8Н, Bu_4N), 1,3 (т, 2Н, $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 1,00 (12т, Bu_4N), 0,85($\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 190.9 (OCCH_3), 58.1 (Bu_4N), 43.4 ($\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$), 25.7 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 23.2 (Bu_4N), 21.0 (CCH_3), 19.1 (Bu_4N), 14.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 22.91, С, 55.29, Н 12.01, N 3.15; Вычислено (%): В 22.72, С 55.53, Н 12.08, N 2.94.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяли в смеси 10 мл $\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$ и 1 мл CF_3COOH нагревали в течение 7 часов при температуре $55 \text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получили 0.30 г (76%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{CH}_3]$.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(8\text{в})$). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ растворяли в смеси 5 мл CH_2Cl_2 и 5 мл пропионовой кислоты $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ нагревали в течение 10 часов при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе до выпадения бесцветного осадка. Полученный твердый остаток перекристаллизовывали из системы диоксан/пропионовая кислота. Получили 0.48 г (79%) $(\text{Ph}_4\text{P})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2495 см^{-1}

¹, ν (BO) 1354 cm^{-1} , ν (C=O) 1605 cm^{-1} , ν (OH) 3231 cm^{-1} ; ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 2.9 (с, 1В, В_{ап}), 0.1, -1.5 (м, 1В, В_{ап}), -6.5 (с, 1В, В_{зам}), -22.2 (д, 2В, В_{эКВ}), -23.4 (д, 2В, В_{эКВ}) -28.7 (д, 3В, В_{эКВ}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): .): -0.60–2.10 (м, 9H, В₁₀H₉), 6.6 (с, 1H, ОС(OH)) 3.19 (м, 8H, Вu4N), 2.69 (кв, 2H, ОССН₂СН₃), 1.65 (м, 8H, Вu4N), 1.42 (м, 8H, Вu4N), 1.13 (т, 3H, ОССН₂СН₃), 1.00 (м, 12H, Вu4N). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 189.2 (ОССН₂СН₃), 58.1 (Вu4N), 27.4 (ОССН₂СН₃), 23.2 (Вu4N), , 19.1 (Вu4N), 12.8 (Вu4N), 7.1 (ОССН₂СН₃). Найдено (%): В 25.12, С, 52.69, Н 11.75, N 3.371; Вычислено (%): В 24.92, С 52.61, Н 11.85, N 3.23.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) (Вu₄N)₂[В₁₀H₁₀] растворяли в смеси 5 мл СН₂Сl₂, 5 мл СН₃СН₂СООН и 1 мл СF₃СООН нагревали в течение 7 часов при температуре 45 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе до выпадения бесцветного осадка. Полученный твердый остаток перекристаллизовывали из системы диоксан/пропионовая кислота. Получили 0.26 г (75%) (Вu₄N)[2-В₁₀H₉ОС(OH)СН₂СН₃].

(Вu₄N)[2-В₁₀H₉ОС(ОС₂H₅)СН₂СН₃] (Вu₄N(9В)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Вu₄N)[В₁₀H₁₁] растворяли в 5 мл этилпропионата (СН₃СН₂СООС₂H₅), нагревали в течение 5 часов при температуре 55 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания нагревания реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры, при этом наблюдалось образование осадка. Полученный осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из диоксана. Получили 0.50 г (84%) (Вu₄N)[2-В₁₀H₉ОС(ОС₂H₅)СН₂СН₃]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν (ВН): 2485 cm^{-1} , ν (C=O) 1570 cm^{-1} ; ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 0.4 (м, 2В, В_{ап}+В_{зам}), -6.1 (д, 1В, В_{ап}), -22.6 (д, 2В, В_{эКВ}), -23.5 (д, 2В, В_{эКВ}), -29,2 (д, 2В, В_{эКВ}), -30.1 (д, 1В, В_{эКВ}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): .): -0.60–2.10 (м, 9H, В₁₀H₉), 3.50 (к, 2H, ОС(ОСН₂СН₃)), 3.19 (м, 8H, Вu4N), 2.61 (кв, 2H, ОССН₂СН₃), 1.65 (м, 8H, Вu4N), 1.42 (м, 8H, Вu4N), 1.16 (т, 3H, ОС(ОСН₂СН₃)), 1.12 (т, 3H,

ОССН₂СН₃), 1.00 (м 12Н, Вu₄N); ЯМР ¹³С (CD₃CN, м.д.): 189.2 (ОССН₂СН₃), 64.9 (ОС(ОСН₂СН₃)), 58.1 (Вu₄N), 23.2 (Вu₄N), 26.9 (ОССН₂СН₃), 19.1 (Вu₄N), 14.5 (ОС(ОСН₂СН₃)), 12.8 (Вu₄N), 7.1 (ОССН₂СН₃). Найдено (%): В 29.65, С, 53.22, Н 13.68, N 3.94; Вычислено (%): В 29.89, С 53.13, Н 13.10, N 3.87.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) (Вu₄N)₂[В₁₀Н₁₀] растворяли в смеси 10 мл СН₃СН₂СООС₂Н₅ и 1 мл CF₃СООН нагревали в течение 4 часов при температуре 55 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток перекристаллизовывали из системы диоксан/пропионовая кислота. Получили 0.26 г (68%) (Вu₄N)[2-В₁₀Н₉ОС(ОС₂Н₅)СН₂СН₃].

(Вu₄N)[2-В₁₀Н₉ОС(ОН)С(СН₃)₃] (Вu₄N(10в)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Вu₄N)[В₁₀Н₁₁] растворяли в 10 мл СН₂Сl₂ и 0.5 г (СН₃)₃ССООН, нагревали в течение 10 часов при температуре 40 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из системы уксусная кислота/диоксан. Получили 0.49 г (76%) (Вu₄N)[2-В₁₀Н₉ОС(ОН)С(СН₃)₃]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(ВН): 2485 см⁻¹, ν(ВО) 1359 см⁻¹, ν(С=О) 1605 см⁻¹, ν(ОН) 3231 см⁻¹; ЯМР ¹¹В-¹Н (CD₃CN, м.д.): 3.2 (д, 1В, В_{ап}), 0.4, -1.9 (м, 1В, В_{ап}), -6.9 (с, 1В, В_{зам}), -22.1 (д, 2В, В_{экр}), -23.4 (д, 2В, В_{экр}) -28.5 (д, 3В, В_{экр}); ЯМР ¹Н (CD₃CN, м.д.): .): -0.60–2.10 (м, 9Н, В₁₀Н₉), 6.3 (с, 1Н, ОС(ОН)), 3.19 (м, 8Н, Вu₄N), 1.65 (м, 8Н, Вu₄N), 1.42 (м 8Н, Вu₄N), 1.24 (с, 9Н, ОС(ОН)С(СН₃)₃), 1.00 (м, 12Н, Вu₄N); ЯМР ¹³С (CD₃CN, м.д.): 187.2 (ОС(ОН)С(СН₃)₃), 58.1 (Вu₄N), 39.6 (ОС(ОН)С(СН₃)₃), 26.3 (ОС(ОН)С(СН₃)₃), 23.2 (Вu₄N), 19.1 (Вu₄N), 12.8 (Вu₄N). Найдено (%): В 29.65, С, 53.22, Н 13.68, N 3.94; Вычислено (%): В 29.89, С 53.13, Н 13.10, N 3.87.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяли в смеси 5 мл CH_2Cl_2 , 0.5 г $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ и 1 мл CF_3COOH нагревали в течение 10 часов при температуре 40 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток перекристаллизовывали из системы уксусная кислота/диоксан.. Получили 0.27 г (71%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_3]$.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(11\text{в})$). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ растворяли в 5 мл этилпивалата $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5)$, нагревали в течение 5 часов при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. С. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 1:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получили 0.52 г (76%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_3]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2480 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1605 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 1.0 (м, 2В, $\text{B}_{\text{ап}}+\text{B}_{\text{зам}}$), -5.7 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -22.3 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -23.8 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -29.5 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -31.5 (д, 1В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): 3.19 (м, 8Н, Bu_4N), 2.61 (кв, 2Н, $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м 8Н, Bu_4N), 1.30 (с, 9Н, $(\text{OCC}(\text{CH}_3)_3)$), 1.18 (т, 3Н, $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.00 (м, 12Н, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 187.2 ($\text{OC}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58.1 (Bu_4N), 39.6 ($\text{OC}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.3 ($\text{OC}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 22.45, С 64.45, Н 12.75, N 2.71; Вычислено (%): В 22.07, С 64.40, Н 12.14, N 2.86.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяли в смеси 5 мл этилпивалата $((\text{CH}_3)_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5)$ и 1 мл CF_3COOH нагревали в течение 5 часов при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на

роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 1:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получили 0.28 г (71%) $(\text{Bu}_4\text{N}) [2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_3]$.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(12\text{B})$). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$, растворяли в смеси 10 мл CH_2Cl_2 , 0.50 г малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, нагревали в течение 10 часов при температуре 40 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель концентрировали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из системы диоксан/этанол. Получили 0.46 г (71%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν (ВН): 2470 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1605 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3221 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 3.9 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -0.2 -1.6 (м, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -6.5 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -22.1 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -23.5 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$) -29.1 (д, 3В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): .): -0.60–2.10 (м, 9H, B_{10}H_9), 11.8 (с, 1H, CH_2COOH), 6.6 (с, 1H, $\text{BOC}(\text{OH})$), 3.19 (м, 8H, Bu_4N), 2.7 (кв, 2H, $\text{BOC}(\text{OH})\text{CH}_2$), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м 8H, Bu_4N), 1.00 (м, 12H, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 188.1 ($\text{BOC}(\text{OH})\text{CH}_2$), 175.2 (CH_2COOH), 58.1 (Bu_4N), 42.3 ($\text{BOC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 23.75, С 49.11, Н 10.90, N 3.31; Вычислено (%): В 23.31, С 49.21, Н 10.65, N 3.02.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ растворяли в смеси 5 мл CH_2Cl_2 , 0.50 г $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ и 1 мл CF_3COOH , нагревали в течение 10 часов при температуре 45 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из системы диоксан/этанол. Получили 0.25 г (65%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}]$.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OC₂H₅)CH₂COOC₂H₅] (Bu₄N(13B)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₁₁] растворяли в 10 мл диэтилмалоната (CH₂(COOC₂H₅)₂), нагревали в течение 5 часов при температуре 55 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой CHCl₃:CH₃CN = 2:1 с последующим увеличением полярности до чистого CH₃CN. Получено 0.54 г (74%) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OC₂H₅)CH₂COOC₂H₅]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2485 см⁻¹, ν(B-O) 1371 см⁻¹, ν(C=O) 1570 см⁻¹. ЯМР ¹¹B-¹H (CD₃CN, м.д.): 0.7 (м, 2В, В_{ап}+В_{зам}), -5.4 (д, 1В, В_{ап}), -22.2 (д, 2В, В_{эКВ}), -23.5 (д, 2В, В_{эКВ}), -29.1 (д, 2В, В_{эКВ}), -30.1 (д, 1В, В_{эКВ}). ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): .): -0.60–2.10 (м, 9H, В₁₀H₉), 4.02 (к, 2H, OC(OCH₂CH₃), 3.60 (к, 2H, VOC(OCH₂CH₃), 3.19 (16т, Bu₄N), 2.71 (с, 2H, VOC(OCH₂CH₃)CH₂), 1.65 (16м, Bu₄N), 1,42 (16 м, Bu₄N), 1.25 (т, 3H, OC(OCH₂CH₃), 1.11 (т, 3H, VOCOCH₂CH₃), 1,00 (24т, Bu₄N). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 181.9 (VOC(OCH₂CH₃)), 173.5 (OC(OCH₂CH₃)), 67.1 (OC(OCH₂CH₃)), 65.5 (VOC(OCH₂CH₃)), 58,1 (Bu₄N), 42.0 (VOC(OCH₂CH₃)CH₂) 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 14.5 (OC(OCH₂CH₃)), 13.7 (VOC(OCH₂CH₃)), 12.8 (Bu₄N). Найдено (%): В 20.95, С 53.55, Н 10.75, N 2.41; Вычислено (%): В 20.80, С 53.14, Н 11.05, N 2.70.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂[B₁₀H₁₀], растворяли в смеси 10 мл диэтилмалоната (CH₂(COOC₂H₅)₂)₂, 1 мл CF₃COOH нагревали в течение 10 часов при температуре кипения при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона После окончания нагревания реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры, при этом наблюдалось образование осадка целевого соединения. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой CHCl₃:CH₃CN = 2:1 с последующим увеличением полярности до чистого CH₃CN. Получено 0.29 г (67%) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OC₂H₅)CH₂COOC₂H₅]

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OH)C₆H₅] (Bu₄N(14в)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₁₁], 0.3 г C₆H₅COOH растворяли в 10 мл CH₂Cl₂ нагревали в течение 10 часов при температуре 40 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса раствор концентрировали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из смеси уксусная кислота/диоксан. Получено 0.49 г (73%) ((Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OH)C₆H₅]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH) 2485 см⁻¹, ν(C=O) 1615 см⁻¹, ν(OH) 3235 см⁻¹. ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 2.9 (д, 1В, В_{ап}), 0.2, -1.9 (м, 1В, В_{ап}), -7.1 (д, 1В, В_{зам}), -22.9 (д, 2В, В_{экр}), -23.9 (д, 2В, В_{экр}) -29.4 (д, 3В, В_{экр}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.60–2.10 (м, 9H, В₁₀H₉), 8.52 (м, 2H, ОСС₆H₅), 8.32 (м, 2H, ОСС₆H₅), 7.98 (м, 1H, ОСС₆H₅), 6.80 (с, 1H, ОС(OH)) 3.19 (м, 8H, Bu₄N), 1.65 (м, 8H, Bu₄N), 1.42 (м 8H, Bu₄N), 1.00 (м, 12H, Bu₄N). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 185.2 (ОС(OH)C₆H₅), 136.7 (C(OH)C₆H₅), 130.7 (C(OH)C₆H₅), 129.4 (C(OH)C₆H₅), 128.6 (C(OH)C₆H₅), 58.1 (Bu₄N), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 12.8 (Bu₄N). Найдено (%): В 20.91, С 57.55, Н 10.83, N 2.59; Вычислено (%): В 20.80, С 57.34, Н 10.67, N 2.91.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂[B₁₀H₁₀], растворяли в смеси 10 мл CH₂Cl₂, 0.5 г C₆H₅COOH, 1 мл CF₃COOH нагревали в течение 10 часов при температуре 40 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из смеси уксусная кислота/диоксан. Получено 0.25 г (64%) ((Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OH)C₆H₅].

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OC₂H₅)C₆H₅] (Bu₄N(15в)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₁₁], растворяли в 7 мл C₆H₅COOC₂H₅ и нагревали в течение 4 часов при температуре 50 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания раствор концентрировали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали колоночной хроматографически на

силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.55 г (77%) $((\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5])$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$ 2492 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1607 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3260 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 1.2 (м, 2В, $\text{V}_{\text{ап}}+\text{V}_{\text{зам}}$), -5.9 (д, 1В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -21.8 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -24.2 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -29,1 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -31.9 (д, 1В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.60–2.10 (м, 9H, B_{10}H_9), 8.62 (м, 2H, OCC_6H_5), 8.37 (м, 2H, OCC_6H_5), 7.92 (м, 1H, OCC_6H_5), 3.19 (м, 8H, Bu_4N), 2.53 (кв, 2H, $\text{OCCCH}_2\text{CH}_3$), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м 8H, Bu_4N), 1.13 (т, 3H, $\text{OCCCH}_2\text{CH}_3$), 1.00 (м, 12H, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 185.2 (OCC_6H_5), 136.7, 130.7, 129.4, 128.9 (OCC_6H_5), 64.9 ($\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 14.5 ($\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 21.05, С 58.67, Н 10.83, N 2.59; Вычислено (%): В 21.20, С 58.90, Н 10.87, N 2.75.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$, растворяли в смеси 10 мл CH_2Cl_2 , 0.50 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 1 мл CF_3COOH и нагревали в течение 10 часов при температуре 40 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.30 г (71%) $((\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5])$.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(16\text{в})$). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ растворяли в смеси 10 мл CH_2Cl_2 0.50 г $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, нагревали в течение 10 часов при температуре 50 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток перекристаллизовывали из смеси диоксан/этанол. Получено 0.52 г (71%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2480 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1605 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3235 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3235 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 2.7 (д, 1В, $\text{V}_{\text{ап}}$), 0.4, -1.7 (м, 1В,

$B_{ап}$), -7.1 (с, 1В, $B_{зам}$), -22.9 (д, 2В, $B_{эКВ}$), -23.9 (д, 2В, $B_{эКВ}$) -29.4 (д, 3В, $B_{эКВ}$); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): -0.60–2.10 (м, 9H, B_{10H_9}), 12.45 (с, 1H, C_6H_4COOH), 8.29 (2H, $BOC(OH)C_6H_4$), 8.12 (2H, $BOC(OH)C_6H_4$), 6.12 (с, 1H, $BOC(OH)C_6H_4$), 3.19 (м, 8H, Bu_4N), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м 8H, Bu_4N), 1.00 (м, 12H, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 184.2 ($BOC(OH)C_6H_4$), 173.5 (C_6H_4COOH), 135.6, 132.1 131.5 ($BOC(OH)C_6H_4$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 20.97, С 54.57, Н 9.73, N 2.55; Вычислено (%): В 20.56, С 54.82, Н 9.78, N 2.66.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$, растворяли в смеси 10 мл CH_2Cl_2 , 0.5 г $C_6H_4(COOH)_2$, 1 мл CF_3COOH нагревали в течение 10 часов при температуре 40 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовывали из смеси уксусная кислота/диоксан. Получено 0.28 г (65%) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9OC(OH)C_6H_4COOH]$.

$(Bu_4N)[2-B_{10}H_9OC(OC_2H_5)C_6H_4COOC_2H_5]$ ($Bu_4N(17B)$). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$ растворяли в смеси 10 мл CH_2Cl_2 0.50 г $C_6H_4(COOC_2H_5)_2$, нагревали в течение 10 часов при температуре 50 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $CHCl_3:CH_3CN = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.55 г (65%) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9OC(OC_2H_5)C_6H_4COOC_2H_5]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(BH)$: 2485 cm^{-1} , $\nu(C=O)$ 1605 cm^{-1} , $\nu(OH)$ 3235 cm^{-1} . ЯМР $^{11}B-\{^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): ЯМР $^{11}B-\{^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): 0.8 (м, 2В, $B_{зам} + B_{ап}$), -7.1 (д, 1В, $B_{ап}$), -21.9 (д, 2В, $B_{эКВ}$), -25.2 (д, 2В, $B_{эКВ}$), -28.2 (д, 2В, $B_{эКВ}$), -31.9 (д, 1В, $B_{эКВ}$); ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): 0.60–2.10 (м, 9H, B_{10H_9}), 8.29 (2H, $BOCC_6H_4$), 8.12 (2H, $BOCC_6H_4$), 4.15 (к, 2H, $OC(OCH_2CH_3)$), 3.60 (к, 2H, $BOC(OCH_2CH_3)$), 3.19 (м,

8H, Bu₄N), 1.65 (м, 8H, Bu₄N), 1.42 (м 8H, Bu₄N), 1.31 (т, 3H, OC(OCH₂CH₃)), 1.17 (т, 3H, VOCOCH₂CH₃), 1.00 (м, 12H, Bu₄N). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 184.2 (BOC(OH)C₆H₄), 173.5 (C₆H₄COOH), 135.6, 132.1 131.5 (BOC(OH)C₆H₄), 68.1 (OC(OCH₂CH₃)), 66.1 (BOC(OCH₂CH₃)), 58.1 (Bu₄N), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 14.1 (OC(OCH₂CH₃)), 13.3 (BOC(OCH₂CH₃)), 12.8 (Bu₄N). Найдено (%): В 21.25, С 58.63, Н 11.25, N 2.45; Вычислено (%): В 21.20, С 58.90, Н 10.87, N 2.75.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂[B₁₀H₁₀], растворяли в смеси 10 мл CH₂Cl₂, 0.5 г C₆H₄(COOC₂H₅)₂, 1 мл CF₃SO₃H нагревали в течение 10 часов при температуре 40 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой CHCl₃:CH₃CN = 2:1 с последующим увеличением полярности до чистого CH₃CN. Получено 0.29 г (60%) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OC₂H₅)C₆H₄COOC₂H₅].

2.5.3 Синтез дизамещенных карбоксоиевых производных клозо-декаборатного аниона

(Bu₄N)[2,6-B₁₀H₈O₂CCH₃] (Bu₄N(18в)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu₄N) [B₁₀H₁₁] растворяли в 5 мл уксусной кислоты, нагревали в течение 1 часа при температуре кипения смеси при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. При охлаждении реакционной массы до комнатной температуры наблюдалось выпадение осадка. Осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой и диэтиловым эфиром. Получено 0.20 г (35%) (Bu₄N)[2,6-B₁₀H₈O₂CCH₃]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH) 2488 см⁻¹, ν(CO) 1575 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-{¹H} (CD₃CN, м.д.): 0,0 (с, 2В, В_{зам}), -7,1 (д, 2В, В_{ан}), -17,6 (д, 2В, В_{экр}), -30,0 (д, 4В, В_{экр}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): 0.50–2.00 (м, 8H, B₁₀H₈), 3,19 (т, 8H), 2.15 (с, 3H, O₂CCH₃), 1,65 (м, 8H), 1,42 (м, 8H), 1,00 (т, 12H); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 190.7 (OCCH₃), 58.1(Bu₄N), 23.2 (Bu₄N),

19.7(ОССН₃), 19.1 (Вu₄N), 12.8(Вu₄N). Найдено (%): В 25.38, С 51.91, Н 11.75, N 3.05; Вычислено (%): В 25.88, С 51.76, Н 11.34, N 3.35.

Методика Б: 0.50 г (1.4 ммоль) (Вu₄N)[В₁₀Н₁₁] растворяли в 5 мл бутилацетата СH₃С(О)ОС₄H₉, нагревали в течение 4 часов при температуре кипения. После окончания нагревания реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры, при этом наблюдалось образование осадка целевого соединения. Полученный осадок перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход целевого соединения составил 0.24 г (42 %), (Вu₄N)[В₁₀Н₈О₂ССH₃].

Методика В: 0.50 г (1.2 ммоль) (Вu₄N)[В₁₀Н₉ОС(ОН)СH₃] суспендировали в 2 мл СH₂Сl₂ и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 5 часов при температуре кипения смеси. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. и перекристаллизовали из уксусной кислоты. Получено 0.40 г (80%) (Вu₄N)[2,6-В₁₀Н₈О₂ССH₃].

Методика Г: 0.50 г (1.1 ммоль) (Вu₄N)[В₁₀Н₉ОС(ОС₂H₅)СH₃] суспендировали в 2 мл СH₂Сl₂ и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 7 часов при температуре 55 °С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром и перекристаллизовали из уксусной кислоты. Получено 0.36 г (78%) (Вu₄N)[2,6-В₁₀Н₈О₂ССH₃].

(Ph₄P)[2,6-В₁₀Н₈О₂ССH₃] (Ph₄P(18в)). *Методика А:* 0.50 г (1.1 моль) (Ph₄P)[В₁₀Н₁₁] растворяли в 10 мл уксусной кислоты, нагревали в течение 1 часа при температуре кипения смеси при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. При охлаждении реакционной массы до комнатной температуры наблюдалось выпадение осадка. Осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой. Получено 0.15 г (30%) (Ph₄P)[2,6-В₁₀Н₈О₂ССH₃]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(ВН) 2488 см⁻¹, ν(СО) 1575 см⁻¹; ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): 0.50–2.00 (м, 8H, В₁₀Н₈), 8.07 (4м, Ph₄P⁺),

7.90 (8 м, Ph₄P⁺) 7.80 (8м, Ph₄P⁺), 2.15 (с, 3H, O₂CCH₃); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 190.7 (O₂CCH₃), 140.6 (Ph₄P⁺), 139.8 (Ph₄P⁺), 135.8 (Ph₄P⁺), 122.7 (Ph₄P⁺), 19.7(O₂CCH₃). Найдено (%): В 21.72, С 60.42, Н 5.84; Вычислено (%): В 21.01, С 60.68, Н 6.07.

(Bu₄N)[2,6-B₁₀H₈O₂CCH₂CH₃] (Bu₄N(19В)). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₁₁] растворяли в 10 мл пропионовой кислоты, нагревали в течение 1 часа при температуре 120 С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. При охлаждении реакционной массы до комнатной температуры наблюдалось выпадение осадка. Осадок отфильтровывали, промывали уксусной кислотой. Получено 0.20 г (33%) (Bu₄N)[B₁₀H₈O₂CCH₂CH₃]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2477 см⁻¹, ν(CO): 1584 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-¹H (CD₃CN, м.д.): 0.2 (с, 2В, В_{зам}), -6.7 (д, 2В, В_{ан}), -17.2 (д, 2В, В_{кв}), -29.5 (д, 4В, В_{кв}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): .50–2.00 (м, 8H, B₁₀H₈), 3.19 (т, 8H, Bu₄N), 2.15 (кв, 2H, O₂CCH₂CH₃), 1.65 (м, 8H, Bu₄N), 1.42 (м, 8H, Bu₄N), 1.20 (т, O₂CCH₂CH₃), 1.00 (м, 12H); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 190.7 (O₂CCH₂CH₃), 58.1(Bu₄N), 27.7 (O₂CCH₂CH₃), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 12.8(Bu₄N), 8.8(O₂CCH₂CH₃). Найдено (%): В 25.38, С 51.91, Н 11.75, N 3.05; Вычислено (%): В 25.04, С 52.86, Н 11.44, N 3.25.

Методика Б: 0.50 г (1.2 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉OC(OH)CH₂CH₃] растворяли в 2 мл CH₂Cl₂ и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 5 часов при температуре 55 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. и перекристаллизовали из уксусной кислоты. Получено 0.40 г (81%) (Bu₄N)[2,6-B₁₀H₈O₂CCH₂CH₃].

