

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

На правах рукописи



Голубев Алексей Валерьевич

**Синтез пергалогенированных производных
клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими
функциональными группами**

1.4.1 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

Жижин Константин Юрьевич, чл.-корр. РАН, д.х.н.

Быков Александр Юрьевич, к.х.н.

Москва 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Кластерные анионы бора.....	10
1.2. Производные кластерных анионов бора.....	10
1.2.1. Производные со связью В-S.....	11
1.2.2. Производные со связью В-N.....	15
1.2.3. Производные со связью В-О.....	20
1.3. Галогенированные кластерные анионы бора.....	24
1.3.1. Методы галогенирования.....	25
1.4. Пергалогенированные карбораны.....	27
1.4.1. Методы галогенирования.....	28
1.5. Пергалогенированные производные <i>клозо</i> -боратных анионов.....	31
1.6. Ионные жидкости.....	41
1.6.1. Основные свойства.....	41
1.6.2. Ионные жидкости на основе кластерных анионов бора.....	44
1.7 Заключение по литературному обзору.....	49
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	52
2.1. Реагенты, растворители, приборы.....	52
2.2. Синтез.....	54
2.2.1. Синтез исходных кластерных анионов бора.....	54
2.2.2. Синтез сульфониевых производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона ...	55
2.2.3. Синтез аммониевых производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона.....	64
2.2.4. Синтез хлорированных сульфониевых производных.....	68
2.2.5. Синтез хлорированных аммониевых производных.....	78
2.2.6. Синтез бромированных сульфониевых производных.....	85
2.2.7. Синтез бромированных аммониевых производных.....	94
2.2.8. Синтез исходных соединений для ионных жидкостей.....	97
2.2.9. Синтез ионных жидкостей на основе $[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$	99
2.2.10. Синтез ионных жидкостей на основе $[2-B_{10}Cl_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$	103

2.2.11. Синтез ионных жидкостей на основе $[2-B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$	107
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	112
3.1. Галогенирование ди-S,S-замещенных производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона	112
3.2. Получение пергалогенированных сульфанил- <i>клозо</i> -декаборатных анионов.....	127
3.3. Галогенирование три-N,N,N-замещенных производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона	133
Хлорирование три-N,N,N-замещенных производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона	135
3.4. Исследование анионов $[2-B_{10}X_9S(C_{18}H_{37})_2]^-$ (X = H, Cl, Br) как потенциальных компонентов для ионных жидкостей	148
ВЫВОДЫ.....	155
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	157
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Слабокоординирующие анионы, например $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ или $[\text{BF}_4]^-$, играют важную роль в фундаментальной и прикладной науке [1,2]. Они могут быть использованы для улучшения каталитических свойств комплексов переходных металлов, повышать растворимость солей в слабо полярных растворителях или стабилизировать реакционноспособные катионы. Известно, что данные анионы не обладают высокой химической стабильностью и возможностью их дальнейшей модификации с целью придания специфических химических свойств. Таким образом, поиск новых слабо-координирующих анионов остается актуальной задачей. В настоящее время требования к слабо-координирующим анионам становятся все более строгими: во-первых, они должны обладать высокой термической и химической стабильностью, во-вторых, быть доступным для синтеза, в-третьих, быть однозарядными и в-четвертых, обладать реакционными центрами способными к модифицированию.

Основываясь на выше перечисленных критериях для WCA (слабокоординирующие анионы), одними из подходящих анионов являются кластерные анионы бора [3]. Они обладают более высокой термической и химической стабильностью. Кроме того, одним из способов модификации данных соединений является полная замена атомов водорода в полиэдре на галогены [4], что приводит к снижению количества “специфических” межмолекулярных взаимодействий в соединении, в частности водородных связей. Это приводит к существенному уменьшению координирующей способности данных соединений и они могут быть использованы для таких реакционноспособных катионов как Et_3Si^+ , Et_2Al^+ [5,6]. Однако, наличие двойного отрицательного заряда не позволяют полностью раскрыть потенциал данных кластерных соединений как слабо координирующих анионов. Возможность введения экзо-полиэдрического заместителя путем электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения позволяет не только снизить общий заряд системы, но и придать новые физические и

физико-химические свойства. В результате чего было получено большое число различных производных, в которых общий заряд системы был равен -1 [7–9]. Объединение этих методов модификаций кластерных анионов бора позволяет получить новый тип соединений, которые могут быть отнесены к классу слабо-координирующих анионов. Возможность модификации экзо-полиэдрического заместителя позволяет получать соединения с заданными свойствами, благодаря чему они могут найти свое применение в супрамолекулярной химии в качестве удобной платформы для введения *клозо*-боратных анионов в органические полимеры, или в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей, исследование которых набирает все больше и больше популярности.

На данный момент в литературе описан ряд ионных жидкостей на основе *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионах [10,11]. При этом наличие двойного отрицательного заряда препятствует их дальнейшему использованию, так как практически все полученные соединения обладают высокими температурой плавления и вязкостью. Следующим рассмотренным объектом исследования использования кластерных анионов бора в качестве ионных жидкостей являлись *алкокси*-производные *клозо*-додекаборатного аниона [12], но было установлено, что увеличение длины алкильной цепи в анионной части приводит к росту температуры плавления данных соединений, что связано с большим числом взаимодействий анион-катион. Лучше всего в данной отрасли исследований, себя показали три-*N,N,N*-замещенные аммониевые производные *клозо*-додекаборатного аниона $[1-B_{12}X_{11}NR_3]^-$ [13,14]. Введение замещенного экзо-полиэдрического заместителя позволило решить проблему двойного отрицательного заряда, а увеличение длины алкильной цепи привело к существенному снижению температуры плавления данных соединений, по сравнению с незамещенными *клозо*-додекаборатными анионами. Несмотря на это, в литературе практически нет упоминания о исследовании производных *клозо*-

декаборатного аниона в качестве ионных жидкостей, хотя их негалогенированные аналоги известны уже достаточно долго, а возможности получения производных на основе *клозо*-декаборатном анионе не уступают таковым для *клозо*-додекаборатного аниона. Таким образом, **целью данной работы** является разработка методов синтеза пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами, установление их физико-химических свойств и исследование полученных соединений в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Разработка методик получения полностью галогенированных ди-S,S-замещенных сульфониевых $[2-B_{10}X_9SR_2]^-$ и три-N,N,N-замещенных аммониевых $[2-B_{10}X_9NR_3]^+$ ($X = Cl, Br$) производных на основе *клозо*-декаборатного аниона;
- Определение состава и строения полученных соединений методами ЯМР спектроскопии на ядрах ^{11}B , 1H и ^{13}C , ИК-спектроскопией, элементным анализом и рентгеноструктурным анализом монокристалла;
- Разработка методик получения ионных жидкостей на основе производных *клозо*-декаборатного аниона с заместителями, содержащими длинноцепочечные алкильные фрагменты.

Научная новизна работы. Разработаны методы синтеза пергалогенированных диалкил- и диарилсульфониевых $[2-B_{10}X_9SR_2]^-$ ($X = Cl, Br$) и триалкиламмониевых $[1-B_{10}X_9NR_3]^+$ и $[2-B_{10}X_9NR_3]^+$ ($X = Cl, Br$) производных *клозо*-декаборатного аниона, заключающиеся во взаимодействии исходных негалогенированных производных с такими галогенирующими агентами как сульфурилхлорид (SO_2Cl_2), N-хлорсукцинимид (NCS), элементарный бром (Br_2). При этом разработанные методы синтеза позволяют получать соединения с высокими выходами. На

основании полученных данных установлено, что процесс галогенирования не затрагивает экзо-полиэдрическую функциональную группу, что позволяет проводить данный процесс для большого числа соединений с различными заместителями, от простых алкильных до заместителей с карбоксильными или фталимидными группами.

Проведено исследование влияния галогенирующего агента на процесс хлорирования три-N,N,N-замещенных производных *κ*-декаборатного аниона с алкильными заместителями, установившее, что использование SO_2Cl_2 приводит к перегруппировке борного остова с переносом замещенной позиции из экваториального положения в апикальное. Данного эффекта не наблюдается, если в качестве галогенирующего агента использовать NCS. Установлено, что стерическая затрудненность позиций борного остова у *inco*-атома в замещенных сульфониевых $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$ и аммониевых $[1\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{NR}_3]^-$, $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{NR}_3]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) производных *κ*-декаборатного аниона увеличивает время протекания процесса их галогенирования.

Показано, что увеличение длины алкильной цепи R при сульфониевой группе аниона $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) с одновременной полной заменой экзо-полиэдрических атомов водорода в борном остове на галогены приводит к понижению температуры плавления солей полученных анионов вплоть до комнатной.

Практическая значимость.

Разработаны методы исчерпывающего галогенирования для сульфониевых и аммониевых производных *κ*-декаборатного аниона с помощью ряда галогенирующих агентов (сульфурилхлорид, N-хлорсукцинимид и элементарный бром). Данные методы не требуют специфического оборудования или высокой температуры для проведения реакций галогенирования и позволяют получать целевой продукт с высокими выходами (80-90%).

Получено 48 новых пергалогенированных замещенных сульфониевых $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$ и аммониевых $[1(2)\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{NR}_3]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) производных *κ*-

декаборатного аниона. Строение 23 соединений было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла. Полученные соединения в дальнейшем могут быть использованы для получения новых типов неорганических и бионеорганических систем, например ионные жидкие кристаллы или ионные жидкости.

Разработаны методы синтеза новых перспективных ионных жидкостей на основе ди-S,S-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с октадецилалкильными заместителями $[2-B_{10}X_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ ($X = H, Cl, Br$) с такими органическими катионами, как: 1-этил-3-метилимидазолий, 1-бутил-3-метилимидазолий, 1-метил-3-октилимидазолий, $C_5H_5N(CH_2)_{15}CH_3$, $(C_{12}H_{25})_4N$, $(C_{12}H_{25})(CH_3)_3N$, $(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})P$. Получено 21 соединение с температурой плавления ниже $100^\circ C$.

На защиту выносятся следующие положения:

- разработка методов исчерпывающего галогенирования ди-S,S-замещенных сульфониевых и три-N,N,N-замещенных аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона;
- изучение влияния различных функциональных групп в замещенной позиции на время протекания процесса галогенирования;
- разработка методов получения ионных жидкостей на основе ди-S,S-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с октадецилалкильными заместителями и их пергалогенированных аналогов.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, а также участия в постановке основных задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Разработка общих стратегий к получению пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами выполнены совместно с д.х.н., чл-корр. РАН, Жижиным К.Ю. (ИОНХ РАН) и к.х.н. Быковым А.Ю. (ИОНХ РАН). Рентгеноструктурный анализ выполнен совместно с к.х.н. Кубасовым А.С.

(ИОНХ РАН). Эксперименты ЯМР выполнялись совместно с Селивановым Н.А. (ИОНХ РАН). Элементный анализ выполнен в НИЦ “Курчатовский институт” - ИРЕА.

Апробация работы и достоверность результатов проведенных исследований, обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса современных высокоточных физико-химических методов анализа и исследования, взаимодополняющих полученные сведения. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2019; XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Санкт-Петербург, 2019; X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2020; XIX Всероссийская конференция молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии”, Москва, 2020; XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2021; XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021.

Публикации. По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 6 статей в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, ядро РИНЦ, а также 8 работ представлены в виде тезисов докладов на вышеуказанных научных конференциях.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования России № 075-15-2020-782.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Кластерные анионы бора

Одними из представителей слабо координирующих анионов являются кластерные анионы бора. К ним относится большое число различных полиэдрических соединений, начиная от простых двухзарядных анионов состава $[B_nH_n]^{2-}$, где $n = 6-12$, до их производных - карборанов $[HCB_{11}H_{11}]^-$, азоборанов $[HNB_{11}H_{11}]^-$ и металлоборанов. По своему строению, данные соединения представляют собой закрытые правильные полиэдрические фигуры, имеющие в своей основе треугольные грани и вершины, количество которых равно числу атомов бора в соединении. Кроме того, из-за такого строения в молекуле представлено 2 типа связи: двухцентровая двухэлектронная ковалентная связь (центральный атом бора – экзо-полиэдрический атом водорода) и многоцентровая многоэлектронная делокализованная связь, которую можно назвать трехмерной ароматической связью (центральный атом бора – четыре или пять соседних атомов бора). Именно наличие последнего типа связи, ароматической, обуславливает и физико-химические свойства данных полиэдрических соединений бора, например: высокая кинетическая, термическая и электро-химическая стабильность борных остовов, большое число различных реакций экзо-полиэдрического расширения, которые не разрушают борный полиэдр и др.

1.2. Производные кластерных анионов бора

Одним из способов модификаций данных кластерных анионов бора, является введение экзо-полиэдрической функциональной группы. Химия бора насчитывает огромное количество различных производных кластерных анионов бора. На данный момент можно выделить 4 основных класса соединений данного типа в зависимости от гетероатома (S, N, O, C). Данные соединения по своим свойствам и стабильности достаточно сильно отличаются друг от друга.

1.2.1. Производные со связью B-S

Первым классом рассмотренных производных *клозо*-боратных анионов являются производные с серосодержащими функциональными группами. В литературе описано достаточно большое число различных соединений данного типа. Первыми производными данного типа являются тиопроизводные *клозо*-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCH}_3]^{2-}$. Данные соединения были получены путем взаимодействия исходного соединения $(\text{H}_3\text{O})[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с гидросульфидом натрия или диметилдисульфидом [4]. При этом в первом случае реакцию проводили при нагревании до 100°C в течение 4 часов. Тогда как взаимодействие с диметилдисульфидом можно провести при комнатной температуре за 25 часов. Однако, что в первом случае, что во втором, реакция не имеет выраженного региоселективного характера, и приводит к образованию смеси продуктов.