Методика В: 0.50 г (1.1 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₉OC(OC₂H₅)CH₂CH₃] суспендировали в 2 мл CH₂Cl₂ и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 7 часов при температуре 55 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. и перекристаллизовали из уксусной кислоты. Получено

0.38 г (79%) (Bu_4N) $[\text{2,6-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$.

(Bu_4N) $[\text{2,6-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$ (Bu_4N (20В)). *Методика А:* Смесь 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu_4N) $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$ и 5 мл $(\text{CH}_3)\text{CCOOC}_2\text{H}_5$, нагревали в течение 2 часов при температуре 120 С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.19 г (29%) (Bu_4N) $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$. ИК(суспензия в силиконовом масле): $\nu(\text{BH})$: 2477 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$: 1575 cm^{-1} , $\nu(\text{B-O})$ 1375 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 0,3 (с, 2В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -7,3 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -17,4 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -29,9 (д, 4В, В $\text{B}_{\text{экв}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, B_{10}H_8), 3.19 (м, 8Н, Bu_4N), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м 8Н, Bu_4N), 1.29 (с, 9Н, $\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 1.00 (м, 12Н, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 187.7 ($\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 58.1 (Bu_4N), 38.9 ($\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3$), 26.3 ($\text{OCC}(\text{CH}_3)_3$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N).). Найдено (%): В 23.38, С 54.45, Н 11.91, N 3.35; Вычислено (%): В 23.51, С 54.86, Н 11.62, N 3.05.

Методика Б: 0.50 г (1.1 ммоль) (Bu_4N) $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ суспендировали в 2 мл CH_2Cl_2 и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 5 часов при температуре 55 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.31 г (63%) (Bu_4N) $[\text{2,6-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$.

Методика В: 0.50 г (1.0 ммоль) (Bu_4N) $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)_3]$ суспендировали в 2 мл CH_2Cl_2 и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 5 часов при температуре 55 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали

диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.32 г (67%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)_3]$.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_2\text{COOH}]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(21\text{в})$). 0.50 г (1.1 моль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}]$ суспендировали в 2 мл CH_2Cl_2 и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 7 часов при температуре 55 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получили 0.30 г (61%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_2\text{COOH}]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν (ВН): 2485 см^{-1} , ν (ВО) 1359 см^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1605 см^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3219 см^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 0,1 (с, 2В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -6,8 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -16,4 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -29,8 (д, 4В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, B_{10}H_8), 11.8 (с, 1Н, CH_2COOH), 3.19 (м, 8Н, Bu_4N), 2.89 (с, 2Н, BO_2CCH_2), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м 8Н, Bu_4N), 1.00 (т, 12Н, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 187.1 (BO_2CCH_2), 174.2 (CH_2COOH), 58.1 (Bu_4N), 43.3 ($\text{BOC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 23.74, С 49.12, Н 10.84, N 3.31; Вычислено (%): В 23.41, С 49.43, Н 10.26, N 3.03.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(22\text{в})$). 0.50 г (1.0 моль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]$ суспендировали в 2 мл CH_2Cl_2 и 5 мл циклогексана и нагревали в течение 7 часов при температуре 55 °С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе при температуре 35 °С. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим

увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получили 0.25 г (57%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2485 cm^{-1} , $\nu(\text{BO})$ 1359 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1605 cm^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3219 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 0,7 (с, 2В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -6,3 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -16,9 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -28,7 (д, 4В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, B_{10}H_8), 4.05 (к, 2Н, $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 3.19 (м, 8Н, Bu_4N), 2.89 (с, 2Н, BO_2CCH_2), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м 8Н, Bu_4N), 1.27 (т, 3Н, $\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 1.00 (т, 12Н, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 187.1 (BO_2CCH_2), 174.2 (CH_2COOH), 68.1 ($\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 58.1 (Bu_4N), 43.3 ($\text{BOC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 14.1 ($\text{OC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 22.54, С 49.00, Н 10.74, N 3.15; Вычислено (%): В 22.07, С 49.43, Н 10.50, N 2.86.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(23\text{в})$). *Методика А:* 0.50 г (0.9 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]$ растворяли в 2 мл CH_2Cl_2 и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 7 часов при температуре 55 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0,35 г (72%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCC}_6\text{H}_5]$. ИК(суспензия в силиконовом масле): $\nu(\text{BH})$: 2477 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$: 1444 cm^{-1} , $\nu(\text{B-O})$ 1375 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): -1.2 (с, 2В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -5.9 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -16.5 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -28.6 (д, 4В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, B_{10}H_8), 8.39 (м, 2Н, $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 8.16 (м, 1Н, $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 7.90 (м, 2Н, $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 3.19 (м, 8Н, Bu_4N), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м, 8Н, Bu_4N), 1.00 (т, 12Н, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 184.2 ($\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 136.5 ($\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 130.8 ($\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 129.2 ($\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 22.45, С 57.16, Н 10.84, N 2.72; Вычислено (%): В 22.53, С 57.58, Н 10.30, N 2.92.

Методика Б: 0,50 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5]$ растворяли в 2

мл CH_2Cl_2 и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 7 часов при температуре 55 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток промывали диэтиловым эфиром. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0,30 г (64%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5]$.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{COOH}]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(24\text{в})$). 0.50 г (1.0 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]$ растворяли в 2 мл CH_2Cl_2 и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 7 часов при температуре 55 С. После чего упаривали растворитель. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе при температуре 35 °С. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.33 г (67%) $(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{COOH}]$. ИК(суспензия в силиконовом масле): $\nu(\text{BH})$: 2477 cm^{-1} , $\nu(\text{CO})$: 1444 cm^{-1} , $\nu(\text{B-O})$ 1375 cm^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 0.7 (с, 2В, $\text{V}_{\text{зам}}$), -6.5 (д, 2В, $\text{V}_{\text{ап}}$), -17.2 (д, 2В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$), -29.7 (д, 4В, $\text{V}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): 0.50–2.00 (м, 8Н, B_{10}H_8), 12.5 (с, 1Н, $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$), 8.25 (м, 2Н, $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$), 7.99 (м, 2Н, $\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$), 3.19 (м, 8Н, Bu_4N), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м 8Н, Bu_4N), 1.00 (м, 12Н, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 184.2 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5\text{COOH}$), 172.5 ($\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5\text{COOH}$), 131.9 ($\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 131.2 ($\text{C}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 20.34, С 55.26, Н 9.24, N 2.42; Вычислено (%): В 20.64, С 55.03, Н 9.43, N 2.67.

$(\text{Bu}_4\text{N})[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(25\text{в})$). 0.50 г (0.9 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5]$ растворяли в 2 мл CH_2Cl_2 и 5 мл циклогексана, нагревали в течение 7 часов при температуре 55 С. После чего

упаривали растворитель. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе при температуре 35 °С. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) на колонке 25*150 мм. Элюировали системой CH₂Cl₂:CH₃CN = 2:1 с последующим увеличением полярности до чистого CH₃CN. Получено 0,29 г (61%) (Bu₄N)[2,6-B₁₀H₈O₂CC₆H₄COOC₂H₅]. ИК(суспензия в силиконовом масле): ν(BH): 2477 см⁻¹, ν(CO): 1444 см⁻¹, ν(B-O) 1375 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 0.3 (с, 2В, В_{зам}), -7.2 (д, 2В, В_{ап}), -18.5 (д, 2В, В_{эКВ}), -29.3 (д, 4В, В_{эКВ}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): 0.50–2.00 (м, 8H, В₁₀H₈), 8.29 (м, 2H, C₆H₄COOC₂H₅), 7.95 (м, 2H, C(OH)C₆H₄COOC₂H₅), 4.21 (к, 2H, ОС(ОСН₂СН₃)), 3.19 (м, 8H, Вu₄N), 1.65 (м, 8H, Вu₄N), 1.42 (м 8H, Вu₄N), 1.35 (т, 3H, ОС(ОСН₂СН₃)), 1.00 (м, 12H, Вu₄N); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 184.2 (ВO₂СС₆H₄), 172.5 (С₆H₄СOOC₂H₅), 136.8 (ВO₂СС₆H₅), 136.2 (ВO₂СС₆H₅), 131.9 (ВO₂СС₆H₅), 131.2 (С(OH)С₆H₅), 69.1 (ОС(ОСН₂СН₃)), 58.1 (Вu₄N), 23.2 (Вu₄N), 19.1 (Вu₄N), 13.1 (ОС(ОСН₂СН₃)), 12.8 (Вu₄N). Найдено (%): В 19.61, С 56.29, Н 9.31, N 2.50; Вычислено (%): В 19.59, С 56.59, Н 9.68, N 2.54.

2.6.1 Синтез карбоксониевых производных клозо-декаборатного аниона на основе амидов

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉OCH(N(CH₃)₂)] (Bu₄N(26в)). *Методика А:* Получали по методике описанной в [90]. 0.50 г (1.4 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₁₁], растворяли в 5 мл N,N-диметилформамиде, нагревали в течение 4 часов при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром. Получено 0.52 г (87%) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉OCH(N(CH₃)₂)]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2485 см⁻¹, ν(B-O) 1359 см⁻¹, ν(C=O) 1670 см⁻¹. ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): 1.9 (с, 1В, В_{зам}), -0.6 (д, 1В, В_{ап}), -4.7 (д, 1В, В_{ап}), -22.0 (д, 2В, В_{эКВ}), -24.1 (д, 2В, В_{эКВ}), -29.3 (д, 2В, В_{эКВ}), -30.0 (д, 1В, В_{эКВ}). ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -

0.70–1.50 (м, 9H, $B_{10}H_9$), 7.77 (с, 1H, $\underline{HC(O)N(CH_3)_2}$) 3.19, 3.15 (9, $Bu_4N+HC(O)N(CH_3)_2$), 3.03 ($\underline{HC(O)N(CH_3)_2}$), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м, 8H, Bu_4N), 1.00 (т, 12H, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 172.9 ($\underline{OCN(CH_3)_2}$), 58.1 (Bu_4N), 36.2 ($\underline{OCN(CH_3)_2}$), 31.2 ($\underline{OCN(CH_3)_2}$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 19.61, С 56.29, Н 9.31, N 2.50; Вычислено (%): В 24.98, С 52.73, Н 12.11, N 6.48.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(Bu_4N)_2B_{10}H_{10}$ растворяли в смеси 5 мл CH_2Cl_2 , 0.08 мл (0.9 ммоль) CF_3SO_3H . К полученному раствору добавляли 1 мл N,N-диметилформамида и нагревали в течение 4 часов при температуре 45 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) диаметра колонки 25мм, высота 150мм. Элюировали системой $CH_2Cl_2:CH_3CN = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN . Получено 0.29 г (80%) $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9OCH(N(CH_3)_2)]$.

$(Bu_4N)[2-B_{10}H_9OCH_3(N(CH_3)_2)]$ ($Bu_4N(27B)$). *Методика А:* Получали по методике аналогичной [90]. 0.50 г (0.8 ммоль) $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$, растворяли в 5 мл N,N-диметилацетамиде, нагревали в течение 4 часов при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(BH)$ 2485 cm^{-1} , $\nu(C=O)$ 1670 cm^{-1} . ЯМР $^{11}B-\{^1H\}$ (CD_3CN , м.д.): 1.9 (с, 1В, $B_{зам}$), 0.2 (д, 1В, $B_{ап}$), -4.7 (д, 1В, $B_{ап}$), -22.6 (д, 2В, $B_{эКВ}$), -23.1 (д, 2В, $B_{эКВ}$), -28.4 (д, 2В, $B_{эКВ}$), -30.3 (д, 1В, $B_{эКВ}$). ЯМР 1H (CD_3CN , м.д.): -0.70–1.50 (м, 9H, $B_{10}H_9$), 3.19, 3.14 (12, $Bu_4N+OCH_3N(CH_3)_2$), 3.01 ($OCH_3N(CH_3)_2$), 2.17 (с, 3H, $OCH_3N(CH_3)_2$), 1.65 (16м, Bu_4N), 1.42 (16 м, Bu_4N), 1.00 (24т, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 172.1 ($\underline{OCH_3N(CH_3)_2}$), 58.1 (Bu_4N), 36.3 ($\underline{OCH_3N(CH_3)_2}$), 31.1 ($\underline{OCH_3N(CH_3)_2}$), 23.2 (Bu_4N), 22.1 ($\underline{OCH_3N(CH_3)_2}$) 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 24.05, С 53.94, Н 11.98, N 6.41; Вычислено (%): В 24.20, С 53.77, Н 12.18, N

6.27.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ растворяли в смеси 5 мл CH_2Cl_2 , 0.08 мл (0.9 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. К полученному раствору добавляли 1 мл N,N -диметилацетамида и нагревали в течение 4 часов при температуре 45 °С. После окончания процесса растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) диаметра колонки 25мм, высота 150мм. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN .

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OCH}(\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5))]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(28\text{B})$). *Методика А:* 0.50 г (1.4 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]$, растворяли в 5 мл, нагревали в течение 4 часов при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на ротаторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2485 cm^{-1} , $\nu(\text{B-O})$ 1359 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1670 cm^{-1} . ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): -0.3 (сл, 2В, $\text{B}_{\text{зам}}+\text{B}_{\text{ап}}$), -4.6 (с, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -21.9 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -23.7 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -29.1 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -31.2 (д, 1В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$). ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.70–1.50 (м, 9H, B_{10}H_9), 8.65 (с, 1H, $\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.54 (м, 2H, $\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.26 (м, 2H, $\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 7.07 (м, 1H, $\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 3.45 (с, 3H, $\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 3.15 (м, 8H, Bu_4N), 1.65 (м, 8H, Bu_4N), 1.42 (м, 8H, Bu_4N), 1.00 (т, 12H, Bu_4N). ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 172.9 ($\text{OCN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 143.6 ($\text{OCN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 135.6 ($\text{OCN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 126.9 ($\text{OCN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 121.2 ($\text{OCN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 58.1 (Bu_4N), 36.2 ($\text{OCN}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$), 31.2 ($\text{OCN}(\text{CH}_3)_2$), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 21.61, С 58.31, Н 10.80, N 5.87; Вычислено (%): В 21.85, С 58.25, Н 11.00, N 5.66.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ растворяли в смеси 5 мл CH_2Cl_2 , 0.08 мл (0.9 ммоль) $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. К полученному раствору добавляли 1 мл $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ и нагревали в течение 4 часов при температуре 45

С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) диаметра колонки 25мм, высота 150мм. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до чистого CH_3CN .

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉OCCH₃(N(CH₃)(C₆H₅))] (Bu₄N(29в)). *Методика А:* 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₁₁], растворяли в 5 мл, нагревали в течение 4 часов при температуре 60 °С при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток промывали диэтиловым эфиром. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2485 cm^{-1} , $\nu(\text{B-O})$ 1359 cm^{-1} , $\nu(\text{C=O})$ 1670 cm^{-1} . ЯМР ¹¹B-¹H (CD₃CN, м.д.): -1.1 (сл, 2В, В_{зам}+В_{ап}), -0.5 (д, 1В, В_{ап}) -5.1 (д, 1В, В_{ап}), -21.6 (д, 2В, В_{эКВ}), -23.5 (д, 2В, В_{эКВ}), -28.7 (д, 2В, В_{эКВ}), -31.5 (д, 1В, В_{эКВ}). ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.70–1.50 (м, 9H, В₁₀H₉), 7.61 м (2H, CH₃C(O)N(CH₃)(C₆H₅)), 7.33 (2H, CH₃C(O)N(CH₃)(C₆H₅)), 7.11 (м, 1H, CH₃C(O)N(CH₃)(C₆H₅)), 3.37 (с, 3H, HC(O)N(CH₃)(C₆H₅)), 3.15 (м, 8H, Bu₄N), 1.65 (м, 8H, Bu₄N), 1.42 (м, 8H, Bu₄N), 1.00 (т, 12H, Bu₄N). ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 173.8 (CH₃C(O)N(CH₃)(C₆H₅)), 143.5 (CH₃C(O)N(CH₃)(C₆H₅)), 135.1 (OCN(CH₃)(C₆H₅)), 127.8 (OCN(CH₃)(C₆H₅)), 122.1 (OCN(CH₃)(C₆H₅)), 58.1 (Bu₄N), 36.2 (OCN(CH₃)(C₆H₅)), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 12.8 (Bu₄N). Найдено (%): В 21.41, С 59.21, Н 10.830, N 5.57; Вычислено (%): В 21.25, С 59.01, Н 11.09, N 5.51.

Методика Б: 0.50 г (0.8 ммоль) (Bu₄N)₂B₁₀H₁₀ растворяли в смеси 5 мл CH₂Cl₂, 0.08 мл (0.9 ммоль)CF₃SO₃H. К полученному раствору добавляли 1 мл CH₃C(O)N(CH₃)(C₆H₅) и нагревали в течение 4 часов при температуре 45 С. После окончания процесса растворитель упаривали на роторном испарителе. Целевой продукт очищали хроматографически на силикагеле Silica 60 (70-230 мкм) диаметра колонки 25мм, высота 150мм. Элюировали системой $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN} = 2:1$ с последующим увеличением полярности до

чистого CH₃CN.

2.6. Синтез гидрокси и алкоксипроизводных

клого-декаборатного аниона

2.6.1 Синтез гидроксипроизводных клого-декаборатного аниона

(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉(OH)] ((Bu₄N)₂(1г)). *Методика А:* 0.50 г (0.7 ммоль) (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉(OC(O)CH₃)] растворяли в 5 мл 20% водного раствора N₂H₄, 1 мл C₂H₅OH и нагревали при температуре T=90 °C в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После окончания процесса реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры при этом наблюдалось выпадение осадка. Бесцветный осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Получено 0.43 г (91%) (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉(OH)]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2482 см⁻¹, $\nu(\text{OH})$ 3641 см⁻¹, $\nu(\text{B-O})$ 1370 см⁻¹; ЯМР ¹B-¹H (CD₃CN, м.д.): -2.1 (сл, 2В, В_{ап}+В_{зам}), -3.3 (д, 1В, В_{ап}), -21.7 (д, 4В, В_{эКВ}), -27.2 (д, 2В, В_{эКВ}), -33.0 (д, 1В, В_{эКВ}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.80–1.20 (м, 9H, В₁₀H₉), 3.19 (м, 16H, Bu₄N), 2.39 (с, 1H, OH), 1.65 (м, 16H, Bu₄N), 1.42 (м, 16H, Bu₄N), 1.00 (т, 24H, Bu₄N); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 58.1 (Bu₄N), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 12.8 (Bu₄N). Найдено (%): В 17.58, С 62.00, Н 13.11, N 2.69; Вычислено (%): В 17.46, С 62.08, Н 13.35, N 2.58.

Методика Б: 0.50 г (0.7 ммоль) (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉(OC(O)CH₂CH₃)] растворяли в 5 мл 20% водного раствора N₂H₄, 1 мл C₂H₅OH и нагревали при температуре T=90 °C в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После окончания процесса реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры при этом наблюдалось выпадение осадка. Бесцветный осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Получено 0.41 г (90%) (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉(OH)].

Методика В: 0.50 г (1.1 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₉OC(OC₂H₅)CH₃] растворяли в 5 мл 20% водного раствора N₂H₄, 1 мл C₂H₅OH и нагревали при температуре T=90 °C в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После окончания нагревания растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный

твердый остаток растворяли в воде, добавляли Bu_4NCl , при этом выпадал белый осадок. Бесцветный осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Получено 0,37 г (88 %) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]$.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(2\text{г})$). *Методика А:* 0.50 г (0.7 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$ растворяли в 5 мл 20% водного раствора N_2H_4 , 1 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и нагревали при температуре $T=90^\circ\text{C}$ в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После окончания нагревания растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток растворяли в H_2O и экстрагировали CH_2Cl_2 . После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na_2SO_4 и упаривали CH_2Cl_2 в вакууме роторного насоса. Бесцветный осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Получено 0.38 (87%) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): $\nu(\text{BH})$: 2482 см^{-1} , $\nu(\text{OH})$ 3657 см^{-1} , $\nu(\text{B-O})$ 1370 см^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}\text{-}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): 1.8 (с, 2В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -6.5 (д, 2В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -15.4 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -21.2 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$), -32.4 (д, 2В, $\text{B}_{\text{эКВ}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.80–1.20 (м, 9H, B_{10}H_9), 3.19 (16H, м, Bu_4N), 2.75 (с, 1H, OH), 1.65 (м, 16H, Bu_4N), 1.42 (м, 16H, Bu_4N), 1.00 (т, 24H, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 17.30, С 60.74, Н 12.75, N 4.31; Вычислено (%): В 17.02, С 60.51, Н 13.01, N 4.41.

Методика Б: 0.50 г (0.6 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]$ растворяли в 5 мл 20% водного раствора N_2H_4 , 1 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и нагревали при температуре $T=90^\circ\text{C}$ в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После окончания нагревания растворитель упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток растворяли в H_2O и экстрагировали CH_2Cl_2 . После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na_2SO_4 и упаривали CH_2Cl_2 в вакууме роторного насоса. Бесцветный осадок отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Получено 0.37 (88%) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]$.

(Bu₄N)₂[2,6-B₁₀H₈(OH)₂] (Bu₄N(3г)). *Методика А:* 0.50г (1.2 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₈O₂ССH₃] растворяли в 5 мл 20% водного раствора N₂H₄, 1 мл C₂H₅OH и нагревали при температуре T=90 °С в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После чего раствор упаривали на роторном испарителе. После чего полученный твердый остаток растворяли в H₂O и добавляли (Bu₄N)Cl. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH₂Cl₂. После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na₂SO₄ и упаривали CH₂Cl₂ в вакууме роторного насоса. Получено 0.69г (91%) (Bu₄N)₂[B₁₀H₈(OH)₂]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν(BH): 2487 см⁻¹, ν(OH) 3641 см⁻¹, ν(B-O) 1370 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-¹H} (CD₃CN, м.д.): - 4.2(с, 2В, В_{зам}), -5.7 (д, 2В, В_{ап}), -17.9 (д, 2В, В_{экв}), -22.7 (д, 2В, В_{экв}), -29.4 (д, 2В, В_{экв}); ЯМР ¹H: -0.50–1.50 (м, 9H, В₁₀H₉), 3.19 (16H, м, Bu₄N), 2.61 (с, 2H, OH), 1.65 (м, 16H, Bu₄N), 1.42 (м, 16H, Bu₄N), 1.00 (т, 24H, Bu₄N); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 58.1 (Bu₄N), 23.2 (Bu₄N), 19.1 (Bu₄N), 12.8 (Bu₄N). Найдено (%): В 17.11, С 60.43, Н 13.29, N 4.59; Вычислено (%): В 17.02, С 60.51, Н 13.01, N 4.41.

Методика Б: 0.50г (1.2 ммоль) (Bu₄N)[B₁₀H₈O₂ССH₂СH₃] растворяли в 5 мл 20% водного раствора N₂H₄, 1 мл C₂H₅OH и нагревали при температуре T=90 °С в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После чего раствор упаривали на роторном испарителе. После чего полученный твердый остаток растворяли в H₂O и добавляли (Bu₄N)Cl. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH₂Cl₂. После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na₂SO₄ и упаривали CH₂Cl₂ в вакууме роторного насоса. Получено 0.64 г (87%) (Bu₄N)₂[B₁₀H₈(OH)₂].

2.6.2 Синтез алкоксипроизводных клозо-декаборатного аниона

(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉OC₂H₅] (Bu₄N(4г)). 0.50 г (1.2 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(C₂H₅)₂] растворяли в 5 мл 20% водного раствора N₂H₄, 1 мл C₂H₅OH и нагревали при температуре T=90 °С в течение 5 часов при постоянном

перемешивании. После окончания нагревания раствор упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток растворяли в H_2O и добавляли Bu_4NCl . Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH_2Cl_2 . После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na_2SO_4 и упаривали CH_2Cl_2 в вакууме роторного насоса. Получено 0.64 г (87%) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν (ВН): 2480 см^{-1} , ν (В-О) 1370 см^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): -1.1 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -2.3 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -4.7 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -23.1 (д, 4В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -28.8 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -33.6 (д, 1В, $\text{B}_{\text{экв}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 9 Н, B_{10}H_9), 3.48 (кв, 2Н, $\text{CH}_2(\alpha)$), 3.19 (м, 16Н, Bu_4N), 1.65 (м, 16Н, Bu_4N), 1.42 (м, 16Н, Bu_4N), 1.27 (т, 3Н, $\text{CH}_3(\beta)$), 1.00 (т, 24Н, Bu_4N); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 65.1 ($\text{CH}_2(\alpha)$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 16.8 ($\text{CH}_2(\beta)$), 12.8 (Bu_4N). Найдено (%): В 16.51, С 63.35, Н 13.71, N 4.05; Вычислено (%): В 16.70, С 63.10, Н 13.40, N 4.33.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_3\text{H}_7]$ ($\text{Bu}_4\text{N}(5\text{г})$). 0,50 г (1.1 ммоль) $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ растворяли в 5 мл 20% водного раствора N_2H_4 , 1 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и нагревали при температуре $T=90\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После окончания нагревания раствор упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток растворяли в H_2O и добавляли $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Cl}$. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH_2Cl_2 . После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na_2SO_4 и упаривали CH_2Cl_2 в вакууме роторного насоса. Получено 0,63 г (89%) $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_3\text{H}_7]$. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν (ВН): 2477 см^{-1} , ν (В-О) 1377 см^{-1} ; ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , м.д.): -0.8 (с, 1В, $\text{B}_{\text{зам}}$), -2.1 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -4.5 (д, 1В, $\text{B}_{\text{ап}}$), -24.2 (д, 4В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -29.4 (д, 2В, $\text{B}_{\text{экв}}$), -32.8 (д, 1В, $\text{B}_{\text{экв}}$); ЯМР ^1H (CD_3CN , м.д.): -0.50–1.50 (м, 9Н, B_{10}H_9), 3.37 (кв, 2Н, $\text{CH}_2(\alpha)$), 3.19 (м, 16Н, Bu_4N), 1.65 (м, 8Н, Bu_4N), 1.42 (м, 8Н, Bu_4N), 1,18 (м 4Н, $\text{CH}_2(\beta)$), 1.00, 0.91 (сл, 18Н, $\text{Bu}_4\text{N}+\text{CH}_3(\gamma)$); ЯМР ^{13}C (CD_3CN , м.д.): 64.6 ($\text{CH}_2(\alpha)$), 58.1 (Bu_4N), 23.2 (Bu_4N), 19.1 (Bu_4N), 16.1 ($\text{CH}_2(\beta)$), 12.8

(Bu₄N), 11.9 (CH₂(γ)). Найдено (%): В 16.07, С 63.61, Н 13.98, N 4.11; Вычислено (%): В 16.35, С 63.58, Н 13.42, N 4.24.

(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉OC₄H₉] ((Bu₄N)₂(6Г)). 0,50 г (1.0 ммоль) (Bu₄N)[2-B₁₀H₉O(C₄H₉)₂] растворяли в 5 мл 20% водного раствора N₂H₄, 1 мл C₂H₅OH и нагревали при температуре T=90 °C в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После окончания нагревания раствор упаривали на роторном испарителе. Полученный твердый остаток растворяли в H₂O и добавляли (Bu₄N)Cl. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на воздухе, экстрагировали CH₂Cl₂. После чего дихлорметановый раствор сушили от воды над Na₂SO₄ и упаривали CH₂Cl₂ в вакууме роторного насоса. Получено 0.60 г (86%) (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉OC₄H₉]. ИК (суспензия в вазелиновом масле): ν (ВН): 2477 см⁻¹, ν (В-О) 1377 см⁻¹; ЯМР ¹¹B-¹H (CD₃CN, м.д.): -0.8 (с, 1В, В_{зам}), -2.2 (д, 1В, В_{ап}), -4.6 (д, 1В, В_{ап}), -25.1 (д, 4В, В_{эkv}), -28.9 (д, 2В, В_{эkv}), -32.3 (д, 1В, В_{эkv}); ЯМР ¹H (CD₃CN, м.д.): -0.50–1.50 (м, 9H, В₁₀H₉), 3.29 (кв, 2H, CH₂(α)), 3.19 (т, 8H, Вu₄N), 1.65 (м, 8H, Вu₄N), 1.42 (м, 8H, Вu₄N), 1,18 (м 2H, CH₂(β)), 1.00, 0.91 (сл, 26H, Вu₄N+CH₃(γ)), 0.85 (т, 2H, CH₂(δ)); ЯМР ¹³C (CD₃CN, м.д.): 64.1 (CH₂(α)), 58.1 (Вu₄N), 23.2 (Вu₄N), 19.1 (Вu₄N), 16.9 (CH₂(β)), 12.8 (Вu₄N), 12.1 (CH₂(γ)), 9.4 (CH₂(δ)). Найдено (%): В 16.27, С 63.71, Н 13.85, N 4.01; Вычислено (%): В 16.01, С 64.03, Н 13.44, N 4.15.

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Главной задачей работы являлась разработка методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород. Для этого было необходимо разработать и оптимизировать подходы к получению карбоксилатных, карбоксоновых, оксоновых и гидроксопроизводных *клозо*-декаборатного аниона. В основе данных процессов лежат реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. В качестве стартовых кластерных платформ для сборки борсодержащих систем могут использоваться анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^-$. Одной из центральных задач работы являлся подбор оптимальных условий для получения производных, содержащих несколько *экзо*-полиэдрических связей бор-кислород. Варьирование стартовых кластерных синтонов ($[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или $[B_{10}H_{11}]^-$), строения органического субстрата, электрофильного индуктора, условий синтеза открывает возможность получать различные классы производных *клозо*-декаборатного аниона с разнообразными физико-химическими свойствами.

3.1 Функционализация *клозо*-декаборатного аниона на основе оксоновых производных

Нами были предложены и оптимизированы новые методы функционализации *клозо*-декаборатных анионов на основе реакции аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с простыми эфирами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H . Трифторметансульфоновая кислота CF_3SO_3H является сильным электрофильным агентом. В нескольких работах было описано взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с алканами и аренами в присутствии CF_3SO_3H , приводящее к раскрытию кластерного остова и образованию замещенных *нидо*-боранов. В данной работе была предпринята попытка избежать реакций раскрытия борного полиэдра и использовать трифторметансульфоновую кислоту, как электрофильный индуктор в

реакциях нуклеофильного замещения в *клозо*-декаборатном анионе.

3.1.1 Синтез монозамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона

Первоначально была изучена система, содержащая анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и трифторметансульфоновую кислоту в соотношении 1:1 в отсутствие нуклеофила. Дихлорметан был выбран в качестве растворителя, из-за своей низкой нуклеофильности. В отсутствие нагревания образовывался анион $[B_{10}H_{11}]^{-}$, что подтверждалось методом ^{11}B ЯМР спектроскопии. Так в спектре исходного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ наблюдалось два сигнала: сигнал от двух апикальных атомов бора при 0.3 м.д., и сигнал от восьми экваториальных атомов при -27.8 м.д. (рис. 1). Для аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ общий вид спектра изменялся, сигнал от одного из атомов бора, находящегося в апикальной позиции при 26.7 м.д., и два сигнала при -20.6 м.д. и -23.4 м.д., относящиеся к атомам бора в экваториальной позиции. Стоит отметить, что в анионе $[B_{10}H_{11}]^{-}$ сигнал при -20.6 м.д., соответствующий атомам B(1) и B(2-5) с интегральной интенсивностью равной 5 не разрешается в 2 отдельных сигнала. Подобные явления были описаны в литературе [69]. Этот эффект связан, в первую очередь, с магнитной эквивалентностью данных атомов, нежели с возможностью перекрывания сигналов. Описанные наблюдения хорошо согласуются с литературными данными [68]. Нагревание реакционной смеси до температуры кипения CH_2Cl_2 не приводит ни к каким изменениям.

Введение в систему диоксана или другого простого ациклического или циклического эфира приводит к образованию монозамещенных продуктов общего вида $[B_{10}H_9OR'R'']^{-}$ ($R' = CH_2CH_2, CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_2CH_3, R'' = OCH_2CH_2, CH_2CH_2, CH_2CH_2CH_2, CH_2CHCH_3, CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_3, CH_2CH_2CH_2CH_3$). На основе данных ^{11}B ЯМР спектроскопии можно установить степень замещения и тип региоизомеров (экваториальная или апикальная позиция заместителя) образующихся продуктов. Так спектр

соединения $(Bu_4N)[B_{10}H_9OCH_2CH_2OCH_2CH_2]$ имеет следующий вид: сигнал от атома бора в замещенной позиции при 6.2 м.д., который не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия, два сигнала от двух различных атомов в апикальных позициях при -0.9 м.д. и -8.1 м.д., а также группа сигналов в сильном поле от экваториальных атомов бора при -23.4, -24.0, -25.1 м.д. и -31.9 м.д. Данный вид спектра соответствует монозамещенному производному *клозо*-декаборатного аниона с экваториальной позицией заместителя.

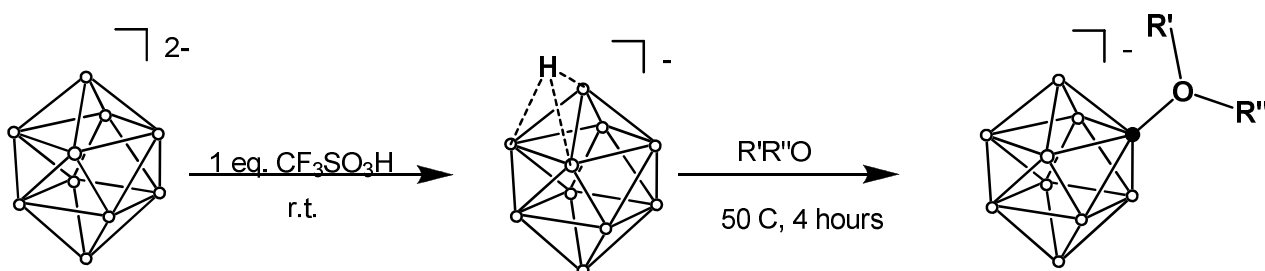


Рис. 57. Получение монозамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_9OR'R'']^-$.

3.1.2 Синтез дизамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона

Увеличение в системе количества трифторметансульфоновой кислоты до соотношения 1:2 приводит к образованию *клозо*-декаборана $[B_{10}H_{12}]$. В ^{11}B - $\{^1H\}$ ЯМР спектре данного соединения присутствовал только один сигнал в сильном поле при -21.9 м.д. Подобное объединение сигналов от экваториальных и апикальных позиций можно также как и в случае с анионом $[B_{10}H_{11}]^-$ объяснить магнитной эквивалентностью атомов бора в борном кластере при его протонировании. Данный вид спектра соответствует координации двух H^+ по противоположным экваториальным поясам. Образование подобных зарядопониженных комплексов общего вида $[B_{10}H_{10}E_2]^0$ было уже описано в литературе, в частности были описаны свойства $[B_{10}H_{10}(AlCl_3)_2]^0$ [76]. Существование кластера $[B_{10}H_{12}]$ предполагалось гипотетически в нескольких статьях [101,102]. Благодаря

наличие двух координированных H^+ , данная молекула способна к отщеплению двух эквивалентов молекулы водорода, что позволяет получать производные общего вида $[B_{10}H_8(Nu)_2]^0$. Из-за отсутствия дополнительного количества трифторметансульфоновой кислоты раскрытие *клозо*-остова аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ не происходило и *нидо*-декабораны не образовывались. $[B_{10}H_{12}]^0$ медленно реагирует с CH_2Cl_2 , давая различные хлорзамещенные *нидо*-бораны.

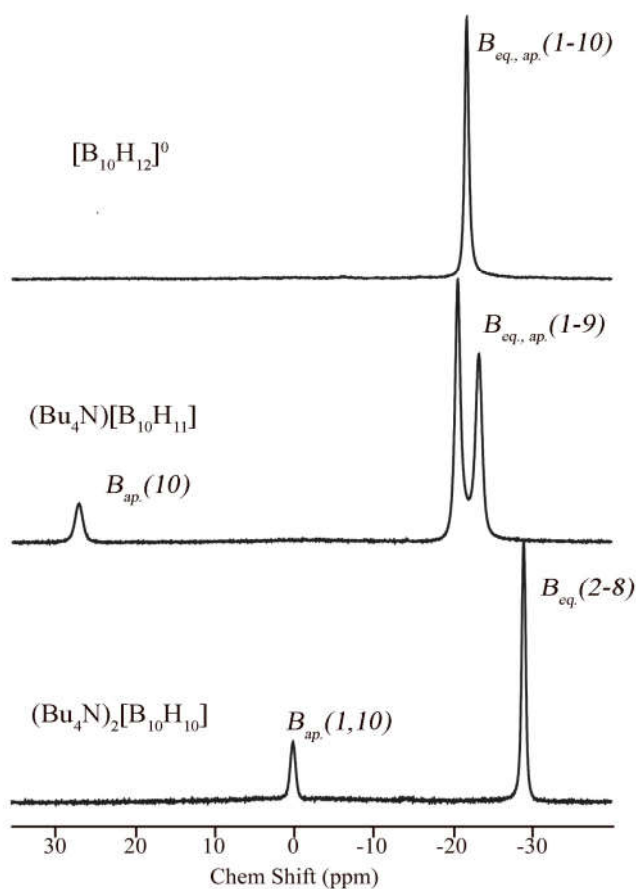


Рис. 58. Спектры ЯМР $^{11}B\{-^1H\}$ анионов $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$, $(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$, $[B_{10}H_{12}]$.

Синтез дизамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ ($R' = CH_2CH_2$, $R'' = OCH_2CH_2$, $CH_2CH_2CH_2$, CH_2CHCH_3) проводился в среде соответствующего эфира, при нагревании порядка $70\text{ }^\circ C$. Стоит отметить, что образование оксониевых производных может происходить при комнатной температуре, но за гораздо большее (несколько дней) время. В случае дизамещенных оксониевых производных

возможно образование двух регио-изомеров с различным положением заместителей в экваториальных поясах.

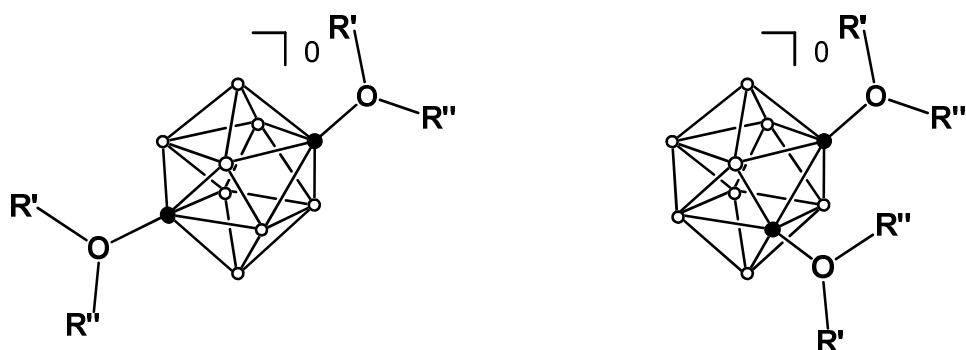


Рис. 59. Строение 2,7- и 2,6-региоизомеров $[B_{10}H_8(OR'R'')_2]$.

На основе данных ^{11}B ЯМР спектроскопии удалось различить эти региоизомеры и определить соотношение в реакционной смеси. Было обнаружено образование двух регио-изомеров 2,6- и $[2,7-B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ с соотношением 1:4. Так в ^{11}B ЯМР спектре соединения $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]^0$ присутствует группа сигналов от двух региоизомеров. В спектре 2,7-изомера присутствует 5 сигналов. Сигнал с интегральной интенсивностью $I = 2$ при 7.9 м.д. соответствует двум атомам бора в замещенных позициях. Сигнал при -7.0 м.д. соответствует атомам бора, находящимся в апикальных позициях. Сигналы при -17.5 м.д., -26.9 м.д. и -33.9 м.д. соответствуют атомам бора, находящимся в незамещенных экваториальных позициях.

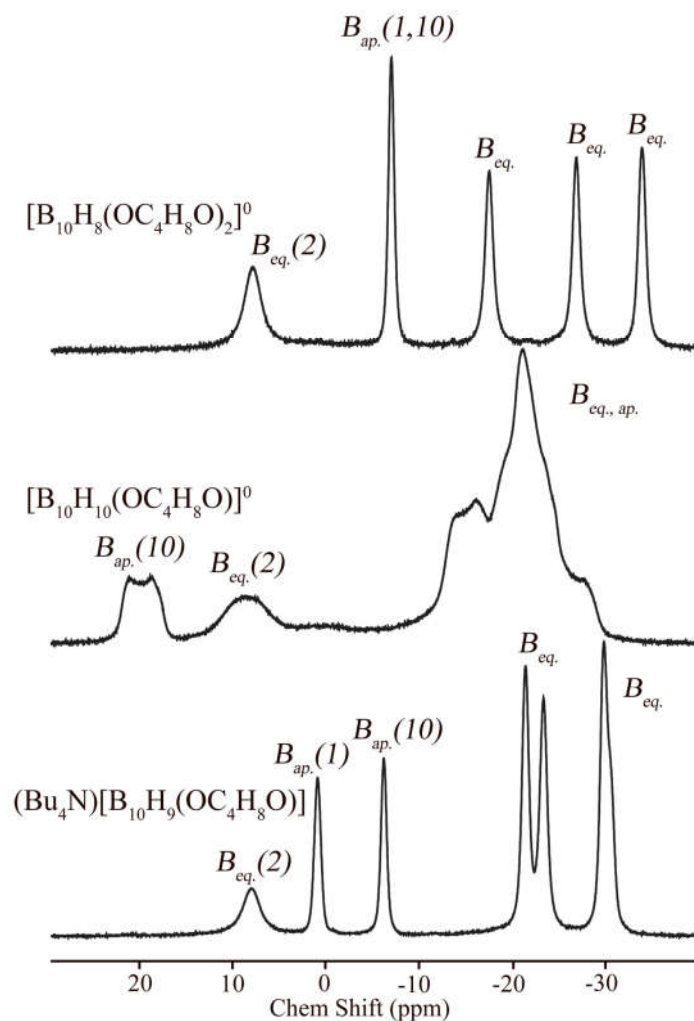


Рис. 60. Спектры ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})]^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})\cdot\text{H}]$, $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})_2]$.

^{11}B ЯМР спектр 2,6-дизамещенного оксониевого производного также имеет 5 сигналов. Сигнал при 1.9 м.д. соответствует атомам бора, находящимся в апикальных позициях. Сигнал при 0.8 м.д. соответствует двум атомам бора в замещенных позициях, который не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия. Сигналы при -14.0 м.д., -27.1 м.д. и -29.5 м.д. соответствуют атомам бора, находящимся в остальных экваториальных позициях. В ^1H ЯМР спектре исчезают сигналы, относящиеся к протонам тетрабутиламмонийного катиона, и появляются сигналы относящиеся к протонам оксониевого заместителя. В ^1H ЯМР спектре соединения $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]^0$ присутствуют 2 триплета (4.70 м.д. и 4.21 м.д.) от двух CH_2 групп 2,7-изомера, и два триплета

(4.55 м.д. и 4.00 м.д.) минорного 2,6-изомера.

Разделение двух региоизомеров является сложной задачей. Хроматографическое разделение изомеров оказалось неэффективным из-за приблизительно равных времен удерживания 2,6- и 2,7-региоизомеров, поэтому оказалось возможным только уменьшить количество 2,6-изомера в исходной смеси. На наш взгляд, в зависимости от дальнейшей цели использования оксониевых производных (например, в синтезе борсодержащих полимеров) разделение региоизомеров не всегда обязательно. Однако кристаллизацией из этанольного раствора можно получить кристаллы 2,7-изомеров соединений $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]^0$ и $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_2]^0$

Был также предложен альтернативный подход к синтезу дизамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. В данном случае монозамещенные оксониевые производные были использованы в качестве стартовых веществ. Этот метод особенно удобен для синтеза гетерозамещенных боранов, например $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)(OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)]$. Первоначально, при протонировании в отсутствие нагревания образуется *клозо*-борат общей формулы $[B_{10}H_{10}OR'R'']^0$. ^{11}B ЯМР спектр данного соединения имеет следующий вид: сигнал от апикального атома бора при 21.22 м.д., сигнал от замещенной позиции при 8.30 м.д., которая не расщепляется в дублет в отсутствие широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия, и группа сигналов, находящихся в сильном поле, от атомов бора экваториального пояса при -13.7, -16.5, -21.0 м.д. и -27.8 м.д. Подобные производные, содержащие не только органический заместитель, но также и электрофил, локализованный на противоположном экваториальном поясе были уже описаны в литературе [74,76]. В качестве электрофилов использовались галогениды металлов. Затем после нагревания образуются дизамещенные оксониевые производные. Соотношение региоизомеров полученной смеси составляет 1:4.

Существенным недостатком описанных ранее методов [74, 78]

является, то что при использовании в качестве стартового борсодержащего синтона тетрабутиламмониевой соли соли *клозо*-декаборатного аниона $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ наряду с целевым дизамещенным оксониевым производным *клозо*-декаборатного аниона образуется $\text{CF}_3\text{SO}_3(\text{Bu}_4\text{N})$, от которого целевое соединение необходимо отделять колоночной хроматографией. Поэтому нами было предложено использовать цезиевую соль *клозо*-декаборатного аниона в качестве стартового вещества. В этом случае, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Cs}$ выпадал в осадок, а полученный раствор после фильтрования содержит только целевое соединение. В качестве модельной реакции нами использовалось взаимодействие $\text{Cs}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ с тетрагидрофураном.

Взаимодействие *клозо*-боратного аниона с циклическими эфирами в присутствии двух эквивалентов трифторметансульфоновой кислоты имеет несколько последовательных стадий. На первой стадии образуется дипротонированный декаборан $[\text{B}_{10}\text{H}_{12}]^0$. В соответствии с механизмом EINS (электрофильно-индуцируемое нуклеофильное замещение) следующая стадия должна включать отщепление молекулы водорода и образование интермедиата $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^0$. Данный интермедиат очень реакционноспособен, из-за наличия вакантной орбитали на одном из атомов бора и немедленно реагирует с молекулой циклического эфира, образуя $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{OR}'\text{R}'']^0$ ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}'' = \text{OCH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, CH_2CHCH_3). Затем должно происходить отщепление второй молекулы водорода и образование дизамещенного оксониевого производного *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')_2]^0$.

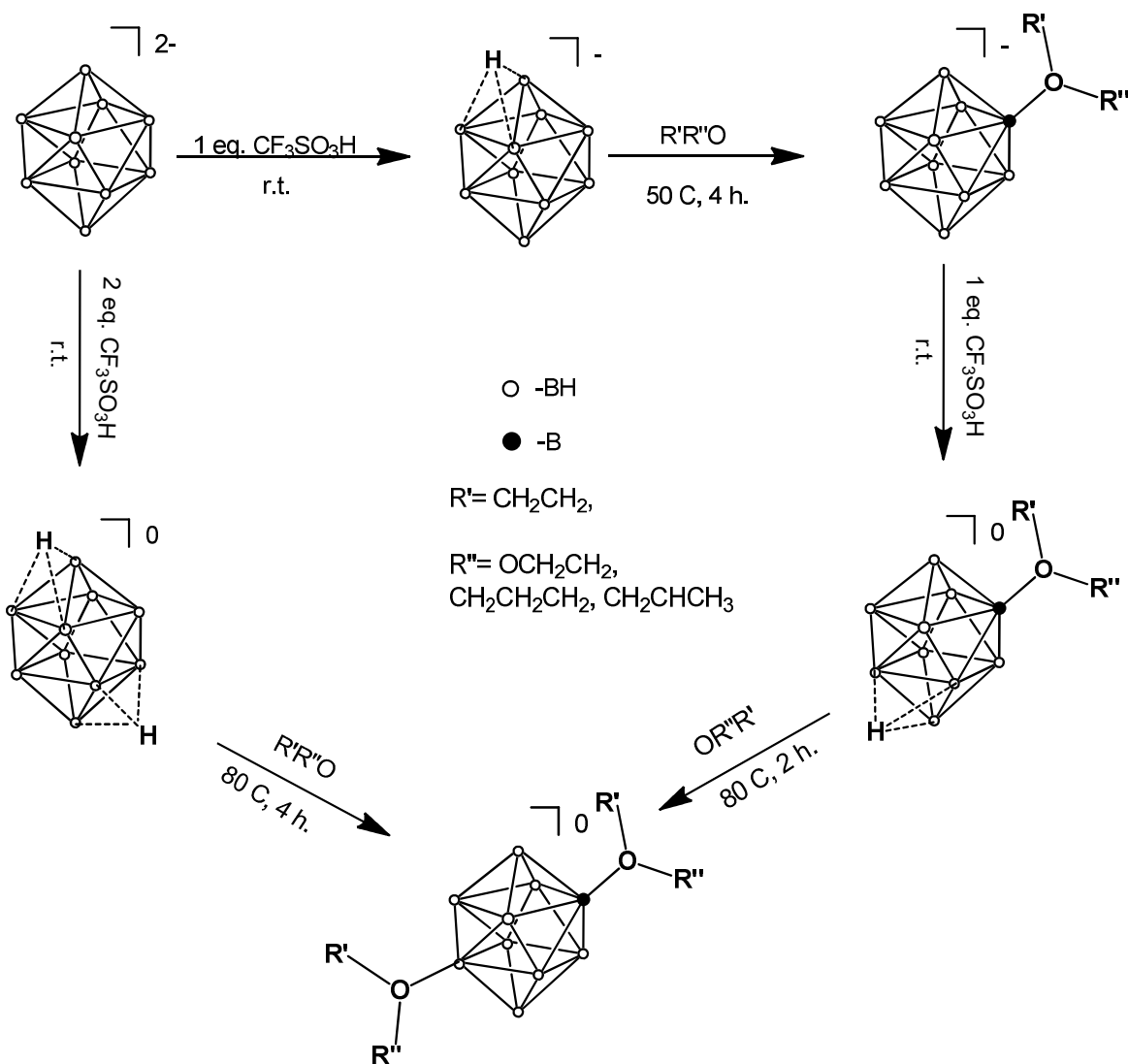


Рис. 61. Получение диметилсубstitированных оксоборановых производных общего вида



3.1.3 Кристаллические структуры моно- и диметилсубstitированных оксоборановых производных клозо-декаборатного аниона

Структуры некоторых моно- и диметилсубstitированных оксоборановых производных клозо-декаборатного аниона были определены методом РСА монокристаллов. Шестичленные оксоборановые циклы в молекулах $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2]^0$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]^0$ имеют конформацию кресла. В соединении $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]^-$ пятичленное оксоборановое кольцо имеет конформацию твист.