Дальнейшая работа в данной области заключалась в использовании различных тио-органических соединений для получения различных производных *клозо*-боратных анионов. Например, при взаимодействии *клозо*-додека- или *клозо*-декаборатных анионов с тиокарбонильными соединениями при наличии электрофильных индукторов, таких как серная кислота H_2SO_4 или трифторуксусная кислота CF_3COOH , наблюдается образование производных со связью B-S [15]. Тогда как взаимодействие карборанов с аналогичными тиосоединениями приводит к образованию смеси продуктов (Схема 1) [16]. Как было сказано ранее, одним из методов получения сульфониевых производных является взаимодействие *клозо*-боратных анионов с диметилдисульфидом. Развитие данного метода описано в работах [17–19].

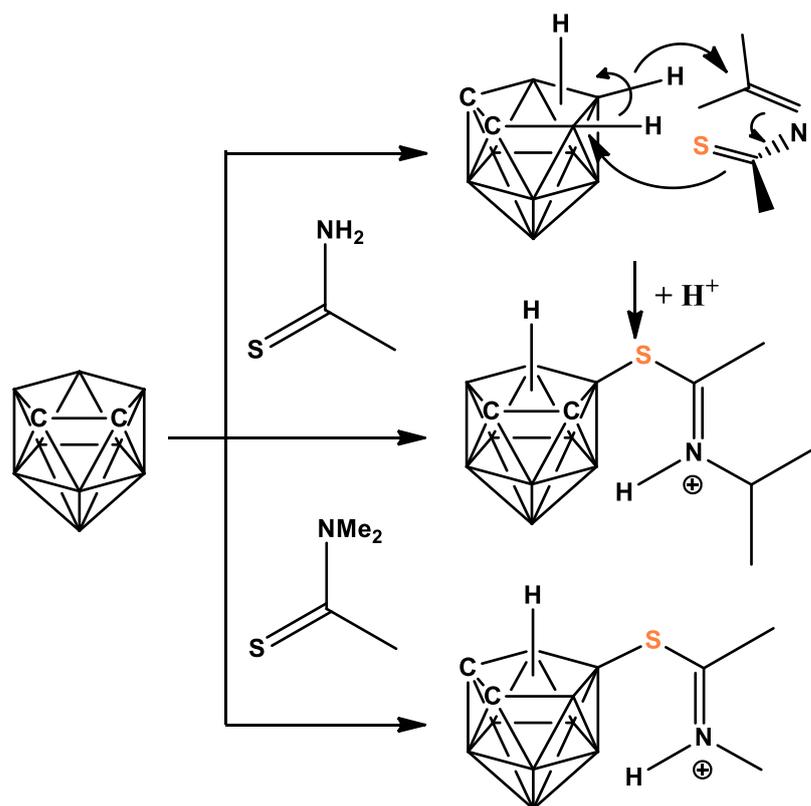


Схема 1. Взаимодействие карборанов и тиосоединений [16]

Например, в работе Вригхта [20] сообщается, что при взаимодействии *клозо*-додекаборатного аниона с диметилсульфоксидом при наличии уксусного ангидрида приводит к образованию тио-производного. При этом наблюдается понижение общего отрицательного заряда, что позволяет получить в конечном итоге нейтральное ди-S,S-замещенное производное $B_{12}H_{10}(S(CH_3)_2)_2$ с выходом 89%.

Особо можно отметить способ получения сульфониевых производных *клозо*-боратных анионов путем замены *азо*-группы в соединениях с диазо-функциональной группой. Кроме того, так как сами исходные соединения *клозо*-декаборатного аниона имеют данную группу по апикальным вершинам борного остова, это позволяет получать тио-соединения состава $[1-SB_{10}H_9]^-$ или $[1,10-S_2B_{10}H_8]^-$ [21] (Рисунок 2). Еще одной особенностью данных соединений является возможность получать соединения с двумя различными функциональными группами (Рисунок 2) при определенных условиях [22].

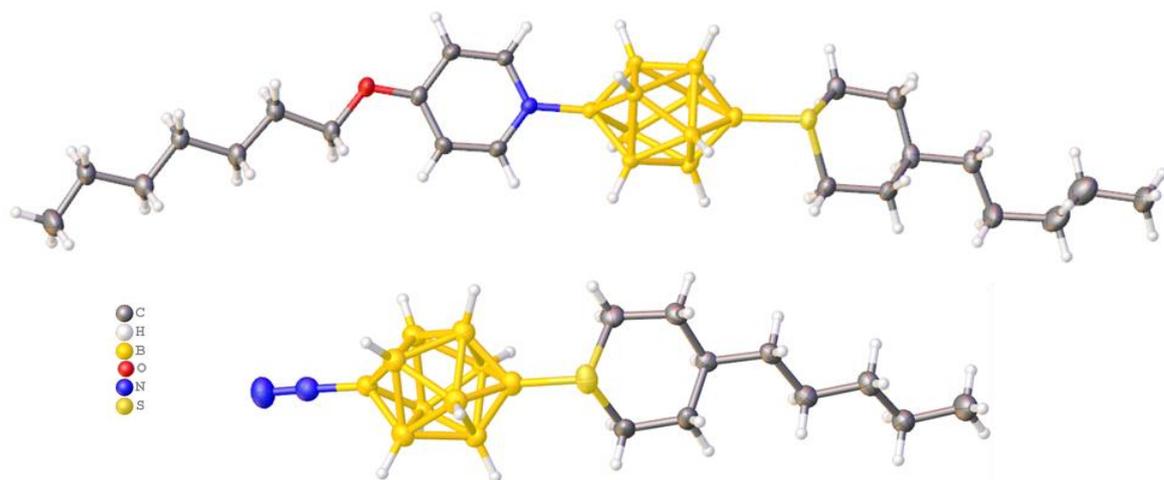


Рисунок 1. Структура производных *клозо*-декаборатного аниона с двумя различными заместителями [22]

Другим методом получения производных с серосодержащими функциональными группами является их модификация. На данный момент наиболее удобным методом получения сульфанил-*клозо*-боратных анионов является щелочной гидролиз производных с тиокарбонильными соединениями [23]. В результате чего, появляется удобная основа для дальнейшей модификации данного типа *клозо*-боратных анионов (Схема 2).

Описанный Комура метод получения сульфонильных производных *клозо*-декаборатного аниона $[1-B_{10}H_9SH]^{2-}$ и $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$, основанный на получении производных тетраметилтиомочевины и тиодиметилформамида и их последующем щелочном гидролизе, дает невысокие выходы целевых продуктов – 7% и 22%, соответственно, по отношению к исходной соли $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, замена щелочного гидролиза на восстановление гидразином позволяет существенно повысить выходы целевых продуктов [24].

Одним из способов модификации является проведение реакции алкилирования по атому серы, которая обладает сильными нуклеофильными свойствами.

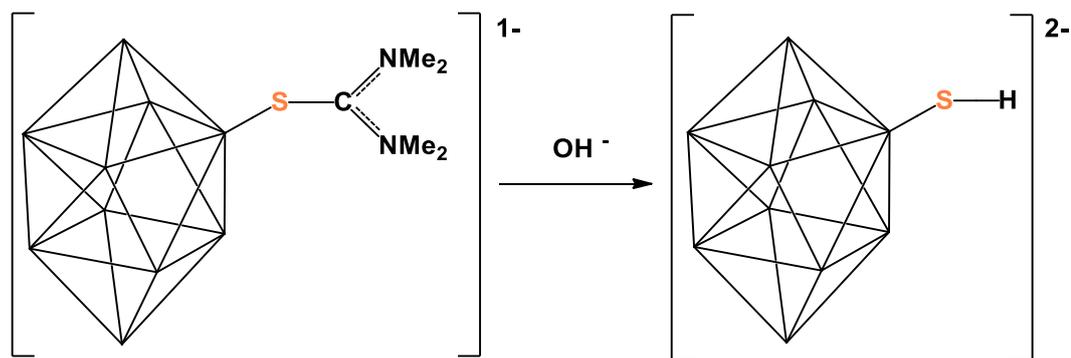


Схема 2. Схема гидролиза тиопроизводных *клозо*-боратных анионов [23]

Использование 2 или более эквивалентов алкилирующего агента приводит к получению ди-S,S-замещенных производных *клозо*-боратных анионов. Тогда как, если вводимая функциональная группа обладает достаточно большим стерическим фактором, например изо-бромпропан, при соотношении 1 к 1 преимущественно образуется моно-замещенное сульфониевое производное. Стоит отметить работы [25,26] (Схема 3).

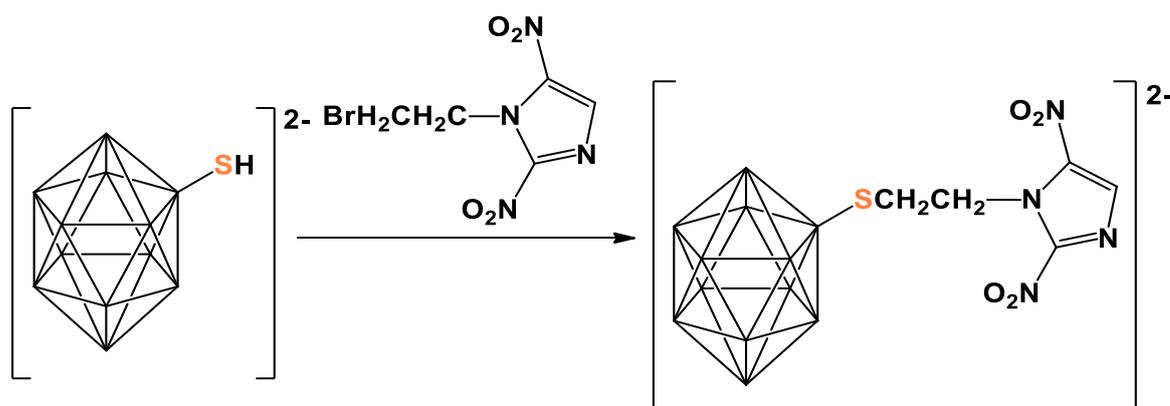


Схема 3. Схема алкилирования сульфонил-*клозо*-додекаборатного аниона [25]

Другим способом получения моно-замещенных производных является снятие одной из цианоэтильных групп путем обработки данного ди-S,S-замещенного производного щелочью при комнатной температуре. После чего полученное соединение может быть проалкилировано необходимым алкилгалогенидом и снята вторая циано-группа [27] (Схема 4).

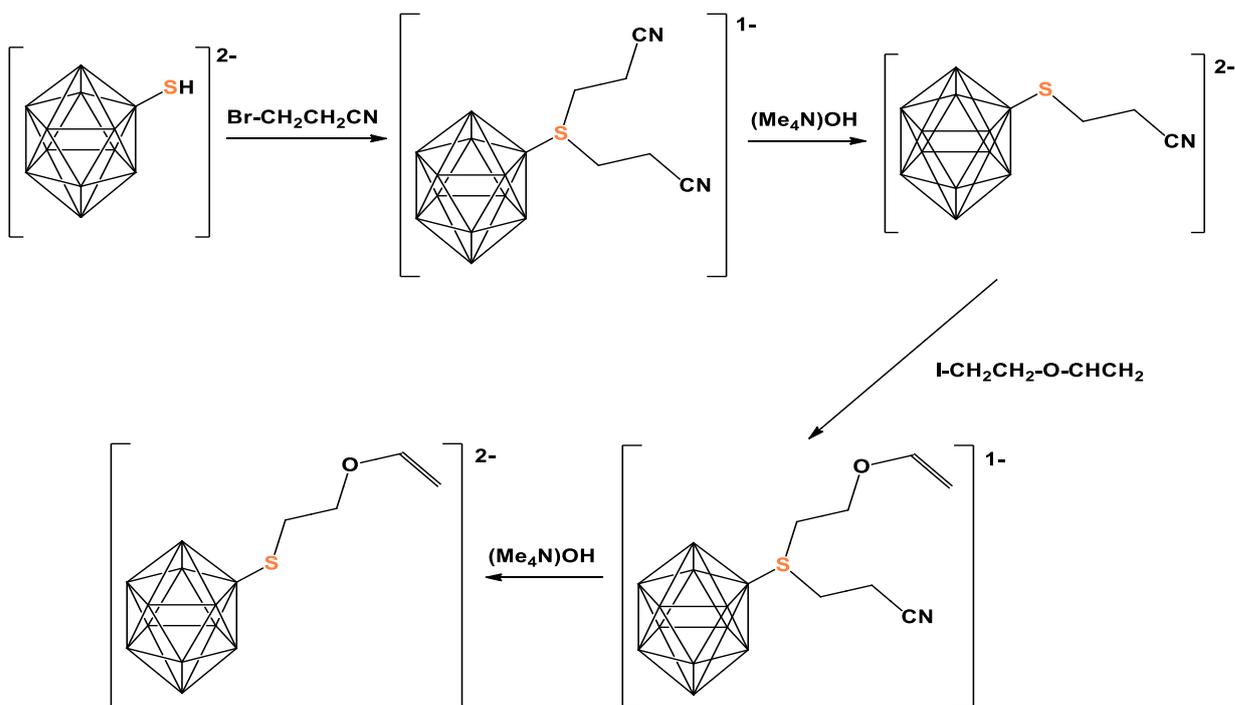


Схема 4. Схема синтеза монозамещенных сульфониевых производных [27]

Данные соединения могут быть использованы для дальнейшего синтеза несимметричных диалкил-замещенных сульфониевых производных *клозо*-боратных анионов.

1.2.2. Производные со связью В-N

Другим интересным типом производных *клозо*-боратных анионов являются производные со связью В-N.

Первыми соединениями данного типа являлись аммоний-*клозо*-дека [B₁₀H₉NH₃] и аммоний *клозо*-додекаборатные [B₁₂H₁₁NH₃]⁻ анионы. Соединения были получены действием гидросиламин-сульфоновой кислотой на *клозо*-боратные анионы в водном растворе при 0°C. Остановить процесс на первой стадии практически невозможно и сразу происходит замещение по 2 позиции [28]. В результате чего образуется смесь дизамещенных производных, орто и мета, которые в дальнейшем могут быть разделены дробной перекристаллизацией (Схема 5). Тогда как в результате аминирования *клозо*-додекаборатного аниона [B₁₂H₁₂]²⁻ наблюдается образование смеси изомеров с различными замещенными позициями, это

1,12-[B₁₂H₁₀(NH₃)₂], 1,7-[B₁₂H₁₀(NH₃)₂] и 1,2-[B₁₂H₁₀(NH₃)₂], которого образуется меньше всего. Структура второго изомера, а именно 1,7-[B₁₂H₁₀(NH₃)₂] была получена при перекристаллизации из смеси вода/спирт (Рисунок 2).

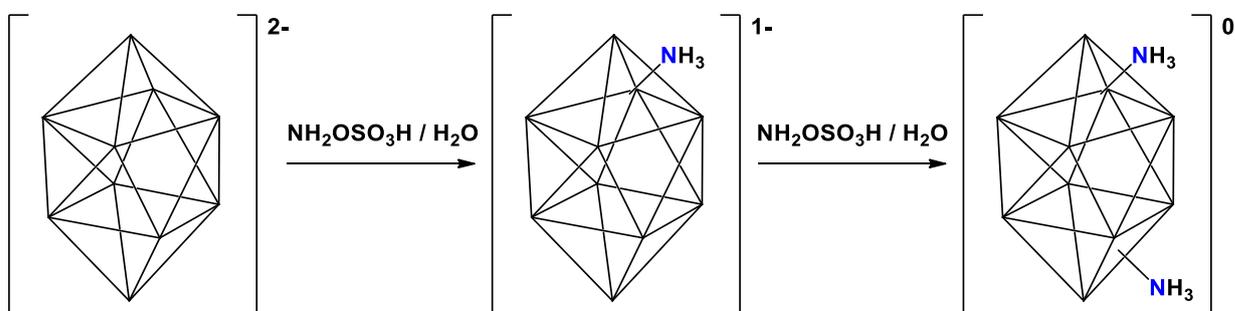


Схема 5. Схема синтеза аммонийно-клозо-декаборатного аниона [28]

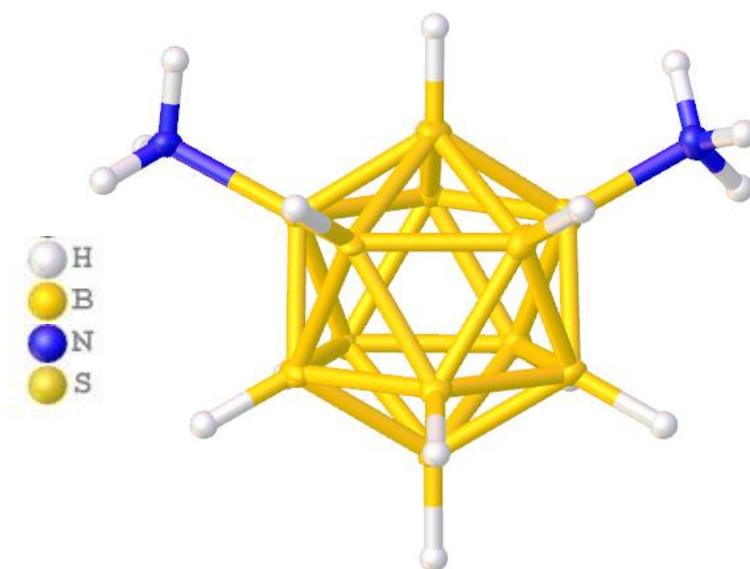


Рисунок 2. Строение клозо-додекаборатного аниона с двумя аммониевыми группами [28]

Это послужило развитию других методов получения аммониевых производных. Одним из которых является взаимодействие нитрилов с клозо-боратными анионами в присутствии протонных кислот. В зависимости от выбранной кислоты можно получать производные с замещенной апикальной или экваториальной позициями (Схема 6). Например, использование п-толуолсульфоновой кислоты приводит к получению производных с

апикальным расположением заместителя, тогда как использование трифторуксусной кислоты приводит к получению замещению 2 атома бора в полиэдре [29] (Рисунок 3).

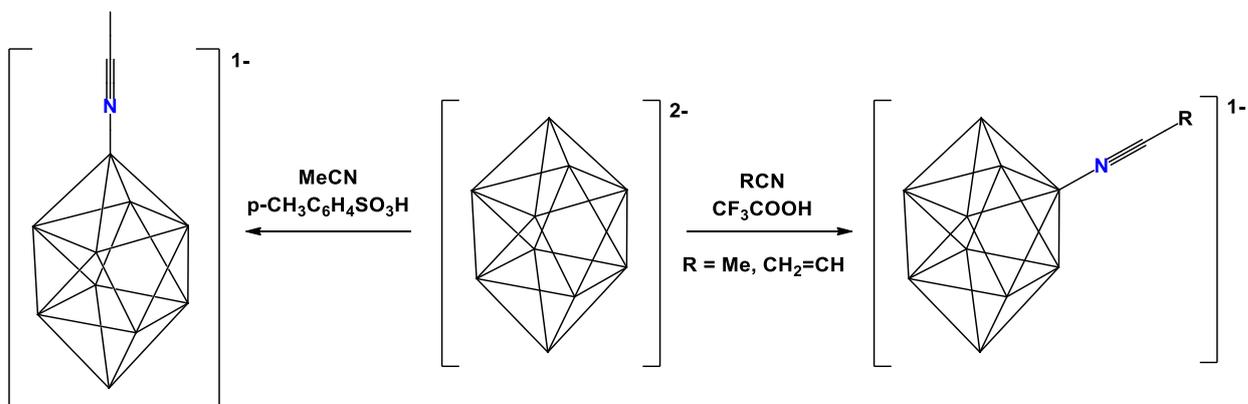


Схема 6. Схема синтеза нитрилевых производных *клозо*-декаборатного аниона [29]

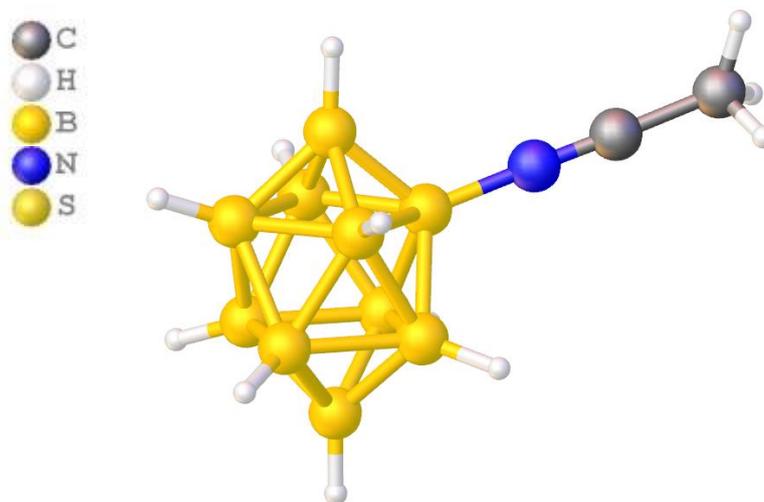


Рисунок 3. Строение аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCCH}_3]^-$ по данным РСА [29]

Последующий гидролиз данных соединений приводит к получению аммоний-производных *клозо*-боратных анионов. При этом в зависимости от метода, есть возможность как получения моноалкилзамещенного производного, так и снятия алкильной группы (Схема 7).

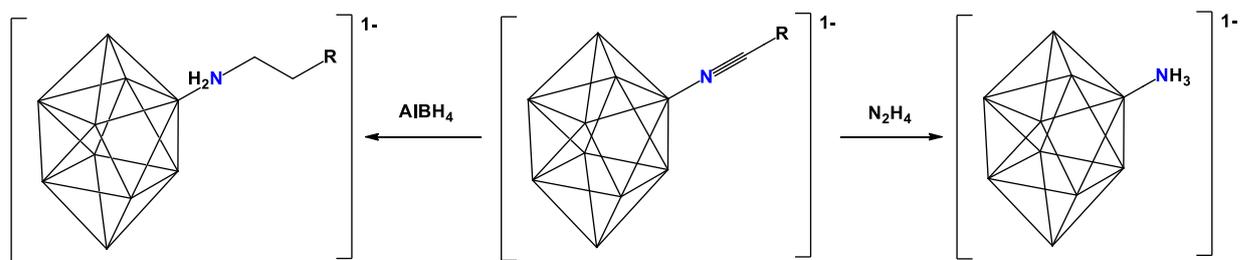


Схема 7. Схема гидролиза нитрильных производных [29]

Как и в случае сульфониловых производных, одним из методов дальнейшей модификации данных соединений являются процессы алкилирования аммониевой группы [30]. При этом сообщают, что в зависимости от типа основания, реакция может как не пойти, так и образовать смесь моно, ди, три замещенных производных *клозо*-боратных анионов. Лучшим вариантом для получения трех-замещенных аммониевых производных является использование гидроксида калия в качестве основания (Схема 8).

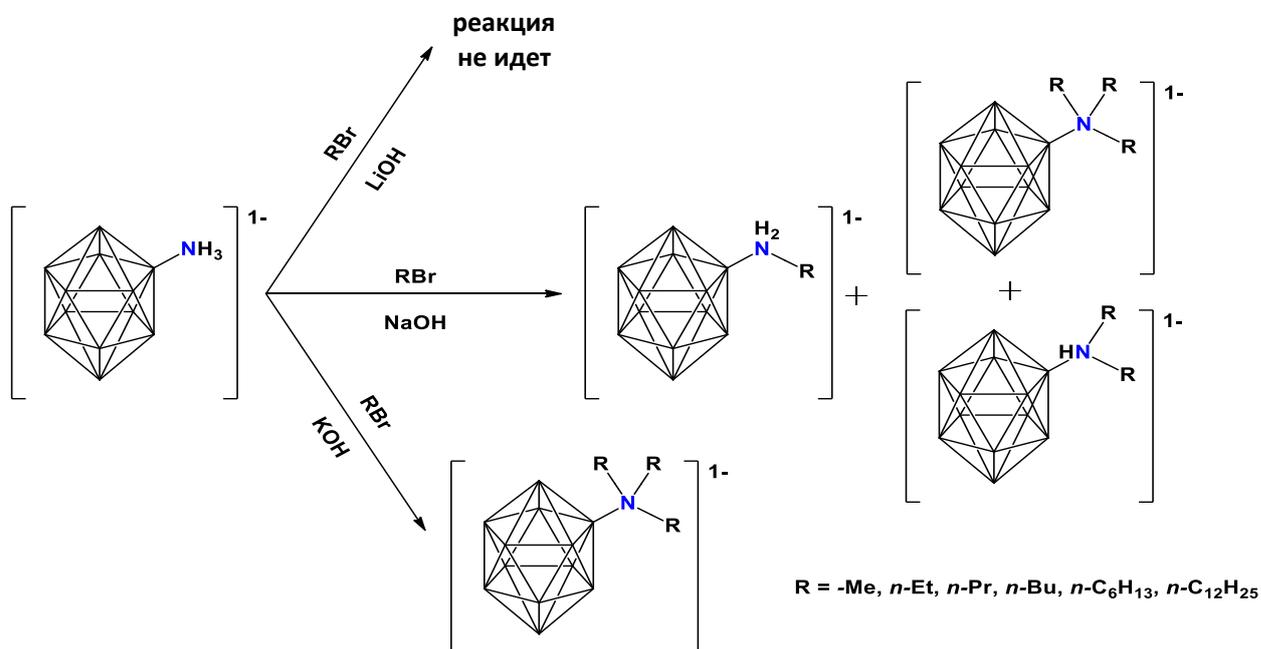


Схема 8. Влияние выбора основания на процессы алкилирования аммонийно-*клозо*-боратных анионов [30]

Кроме того, из-за стерических факторов, присоединить больше двух алкильных заместителей, обладающих объемными функциональными

группами, такими как Bn , $i\text{-Pr}$, не представляется возможным. Этого также не удастся достичь, если сначала к азоту присоединить 2 метильные или этильные группы, а после проводить алкилирование этих соединений объемными заместителями (Схема 9).

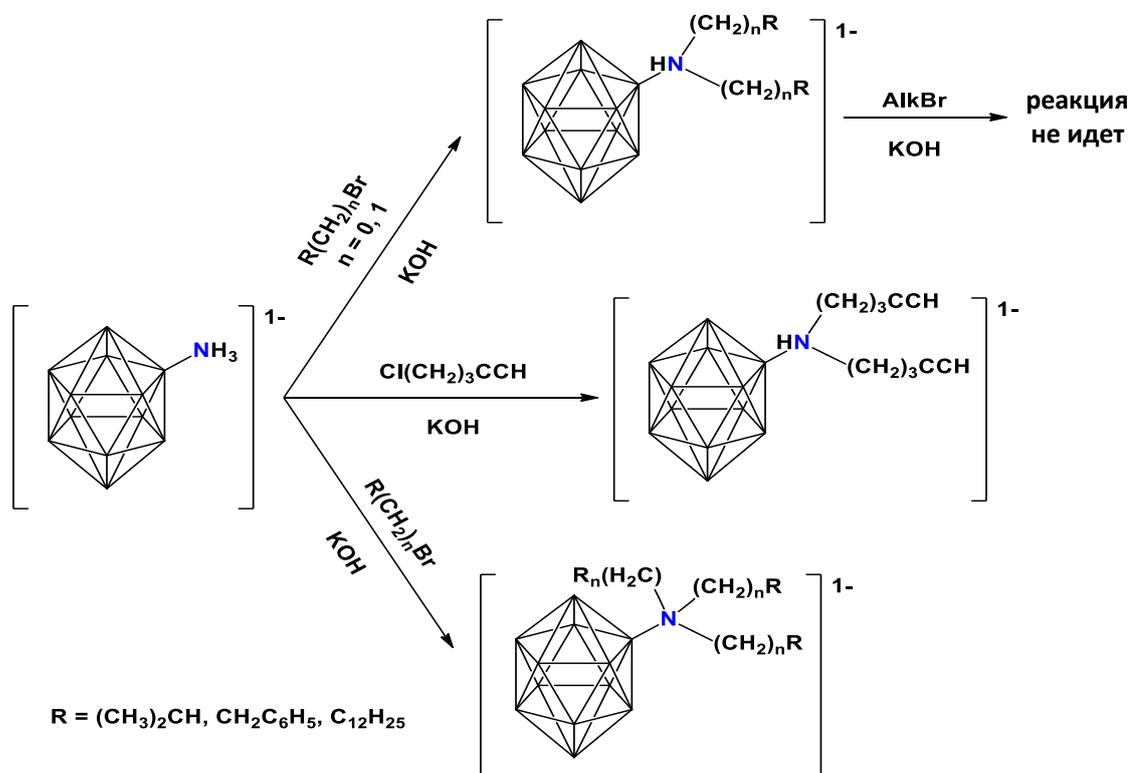


Схема 9. Влияние алкильной группы на возможности алкилирования [30]

Но проблему стерической затрудненности можно обойти, если на первой стадии провести гидролиз полученного нитрилевого производного с сохранением метильной группы, после чего проводить алкилирование с замещением двух оставшихся возможных положений (Схема 10).