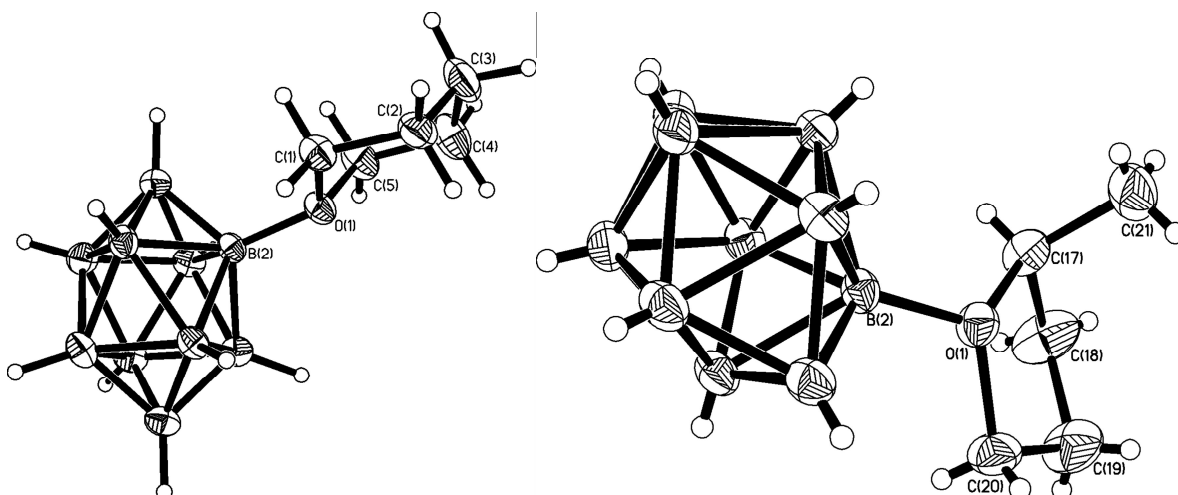


Рис. 62. Строение анионов $[B_{10}H_9(OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)]^-$ и $[B_{10}H_9(OCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2)]^-$ по данным РСА

Кристалл соединения $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]$ построен из энантиомерных молекул с диоксановыми заместителями в экваториальных позициях 2,7- и 2,8- борного кластера. Длина связи $B-O^+$ в молекулах оксониевых производных изменяется в диапазоне от 1.518(3) - 1.540(3) Å. Схожие длины связей (1.513(6) и 1.550(3) Å) были найдены в ранее изученных монозамещенных оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. Во всех оксониевых производных фрагмент BOC_2 имеет пирамидальную конфигурацию.

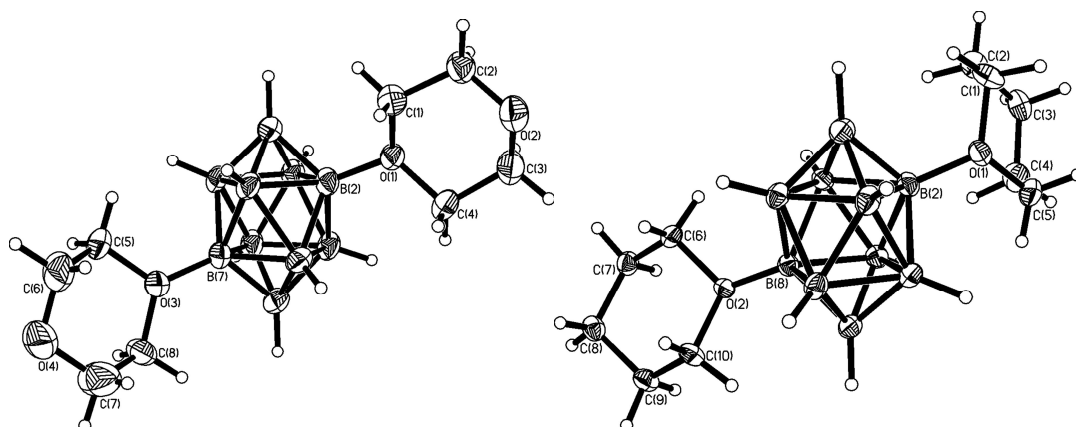


Рис. 63. Строение $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2]$ и $[B_{10}H_8(OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2)_2]$ по данным РСА

Таким образом, нами был разработан новый метод создания экзополитетраэдрической связи бор-кислород в *клозо*-декаборатном анионе. Данный метод основан на использовании в качестве электрофильного агента

трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Разработка оптимальной стратегии синтеза позволила избежать процессов раскрытия *клозо*-остова, которые были описаны ранее для этого индуктора. Взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с простыми эфирами в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ приводит к образованию оксониевых производных общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OR}'\text{R}'')_n]^{(2-n)-}$. Степень замещения в *клозо*-декаборатном анионе зависит от количества $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и условий синтеза. Так, присутствию одного эквивалента индуктора образуются монозамещенные оксониевые производные $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OR}'\text{R}'']^-$, а в случае 2 эквивалентов $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ образуется $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')_2]^0$.

3.2. Бифункциональные дизамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона.

Предложенный подход к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, основанный на использовании в качестве индуктора для EINS-процессов трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, является достаточно универсальным и перспективным и позволяет вводить в *клозо*-декаборатный остов разнообразные *экзо*-заместители. Особый интерес представляет синтез дизамещенных производных общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{NCR})]^0$. Данные производные содержат в своем составе одновременно нитрильные и оксониевые фрагменты. Нитрильная и оксониевая группа *экзо*полиэдрического заместителя обладают разной химической активностью. Так, для нитрильной группы характерны реакции нуклеофильного присоединения протоногенных нуклеофилов (спиртов, аминов, оксимов) тогда как для оксониевых заместителей реакции раскрытия с аналогичными нуклеофилами требуют добавление основания. Различие в химической активности позволяет селективно модифицировать нитрильную группу, не затрагивая при этом оксониевый заместитель. Данное обстоятельство позволяет создавать на их основе борсодержащие молекулярные платформы с уникальным набором физико-химических

свойств.

Для разработки подходов к получению бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона первоначально необходимо было разработать подходы к введению *экзо*-полиэдрического нитрилевого заместителя в *клозо*-декаборатный остов, основанные на использовании в качестве индуктора $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Для этого было изучено взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с органическими нитрилами: ацетонитрилом, пропониитрилом и пивалонитрилом RCN ($\text{R}=\text{CH}_3$, CH_2CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) в присутствии одного эквивалента $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$. Также как и в случае оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона первоначально в отсутствие нагревания образовывался анион $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$, который при небольшом нагревании превращался в производные общего вида $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$, $\text{R}=\text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

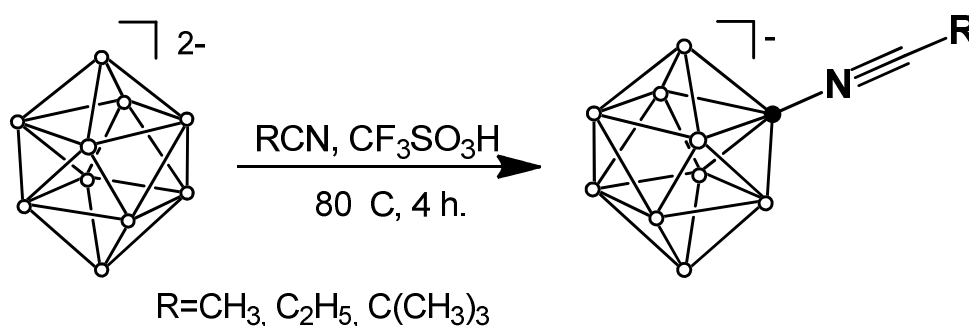


Рис. 64. Схема получения нитрилевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$.

На основании данных спектров ЯМР ^{11}B образующихся соединений можно определить степень замещения и тип образующегося региоизомера. Так в спектре $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCCCH}_3]^-$ присутствуют сигналы от неэквивалентных апикальных вершин проявляются при 0.7 м.д. и -2.3 м.д., сигнал от атома бора, связанного с нитрилевым заместителем находится при -20.6 м.д. В сильном поле наблюдаются сигналы при -25.9 и -28.5 м.д. от незамещенных экваториальных атомов. Подобный вид спектра соответствует монозамещенному нитрилевому производному с заместителем в экваториальном поясе кластера.

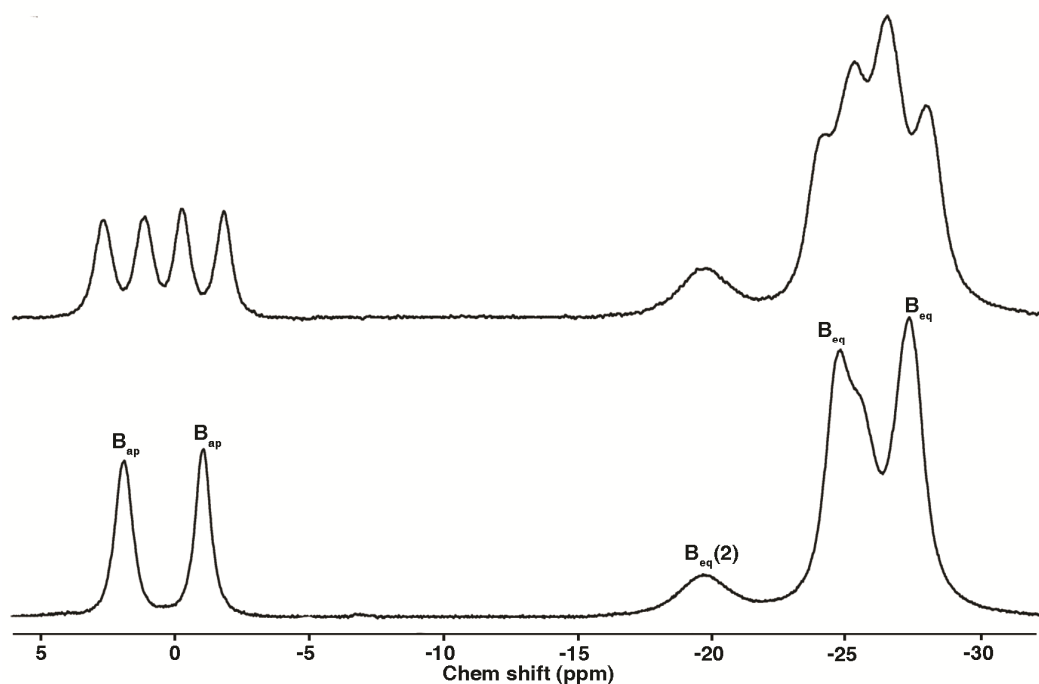


Рис. 65. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР ^{11}B - $\{^1\text{H}\}$ аниона $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCCH}_3]$.

Основываясь на методе получения монозамещенного нитрилевого производного, мы предложили несколько подходов к получению производных общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{NCR})]$ ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{OCH}_2\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{CH}_3$, CH_2CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Первый основан на взаимодействии монозамещенных оксониевых производных с органическими нитрилами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты. В качественной модельной реакции было изучено взаимодействие $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})]^-$ с RCN ($\text{R}=\text{CH}_3$, CH_2CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Иной подход заключается во взаимодействии нитрилевого производного $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NCR})]$ с простыми эфирами.

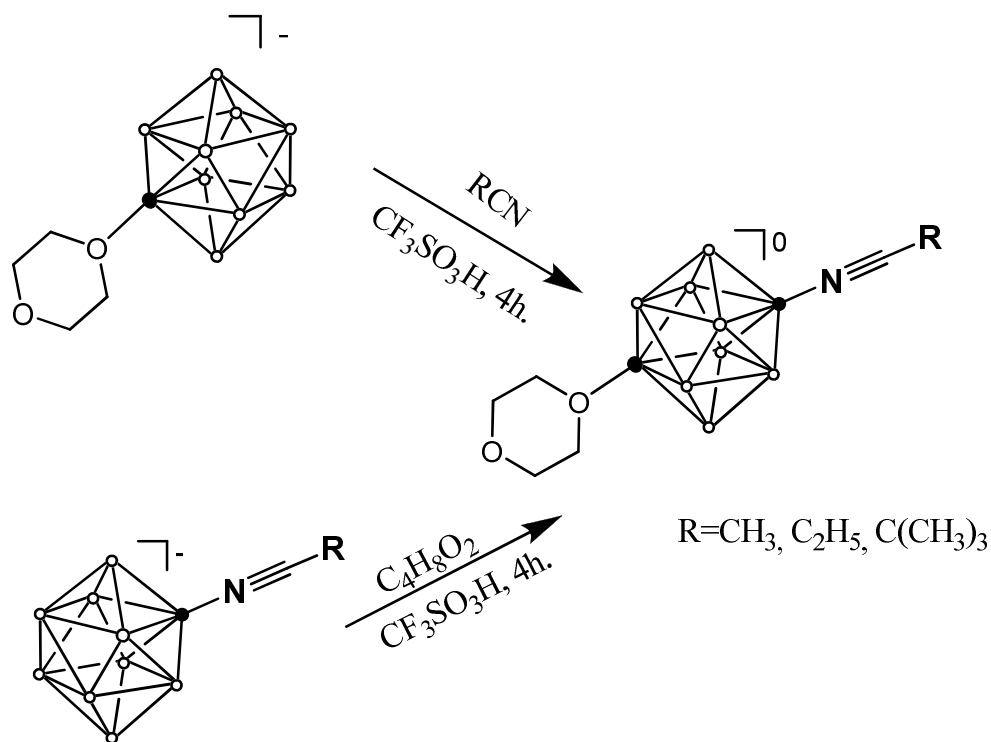


Рис. 66. Схема получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_8(OC_4H_8O)(NCR)]$.

Выделение целевых дизамещенных производных затруднено за счет протекания побочных процессов гидролиза нитрильной группы *экзо*-полиэдрического заместителя. Образование побочных продуктов затрудняет интерпретацию спектрохимических данных, что делает невозможным определение региоселективности протекающих процессов, и не позволяет установить строение *экзо*-полиэдрических заместителей. Поэтому были разработаны подходы к получению бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, обладающих гидролитической стабильностью. Для этого был предложен метод получения $[B_{10}H_8(OR_1R_2)(N(OR_4)CR_3)]$, основанный на реакции нуклеофильного присоединения спиртов к производным общего вида $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$. В качестве модельной реакции было выбрано взаимодействие $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$ с этанолом. При этом исходные производные $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$ использовались без предварительного выделения и очистки.

Процесс присоединения молекулы этанола к нитрильной группе *экзо*-

полиэдрического заместителя был предварительно изучен на монозамещенных нитрильных производных вида $[B_{10}H_9NCR]^-$, $R=CH_3, C_2H_5, C(CH_3)_3$

Взаимодействие этанола с $[B_{10}H_9NCR]^-$ приводит к получению соответствующих имидатов $[2-B_{10}H_9NHC(OC_2H_5)R]^-$. Процесс присоединения спиртов к нитрильным производным *клозо*-декаборатного аниона носит стереоселективный характер. В анионах $[2-B_{10}H_9NHC(OR')R]^-$ имидатный заместитель имеет термодинамически более выгодную *E*-конфигурацию, так как в них отсутствуют внутримолекулярные водородные взаимодействия.

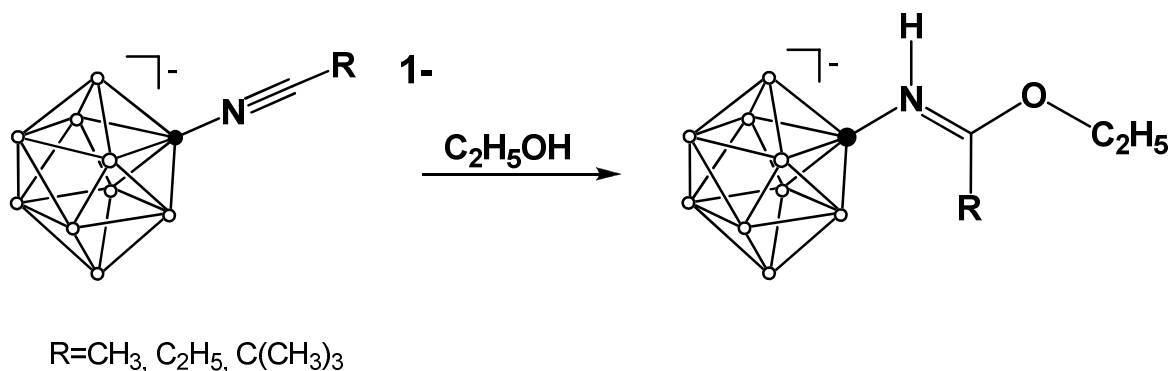


Рис. 67. Схема получения монозамещенных имидатных производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[B_{10}H_9(N(OC_2H_5)CR)]^-$.

Все полученные имидаты были охарактеризованы с помощью методов физико-химического анализа. Рассмотрим данные мультаядерной ЯМР-спектроскопии производного $[2-B_{10}H_9NHC(OC_2H_5)CH_3]$. В ^{11}B ЯМР спектре данного соединения сигналы от апикальных вершин наблюдаются при 0.4 м.д. с интегральной интенсивностью $I = 1$ и -1.6 м.д. с $I = 1$, а в сильном поле наблюдаются два сигнала от экваториальных атомов бора при -23.6 м.д. с $I = 4$ и -27.6 м.д. с $I = 3$. Сигнал от замещенного атома бора $B(2)$ смещается в более слабое поле относительно подобного значения для $[2-B_{10}H_9NHC(OC_2H_5)CH_3]$ и наблюдается при -12,9 м.д., $I = 1$.

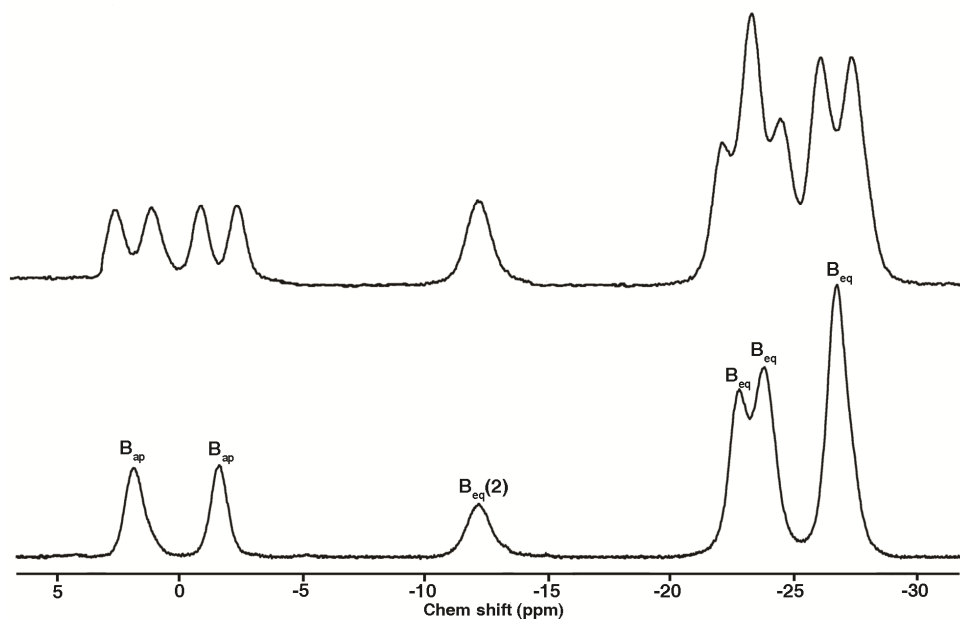


Рис. 68. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ аниона $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]$.

Процесс присоединения молекулы этанола к $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})(\text{NCR})]^{0-}$ протекал аналогично монозамещенным нитрилевым производным и приводил к производным общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})(\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CR})]^{0-}$. При этом раскрытие оксониевого заместителя с образованием пendants группы не происходило.

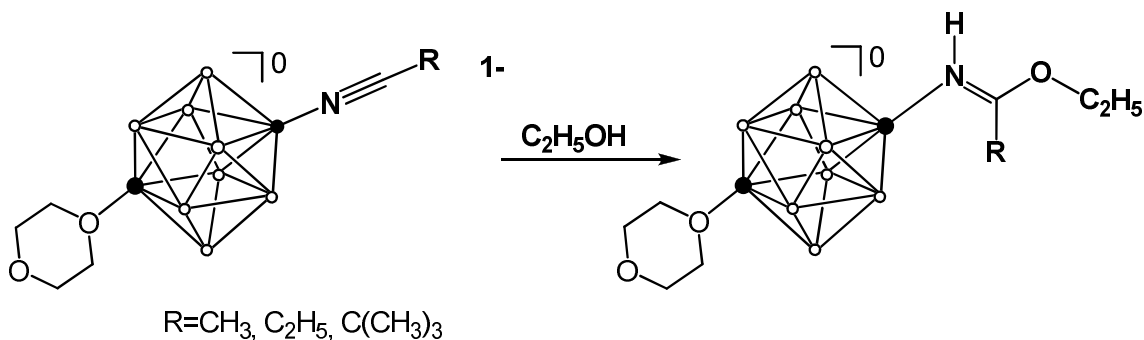


Рис. 69. Схема взаимодействия $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})(\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CR})]^{0-}$ с этанолом.

Иной подход к получению бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}_1\text{R}_2)(\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CR})^{0-}$ заключается во взаимодействии имидатов $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{R}]^-$ с циклическими эфирами в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

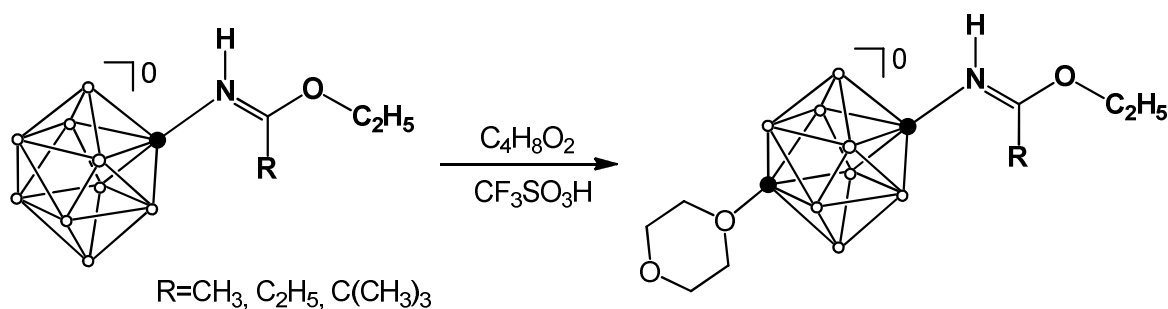


Рис. 70. Схема взаимодействия $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CR})]$ с диоксаном в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

Оба процесса сопровождались образованием смеси двух региоизомеров 2,6- и $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8)(\text{NC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{R})]^0$. На основе данных ^{11}B ЯМР спектроскопии удалось определить, что соотношение региоизомеров равняется 1:5. Методом колоночной хроматографии разделить полностью два региоизомера не удалось, однако удалось уменьшить долю минорного 2,6-региоизомера до 5 процентов.

Так, в ^{11}B ЯМР спектре $[2,7(6)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8)(\text{NC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3)]^0$ присутствует группа сигналов от двух региоизомеров. В спектре 2,7-изомера присутствует 8 сигналов. Сигналы от замещенных позиций при 7.9 м.д. от атома бора, связанного с оксониевым заместителем с интегральной интенсивностью $I = 1$ и при -14.6 м.д. с $I = 1$ от атома бора, связанного с нитрильным заместителем. Сигналы с $I = 1$ при 2.4 м.д. и -2.4 м.д. соответствуют атомам бора, находящимся в апикальных позициях. Сигналы при -20.9 м.д. $I=3$, -26.2 м.д. $I=1$, -28.1 м.д. $I=1$ и -28.9 м.д. $I=1$ соответствуют атомам бора находящимся в экваториальных позициях. В спектре 2,6-изомера присутствует также 8 сигналов. Сигналы от замещенных позиций при 6.8 м.д. от атома бора, связанного с оксониевым заместителем с интегральной интенсивностью $I = 1$ и при -16.7 м.д. с $I = 1$ от атома бора, связанного с нитрильным заместителем. Сигналы с $I = 1$ при 4.4 м.д. и -4.4 м.д. соответствуют атомам бора, находящимся в апикальных позициях. Сигналы при -22.9 м.д. $I=3$, -24.4 м.д. $I=1$, -29.9 м.д. $I=1$ и -30.5 м.д. $I=1$ соответствуют атомам бора находящимся в экваториальных позициях.

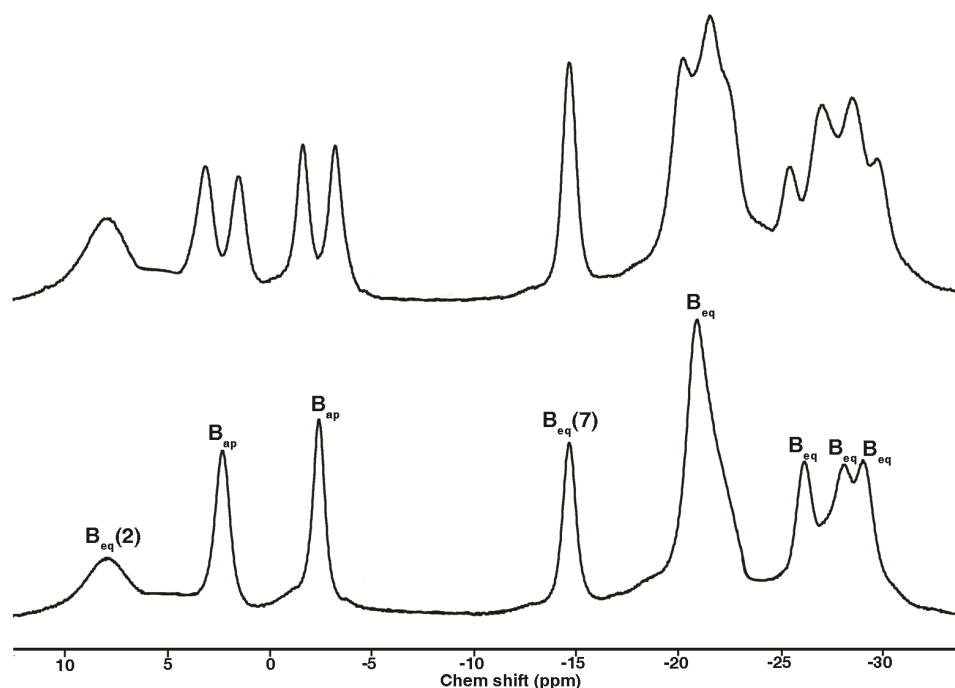


Рис. 71. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8\text{O})(\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CR})]^0$

В ^1H ЯМР спектре исчезают сигналы, относящиеся к протонам тетрабутиламмонийного катиона, и появляются сигналы относящиеся к протонам оксониевого и нитрилиевого заместителя. В ^1H ЯМР спектре соединения $[\text{2,7-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}_4\text{H}_8)(\text{NC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3)]^0$ присутствуют два триплета (4.73 м.д. и 4.28 м.д.) от метиленовых групп оксониевого заместителя, сигналы при 4.03 и 1.17 от протонов алкокси-группы, синглет при 2.63 м.д от $\text{NH}=\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_3$ -группы и сигнал от протона имино-группы при 7.14 м.д. В спектре 2,6-изомера присутствуют два триплета (4.53 м.д. и 4.07 м.д.) от метиленовых групп оксониевого заместителя, сигналы при 3.85 и 1.05 от протонов алкокси-группы, синглет при 2.35 м.д от $\text{NH}=\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_3$ -группы и сигнал от протона имино-группы при 6.95 м.д. В ^{13}C ЯМР спектре 2,7-изомера наблюдается следующая картина: 2 сигнала от оксониевого заместителя при 81.1 м.д. и 69.4 м.д., сигналы от алкокси-группы при 65.2 м.д. и 13.0 м.д., сигнал от $\text{NH}=\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_3$ при 7.5 м.д., а также сигнал при 177.3 м.д. от $\text{NH}=\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_3$. В ^{13}C ЯМР спектре 2,7-изомера наблюдается следующая картина: 2 сигнала от оксониевого заместителя при 78.1 м.д. и 68.2 м.д., сигналы от алкокси-группы при 64.1 м.д. и 11.9 м.д., сигнал от $\text{NH}=\text{C}\underline{\text{S}}\text{H}_3$ при 6.3 м.д., а также сигнал при

176.3 м.д. от $\text{NH}=\underline{\text{C}}\text{CH}_3$.