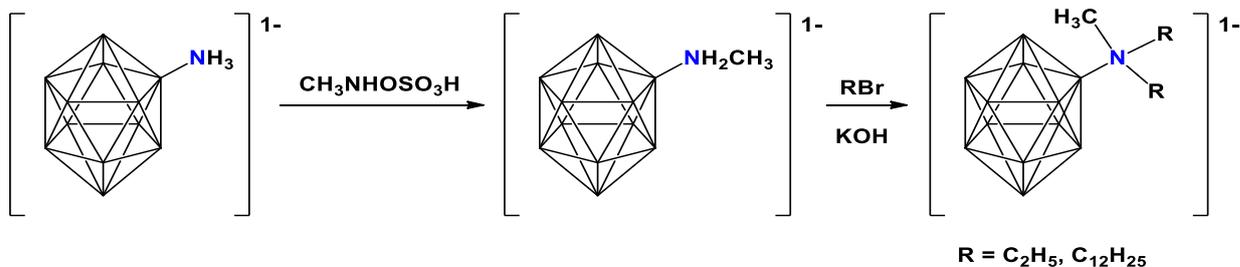


Схема 10. Схема синтеза несимметричных замещенных аммониевых производных [30]

1.2.3. Производные со связью В-О

Следующим рассмотренным типом производных *клозо*-боратных анионов являются соединения с экзо-полиэдрической связью В-О. Введение такого заместителя может протекать как с помощью нуклеофильных, так и радикальных процессов [7,31,32]. Кроме того, выбирая тип реагента и контролируя условия проведения реакции можно получать соединения содержащих несколько экзо-полиэдрических групп [33,34].

Простейшим представителем данного типа соединений являются гидроксо-производные *клозо*-боратных анионов (Рисунок 5). Например, получить моно-производное можно прямым гидроксированием *клозо*-додекаборатного аниона путем взаимодействия данного аниона с концентрированным раствором серной кислоты в воде [35].

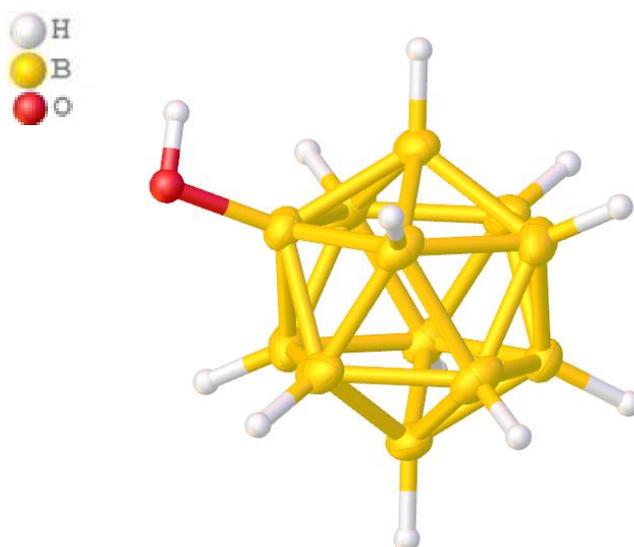


Рисунок 4. Строение аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ по данным РСА [35]

Однако, производные *клозо*-декаборатного аниона получить таким способом не представляется возможным. Для этого были разработаны методики на основе щелочного гидролиза производных *клозо*-декаборатного аниона (Схема 11), содержащие карбоксилатные и карбоксоновые функциональные группы [36,37].



Схема 11. Схема гидролиза производных с карбоксилатными группами [36]

В результате простого кипячения *клозо*-додекаборатного аниона в растворе 30% перекиси водорода в течение почти 2 недель позволяет получить производное содержащее 12 гидроксильных групп состава $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ [38] (Схема 12).

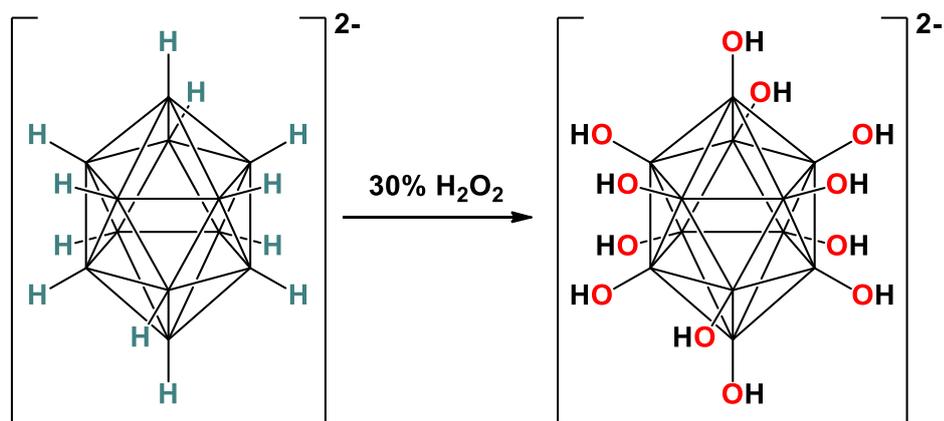


Схема 12. Схема синтеза додекагидрокси-*клозо*-додекаборатного аниона [38]

В данной работе сообщается, что контроль за протеканием процесса замещения в борном остове достаточно удобно наблюдать с помощью ^{11}B ЯМР спектроскопии. Сигнал в ЯМР спектре конечного продукта при -17.1 м.д. соответствует полностью замещенному продукту, который является синглетом как в спектре ^{11}B , так и на спектре с подавлением спин-спинового взаимодействия ^{11}B - ^1H . Кроме того, для подтверждения полноты протекания процесса можно наблюдать с помощью ИК спектроскопии, исчезновение характерной полосы при 2500 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям В-Н.

Алкилирование и ацилирование данных соединений (Схема 13) привело к получению большого количества производных [39,40].

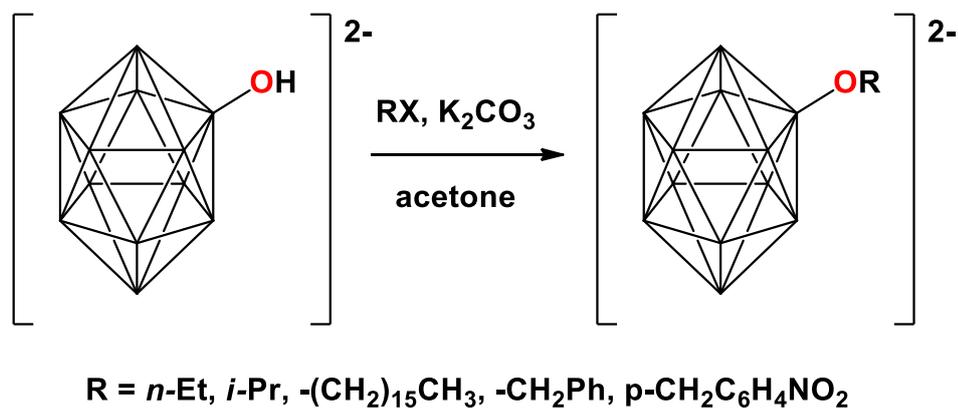


Схема 13. Алкилирование по гидроксигруппе
клозо-додекаборатного аниона [40]

Данный подход может быть использован и для исследования процессов алкилирования (Схема 14) *клозо*-декаборатного аниона [36].

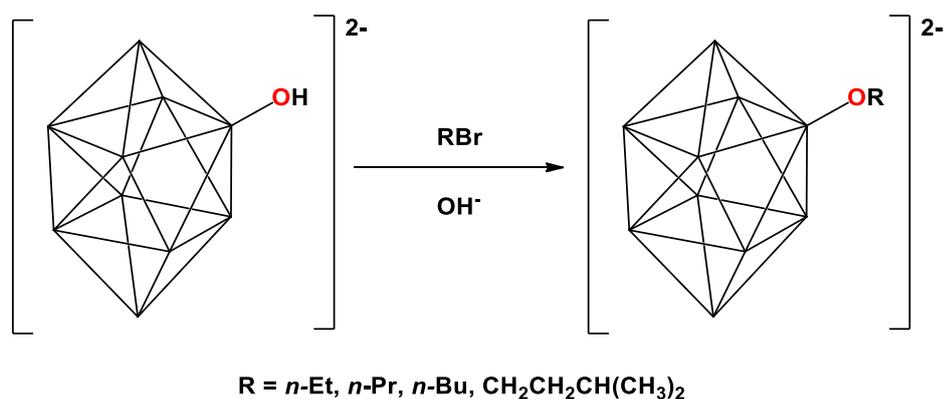


Схема 14. Методика алкилирования
гидроксигруппы *клозо*-декаборатного аниона [36]

Кроме того, особый интерес для исследования данных процессов представляет додекагидрокси-*клозо*-додекаборатный анион. В ходе научной работы проведения исчерпывающего алкилирования данного аниона позволяет получать сложные соединения в виде дендримеров, которые в дальнейшем могут быть достаточно перспективными для БНЗТ [41,42].

Однако, данный способ плохо подходит для получения ди-*S,S*-замещенных производных *клозо*-боратных анионов. В результате чего были разработаны методики получения монозамещенных оксониевого типа с

практически количественными выходами [15,43] (Схема 15). Строение полученных производных *клозо*-декаборатного аниона можно продемонстрировать на диоксановом производном $[2-B_{10}H_9-cyclo-O(CH_2CH_2)_2O]^-$ (Рисунок 5).

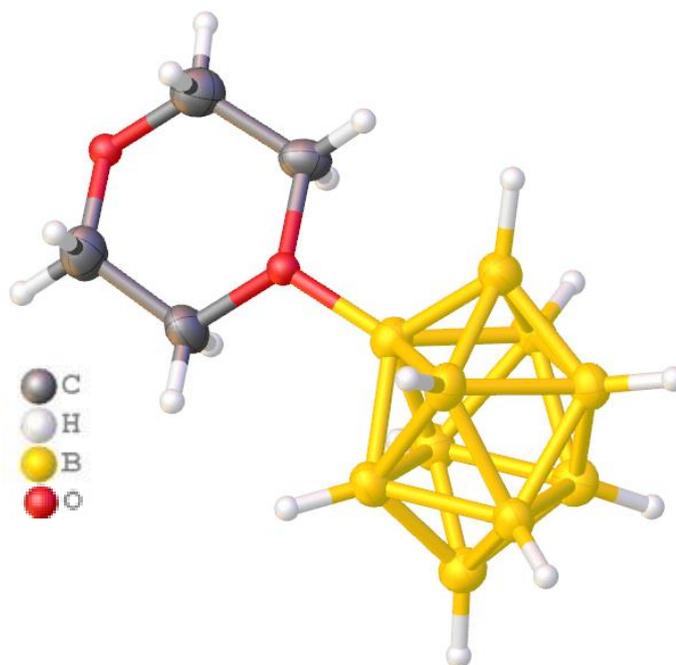


Рисунок 5. Строение аниона $[2-B_{10}H_9-cyclo-O(CH_2CH_2)_2O]^-$ по данным РСА [43]

Тем не менее, дальнейшие исследования полученных соединений показали, что они не обладают достаточно высокой стабильностью для получения *клозо*-боратных анионов с длинными алкильными заместителями. Оксониевые производные *клозо*-декаборатного аниона в присутствии нуклеофильных реагентов способны вступать с ними в реакцию с раскрытием экзо-полиэдрических циклических заместителей [8] (Схема 16).

Хоть это не представляет возможности использовать оксониевые производные для ионных жидкостей, зато позволяет получить соединения содержащие функциональные группы отделенные от полиэдрического остова инертным спейсером.

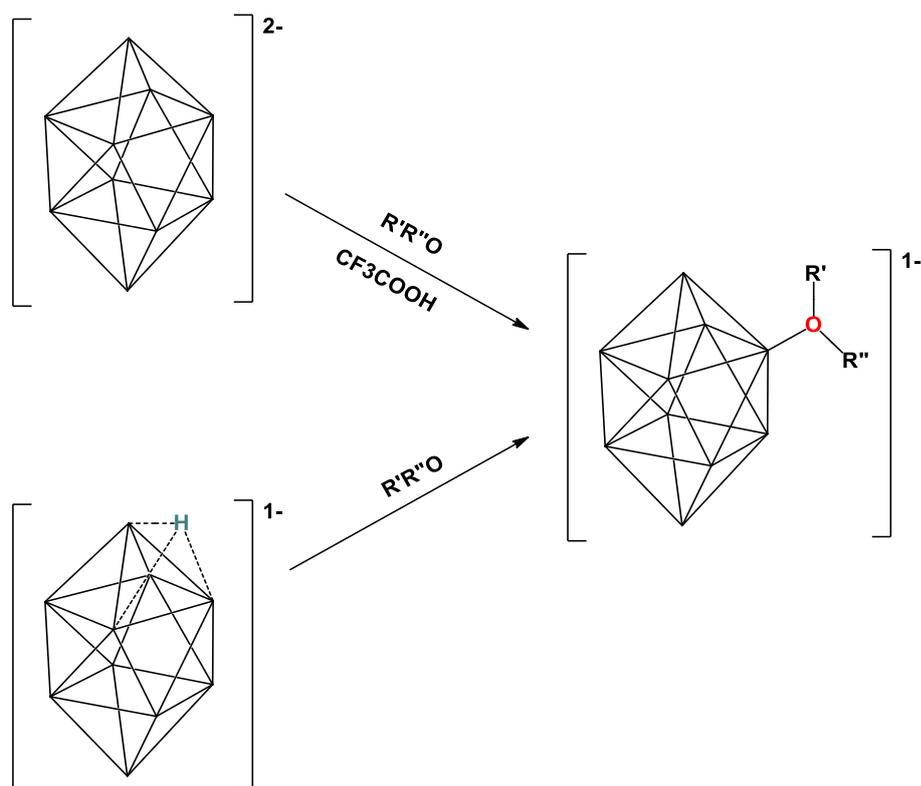


Схема 15. Схема получения монозамещенных оксониевых производных
клозо-декаборатного аниона [43]

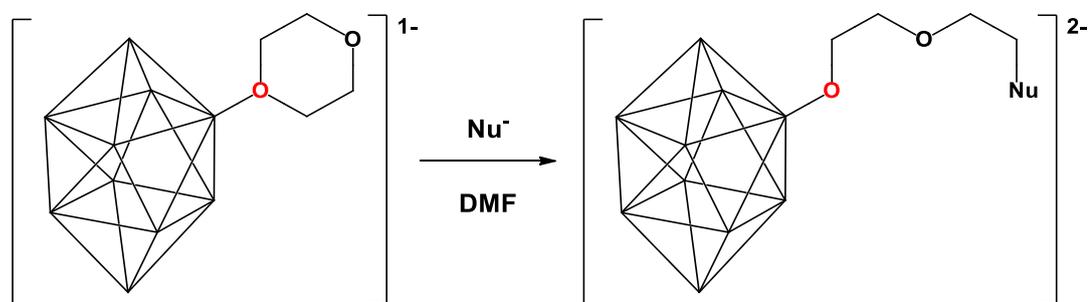


Схема 16. Примеры реакций раскрытия циклических заместителей [8]

1.3. Галогенированные кластерные анионы бора

Другим способом модификации является замена всех экзо-полиэдрических атомов водорода в борном остове на атомы галогенов (фтор, хлор, бром, йод). Первыми полученными соединениями являлись пергалогенированные кластерные соединения бора $[B_{10}X_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}X_{12}]^{2-}$ ($X = F, Cl, Br, I$) [4] (Рисунок 6). Было показано, что получение частично галогенированных соединений не представляется возможным, так как реакция идет неконтролируемо, что приводит к образованию смеси

продуктов с разной степенью замещения борного остова $[\text{B}_{10}\text{H}_{10-n}\text{X}_n]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{12-n}\text{X}_n]^{2-}$ ($n=8-12$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

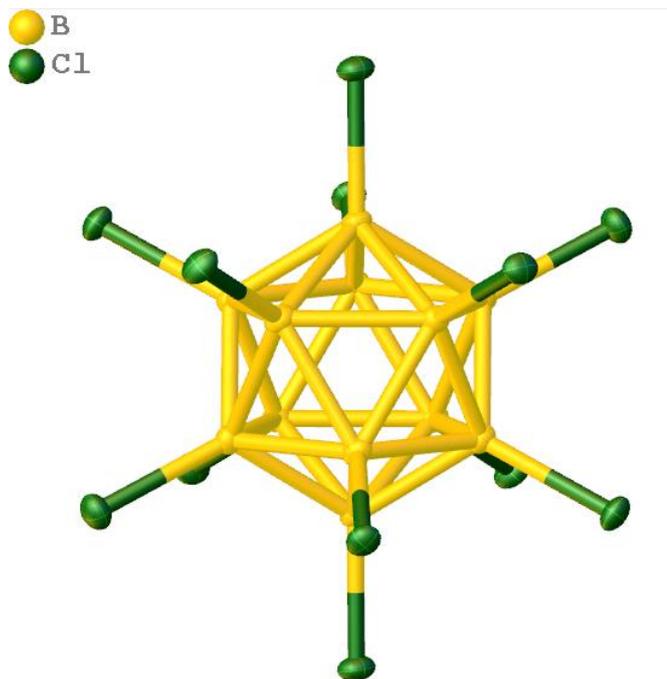


Рисунок 6. Строение аниона $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ по данным РСА [4]

1.3.1. Методы галогенирования *Фторирование*

Разработка наиболее удобных методов фторирования потребовало приложение больших усилий. Первые исследования фторирования основывались на использовании фтористого водорода с получением $[\text{B}_{10}\text{F}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ [44]. Однако, немного позднее было сообщено, что проведение реакции фторирования с помощью HF не дает 100% выход при обычных условиях. Реакцию можно провести до конца с использованием высокого давления и температуры [45].

Другим используемым методом для получения полностью фторированных кластерных соединений бора является использование элементарного фтора в качестве фторирующего агента в растворе фтористого водорода при более низких температурах, чем в более ранних исследованиях [46]. Однако, хоть данный метод и позволял получить полностью

фторированные соединения, из-за побочных реакций в результате которых образовывались продукты разложения такие как $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{B}_{24}\text{F}_{22}]^{4-}$.

Использование в качестве растворителя ацетонитрила, позволило получать полностью фторированные соединения $[\text{B}_{10}\text{F}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$ в более мягких условиях с хорошими выходами и в больших количествах [47].

Хлорирование

Первыми методиками получения галогенированных кластерных анионов бора основывались на пропускании газообразного хлора через раствор необходимой соли. Реакция с газообразным хлором в водном растворе приводила к образованию смеси хлорированных продуктов, которые затем можно было добить до перхлорированных соединений, путем проведения реакции с элементарным хлором в автоклаве при высоком давлении и температуре [4]. Однако данный метод не являлся достаточно хорошим, поскольку требовал специфического оборудования и проведения дополнительных стадий синтеза.

Последующие исследования показали, что можно получить полностью хлорированные соединения благодаря проведению реакции в кипящем водном растворе [48].

На данный момент удобным методом получения полностью перхлорированных соединений *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного аниона является взаимодействие исходных солей бороводородов с сульфурилхлоридом в ацетонитриле при нагреве [49]. Этот метод позволяет избежать использования элементарного хлора, и не требует специфического оборудования.

Бромирование

В отличие от других методов галогенирования, реакция с элементарным бромом идет намного легче и не требует специфического

оборудования [4]. Было показано, что реакция идет намного быстрее и легче, и спустя уже несколько минут в реакционной смеси наблюдалось смесь продуктов состава $[\text{B}_{10}\text{H}_{3-1}\text{Br}_{7-9}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{H}_{2-1}\text{Br}_{10-12}]^{2-}$. Тогда как если реакционную смесь оставить на более длительное время или использовать нагрев в течение 4 часов позволяет получить полностью бромированные производные $[\text{B}_{10}\text{Br}_{10}]^{2-}$ и $[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]^{2-}$.

1.4. Карбораны

Другим интересным объектом исследования процессов галогенирования кластерных анионов бора являются карбораны, а именно $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]$. Подобно и *клозо*-декаборатному и *клозо*-додекаборатному анионам, полная замена атомов водорода в борном остове на галогены приводит к улучшению химической и электрохимической стабильности, что делает координирующие способности данного аниона значительно ниже.

Тем не менее, в отличие от других высших кластерных анионов бора, строение карборанов сильно отличается от других анионов, что приводит к тому, что верхний пятичленный пояс менее реакционноспособен, что делает процесс полного галогенирования более сложным (Рисунок 7). В работе [50] сообщается, что первым атомом в полиэдре замещается позиция В12, после чего идет постепенное галогенирование нижнего экваториального пояса В7-В11. Последними позициями в кластере, участвующими в процессе галогенирования, являются атомы бора в полиэдре от верхнего экваториального пояса В2-В6. Однако, благодаря данной особенности, был получен ряд частично галогенированных производных, в котором или только один атом водорода при нижнем апикальном атоме бора был заменен на галоген, или вместе с нижним пятичленным поясом. Они могут быть получены в виде чистых соединений при соблюдении четких условий реакции.

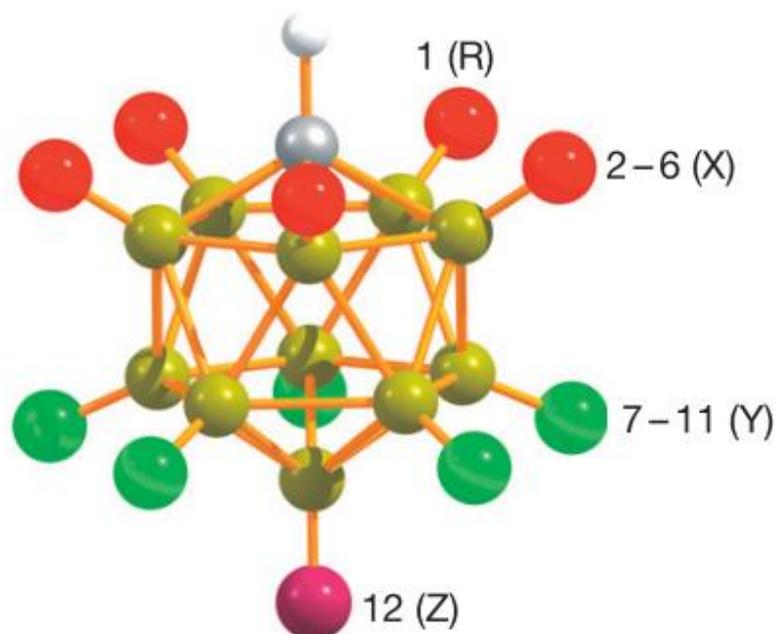


Рисунок 7. Иллюстрация различных позиций в симметрично замещенном карборане с общей формулой $[RCB_{11}X_5Y_5Z]^-$ [50]

1.4.1. Методы галогенирования *Фторирование*

Первые попытки фторирования карборанов были аналогичны методам фторирования *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов. Однако, из-за более высокой химической стабильности верхнего экваториального пояса, как было сказано ранее, первые работы по получению фторированных соединений карборанов с помощью безводного фтороводорода заканчивались смесью в реакционной смеси соотношением $[CB_{11}H_7F_5]^-$ (35%), $[CB_{11}H_6F_6]^-$ (59%) и $[CB_{11}H_5F_7]^-$ (6%), которую в дальнейшем приходилось разделять с помощью хроматографии [51,52].

Дальнейшее исследование методов исчерпывающего фторирования основывались на пропускании элементарного фтора через раствор фтороводорода при комнатной температуре (Схема 17). При этом удалось повысить выход конечного продукта до 74 процентов [53].

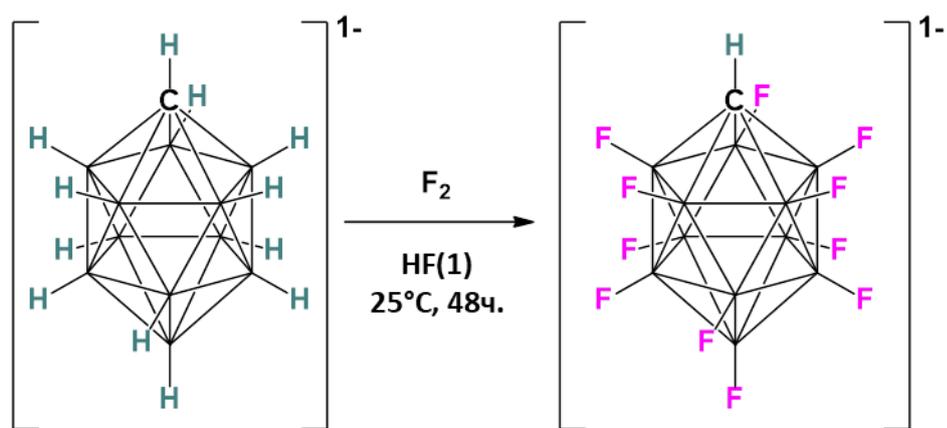


Схема 17. Схема синтеза фторированных карборанов [53]

Хлорирование

В отличие от фторирования, использование элементарного хлора не представляет такой трудности, как с элементарным фтором. Пропускание газообразного хлора через раствор исследуемой соли с последующим нагревом при высоком давлении в автоклаве позволяет получить пергалогенированные карбораны с высокими выходами [54].

Дальнейшее исследование методов исчерпывающего галогенирования с помощью сульфурилхлорида показал, что на процесс протекания сильно влияют условия проведения реакции, в частности скорость протекания процесса и степень замещения в конечном соединении (Схема 18). Использование сульфурилхлорида на воздухе при комнатной температуре приводит к смеси продуктов состава $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11-x}\text{Cl}_x]$, где $x = 4-10$. Тогда как кипячение повышает степень замещения на галоген в соединении до $x = 8-11$. Однако, если проводить реакцию в инертной атмосфере и более длительное время, единственным продуктом реакции является полностью замещенное производное состава $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]$ [50].

Кроме того, другим способом получения перхлорированных карборанов является сплавление исходной соли с хлоридом пятивалентного олова SbCl_5 . Тем не менее, данную реакцию и можно проводить на воздухе,

наличие слишком большого количества воды приводит к частичному гидролизу конечного соединения до $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{10}\text{OH}]^-$.