Таким образом, основываясь на использовании в качестве электрофильного индуктора трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, нами были разработаны подходы к получению бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно *экзо*-полиэдрические связи В-О и В-N. Производные $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{NCR})]$ имеют высокую реакционную способность по отношению к протоногеным нуклеофилам, что затрудняет выделение и очистку целевых продуктов. Для стабилизации полученных производных данные производные вводились в реакцию нуклеофильного присоединения спиртов с получением гидролитически стабильных производных $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{N}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{CR})]^0$. Иной подход к получению бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}'\text{R}'')(\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CR})]^0$ заключается во взаимодействии имидатов $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{R}]^-$ с циклическими эфирами в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

3.3 Карбоксилатные и карбоксоновые производные *клозо*-декаборатного аниона

Взаимодействие анионов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их производными относится к реакциям электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения. Присоединение органического субстрата к кластерному остову может осуществляться либо через гидроксильный атом кислорода с образованием карбоксилатных производных *клозо*-декаборатного аниона, либо через карбонильный с образованием карбоксоновых производных.

3.3.1 Карбоксилатные производные клозо-декаборатного аниона

Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с карбоновыми кислотами приводит к образованию карбоксилатных производных общего вида $[B_{10}H_{10-n}(OC(O)R)_n]^{2-}$ ($n= 1-4$). Присоединение органического субстрата при этом происходит по гидроксильному атому кислорода. Ранее в нескольких работах было описаны подходы к получению карбоксилатных производных $[B_{10}H_8(OC(O)R)_n]^{2-}$ ($n= 1-4$) [18,86]. Данные методы основаны на использовании в качестве стартовых борсодержащих синтонов тетрабутиламмониевой соли клозо-декаборатного аниона $(Bu_4N)_2[B_{10}H_{10}]$ и тетрафенилфосфониевой соли $(Ph_4P)_2[B_{10}H_{10}]$. Однако наряду с образованием целевых продуктов также наблюдается ряд побочных процессов: раскрытие клозо-остова борного кластера, окисление бороводородов до боратов. В данной работе был осуществлен синтез моно- и дикарбоксилатных производных клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_8(OC(O)R)_n]^{2-}$ ($n= 1,2$) $R=CH_3, C_2H_5$. Производные с более высокими степенями замещения неустойчивы и легко окисляются кислородом воздуха. Использование безводной соли $K_2[B_{10}H_{10}]$ в качестве стартового синтона позволило разработать эффективный метод получения карбоксилатных производных клозо-декаборатного аниона. Синтез калиевых солей $[B_{10}H_8(OC(O)R)_n]^{2-}$ ($n= 1,2$) с последующей заменой катиона на тетрабутиламмониевый Bu_4N^+ позволило существенно упростить выделение целевых продуктов.

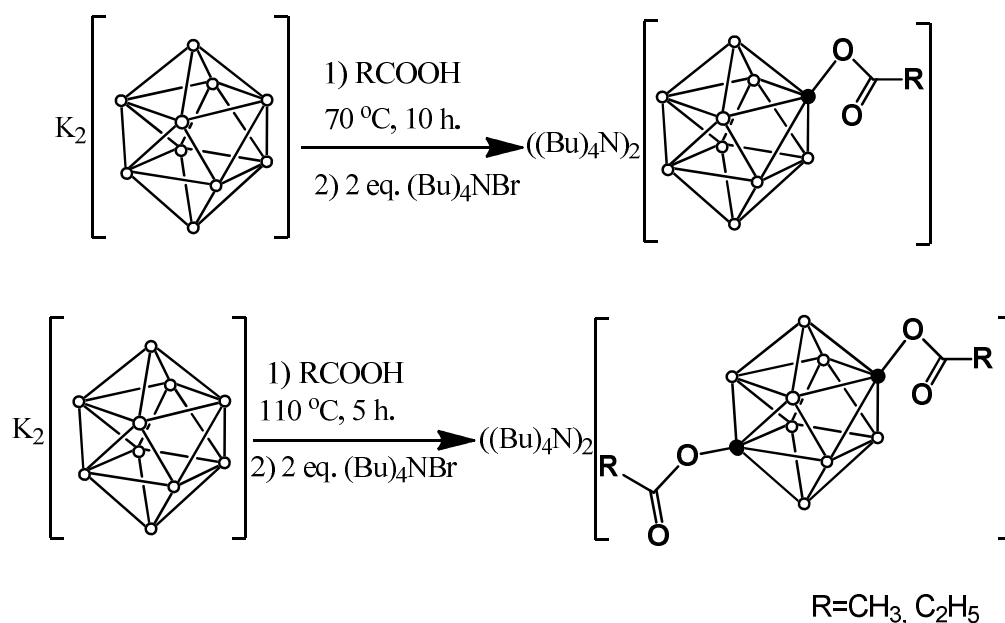


Рис. 72. Схема получения карбоксилатных производных
 $[B_{10}H_8(OC(O)R)_n]^{2-}$ ($n=1,2$)

Контроль за ходом реакций и определение строения образующихся продуктов осуществляли при помощи мультядерной ЯМР и ИК-спектроскопии.

На основании данных спектров ЯМР ^{11}B образующихся соединений можно определить степень замещения и тип образующегося региоизомера. Так спектр $[2-B_{10}H_9(OC(O)CH_3)]^{2-}$ представлен рядом сигналов: 2 сигнала в слабом поле от апикальных атомов бора при -0.1 м.д. с интегральной интенсивностью $I=1$ и -2.7 м.д. с $I=2$, в который вливается и сигнал от замещенной позиции. В сильном поле присутствует группа сигналов, отвечающая атомам бора в экваториальном поясе при -22.0 м.д. ($I=3$), -26.9 м.д. ($I=2$), и -30.1 м.д. ($I=1$). Подобный вид спектра соответствует монозамещенному производному с заместителем в экваториальном поясе кластера.

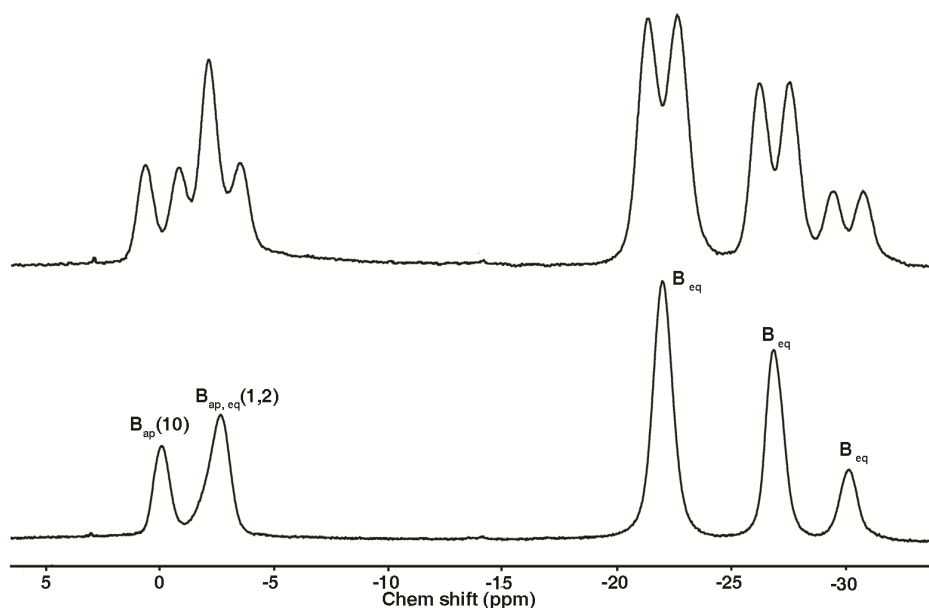


Рис. 73. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ $(\text{Bu}_4\text{N})[2-\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]$.

В спектре ЯМР ^1H помимо сигналов от протонов катиона проявляется синглет при 2.15 м.д., соответствующий метильной группе ацильного заместителя $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$. В спектре ЯМР ^{13}C помимо сигналов от атомов углерода катиона присутствуют сигнал при 174.8 м.д., соответствующий карбоксильному атому углерода $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, а также сигнал при 22.7 м.д., соответствующий атому углерода метильной группы $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$. В ИК-спектре аниона $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2-}$ наиболее характеристична интенсивная полоса при 1684 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$.

Спектр ЯМР ^{11}B для 2,7-(диацетилокси)-клозо-декаборатного аниона $[2,7-\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]^{2-}$ подтверждает образование дизамещенных карбоксилатных производных. Так в спектре наблюдается сигнал от двух симметричных замещенных атомов при -1.5 м.д. ($I=2$), сигнал от двух апикальных позиций при -5.9 м.д. ($I=2$), и группа сигналов от атомов экваториального пояса при -19.2 м.д. ($I=2$), -24.7 м.д. ($I=2$), -32.8 м.д. ($I=2$).

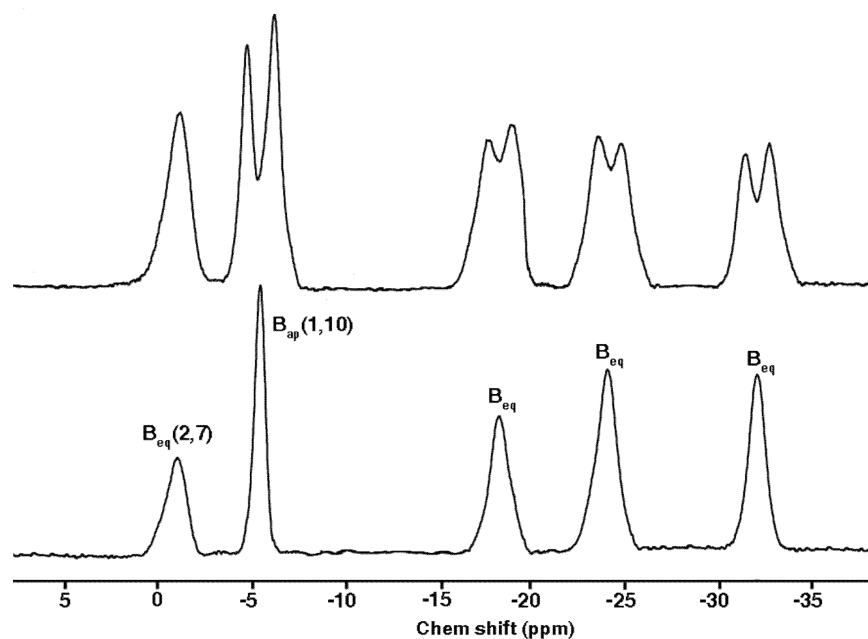


Рис. 74. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}(\text{Bu}_4\text{N})[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2]$.

В спектре ЯМР ^1H помимо сигналов от протонов катиона проявляется синглет при 2.07 м.д., соответствующий метильной группе ацильного заместителя $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$. В спектре ЯМР ^{13}C помимо сигналов от атомов углерода катиона присутствуют сигнал при 173.9 м.д., соответствующий карбоксильному атому углерода $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, а также сигнал при 22.7 м.д., соответствующий атому углерода метильной группы $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$. В ИК-спектре аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2-}$ наиболее характеристична интенсивная полоса при 1675 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$.

3.3.2 Карбоксоновые производные клозо-декаборатного аниона

В отличие от взаимодействия аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с карбоновыми кислотами, приводящее к карбоксилатным производным общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OAc})_n]^{2-}$ $n=1-4$, его протонированный аналог $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ реагирует с кислотами и их производными с образованием зарядокompенсированных систем, содержащих в своем составе только один экзо-полиэдрический заместитель, а нуклеофильная атака осуществляется карбонильным атомом кислорода

реагента.

Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами при умеренных температурах (около 50 °С) приводит к образованию монозамещенных карбоксоиевых производных *клозо*-декаборатного аниона общего вида $[2-B_{10}H_9OC(OR')R]^-$, где $R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, CH_2COOH, C_6H_5COOH$, $R' = H, C_2H_5$. Также нами был предложен метод получения монозамещенных карбоксоиевых производных, основанный на взаимодействии *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами в присутствии трифторуксусной кислоты. Данный метод позволяет получить целевые продукты всего за одну стадию, что позволяет существенно повысить итоговый выход.

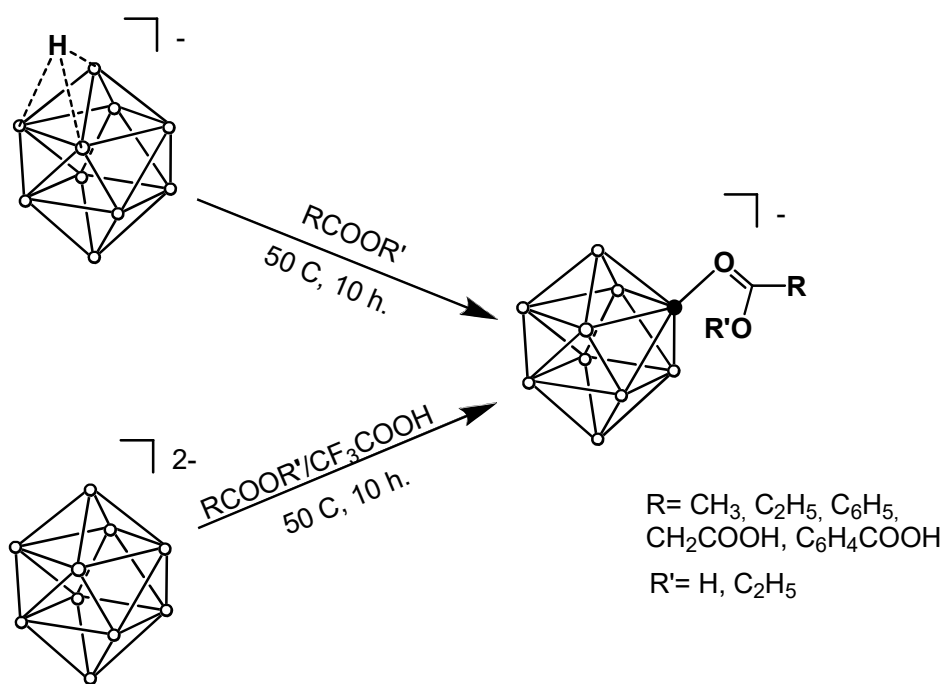


Рис. 75. Схема получения монокарбоксоиевых производных $[2-B_{10}H_9OC(OR_2)R_1]^-$

Контроль за ходом реакций и определение строения образующихся продуктов осуществляли при помощи ЯМР ^{11}B , 1H , ^{13}C , ИК спектров поглощения.

На основании данных спектров ЯМР ^{11}B - образующихся соединений было подтверждено образование монозамещенного производного с

экваториальным положением заместителя. Так, спектр соединения $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]$ представлен рядом сигналов: 2 сигнала в слабом поле от апикальных атомов бора при 0.2 м.д. и -5.7 м.д. и сигнал от замещенной позиции, который вливается в один из сигналов от замещенной позиции при 0,1 м.д. В сильном поле присутствует группа сигналов, отвечающая атомам бора в экваториальном поясе при -22.4, -23.7, -29.2 м.д. и -30.5 м.д. Подобный вид спектра соответствует монозамещенному производному с заместителем в экваториальном поясе кластера.

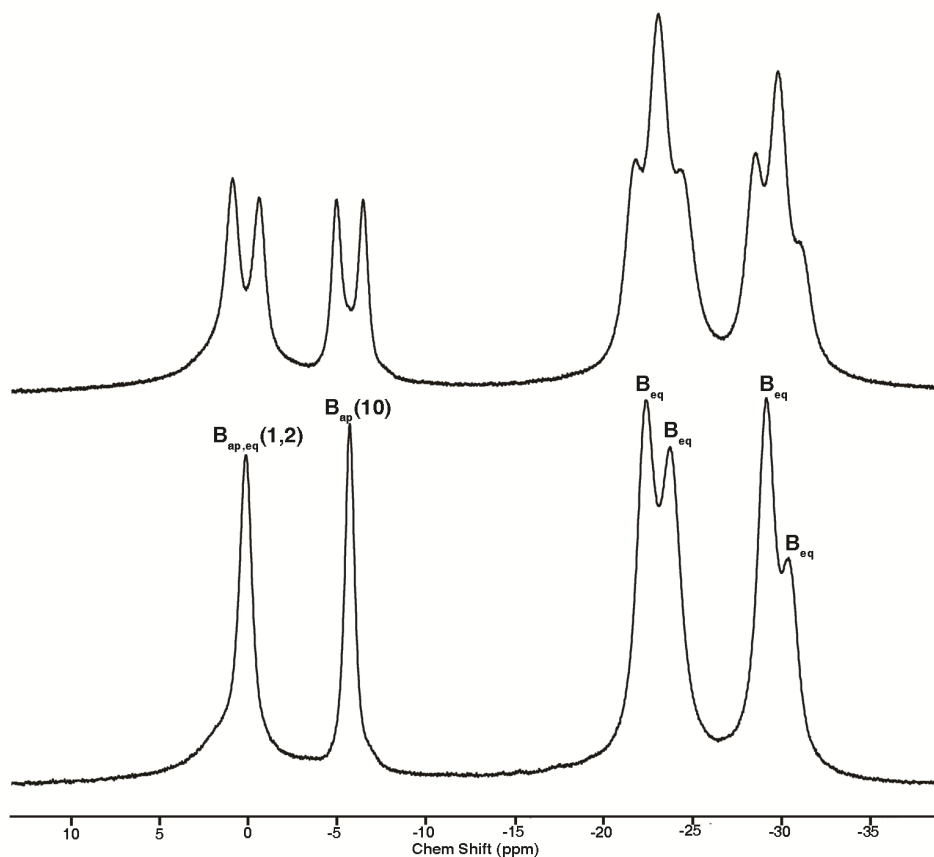


Рис. 76. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]$

В спектре ЯМР ^1H соединения $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3]$ помимо сигналов от протонов тетрабутиламмониевого катиона проявляются сигналы от протонов OCH_2CH_3 -группы (триплет при 1.16 м.д., соответствующий OCH_2CH_3 и кватрет 3.50 м.д от OCH_2CH_3) и синглет метильной группы OCCCH_3 при 2.31 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C присутствуют следующие сигналы: 182,9 м.д. соответствующий карбонильному атому углерода OCCCH_3 , 21.0 м.д.

от OCSCH_3 и сигналы от OCH_2CH_3 -группы (65.9 м.д. OCH_2CH_3 , 14.3 м.д. OCH_2CH_3).

В ИК-спектре наиболее характеристичными полосами является полоса в районе 1570 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$.

В спектре ЯМР ^{11}B Для $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_3]$ присутствуют 3 сигнала в слабом поле от 2 апикальных атомов бора при 2.3 м.д. и -0.1 м.д. - 1.4 м.д. , сигнал от замещенной позиции при -6.1 м.д. В сильном поле присутствует группа сигналов, отвечающая атомам бора в экваториальном поясе при -22.1 м.д., -23.3 м.д. и -28.7 м.д. Расщепление сигнала от одной из апикальных вершин кластера в спектре $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_3]$ говорит о возможном протон-гидридном взаимодействии протона гидроксигруппы и водорода, связанного с апикальным атомом бора.

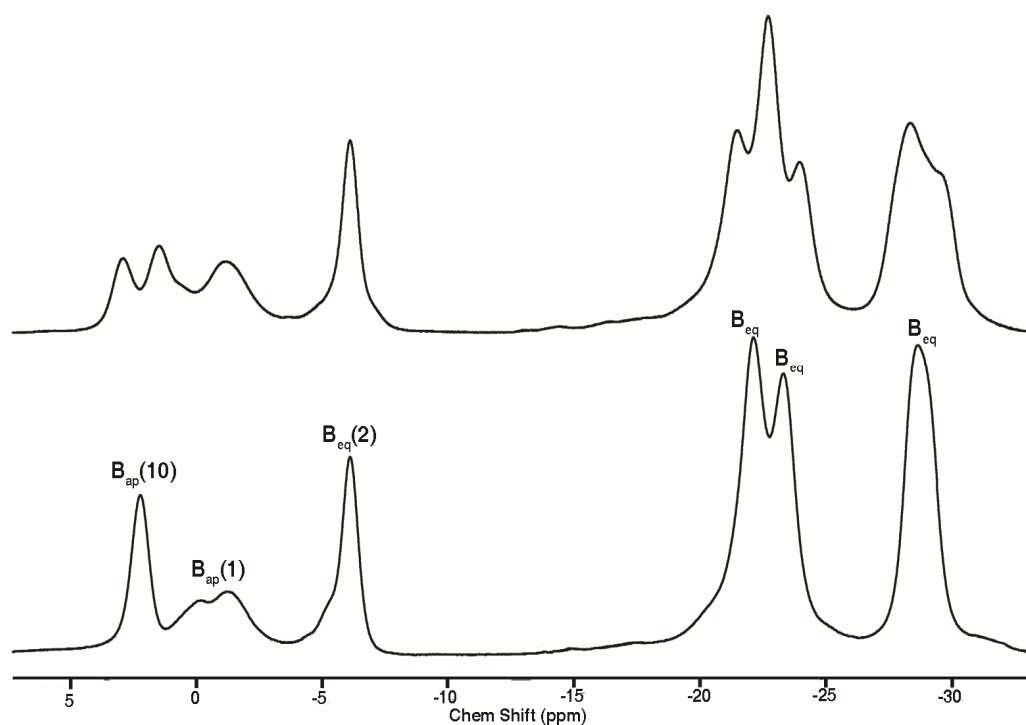


Рис. 77. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_3)]^-$

В спектре ЯМР ^{11}H помимо сигналов от тетрабутиламмониевого катиона присутствуют сигналы экзополлиэдрического заместителя: уширенный синглет при 7.20 м.д. от атома водорода гидроксильной группы

$\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, синглет при 2.73 м.д., соответствующий атомам водорода метиленовой группы $\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2$. В спектре ЯМР ^{13}C виден сигнал при 185.9 м.д. соответствующий карбоксильному атому углерода $\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, сигнал при 21.0 м.д. от $\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_3$, соответствующий метильному атому углероду. В ИК спектрах $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{CH}_3]$ проявляется полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в области 1605 см^{-1} , а также появляется сигнал при 3220 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи OH .

Нами было обнаружено, что карбоксониевые и карбоксилатные производные могут взаимно превращаться друг в друга. Карбоксониевые производные $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{R}]^+$ обладают заметными кислотными свойствами и в присутствии оснований переходят в соответствующие карбоксилатные производные. Тогда как карбоксилатные производные *κ*-декаборатного аниона под действием протонных кислот в безводной среде способны протонироваться и превращаться в соответствующие карбоксониевые производные (схема 10).

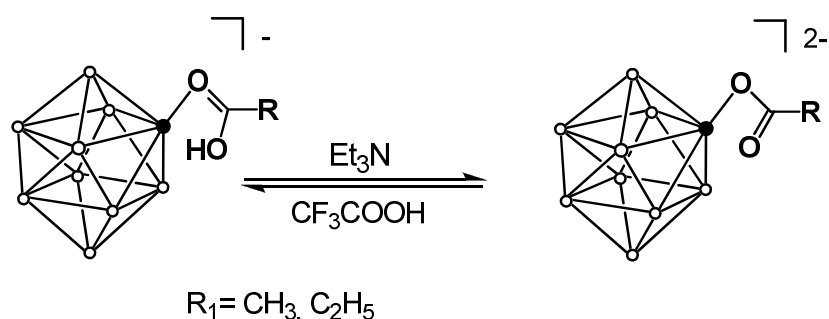


Рис. 78. Взаимное превращение карбоксилатных и карбоксониевых производных *κ*-декаборатного аниона.

Карбоксониевые производные с положительно заряженными заместителями $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OR}_2)\text{R}_1]^+$ содержат в своем составе группу, несущую частичный положительный заряд и способную к генерации карбокатионов или H^+ при повышении температуры. Так при нагревании подобных производных в температурном интервале $55\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование 2,6-замещенных *κ*-декаборатов $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CR})]^+$.