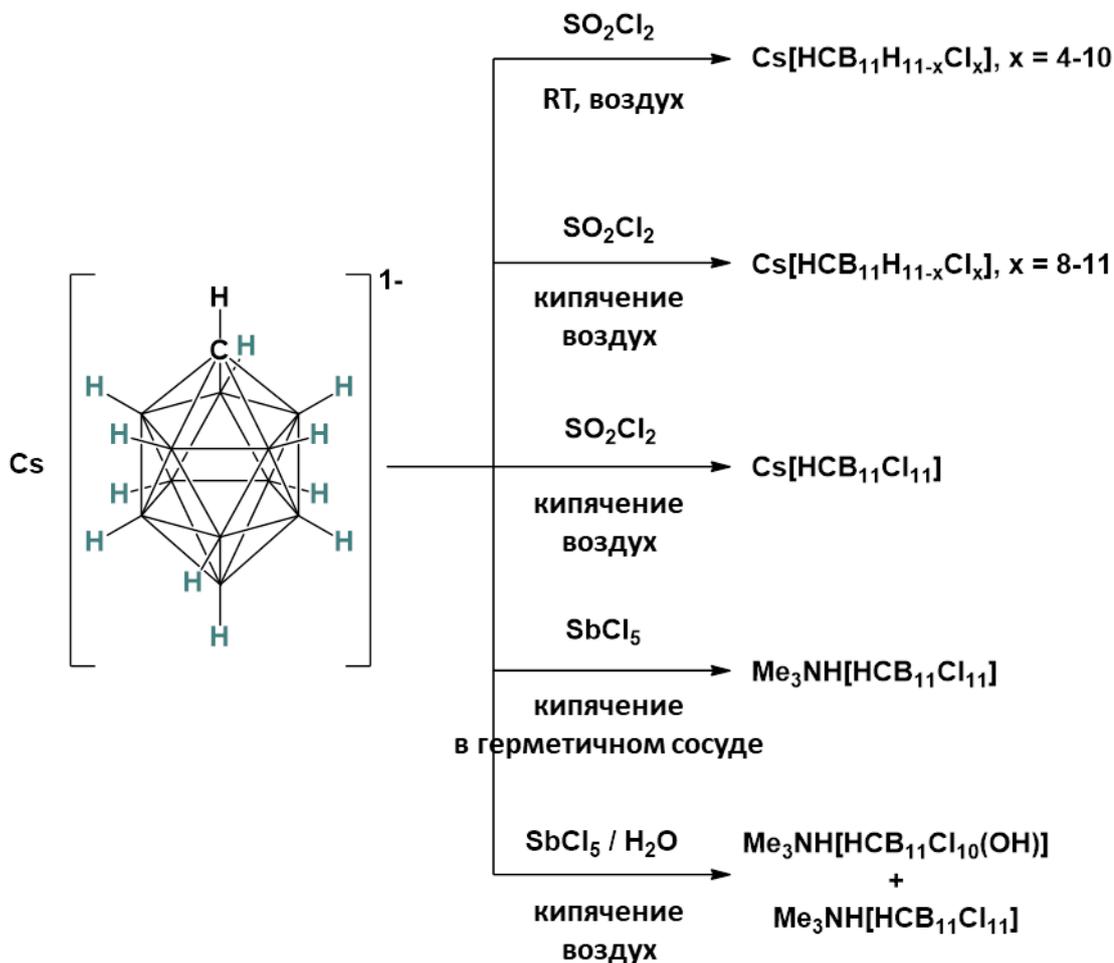


Схема 18. Влияние условий на процессы хлорирования карборана [54]

Бромирование и йодирование

Благодаря своим свойствам карбораны могут быть прогалогенированы большим числом способов [55]. Однако для получения полностью замещенных производных необходимо использование таких галогенирующих агентов как Br_2 или ICl в присутствии сильных кислот, при этом необходим высокий нагрев до 200°C в герметичной посуде (Схема 19).

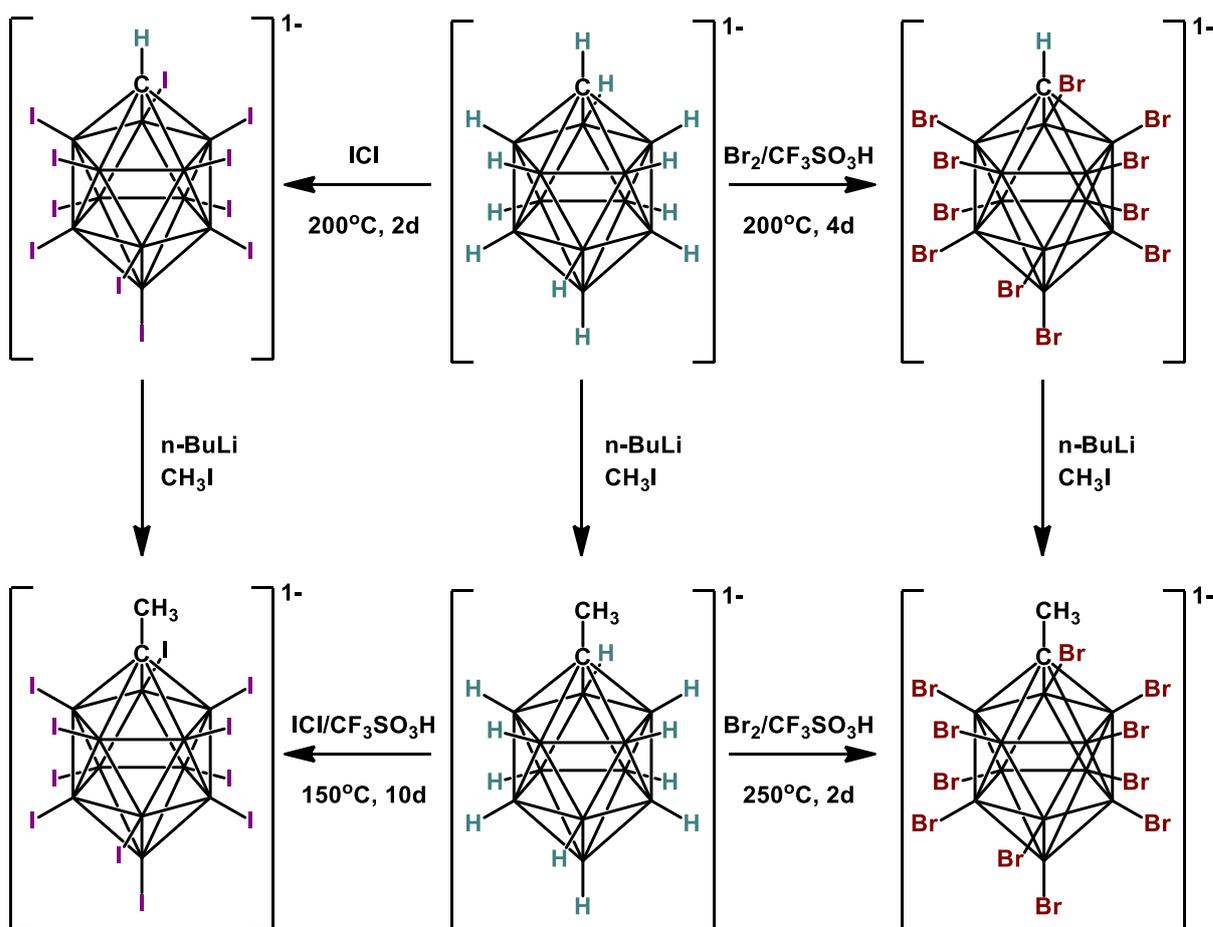


Схема 19. Влияние условий на процессы галогенирования карборанов и его замещенных [55]

1.5. Пергалогенированные производные *клозо*-боратных анионов

На текущий момент основными исследуемыми объектами для процессов галогенирования производных *клозо*-боратных анионов являлись производные *клозо*-додекаборатного аниона.

Впервые синтез полностью галогенированного производного *клозо*-докаборатного аниона был опубликован в 2003 в работе Штраусса [46]. Описанная методика позволила получить перфторированное производное состава $[B_{12}F_{11}NH_3]^-$, но из-за необходимости специфического оборудования и высокой опасности работы с HF и F_2 дальнейшие исследования насчитывают всего лишь пару работ.

Можно отметить фторирование аммониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона с одной или двумя функциональными группами [56], строение которых представлено ниже (Рисунок 8).

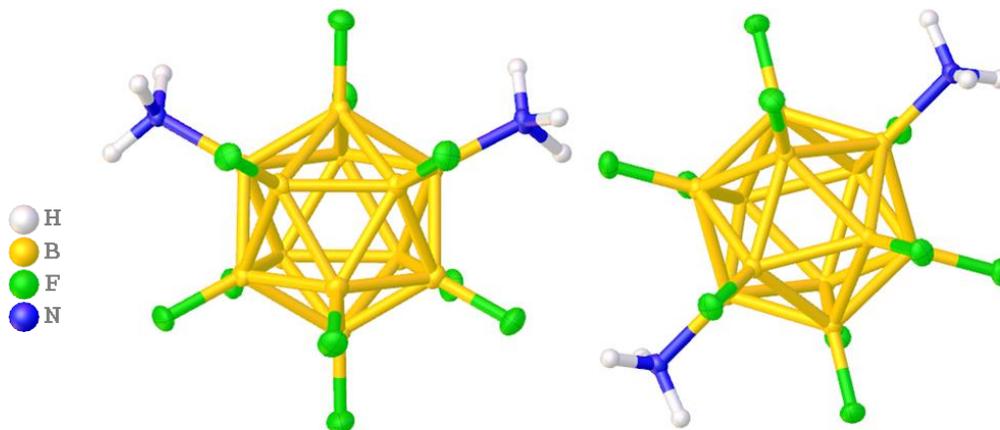


Рисунок 8. Строение *клозо*-додекаборатного аниона с двумя функциональными группами и его перфторированные аналоги [56]

Последующие попытки синтеза полностью галогенированных анионов $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{NH}_3]^-$ и $[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{NH}_3]^-$ не были успешными. Все методики известные до этого приводили к образованию смеси продуктов в реакционной смеси с различной степенью замещения $[\text{B}_{12}\text{X}_{11-n}\text{H}_n\text{NH}_3]^-$, пока группа ученых под руководством Дженне не разработала метод основанный на использовании SbCl_5 [57] (Схема 20). А также другим исследуемым объектом являлись гидрокси-производные *клозо*-додекаборатного аниона (Схема 21). Предложенным галогенирующим агентом был элементарный хлор. Однако, использование хлора, который также является очень опасным химическим веществом, с которым трудно обращаться и который недоступен для академического использования в некоторых странах, послужило дальнейшим разработкам новых методов получения пергалогенированных производных *клозо*-боратных анионов.

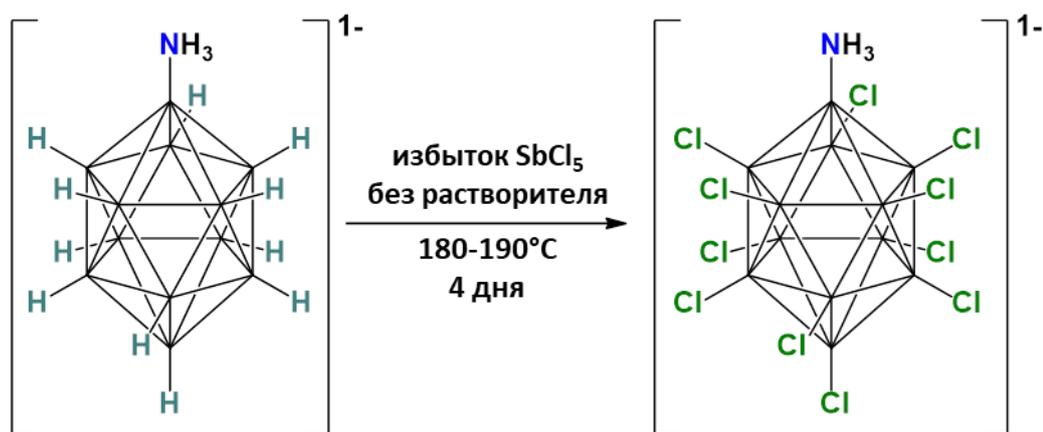


Схема 20. Схема процесса хлорирования с помощью SbCl_5 [57]

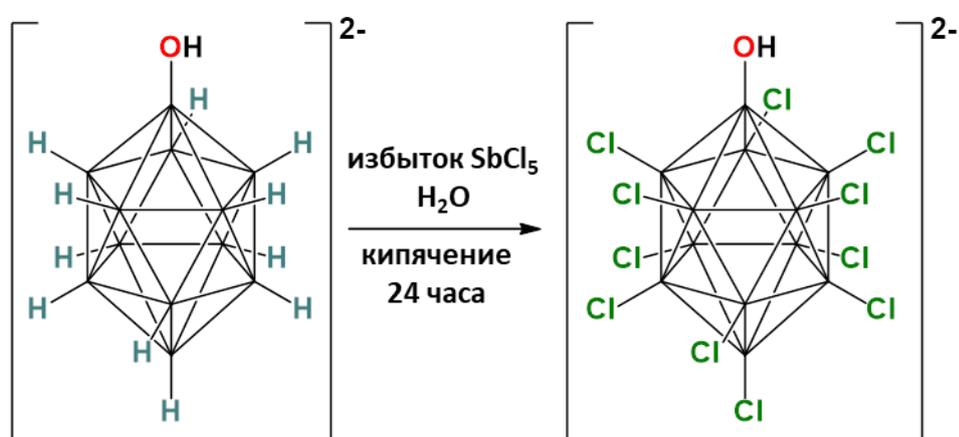


Схема 21. Схема хлорирования с помощью Cl_2 [57]

Практически идеальной заменой хлора является сульфурилхлорид, который может быть использован в качестве хлорирующего агента (Схема 22). При этом, в данной работе сообщается и о способах дальнейшей модификации полученных соединений [13] (Схема 23). Строение полученных продуктов было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (Рисунок 9).

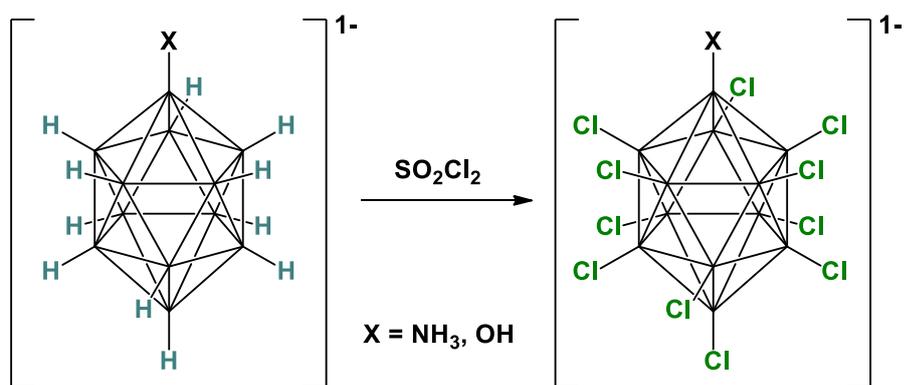


Схема 22. Схема хлорирования производных *клозо*-додекаборатного аниона [13]

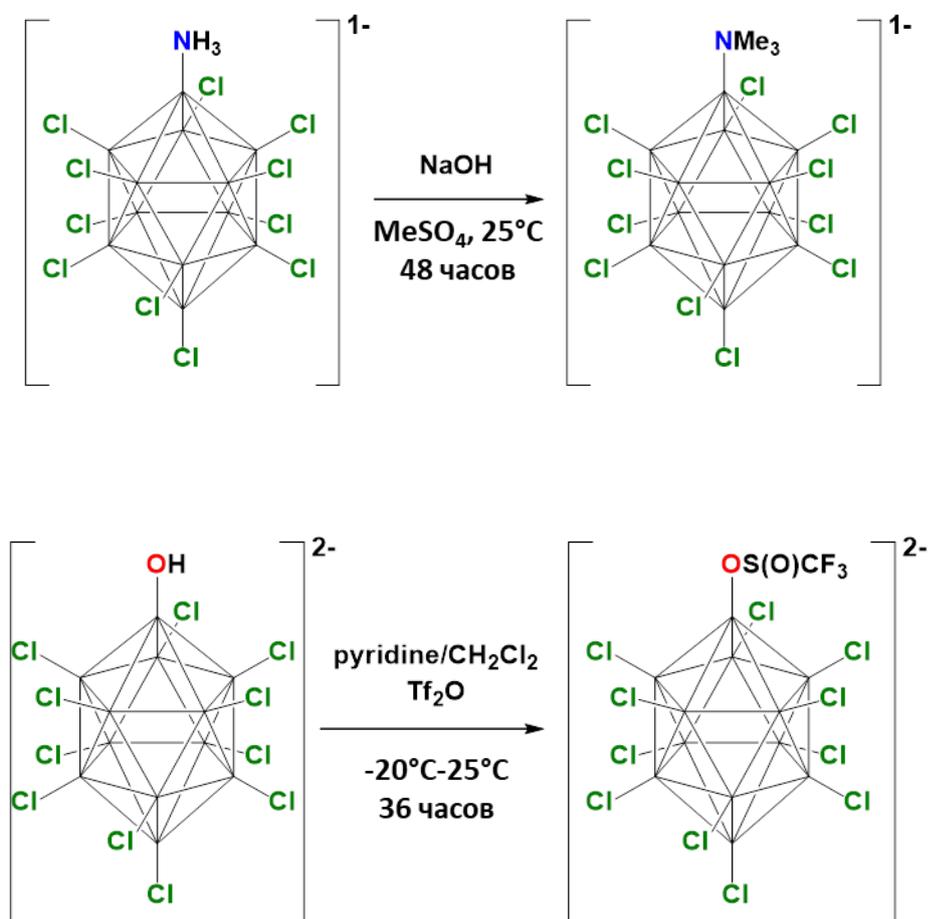


Схема 23. Схема модификации перхлорированных гидроксо-производных *клозо*-додекаборатного аниона [13]

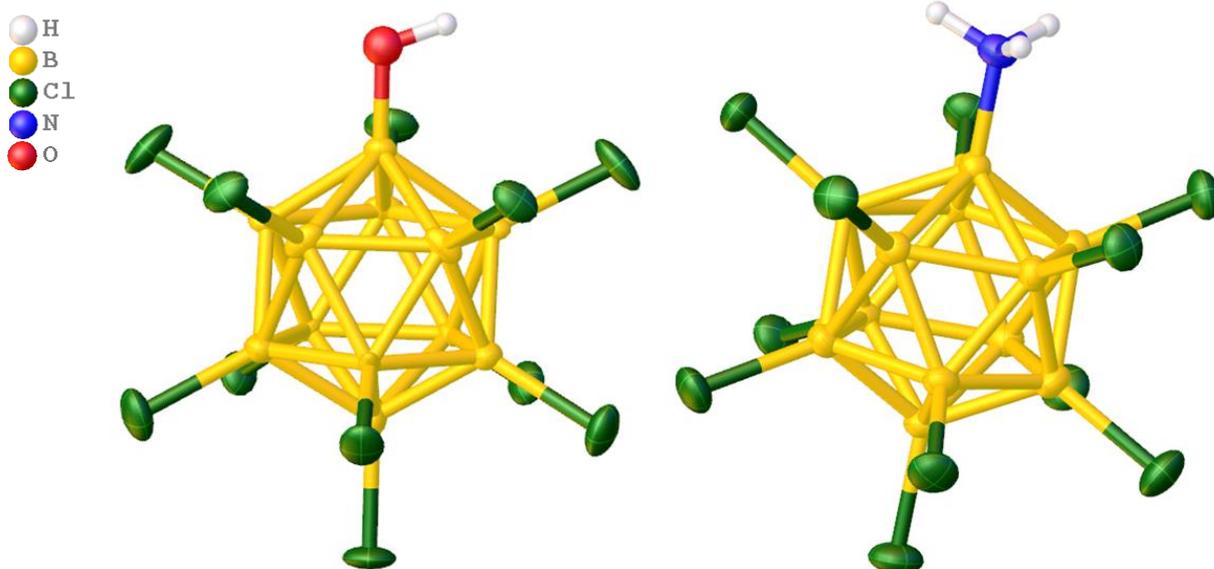


Рисунок 9. Строение анионов $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$ и $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$ [13]

Дальнейшее изучение данного метода для ускорения проведения реакции и увеличение выхода конечного продукта описано в работе [58]. Использование ультрафиолетового облучения в качестве инициатора радикальной реакции не показало хороших результатов. Другим предложенным способом полного замещения являлось проведение реакции в герметичной посуде при высокой температуре. В результате чего, термическая обработка при 120°C в течение 12 часов с помощью SO_2Cl_2 позволило получить полностью перхлорированное производное (Схема 24).

Исследование реакций алкилирования (Схема 25) показало, что получить трех-замещенное аммониевое производное перхлорированного *клозо*-додекаборатного аниона не представляется возможным в случае использования более длинных алкильных групп, чем метильная. Тогда как если на первой стадии получить три-N,N,N-аммониевое производное *клозо*-додекаборатного аниона, последующее галогенирование не позволяет провести реакцию до полного завершения (Схема 26). Однако появляется возможность ступенчатого галогенирования борного остова. Строение полученных продуктов также было подтверждено данными РСА (Рисунок 10).

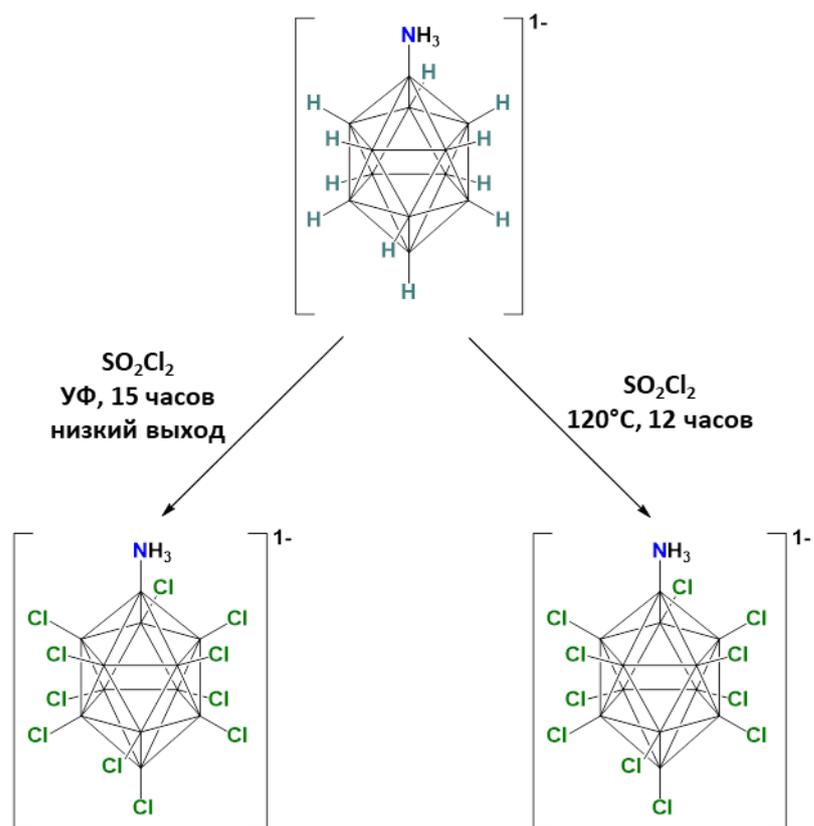


Схема 24. Влияние условий на процесс хлорирования аммониио-кклозо-додекаборатного аниона [58]

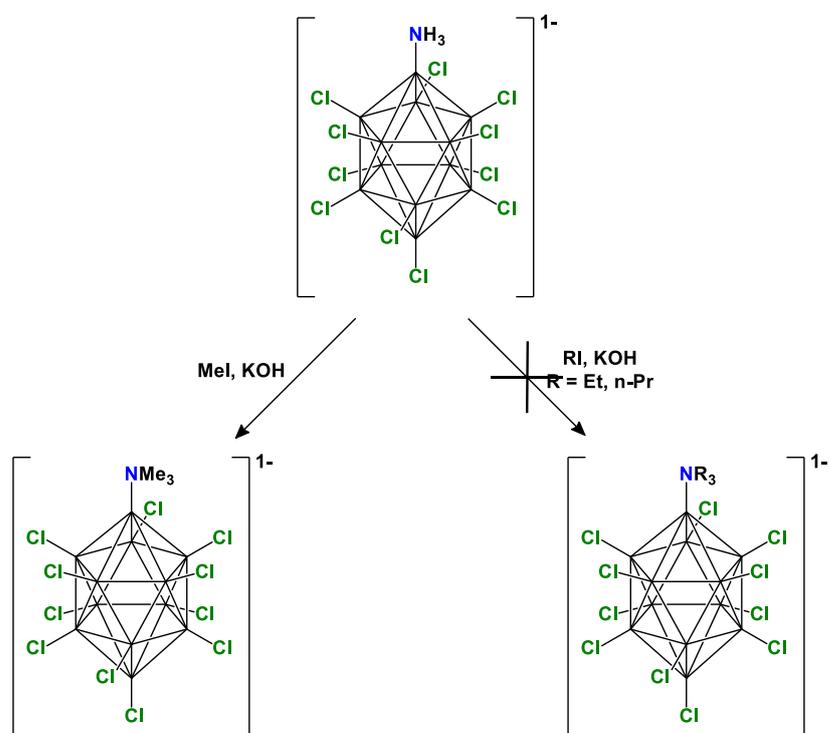


Схема 25. Схема алкилирования перхлорированных незамещенных аммониевых производных кклозо-додекаборатного аниона [58]

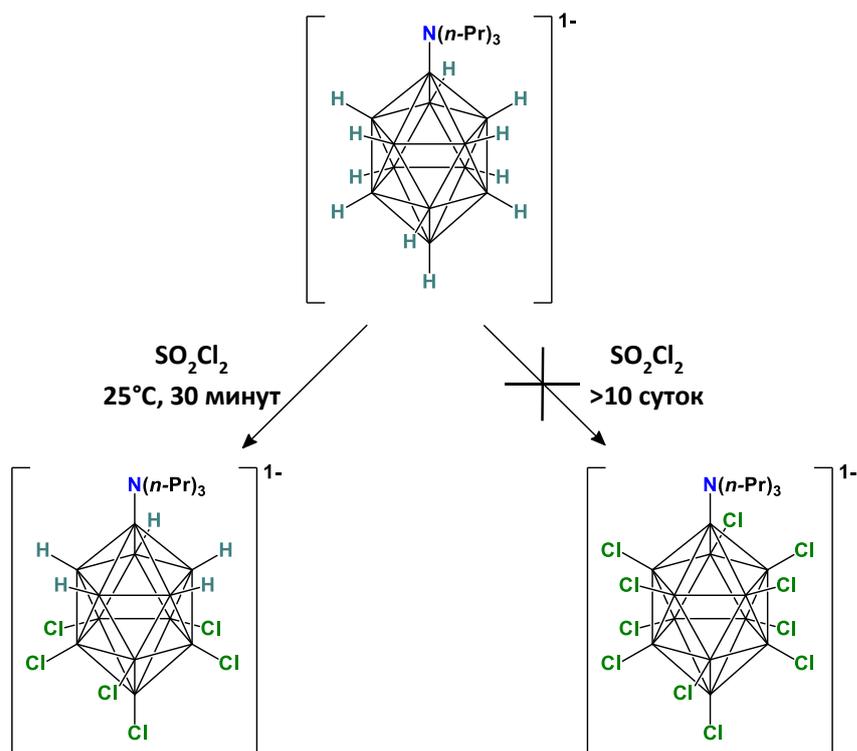


Схема 26. Схема хлорирования три-N,N,N-замещенных аммониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона [58]

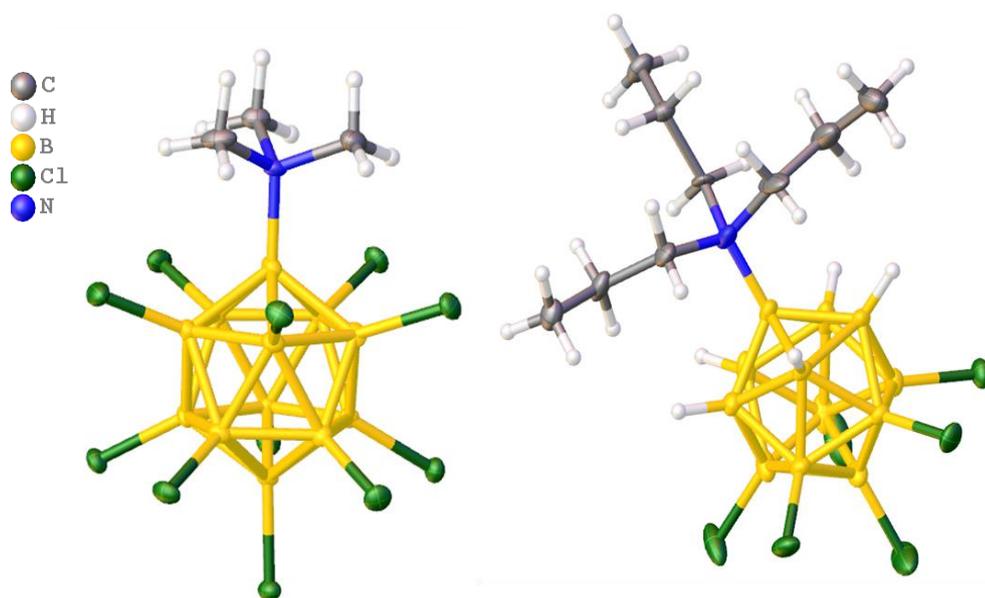


Рисунок 10. Строение анионов $[B_{12}Cl_{11}NMe_3]^-$ и $[B_{12}Cl_6H_5N(n-Pr)_3]^-$ по данным РСА [58]

Единственным объектом исследования реакций галогенирования для *клозо*-декаборатного аниона являлись его аммониевые производные [59]. При

этом сообщается, что использование сульфурилхлорида приводит к деструкции борного остова, а полностью галогенированные соединения могут быть получены с помощью элементарных галогенов (Схема 27).