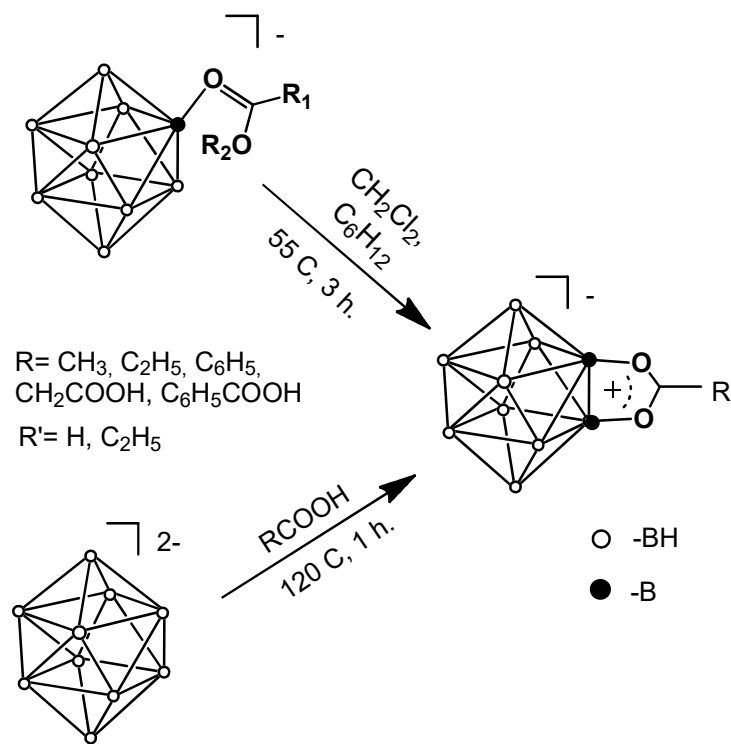


Рис. 79. Получение дизамещенных карбоксилатных производных $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CR})]^-$.

Данный процесс легко контролируется с помощью спектроскопии ЯМР ^{11}B . В спектре аниона $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^-$ присутствует сигнал при 0.0 м.д. от замещенных позиций с интегральной интенсивностью $I=2$, который в отсутствие подавления спин-спинового взаимодействия между ядрами бора и водорода не расщепляется в дублет. Сигнал при -7.1 м.д. с $I=2$ соответствует атомам бора в апикальных позициях. Сигналы при -17.6 м.д. и -30.0 м.д. соответствуют атомам бора в экваториальных позициях.

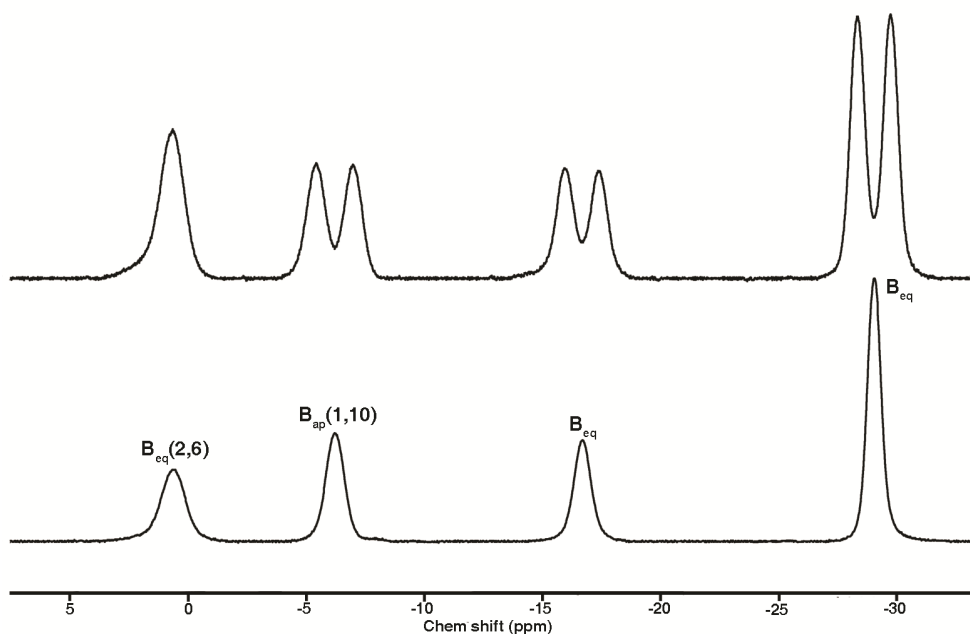


Рис. 80. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ $[\text{2,6-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^-$

В спектре ЯМР ^1H исчезают сигналы от алкоксигрупп, характерных для исходных сложноэфирных производных, а помимо сигналов от протонов катиона проявляется лишь синглет от метильной группы при 2.15 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C виден сигнал при 190.7 м.д. соответствующий карбоксильному атому углерода и сигнал при 19.7 м.д., соответствующий метильному атому углероду.

Методом РСА монокристаллов была установлена структура 2,6-дизамещенного производного *клозо*-декаборатного аниона. Структура $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{2,6-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^-$ состоит из катионов тетрабутиламмония и анионов $[\text{2,6-B}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^-$. Анализ структуры показывает, что длина связи В2-О1 равна 1.539(7) Å, В6-О2 - 1.532(8) Å, что несколько длиннее одинарной связи В-О. Для фрагмента *экзо*-полиэдрического карбоксониевого заместителя длины связи С1-О1 составляют 1.276(7) Å и для С1-О2 - 1.241(7) Å, что указывает на наличие сопряжения в данном фрагменте и на частичную кратность указанных связей (длина одинарной связи С-О составляет 1.42 Å, двойной связи С=О - 1.22 Å. Угол между атомами О(1)-С(1)-С(2) составляет 118.83°, а между О(2)-С(1)-С(2) - 119,87°, что также указывает на частичное сопряжение данного фрагмента. Торсионные углы В(2)-О(1)-(С1)-С(2) и В(6)-

O(2)-C(1)-C(2) равны 175.50 и -178.49 градусов, что соответствует планарной конформации группы.

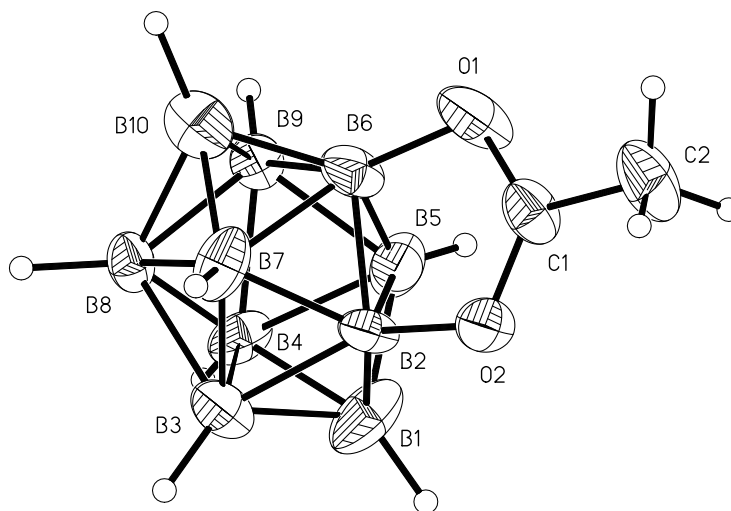


Рис. 81. Структура аниона $[2,6-B_{10}H_8(O_2CCH_3)]^-$ по данным РСА.

Также нами был предложен одностадийный метод получения карбоксоновых производных *клозо*-декаборантового аниона $[2,6-B_{10}H_8(O_2CR)]^-$ $R=CH_3, C_2H_5$, основанный на взаимодействии аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и сложными эфирами при температуре кипения.

Стоит отметить, что процесс завершается образованием карбоксоновых производных *клозо*-декаборантового аниона общего вида $[2,6-B_{10}H_8(O_2CR)]^-$ $R=CH_3, C_2H_5$ за 1 час.

Ранее в нескольких работах было показано, что при взаимодействии *клозо*-декаборантового аниона с неорганическими кислотами при высоких температурах образуются замещенные *нидо*-бораны. В нашем случае продукты раскрытия *клозо*-декаборантового аниона также наблюдались. Это было подтверждено при исследовании маточного раствора методом спектроскопии ^{11}B ЯМР. На основе этих данных было предложено что полученные *нидо*бораны имели строение общей формулы $B_{10}H_{12}OC(O)R$, где $R=CH_3, C_2H_5$. В спектре присутствует сигнал при 10.2 м.д. от замещенных позиций с интегральной интенсивностью $I=2$, который в отсутствии

подавления спин-спинового взаимодействия между ядрами бора и водорода не расщепляется в дублет. А также два сигнала от остальных атомов бора: сигнал при -25.5 интегральной интенсивностью $I=5$ и сигнал при -45.2 с $I=3$. Данный продукт не обладает высокой устойчивостью, поэтому его детальное изучение планируется в дальнейшем.

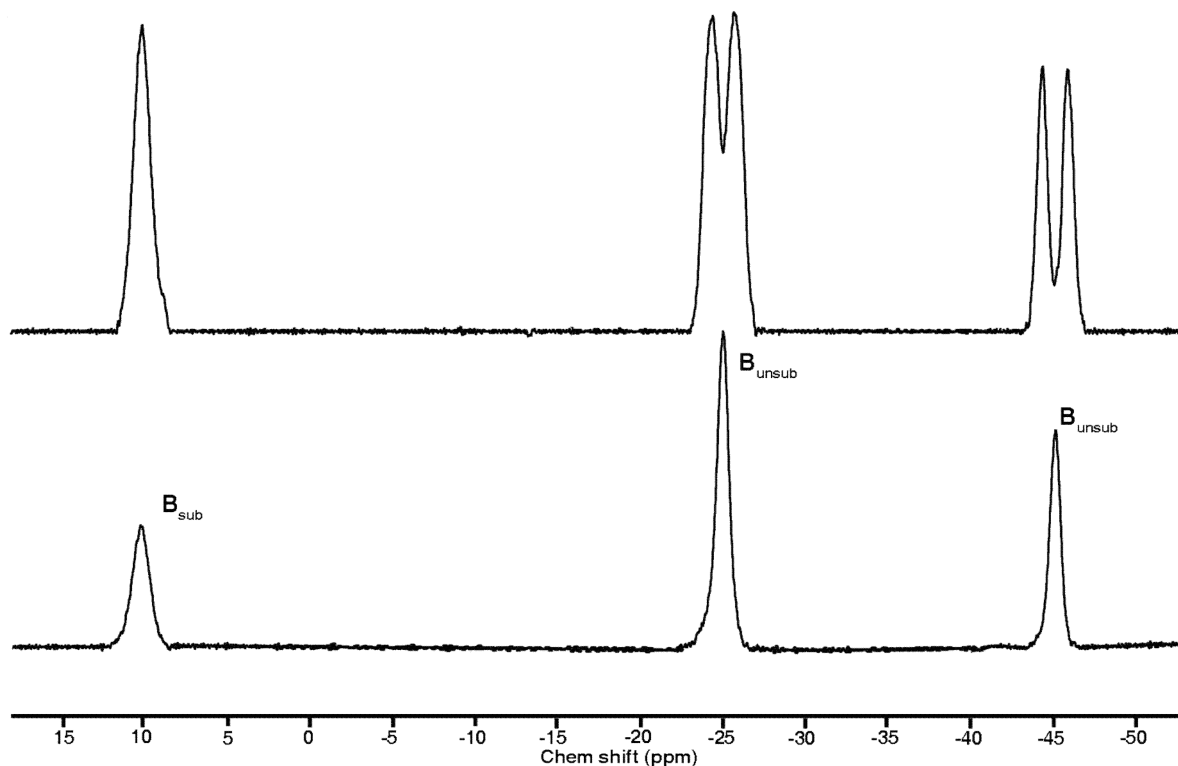


Рис. 82. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$ замещенного *нидоборана* $\text{V}_{10}\text{H}_{12}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2$.

Из реакционного раствора синтеза, осуществленного с использованием $(\text{Ph}_4\text{P})\text{V}_{10}\text{H}_{11}$ и CH_3COOH получен монокристалл еще одного продукта реакции общей формулы $(\text{Ph}_4\text{P})_n[2,6,3,7-\text{V}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{CCH}_3]_n^-$. Вопрос о механизме образования подобного продукта на данный момент остается открытым.

Анализ структуры показывает, что большинство параметров таких как длина связи, валентные и торсионные углы соответствуют аналогичным параметрам структуры аниона $[2,6-\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^-$ [12].

Длина связи $\text{B}2-\text{O}1$ равна 1.471 Å, $\text{B}6-\text{O}2$ - 1.449 Å, что несколько короче чем в случае аниона $[2,6-\text{V}_{10}\text{H}_8(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^-$. Для фрагмента экзополлиэдрического карбоксониевого заместителя длины связи $\text{C}1-\text{O}1$ составляют 1.363 Å и для $\text{C}1-\text{O}2$ – 1.303 Å, что указывает на наличие сопряжения в данном фрагменте и на частичную кратность указанных связей

(длина одинарной связи C-O составляет 1,42 Å, двойной связи C=O - 1,22 Å). Угол между атомами O(1)-C(1)-C(2) составляет 113,71, а между O(2)-C(1)-C(2) – 132,42, что указывает на частичное сопряжение связей O(1)-C(1) и O(2)-C(1). Торсионные углы B(2)-O(1)-(C1)-C(2) и B(3)-O(2)-C(1)-C(2) равны 176,15 и -178,38 градусов, что соответствует планарной конформации группы.

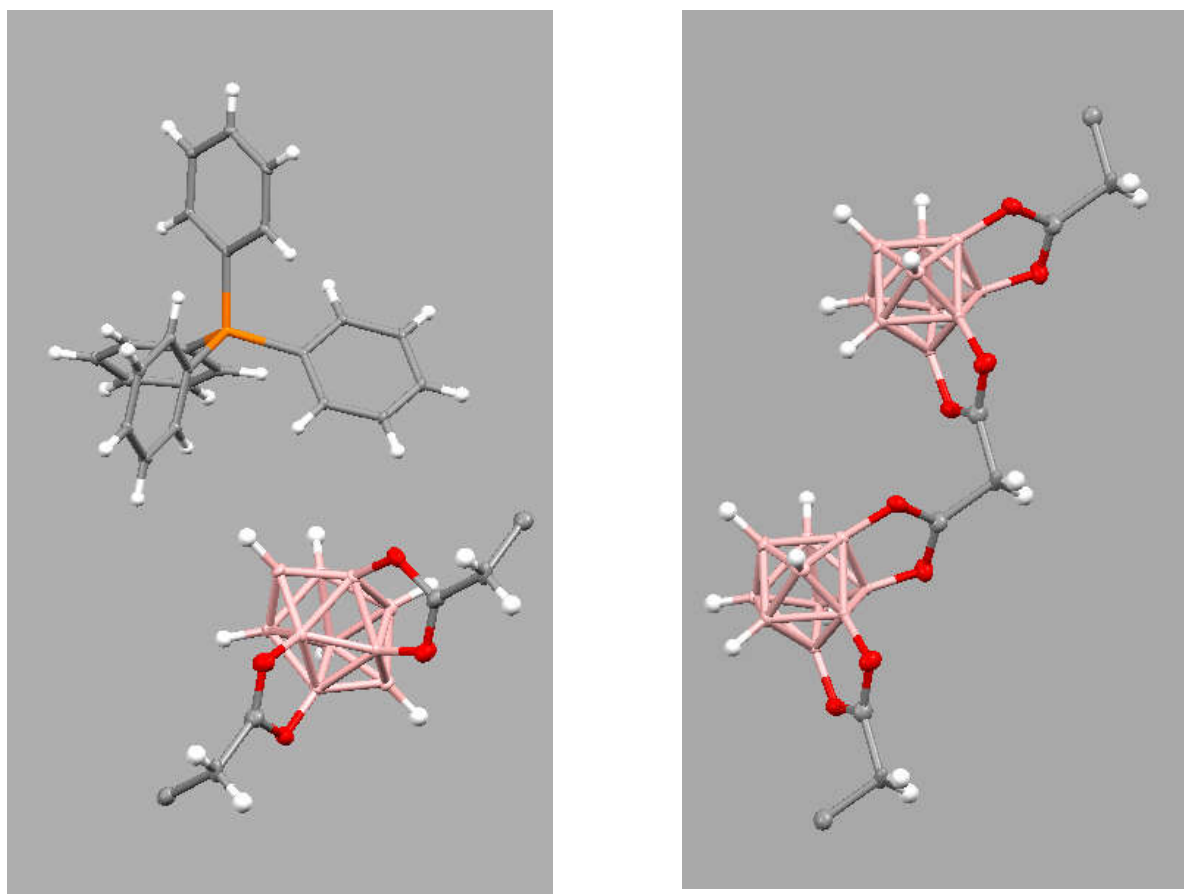


Рис. 83. Анионная цепочка в структуре $(\text{Ph}_4\text{P})_n[\text{2,6,3,7-B}_{10}\text{H}_6(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2]_n^-$
 Эллипсоиды температурных смещений изображены с вероятностью 10%.
 Преобразование симметрии: а – $(-x, y, -z+1/2)$.

Монокарбоксииевые производные *клозо*-декаборатного аниона вида $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OR}_2)\text{R}_1]^-$, где $\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{COOH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{R}_2 = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$ не обладают высокой гидролитической и термической стабильностью, что затрудняет работу с ними и существенно сужает круг их потенциального применения. Тогда как карбоксииевые производные *клозо*-декаборатного

аниона на основе N,N-дизамещенных амидов $[2-B_{10}H_9OCRN(R'R'')]^-$ R=H, CH₃, R'=CH₃, C₆H₅, R''=CH₃ являются очень устойчивым классом соединений. При этом данные производные потенциально способны вступать в реакции нуклеофильного присоединения по кратной связи C=O. Данные обстоятельства позволяют рассматривать данный класс соединений как перспективный для дальнейших химических модификаций. Общий подход получения подобных карбоксииевых производных заключается во взаимодействии аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с N,N-дизамещенными амидами в мягких условиях при температурах, не превышающих 70 °С. Данный метод был уже описан ранее. Также нами был предложен альтернативный подход, заключающийся во взаимодействии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с амидами в присутствии одного эквивалента индуктора CF₃SO₃H. Стоит отметить, что увеличение количества индуктора не привело к получению дизамещенных карбоксииевых производных.

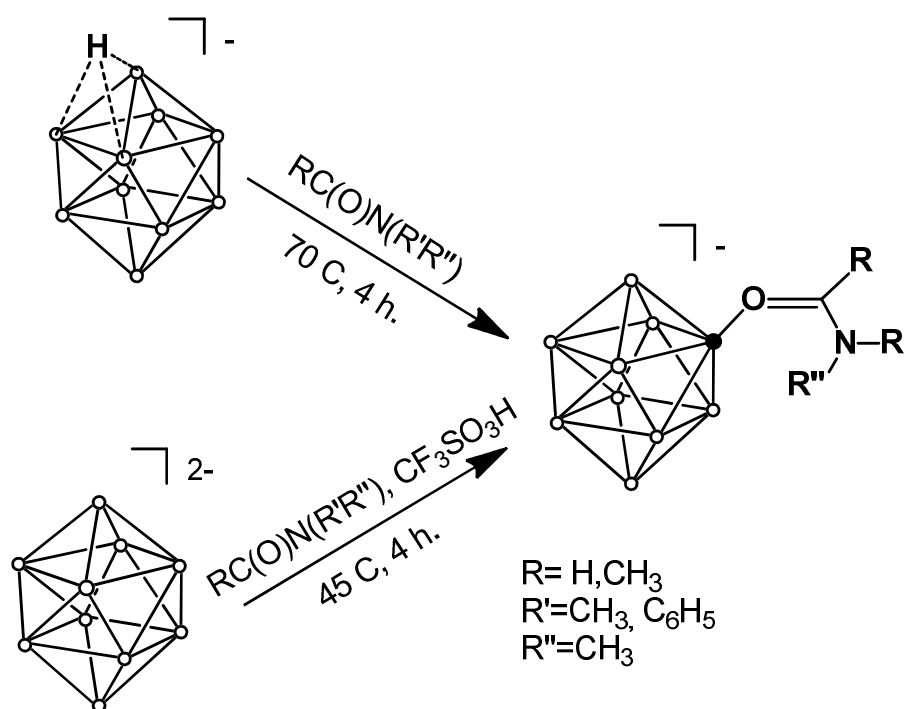


Рис. 84. Схема получения карбоксииевых производных общего вида $[2-B_{10}H_9OCRN(R'R'')]^-$.

Контроль за ходом реакций и определение строения образующихся продуктов осуществляли при помощи ЯМР ^{11}B , ^1H , ^{13}C , ИК спектров поглощения.

На основании данных спектров ЯМР ^{11}B было подтверждено образование монозамещенного производного с экваториальным положением заместителя. В спектре $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2]^-$ присутствует сигнал при 1.9 м.д. от замещенной позиций с интегральной интенсивностью $I=1$, который в отсутствие подавления спин-спинового взаимодействия между ядрами бора и водорода не расщепляется в дублет. Сигналы при -0.6 м.д. с $I=1$ и -4.7 с $I=1$ соответствует атомам бора в апикальных позициях. Сигналы при -22.0 м.д. с $I=2$, -24.1 м.д. с $I=2$, -29.3 м.д. с $I=2$ и -30.0 м.д. с $I=1$ соответствуют атомам бора в экваториальных позициях.

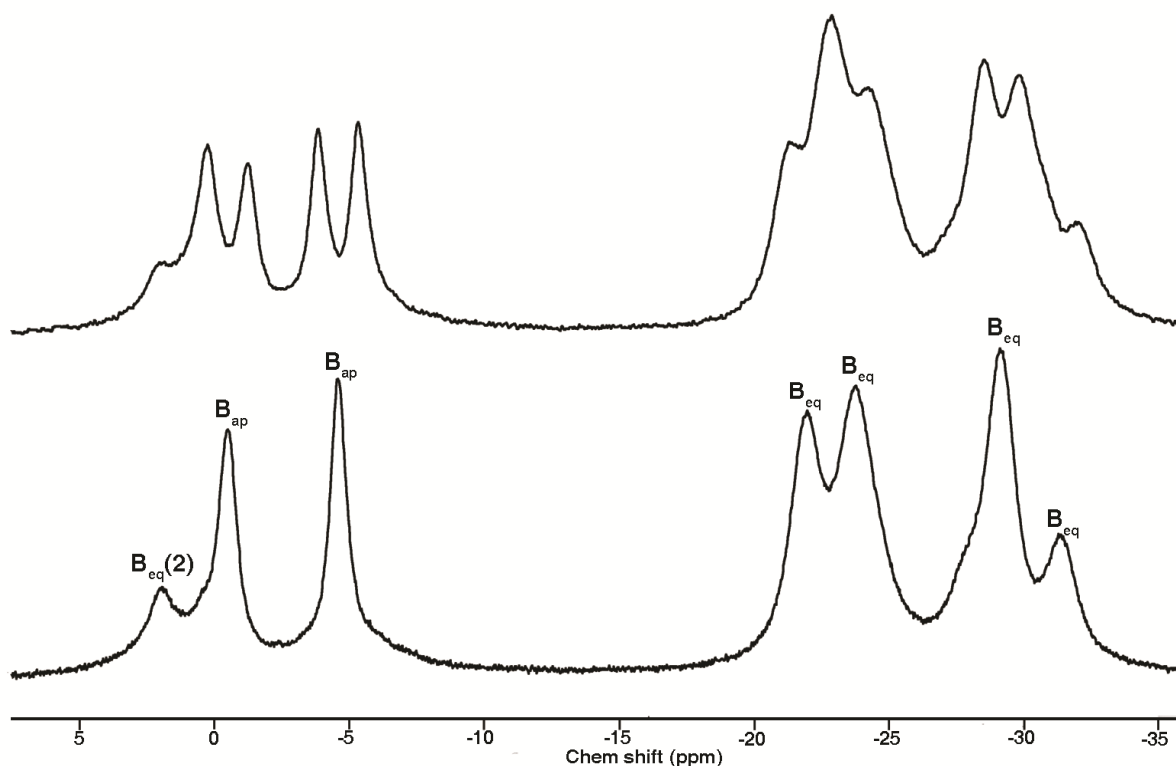


Рис. 85. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ карбоксонаиевого производного $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2]^-$.

В спектре ЯМР ^1H а помимо сигналов от протонов катиона проявляется синглет при 8.10 м.д. от атома водорода, связанного с карбонильным атомом кислорода и два синглета от двух метильных групп, связанных с атомом азота

при 3.04 и 3.18 м.д. В спектре ЯМР ^{13}C виден сигнал при 172.9 м.д., соответствующий карбоксильному атому углерода и сигналы при 36.2 м.д. и 31.0 м.д., соответствующие метильным атомам углерода. В ИК-спектре аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OCHN}(\text{CH}_3)_2]^-$ наиболее характеристична интенсивная полоса при 1670 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$.

Таким образом, на основе взаимодействия $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их производными были разработаны подходы к получению карбоксилатных и карбоксоновых производных *клозо*-декаборатного аниона. При этом было обнаружено, что карбоксилатные и карбоксоновые производные могут взаимно превращаться друг в друга. Использование калиевой соли $\text{K}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$ позволило упростить метод получения карбоксилатных производных *клозо*-декаборатного аниона $\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OC}(\text{O})\text{R})_n]^{2-}$ ($n=1,2$). На основе взаимодействия аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с амидами карбоновых кислот в присутствии трифторметансульфоновой кислоты были получены производные общего вида $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OCR}_1\text{N}(\text{R}_2)_2]^-$. Показано, что взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер. На первой стадии образуются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона вида $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OR})\text{CH}_3]^-$, а нуклеофильная атака осуществляется карбонильным атомом кислорода реагента. При дальнейшем нагревании образуются производные общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$. При этом нуклеофильная атака по атому бора, соседнего экваториального пояса осуществляется атомом кислорода уже введенного заместителя.

3.4. Гидрокси и алкоксипроизводные *клозо*-декаборатного аниона.

3.4.1. Гидроксипроизводные *клозо*-декаборатного аниона.

Ацильные и карбоксоновые производные *клозо*-декаборатного аниона могут выступать в качестве удобных прекурсоров для получения соответствующих гидроксипроизводных $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ $n=1,2$.

Описанный ранее метод получения гидроксипроизводных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ основан на щелочном гидролизе водных растворов соответствующих ацетильных производных [85]. Однако подобные процессы приводят к деструкции кластера и к существенному снижению выхода целевого продукта. Применение водного раствора гидразина позволило в мягких условиях получить соответствующие гидроксипроизводные с практически количественными выходами.

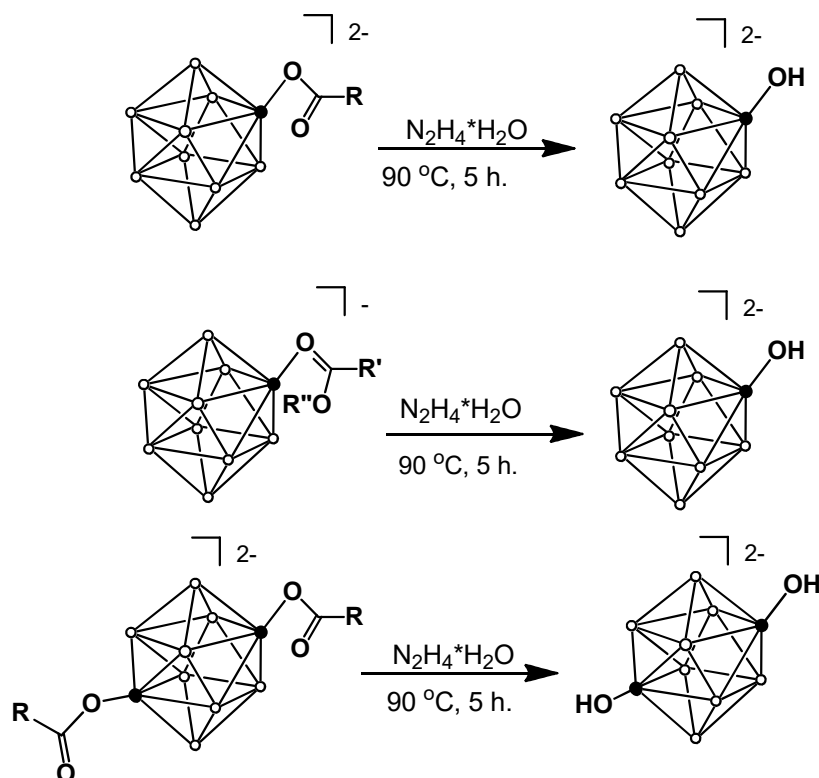


Рис. 86. Схема получения $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$ $n=1,2$.

Общий вид спектров ЯМР ^{11}B , характерный для ацетильных и карбоксоновых производных, сохраняется и для соответствующих гидроксиклозо-боратов $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$. Однако наблюдается общий сдвиг спектра в сильное поле. Так в спектре ЯМР ^{11}B $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9OH]^{2-}$ наблюдается сигнал от одной апикальной позиции, сливающийся с сигналом от замещенной позиции при -2.1 м.д. с $I=2$, сигнал от противоположной апикальной позиции при -3.3 м.д. ($I=1$), а также группа сигналов от экваториальных атомов - при -21.7 м.д. ($I=4$), -27.2 м.д. ($I=2$), -33.0 м.д. ($I=1$).

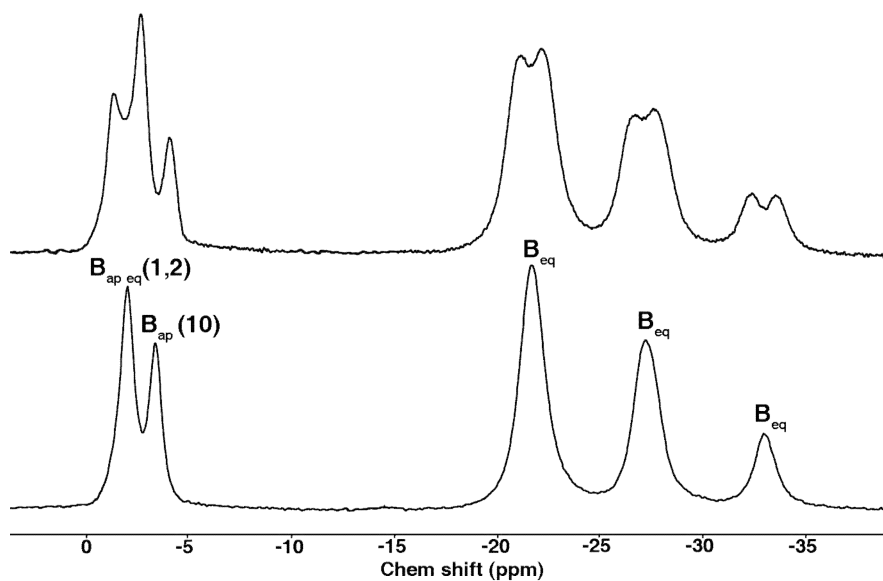


Рис. 87. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$
 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]$.

В ИК спектрах целевых гидроксид-к closо-декаборатов исчезает полоса поглощения валентных колебаний связи $\text{C}=\text{O}$ в области $1670\text{-}1690\text{ см}^{-1}$ (характерная для карбоксильных производных) и появляется сигнал при $3640\text{-}3660\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентному колебанию связи OH .

В случае $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7(8)\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]$ сигналы от двух замещенных позиций обнаруживаются при 1.8 м.д. ($I=2$), симметричные апикальные позиции при -6.5 м.д. ($I=2$), а также группа сигналов от экваториальных атомов -15.4 м.д. ($I=2$), -21.2 м.д. ($I=2$), -32.4 м.д. ($I=2$).

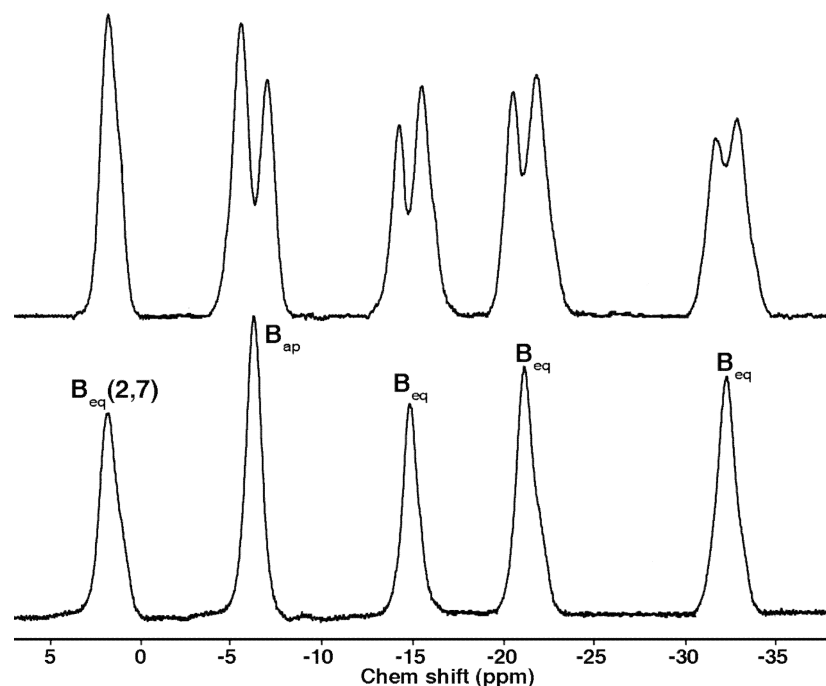


Рис. 88. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$
 $(\text{Bu}_4\text{N})_2[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]$.

Также для идентификации гидроксипроизводных использовались данные спектров ЯМР ^1H , в которых помимо сигналов от атомов водорода тетрабутиламмониевых катионов можно наблюдать сигналы протонов от гидроксигрупп при 2.75 м.д.

Гидролиз солей аниона $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$ $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ приводит к образованию гидроксипроизводного с необычной региоизомерией: 2,6-гидрокси-клизо-декабората $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$.

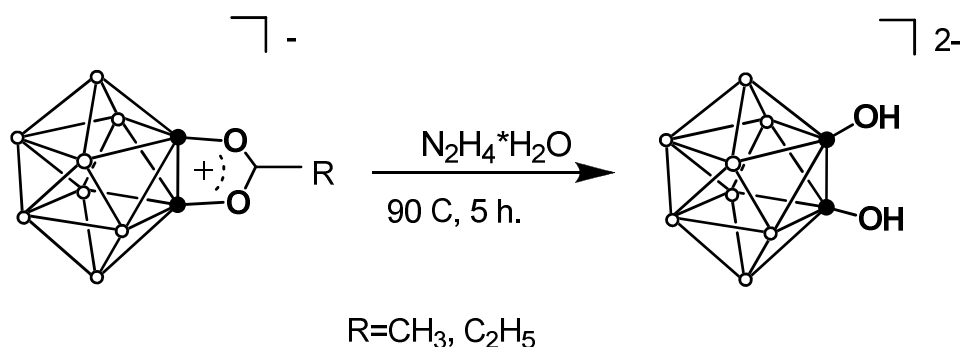


Рис. 89. Схема получения 2,6-гидрокси-клизо-декабората $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$.

Контроль за ходом реакции и определение структуры получившихся производных осуществляли методами мультядерной ЯМР и ИК-

спектроскопии.

Так, в ^{11}B ЯМР спектре в слабом поле при -4.2 м.д. присутствует сигнал от замещенных позиций с интегральной интенсивностью $I=2$, который в отсутствие подавления спин-спинового взаимодействия между ядрами бора и водорода не расщепляется в дублет. Сигнал при -5.7 м.д. с $I=2$ соответствует атомам бора в апикальных позициях. Сигналы при -17.9 м.д., -22.7 м.д. и -29.4 м.д., соответствуют атомам бора в экваториальных позициях.

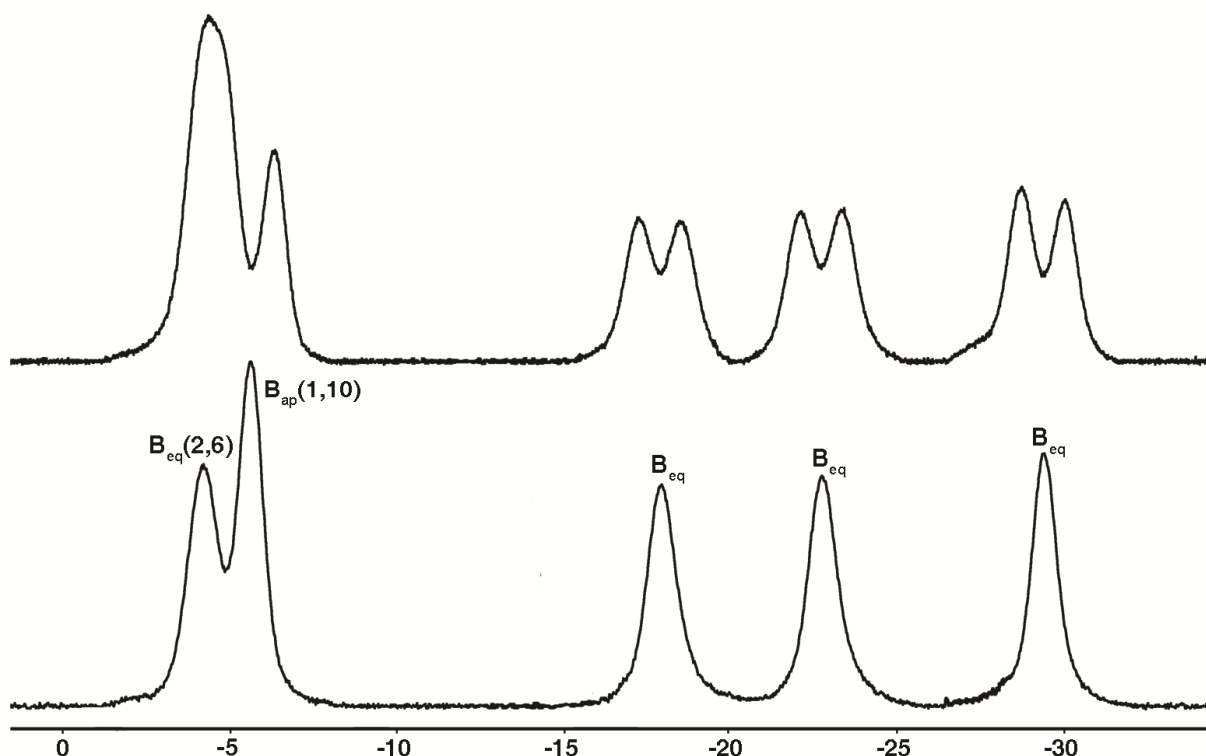


Рис. 90. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$
($\text{Bu}_4\text{N}[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]$).

В ^{11}B ЯМР-спектре виден синглет от гидроксигруппы при 2,5 м.д. В ИК спектре наиболее характеристичными полосами является полоса в районе 3610 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию OH и полоса B-O при 1340 см^{-1} .

3.4.2 Алкоксипроизводные клозо-декаборатного аниона.

Ранее в нескольких работах было предложен ряд подходов к получению алкоксипроизводных клозо-декаборатного аниона общего вида $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OR}]^{2-}$

[91]. В основе этих подходов лежали процессы алкилирования гидроксидно-клатратных декаборатов алкилгалогенидами $RHal$. Однако данные процессы характеризовались не очень высокими выходами (около 50%). Нами предложен альтернативный подход, основанный на расщеплении связи O-C в производных клатратно-декаборатного аниона с оксониевыми заместителями общего вида $[2-B_{10}H_9(OR_2)]^{2-}$ $R = C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$.

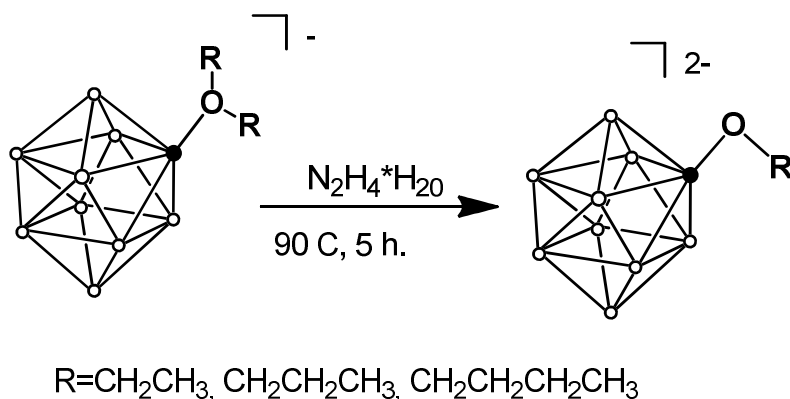


Рис. 91. Схема получения алкокси-клатратно-декабората $[2-B_{10}H_9(OR)]^{2-}$.

Контроль за ходом реакции и определение структуры получившихся производных осуществляли методами мультиядерной ЯМР, ИК-спектроскопии. Так в ^{11}B ЯМР спектре $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9(OC_2H_5)]^{2-}$ наблюдается сигнал при -1.1 м.д. с $I=1$, соответствующий атому бора от замещенной позиции, сигналы при -2.3 м.д. с $I=1$ и -4.7 м.д. с $I=1$ соответствуют атомам бора в апикальных позициях. Сигналы при -23.1 м.д., -28.8 м.д. и -33.6 м.д., соответствуют атомам бора в экваториальных позициях.

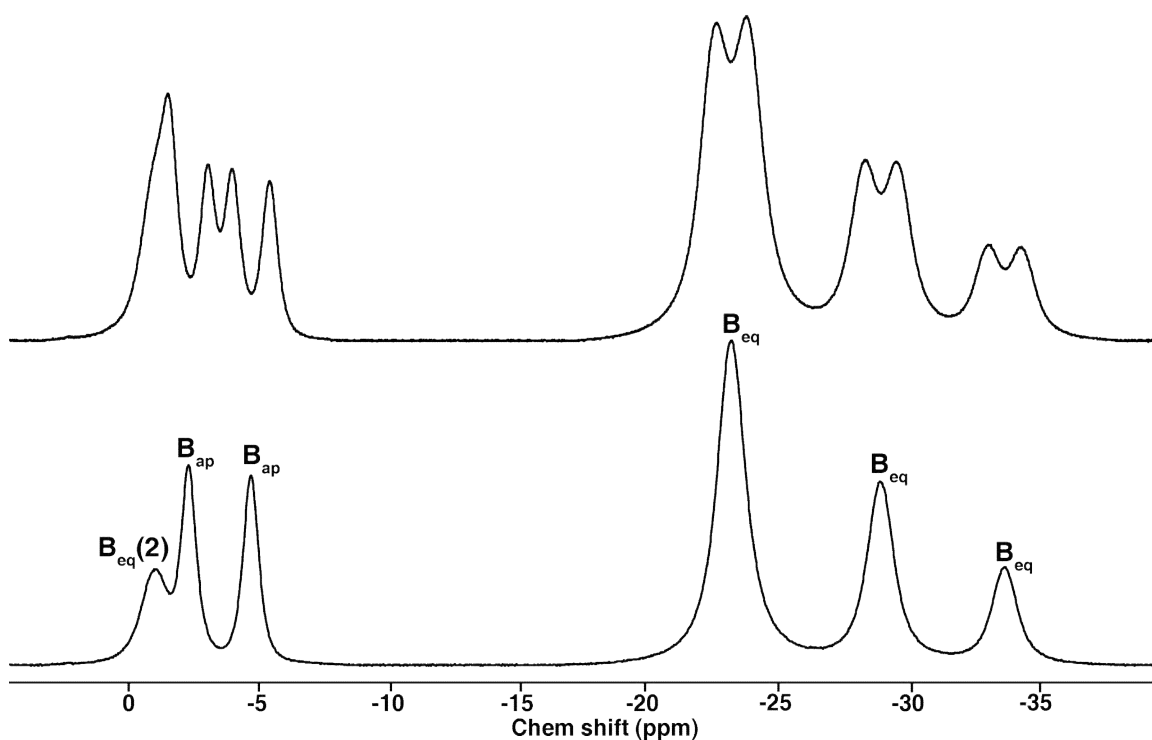


Рис. 92. Спектры ЯМР ^{11}B и ЯМР $^{11}\text{B}-\{^1\text{H}\}$
 $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{OC}_2\text{H}_5)]$.

Таким образом, на основе взаимодействия карбоксилатных и карбоксоновых производных *клозо*-декаборатного аниона с водно-спиртовым раствором гидразина был разработан подход к получению гидроксипроизводных *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ $n=1,2$. Данный подход характеризуется отсутствием образования побочных процессов раскрытия *клозо*-остова и позволяет получать соответствующие гидроксипроизводные с высокими выходами. Также нами был разработан новый метод получения алкоксипроизводных *клозо*-декаборатного аниона, основанный на расщеплении связи O-C в производных *клозо*-декаборатного аниона с оксониевыми заместителями. Данный подход позволяет всего в две стадии с высокими выходами получать соответствующие алкоксипроизводные $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OR}]^{2-}$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$.

ВЫВОДЫ.

1. Разработаны методы направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе реакций *экзо*-полиэдрического замещения $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с простыми циклическими и ациклическими эфирами, а также карбоновыми кислотами. Предложенные подходы позволяют с высокими выходами и селективностью создавать функционализированные производные с различным типом заместителей, содержащие *экзо*-полиэдрические связи бор-кислород (оксониевые, карбоксониевые, карбоксилатные и гидроксипроизводные).
2. Предложен и применен новый подход к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10-n}(OR'R'')]^{(2-n)-}$, где $n=1,2$, заключающийся в использовании в качестве электрофильного агента трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H . Степень замещения в *клозо*-декаборатном анионе зависит от количества CF_3SO_3H и условий синтеза. Так, в присутствии одного эквивалента индуктора образуются монозамещенные оксониевые производные $[2-B_{10}H_9(OR'R'')]^{-}$. Тогда как в случае 2 эквивалентов CF_3SO_3H , образуются $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR'R'')]_2^0$.
3. Разработаны подходы к получению бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно *экзо*-полиэдрические связи В-О и В-N, на основе реакций взаимодействия оксониевых производных $[B_{10}H_9(OR'R'')]^{-}$ с органическими нитрилами RCN в присутствии CF_3SO_3H . Для полученных бифункциональных производных $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$ была изучена реакционная способность по отношению к спиртам, с целью получения гидролитически стабильных продуктов $[B_{10}H_8(OR'R'')(N(OCH_2CH_3)CR)]^0$.
4. Найдено, что взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер. На первой стадии образуются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона

вида $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OR}')\text{R}]^-$, а нуклеофильная атака осуществляется карбонильным атомом кислорода реагента. При дальнейшем нагревании образуются производные общего вида $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$. При этом нуклеофильная атака по атому бора, соседнего экваториального пояса осуществляется атомом кислорода уже введенного заместителя.

5. Разработан новый метод синтеза гидрокси-*клозо*-декаборатов $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}(\text{OH})_n]^{2-}$, $n=1,2$, основанный на взаимодействии карбоксилатных и карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с водно-спиртовым раствором гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для дизамещенных продуктов получены два региоизомера $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$ (получен впервые).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Boron Science: New Technologies and Applications / ed. Hosmane N.S. CRC Press, 2011.
2. Hansen B.R.S., Paskevicius M., Li H.W., Akiba E., Jensen T.R. Metal boranes: Progress and applications // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2016. Vol. 323. P. 60–70.
3. Viñas I Teixidor C. The uniqueness of boron as a novel challenging element for drugs in pharmacology, medicine and for smart biomaterials // Future Med. Chem. 2013. Vol. 5, № 6. P. 617–619.
4. Satapathy R., Dash B.P., Mahanta C.S., Swain B.R., Jena B.B., Hosmane N.S. Glycoconjugates of polyhedral boron clusters. Dedicated to Professor Russell Grimes on the occasion of his 80th birthday. // J. Organomet. Chem. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 798. P. 13–23.
5. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Kuznetsov N.T. Derivatives of the closo-dodecaborate anion and their application in medicine // Russ. Chem. Bull. 2002. Vol. 51, № 8. P. 1362–1374.
6. Sivaev I.B., Bregadze V. V. Polyhedral boranes for medical applications: Current status and perspectives // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. № 11. P. 1433–1450.
7. Bregadze V., Semioshkin A., Sivaev I. Synthesis of conjugates of polyhedral boron compounds with tumor-seeking molecules for neutron capture therapy // Appl. Radiat. Isot. 2011. Vol. 69, № 12. P. 1774–1777.
8. Жижин К.Ю. Соединения *к*лозо-бороводородных анионов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ с *эк*зо-полиэдрическими связями В-О, В-С, В-N: дис....канд. хим. наук: 02.00.01 / Жижин Константин Юрьевич.-М., 2002.-182с.
9. Sivaev I.B., Prikaznov A. V., Naoufal D. Fifty years of the closo-decaborate anion chemistry // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. Vol. 75, № 11. P. 1149–1199.
10. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of closo-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with *exo*-polyhedral substituents // Russ. J. Inorg. Chem. 2010.

Vol. 55, № 14. P. 2089–2127.

11. Lipscomb W.N., Schwalbe C.H. Crystal structure of tris(triethylammonium) μ -nitrosobis(nonahydrodecaborate). Structure of μ -nitroso(nonahydrodecaborate) (3-) // Inorg. Chem. 1971. Vol. 10, № 1. P. 160–170.

12. Hall H.D., Ulrich B.D., Kultyshev R.G., Liu J.P., Liu S.M., Meyers E.A., Greau S., Shore S.G. Synthesis, characterization, and chemistry of dimethyl sulfide derivatives of closo- $B_{10}H_{10}^{2-}$ // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. Vol. 67, № 7. P. 1007–1024.

13. Nachtigal C., Haeckel O., Preetz W. Darstellung und Kristallstrukturen von $[P(C_6H_5)_4][1-(NH_3)B_{10}H_9]$ und $Cs[(NH_3)B_{12}H_{11}] \cdot 2CH_3OH$ // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 1997. Vol. 623, № 9. P. 1385–1388.

14. Hertler W.R. Chemistry of Boranes. XIII. Chloromethyldimethylamino Derivatives of $B_{10}H_{10}^{2-}$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, № 8. P. 1195–1196.

15. Жданов А.П., Полякова И.Н., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Реакции нуклеофильного присоединения первичных аминов к нитриллиевому производному *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9(N\equiv CCH_3)]^-$. 2011. Т. 56, № 6 С. 903-911

16. Zhdanov A.P., Lisovsky M. V., Goeva L. V., Razgonyaeva G.A., Polyakova I.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Nucleophilic addition of alcohols to the C-N multiple bonds of the nitrilium substituent in the anion $[2-B_{10}H_9(N\equiv CMe)]^-$ // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58, № 8. P. 1694–1700.

17. Retivov V.M., Matveev E.Y., Lisovskiy M. V., Razgonyaeva G.A., Ochertyanova L.I., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Nucleophilic substitution in closo-decaborate $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ in the presence of carbocations // Russ. Chem. Bull. 2010. Vol. 59, № 3. P. 550–555.

18. Жижин К.Ю. Реакции *экзо*-полиэдрического замещения в кластерных анионах бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: дис....док. хим. наук: 02.00.01 / Жижин Константин Юрьевич.-М., 2002.-270с.

19. Longuet-Higgins, H.C. R.M.V. The electronic structure of icosahedron of

- boron atoms. // Proc. R. Soc. London, 1955. Vol. 230. P. 110–119.
20. Кузнецов Н.Т., Ионов С.П., Солнцев К.А. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. Наука, 2009, С. 484
21. Aihara J. Three-dimensional aromaticity of polyhedral boranes // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100, № 11. P. 3339–3342.
22. Wade K. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1976. Vol. 18, № C. P. 1–66.
23. Dobrott R.D., Lipscomb W.N. Structure of $\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 37, № 8. P. 1779–1784.
24. Hawthorne M.F., Pitochelli A.R. The Reactions Of Bis-Acetonitrile Decaborane With Amines // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81, № 20. P. 5519–5519.
25. Knoth W.H., Sauer J.C., England D.C., Hertler W.R., Muetterties E.L. Chemistry of Boranes. XIX. 1 Derivative Chemistry of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, № 19. P. 3973–3983.
26. Miller H.C., Hertler W.R., Muetterties E.L., Knoth W.H., Miller N.E. Chemistry of Boranes. XXV. Synthesis and Chemistry of Base Derivatives of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, № 8. P. 1216–1221.
27. Knoth W.H. Chemistry of Boranes. XXVI. 1 Inner Diazonium Salts $1,10\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{N}_2)_2$, $1,10\text{-B}_{10}\text{Cl}_8(\text{N}_2)_2$, and $\text{-B}_{10}\text{I}_8(\text{N}_2)_2$ // J. Am. Chem. Soc. 1966. Vol. 88, № 5. P. 935–939.
28. Semioshkin A.A., Sivaev I.B., Bregadze V.I. Cyclic oxonium derivatives of polyhedral boron hydrides and their synthetic applications // Dalt. Trans. 2008. Vol. 11, № 8. P. 977–992.
29. Sivaev I.B., Votnova N.A., Bragin V.I., Starikova Z.A., Goeva L. V., Bregadze V.I., Sjöberg S. Synthesis and derivatization of the 2-amino-closo-decaborate anion $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^-$ // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 657, № 1–2. P. 163–170.
30. Жданов А.П. Синтез, строение и свойства производных клозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с экзо-полиэдрическими нитрилиевыми заместителями: дис....канд. хим. наук: 02.00.01 / Жданов Андрей Петрович.-

М., 2014.-145с.

31. Kuznetsov N.T. Reactivity of Polyhedral Cluster Anions B_nH_n ($n = 10, 12$) as Spatial Aromatic Systems // Russ. J. Inorg. Chem. 2002. Vol. 47, № Suppl. 1. P. 68–104.
32. Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Региоселективность и основные стадии экзо-полиэдрического замещения в кластерных анионах бора // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург, 2009. P. 447.
33. Gabel D., Mai S., Perleberg O. The formation of boron – carbon bonds to closo -decaborate (2-) and closo -dodecaborate (2-). 1999. Vol. 581. P. 45–50.
34. Whelan T., Brint P., Spalding T.R., McDonald W.S., Lloyd D.R. Bonding in clusters. Part 5. The electronic, molecular, and crystal structure of 1,10- $B_{10}H_8(N_2)_2$: a combined theoretical, photoelectron, and X-ray crystallographic study // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. № 12. P. 2469–2473.
35. Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Votnova N.A., Polyakova I.N., Matveev E.Y., Kuznetsov N.T. Interaction of the UndecahydroDecaborate(1-) Anion $B_{10}H_{11}^-$ with Nucleophilic Reagents // Boron Chemistry at the Beginning of XXI century. ИНЭОС РАН, 2003. P. 151–154.
36. Жданова К.А., Жданов А.П., Ежов А.В., Брагина Н., Жижин К.Ю., Ушакова И.П., Миронов А.Ф., Кузнецов Н.Т. Синтез аминоксодержащих мезо-арилзамещенных порфиринов и их конъюгатов с клозо-декаборатным анионом Известия РАН, серия Химическая. 2010. №1. С. 194–200.
37. Prikaznov A. V., Shmalko A. V., Sivaev I.B., Petrovskii P. V., Bragin V.I., Kisin A. V., Bregadze V. V. Synthesis of carboxylic acids based on the closo-decaborate anion // Polyhedron. 2011. Vol. 30, № 9. P. 1494–1501.
38. Mindich A.L., Bokach N.A., Dolgushin F.M., Haukka M., Lisitsyn L.A., Zhdanov A.P., Zhizhin K.Y., Miltsov S.A., Kuznetsov N.T., Kukushkin V.Y. 1,3-Dipolar cycloaddition of nitrones to a nitrile functionality in closo -decaborate clusters: A novel reactivity mode for the borylated CN group // Organometallics. 2012. Vol. 31, № 5. P. 1716–1724.

39. Bührens K.-G., Preetz W. Isolierung isomerer Iodohydroborate des Typs $[B_{10}H_{10-n}I_n]^{2-}$ // *Angew. Chemie*. 1977. Vol. 89, № 6. P. 412–413.
40. Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F. Synthesis of monosubstituted derivatives of closo-decahydrodecaborate(2-). X-ray crystal structures of $[closo-2-B_{10}H_9CO]^-$ and $[closo-2-B_{10}H_9NCO]^{2-}$ // *Inorg. Chem*. 1992. Vol. 31, № 13. P. 2889–2892.
41. Nachtigal C., Preetz W. Darstellung, ^{11}B -NMR Schwingungsspektren und Kristallstruktur von $(PPh_4)[1-(NO)B_{10}H_9]$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 1998. Vol. 624, № 2. P. 327–330.
42. Nachtigal C., Preetz W. Darstellung, ^{11}B -NMR Schwingungsspektren und Kristallstruktur von $[P(C_6H_5)_4]_2[1,10-(O_2N)_2B_{10}H_8]$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 1997. Vol. 623, № 1–6. P. 683–686.
43. Nachtigal C., Preetz W. Darstellung, ^{11}B -NMR Schwingungsspektren und Kristallstruktur von $[(C_5H_5N)_2CH_2][1-(O_2N)B_{10}H_9]$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 1996. Vol. 622, № 12. P. 2057–2060.
44. Hertler W.R., Raasch M.S. Chemistry of Boranes. XIV. Amination of $B_{10}H_{10}^-$ and $B_{12}H_{12}^{2-}$ with Hydroxylamine-O-sulfonic Acid // *J. Am. Chem. Soc*. 1964. Vol. 86, № 18. P. 3661–3668.
45. Жижин К.Ю., Гоева Л.В., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона и его производных с оксалилхлоридом // *Журнал Неорганической Химии*. 2000. Т. 47, № 3. С. 396–400.
46. Srebny H.-G., Preetz W., Marsmann H.C. Darstellung, ^{11}B -NMR- und Schwingungsspektren isomerenreiner Halogenhydrododecaborate $X_nB_{12}H_{12}H_{12-n}^{2-}$; X = Cl, n = 1-3, X = Br, n = 1,2; X = I, n = 1 // *Zeitschrift für Naturforsch. B*. 1984. P. 189–196.
47. Preetz W., Nachtigal C. Kristallstruktur von Dipyridiniomethan Monohalogenhydro closo-Decaboraten(2-), $[(C_5H_5N)_2CH_2][2-XB_{10}H_9]$; X = Cl, Br, I // *ZAAC J. Inorg. Gen. Chem*. 1995. Vol. 621, № 10. P. 1632–1636.
48. Leyden R.N., Hawthorne M.F. Synthesis of diazonium derivatives of decahydrodecaborate(2-) from arylazo intermediates // *Inorg. Chem*. 1975. Vol. 14,

№ 10. P. 2444–2446.

49. Hawthorne M.F., Mavunkal I.J., Knobler C.B. Electrophilic Reactions of Protonated closo-B₁₀H₁₀²⁻ with Arenes, Alkane C-H Bonds, and Triflate Ion Forming Aryl, Alkyl, and Triflate nido -6-X-B₁₀H₁₃ Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 9, № 2. P. 4427–4429.

50. Naoufal D., Kodeih M., Cornu D., Miele P. New method of synthesis of 6-hydroxy-nido-decaborane 6-(OH)B₁₀H₁₃ by cage opening of closo-[B₁₀H₁₀]²⁻ // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690, № 11. P. 2787–2789.

51. Bondarev O., Sevryugina Y. V, Jalisatgi S.S., Hawthorne M.F. Acid-Induced Opening of [closo-B₁₀H₁₀]²⁻ as a New Route to 6-Substituted nido-B₁₀H₁₃ Decaboranes and Related Carboranes // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 9935–9942.

52. Bonnetot B., Miele P., Naoufal D., Mongeot H. The Interaction of the [B₁₀H₁₀]²⁻ Cage with Lewis Acids and the Formation of Decaborane Derivatives by Cage-Opening Reactions // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 1997. Vol. 62, № 8. P. 1273–1278.

53. Bernard R., Cornu D., Perrin M., Scharff J.-P., Miele P. Synthesis and X-ray structural characterisation of the tetramethylene oxonium derivative of the hydrodecaborate anion. A versatile route for derivative chemistry of [B₁₀H₁₀]²⁻ // *J. Organomet. Chem.* 2004. Vol. 689, № 16. P. 2581–2585.

54. Jelinek T., Štibr B., Mareš F., Plešek J., Heřmánek S. Halogenation of 4,5-dicarba-arachno-nonaborane(13), 4,5-C₂B₇H₁₃ // *Polyhedron.* 1987. Vol. 6, № 9. P. 1737–1740.

55. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. Chemistry of closo-Dodecaborate Anion [B₁₂H₁₂]²⁻: A Review // *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 2002. Vol. 67, № 6. P. 679–727.

56. Semioshkin A., Brellochs B., Bregadze V. Reactions of closo-[B₁₂H₁₂]²⁻ anion with aromatic acylchlorides: synthesis of novel 1,2-disubstituted dodecaborates [1-HO-2-ArCOB₁₂H₁₀]²⁻ // *Polyhedron.* 2004. Vol. 23. P. 2135–2139.

57. Semioshkin A., Bregadze V., Godovikov I., Ilinova A., Laskova J., Starikova

- Z. Synthesis and structure of 1-iodo-7-dioxonium-decahydro-closo-dodecaborate // J. Organomet. Chem. Elsevier B.V, 2011. Vol. 696, № 15–16. P. 2760–2762.
58. Sivaev I.B., Semioshkin A.A., Brelloch B., Sjoberg S., Bregadze V.I. Synthesis of oxonium derivatives of the dodecahydro-dodecaborate. 2000. Vol. 19. P. 627–632.
59. Smith M.B., March J. March's advanced organic chemistry // Molecules. 2001. Vol. 6, № 12. 1064-1065 p.
60. Дроздова В.В., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Замещение в клозо-боратных анионах при взаимодействии с галогеноводородами // XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Кишинев, 2005. С. 352.
61. Акимов С.С., Дроздова В.В., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Нуклеофильное замещение в клозо-декаборатном анионе, инициируемое галогеноводородами // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 2007. С. 90.
62. Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N., Matveev E.Y., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. The method for synthesis of 2-sulfanyl closo-decaborate anion and its S-alkyl and S-acyl derivatives // J. Organomet. Chem. Elsevier B.V, 2017. Vol. 828. P. 106–115.
63. Жижин К.Ю., Мустьяца В.Н., Малинина Е.А., Вотинова Н.А., Матвеев Е.Ю., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие ундекагидродекаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$ с циклическими простыми эфирами // Журнал Неорганической Химии. 2004. Т. 49, № 2. С. 188–190.
64. Жижин К.Ю., Мустьяца В.Н., Матвеев Е.Ю., Дроздова В.В., Вотинова Н.А., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. О взаимодействии ундекагидродекаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$ с ацетонитрилом // Журнал Неорганической Химии. 2003. Т. 48, № 5. С. 760–764.
65. Жданов А.П., Ретивов В.М., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез солей кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с карбокатионами // Журнал Неорганической Химии. 2015. Т. 60, № 7. С. 852–

857.

66. Мустьяца В.Н., Вотинова Н.А., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Новый полиэдрический бороводородный анион $B_{10}H_{11}^-$ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301, № 6. С. 1396-1400.
67. Пономарев В.И., Солнцев К.А., Мустьяца В.Н., Кузнецов Н.Т. Строение аниона $B_{10}H_{11}^-$ // Координац. Химия. 1991. Т. 17, № 5. С. 640–645.
68. Очертянова Н.А., Мустьяца В.Н., Белоусова О.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Состав и синтез солей ундекагидродекаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$ // Неорганические Материалы. 2004. Т. 40, № 2. С. 188–190.
69. Shore S.G., Hamilton E.J.M., Bridges A.N., Bausch J., Krause-Bauer J.A., Dou D., Liu J., Liu S., Du B., Hall H., Meyers E.A., Vermillion K.E. The solid state structure of $[B_{10}H_{11}]^-$ and its dynamic NMR spectra in solution // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42, № 4. P. 1175–1186.
70. Мустьяца В.Н., Сахаров С.Г., Солнцев К.А., Кузнецов Н.Т. Миграция протона в анионе $B_{10}H_{11}^-$ // Доклады АН. 1998. Т. 358, № 1. С. 68–71.
71. Пономарев В.И., Солнцев К.А., Мустьяца В.Н., Кузнецов Н.Т., Жуков С.А. Структура $(P(C_6H_5)_3C_2H_5)[B_{10}H_{11}]^-$ при 110 К // Координац. Химия. 1992. Т. 18, № 4. С. 382–377.
72. Полякова И.Н., Мустьяца В.Н., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Строение ундекагидро-декаборатного аниона $B_{10}H_{11}^-$. Кристаллические структуры $(Ph_3PCH_2Naph)[B_{10}H_{11}]$ и $(Ph_3PEt)_2[B_{10}H_{10}]$ // Кристаллография. 2004. Т. 49, № 5. С. 855–859.
73. Bonnetot V., Aboukhassib A., Mongeot H. Study of the interaction of $AlCl_3$ with the $B_{10}H_{10}^{2-}$ cage in the solid state // Inorganica Chim. Acta. 1989. Vol. 156, № 2. P. 183–187.
74. Матвеев Е.Ю. Синтез, физико-химические свойства и реакционная способность производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с заместителями оксониевого типа: дис....канд. хим. наук: 02.00.01 / Матвеев Евгений Юрьевич.-М., 2002.-182с.
75. Жижин К.Ю., Мустьяца В.Н., Малинина Е.А., Вотинова Н.А., Матвеев

- Е.Ю., Гоева Л.В., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие *клозо*-декагидродекаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с циклическими простыми эфирами // Журнал Неорганической Химии. 2004. Т. 49, № 2. С. 221–230.
76. Matveev E.Y., Kubasov A.S., Razgonyaeva G.A., Polyakova I.N., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Reactions of the $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ anion with nucleophiles in the presence of halides of group IIIA and IVB elements // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60, № 7. P. 776–785.
77. Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А., Очертянова Н.А., Вотинова Н.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый препаративный метод получения оксониевых производных декагидро- *клозо*-декаборатного аниона // Известия РАН, серия Химическая. 2010. Т. 2. С. 364-367.
78. Акимов С.С. Синтез полидентатных лигандов на основе *клозо*-декаборатного (2-) аниона: дис....канд. хим. наук: 02.00.01 / Акимов Сергей Сергеевич.-М., 2013.-116с.
79. Матвеев Е.Ю., Разгоняева Г.А., Мустьяца В.Н., Вотинова Н.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Производные *клозо*-декаборатного аниона с заместителями оксониевого типа в реакциях с серосодержащими нуклеофилами. Известия РАН, серия Химическая. 2010. Т. 2 С. 544–547.
80. Kuznetsov N.T., Belaya I.G., Dolganov A. V., Zelinskii G.E., Matveev E.Y., Zhizhin K.Y., Voloshin Y.Z., Bubnov Y.N. First example of the ribbed-functionalized iron(II) clathrochelate with six pendants closo-borate substituents // Russ. Chem. Bull. 2011. Vol. 60, № 12. P. 2518–2521.
81. Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A., Matveev E.Y., Goeva L. V., Polyakova I.N., Kuznetsov N.T. Nucleophilic cleavage of cyclic substituents in derivatives of the closo-decaborate anion // Russ. J. Inorg. Chem. 2005. Vol. 50, № 2. P. 203–209.
82. Kubasov A.S., Matveev E.Y., Retivov V.M., Akimov S.S., Razgonyaeva G.A., Polyakova I.N., Votina N.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Nickel (II) complexes with nitrogen containing derivatives of the closo decaborate anion. 2014. Vol. 63, № 1. P. 187–193.

83. Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Полидентатные лиганды на основе *клозо*-декаборатного аниона для синтеза комплексов гадолиния (III). 2013. P. 1417–1421.
84. Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез производных *клозо*-декаборатного аниона с макроциклическими заместителями оксониевого типа. 2011. P. 77–80.
85. Zhizhin K.Y., Vovk O.O., Malinina E.A., Mustyatsa V.N., Goeva L. V, Polyakova I.N., Kuznetsov N.T. Interaction between a Decahydro- *closo* - Decaborate (2 -) Anion and Aliphatic Carboxylic Acids // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 27, № 9. P. 653–658.
86. Zhizhin K.Y., Mustyatsa V.N., Malinina E.A., Goeva L. V, Kuznetsov N.T. The Mechanism of Acid-Catalyzed Nucleophilic Substitution in Decahydro- *closo* -Decaborate (2-) Anions // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. Vol. 27, № 9. P. 659–661.
87. Plešek J., Grüner B., Báča J., Fusek J., Císařová I. Syntheses of the B(8)-hydroxy- and B(8,8)-dihydroxy-derivatives of the bis(1,2-dicarbollido)-3-cobalt(1-)ate ion by its reductive acetoxylation and hydroxylation: Molecular structure of [8,8-CH₃C(O)₂ < (1,2-C₂B₉H₁₀)₂-3-Co]0 zwitterion determined // J. Organomet. Chem. 2002. Vol. 649, № 2. P. 181–190.
88. Авдеева В.В., Полякова И.Н., Гоева Л.В., Малинина Е.А., Кузнецов Н.Т. Производные [2,6(9)-B₁₀H₈(O)₂CCH₃]⁻ и [2,7(8)-B₁₀H₈(OC(O)CH₃)₂]²⁻ в синтезе 2,6(9)- и 2,7(8)-изомеров положения функциональных групп в анионе [B₁₀H₈(OC(O)CH₃)(OH)]²⁻// Журнал Неорганической Химии. 2014. Т. 59, № 11. С. 1491–1502.
89. Safronova E.F., Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Vologzhanina A.V., Goeva L.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. Synthesis and structure of disubstituted *closo*-decaborate anion derivatives Ph₄P(2,6-B₁₀H₈O₂CCH₃) and 1,2-B₁₀H₈Phen with bifunctional O,O'- and N,N'-substituents // Dokl. Chem. 2013. Vol. 452, № 2. P. 240-244.
90. Жижин К.Ю., Мустьяца В.Н., Малинина Е.А., Полякова И.Н., Кузнецов Н.Т. Взаимодействие борводородных анионов B₁₀H₁₀²⁻ и B₁₀H₁₁⁻ с N,N-

диметил-формавидом и N-метилпирролидоном // Журнал Неорганической Химии. 2005. Т. 50, № 1. С. 33–38.

91. Prikaznov A. V., Bragin V.I., Davydova M.N., Sivaev I.B., Bregadze V.I. Synthesis of Alkoxy Derivatives of Decahydro-closo-decaborate Anion // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2007. Vol. 72, № 12. P. 1689–1696.

92. Peymann T., Knobler C.B., Frederick Hawthorne M. A study of the sequential acid-catalyzed hydroxylation of dodecahydro-closo-dodecaborate(2-) // Inorg. Chem. 2000. Vol. 39, № 6. P. 1163–1170.

93. Bayer M.J., Hawthorne M.F. An Improved Method for the Synthesis of [closo-B₁₂(OH)₁₂]²⁻ // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43, № 6. P. 2018–2020.

94. Bragin V.I., Sivaev I.B., Bregadze V.I., Votina N.A. Synthesis of the 1-hydroxy-closo-decaborate anion [1-B₁₀H₉OH]²⁻ // Journal of Organometallic Chemistry. 2005. Vol. 690, № 11. P. 2847–2849.

95. Peymann T., Lork E., Gabel D. Hydroxoundecahydro-closo-dodecaborate (2-) as a Nucleophile. Preparation and Structural Characterization of O-Alkyl and O-Acyl Derivatives of Hydroxoundecahydro-closo-dodecaborate (2-). 1996. № 6. P. 1355–1360.

96. Messina M.S., Axtell J.C., Wang Y., Chong P., Wixtrom A.I., Kirlikovali K.O., Upton B.M., Hunter B.M., Shafaat O.S., Khan S.I., Winkler J.R., Gray H.B., Alexandrova A.N., Maynard H.D., Spokoyny A.M. Visible-Light-Induced Olefin Activation Using 3D Aromatic Boron-Rich Cluster Photooxidants // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 22. P. 6952–6955.

97. Goswami L.N., Ma L., Chakravarty S., Cai Q., Jalisatgi S.S., Hawthorne M.F. Contrast Agent // Inorg. Chem. 2012. № iii.

98. Farha O.K., Julius R.L., Lee M.W., Huertas R.E., Knobler C.B., Hawthorne M.F. Synthesis of stable dodecaalkoxy derivatives of hypercloso-B₁₂H₁₂. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 51. P. 18243–18251.

99. Sheldrick G.M. SHELXS-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. Germany: Univ. of Gottengen, 1997.

100. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal

Structures. Germany: Univ. of Gottengen, 1997.

101. Kochnev V.K., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. Theoretical study of H₂ elimination from [B_nH_{n+1}]⁻ monoanions (n = 6-9, 11) // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. Vol. 59, № 11. P. 1268–1275.

102. Kochnev V.K., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. Theoretical study of dodecahydro-closo-decaborane B₁₀H₁₂, the diprotonated boron cluster B₁₀H₁₀²⁻ // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58, № 7. P. 793–799.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Основные кристаллографические данные,
характеристики эксперимента и уточнений.

Соединение	((Bu₄N)6a)	((Bu₄N)7a)
Брутто-формула	C ₂₁ H ₅₅ B ₁₀ NO	C ₂₁ H ₅₅ B ₁₀ NO
M	445.76	445.76
T, K	150(2)	150(2)
Пр. гр.	Pna2 ₁	P2 ₁ /n
a, Å	20.6153(14)	10.5165(6)
b, Å	15.4592(11)	14.5297(9)
c, Å	9.1791(7)	18.8604(11)
α, °	90	90
β, °	90	92.0040(10)
γ, °	90	90
V, Å ³	2925.3(4)	2880.1(3)
Z	4	4
ρ (выч.), г·мм ⁻³	1.012	1.028
μ, (Mo), мм ⁻¹	0.054	0.055
θ (макс.), град.	2.237 – 28.204	2.185 – 28.118
Число измеренных независимых отражений: (N) [R _{int}] с I > 2σ(I) (N _o)	24603 7186 [0.0398] 6048	24352 6994 [0.0528] 4686
T _{макс} , T _{мин}	0.7457, 0.6480	0.7457, 0.6364
GOOF	1.020	1.028
R1, wR2 для N _o	0.0422, 0.0993	0.0602, 0.1462
R1, wR2 для N	0.0586, 0.1065	0.0980, 0.1654
Δρ _{max} / Δρ _{min} , e/Å ³	0.208/ -0.213	0.375/ -0.297

Соединение	((Bu₄N)8a)	((Bu₄N)9a)
Брутто-формула	C ₈ H ₂₄ B ₁₀ O ₄	C ₁₀ H ₂₈ B ₁₀ O ₂
M	292.37	288.42
T, K	150(2)	100(2)
Пр. гр.	P 1	P2 ₁ /n
a, Å	7.3107(6)	7.4268(5)
b, Å	12.2885(10)	19.1672(13)
c, Å	27.131(2)	12.0402(8)
α, °	89.0540(10)	90
β, °	86.5550(10)	102.2790(10)
γ, °	85.9970(10)	90
V, Å ³	2426.8(3)	1674.7(2)
Z	6	4
ρ (выч.), г·мм ⁻³	1.200	1.144
μ, (Mo), мм ⁻¹	0.075	0.063
θ θ (макс.), град.	2.227 – 27.975	2.031 – 27.055
Число измеренных независимых отражений: (N) [R _{int}] с I > 2σ(I) (N _o)	25036 11625 [0.0644] 5808	13182 3666 [0.0416] 2780
T _{макс} , T _{мин}	0.7456, 0.5899	0.7455, 0.6390
GOOF	1.022	1.015
R1, wR2 для N _o	0.0829, 0.1903	0.0491, 0.1245
R1, wR2 для N	0.1651, 0.2252	0.0686, 0.1367
Δρ _{макс} / Δρ _{мин} , е/Å ³	0.451/ -0.352	0.381/ -0.235

Соединение	((Bu₄N)18b)	(Ph₄P)_n [B₁₀H₆(O₂CCH₃)₂]_n
Брутто-формула	C ₁₈ H ₄₇ B ₁₀ NO ₂	C ₂₁ H ₅₅ B ₁₀ NO
M	417.66	445.76
T, K	296(1)	150(2)
Пр. гр.	P2 ₁	C 222 ₁
a, Å	11.208(7)	7.5260(5)
b, Å	10.376(6)	16.9464(12)
c, Å	12.351(7)	22.3762(14)
α, °	90	90
β, °	104.15(3)	90
γ, °	90	90
V, Å ³	1392.8(1)	2853.8(3)
Z	2	4
ρ (выч.), г·мм ⁻³	1.012	1.293
μ, (Mo), мм ⁻¹	0.056	0.131
θ θ (макс.), град.	4.211 – 25.003	2.185 – 28.118
Число измеренных независимых отражений: (N) [R _{int}] с I > 2σ(I) (N _o)	9835 4707 [0.0902] 1620	7700 2473 [0.0258] 1909
T _{макс} , T _{мин}	0.7457, 0.6480	0.7457, 0.6364
GOOF	0.930	1.028
R1, wR2 для N _o	0.0707, 0.1953	0.0709, 0.1861
R1, wR2 для N	0.1337, 0.2536	0.0915, 0.2056
Δρ _{макс} / Δρ _{мин} , е/Å ³	0.152/ -0.149	0.234/ -0.316