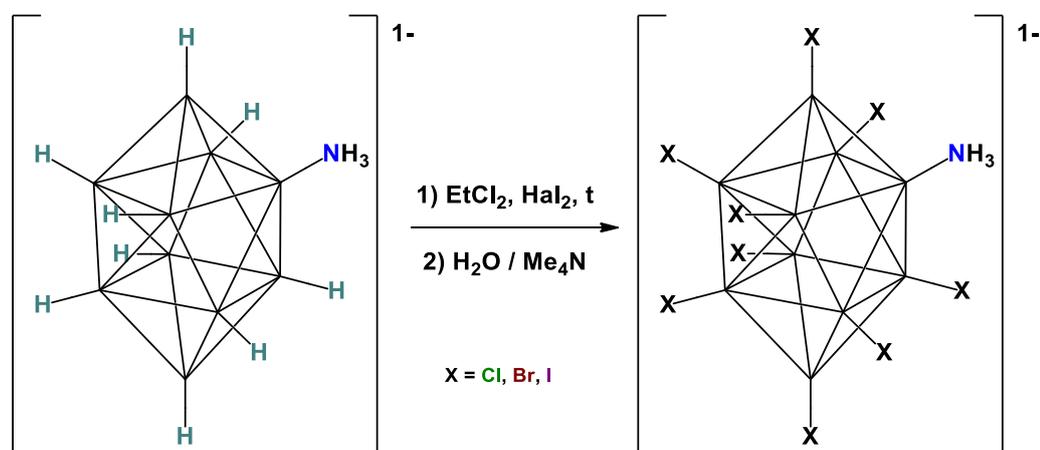


Схема 27. Схема галогенирования аммонийно-к closо-декаборатного аниона [59]

Как и в случае аммониевых производных *к closо*-додекаборатного аниона изучение реакций алкилирования (Схема 28) полученных соединений показало, что использование алкилирующих агентов с объемными заместителями не позволяет получить трех-замещенные продукты [60].

Среди всего разнообразия исследованных пергалогенированных производных *к closо*-боратных анионов особо можно отметить разработку методики модификации аммониевой группы у галогенированных производных *к closо*-декаборатного аниона 2,3-эпоксипропаном (Схема 29), продукт которого легко реагирует с различными нуклеофилами с образованием ранее недоступных соединений борных полиэдров с органическими молекулами [61]. Строение некоторых полученных соединений было подтверждено РСА (Рисунок 11).

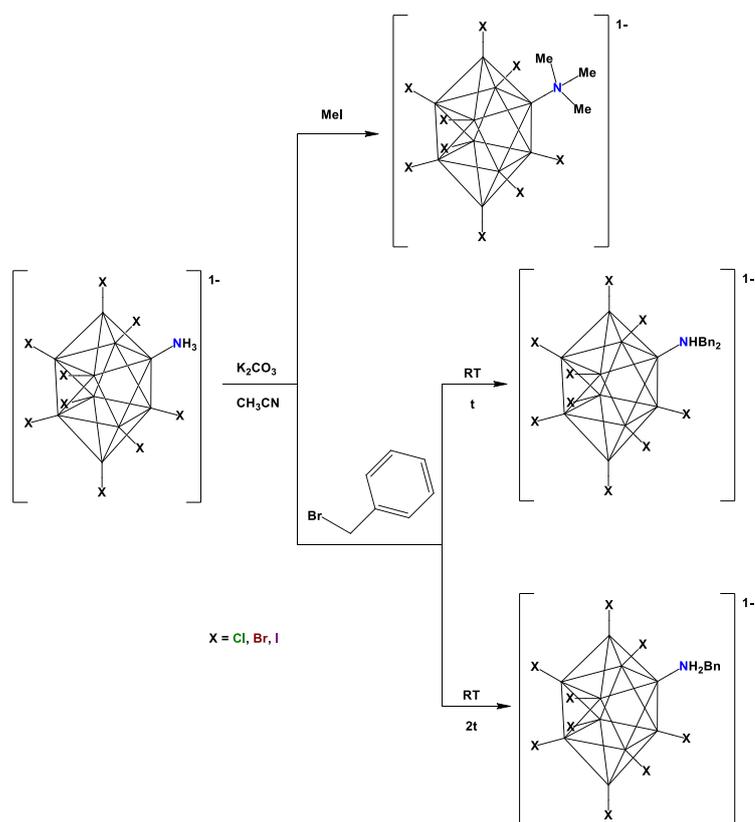


Схема 28. Схема алкилирования пергалогенированного аммонийно-клозо-декаборатного аниона [60]

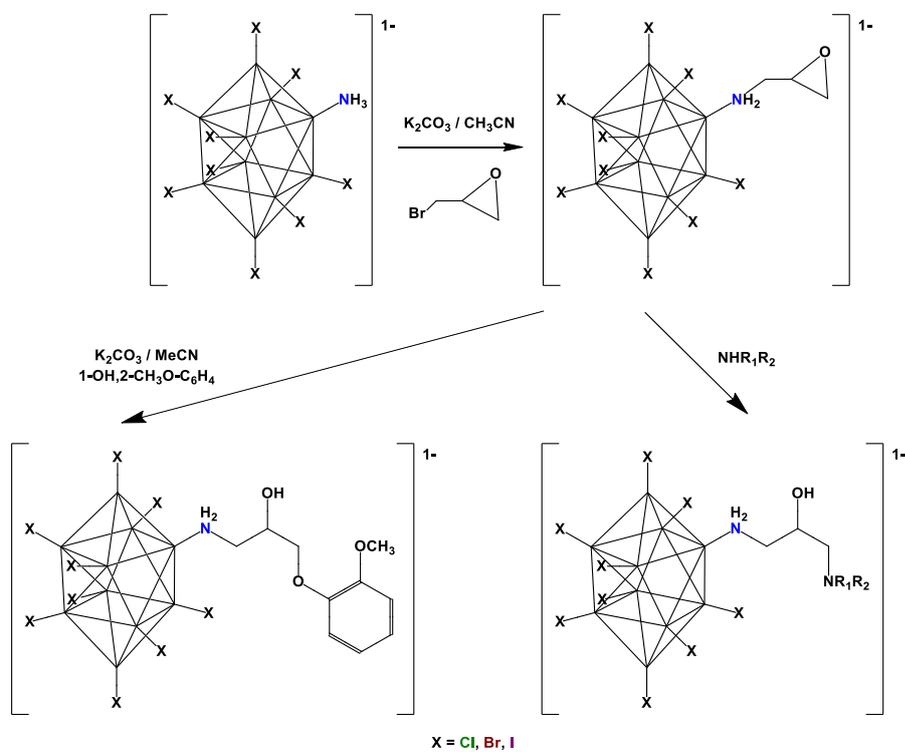


Схема 29. Схема использования пергалогенированных аммониевых производных клозо-декаборатного аниона [61]

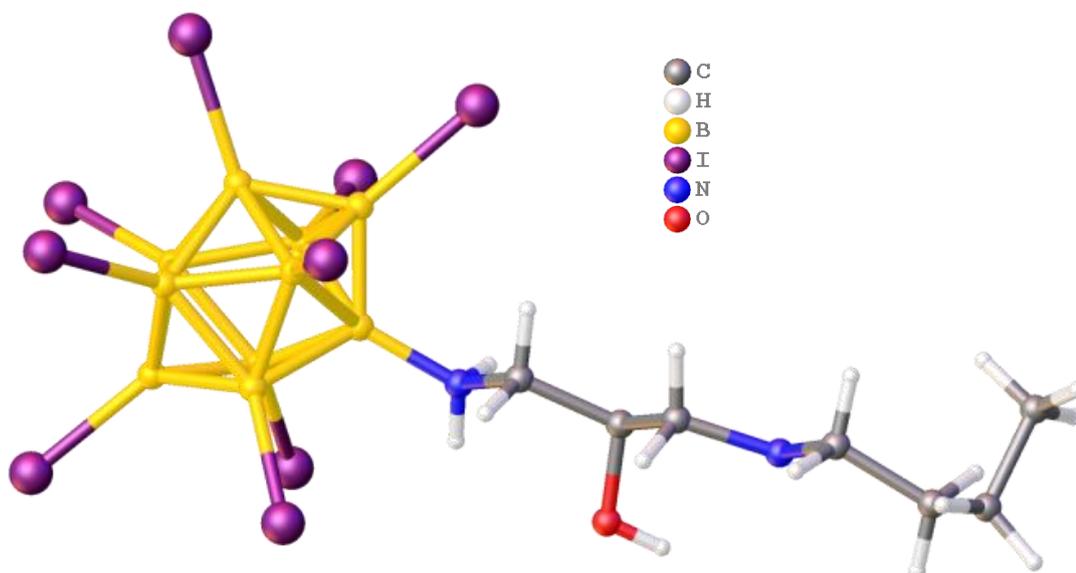


Рисунок 11. Строение аниона $[2\text{-B}_{10}\text{I}_9\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(n\text{-Bu})]^-$ по данным PCA [61]

Подведя небольшой итог, можно ясно сказать, что методов модификации кластерных анионов бора в литературе описано огромное количество. Введение полиэдрического заместителя позволяет не только снизить общий заряд системы, но и придать новые физические и физико-химические свойства. Полное замещение атомов водорода в полиэдре на галогены приводит к снижению межмолекулярных взаимодействий, что приводит к уменьшению координирующей способности данных соединений. А как было сказано ранее, кластерные анионы бора являются одним из представителей класса слабокоординирующих анионов. Все эти методы позволяют существенно изменить свойства конечных соединений в отличие от исходных *клозо*-боратных анионов. В результате чего они находят все новые и новые возможности применения, например в качестве ионных жидких кристаллов или как перспективные компоненты для ионных жидкостей.

1.6. Ионные жидкости

Ионные жидкости – это соединения, которые по своему составу состоят из катионов и анионов и обладают температурой плавления ниже 100°C. Они представляют собой интересный класс соединений, которые обладают рядом общих свойств, таких как низкое давление паров, невоспламеняемость, высокая термическая и химическая стабильность, и рядом свойств, которые могут быть изменены за счет изменения ионного состава (температура плавления, растворимость, гидрофобность, кислотность, вязкость и плотность).

Первое упоминание о таких соединениях наблюдается в работе Р. Walden в 1914 году [62]. В работе представлено получение нитрата этиламмония, температура плавления которого составляла -12°C. Следующая работа по изучению и получению ионных жидкостей на основе диалкилимидазолевых хлоралюминатов датируется 1982 годом J.S. Wilkes. Хотя данные вещества и обладали низкой температурой плавления (ниже -60 °C), однако были нестабильны на воздухе и в присутствии воды происходил гидролиз по аниону [63]. Данное открытие подстегнуло ученых к разработке новых ионных жидкостей, которые обладали бы стабильными как катионами, так и анионами. В 1990-х годах в работах J.S. Wilkes и M.J. Zaworotko были синтезированы ионные жидкости на основе имидазолиевых или пиридиниевых катионов с ацетатными или тетрафторборатными анионами.

1.6.1. Основные свойства

Как уже было сказано ранее, уникальные свойства ионных жидкостей определяются их ионным составом. В качестве катиона для ионной жидкости используется ассиметричный катион с положительно заряженным гетероатомом, такими как азот, сера, фосфор, и обладающей боковой неполярной углеродной цепью [64]. Тогда как в качестве аниона могут выступать различные ионы, такие как галогены, тетрафторборат, гексафторфосфат, дицианамид и др. На рисунке ниже (Рисунок 12)

представлены наиболее распространенные катионы и анионы для ионных жидкостей.

Основным отличием между обычной солью и ионной жидкостью является асимметричность молекулы последней, пространственная подвижность ионов и распределение электростатического заряда на относительно большой группе атомов. Структура обычных солей, таких как NaCl, представляет собой упорядоченное расположение ионов в определенных точках пространства – что представляет собой кристаллическую решетку соединения. Вещества с ионной решеткой обладают рядом свойств: твердость, прочность, тугоплавкость, что объясняется наличием связей между ионами в кристалле, которые являются очень прочными и устойчивыми. Тогда как при увеличении размера молекулы и асимметричности распределения заряда ослабевает и кулоновское взаимодействие между ионами, что приводит к слабой координации между ионами, что обуславливает низкую температуру плавления ионных жидкостей.

Ионные жидкости обладают некоторыми уникальными физико-химическими свойствами, которые определяются многими факторами. Например, длина алкильной цепи в катионе влияет на вязкость. Она увеличивается с увеличением числа CH_2 -групп в цепи, что связано с ростом вандерваальсовых взаимодействий между ними [65,66]. Плотность ионных жидкостей может варьироваться в диапазоне 1.1-1.5 г/см³ и зависит от строения катиона и аниона, с увеличением длины алкильной цепи плотность понижается [67]. Они обладают очень низким давлением насыщенных паров, что делает их нелетучими соединениями. Однако, для большинства ионных жидкостей невозможно экспериментально определить летучесть, так как данные соединения начинают разлагаться при более низкой температуре.

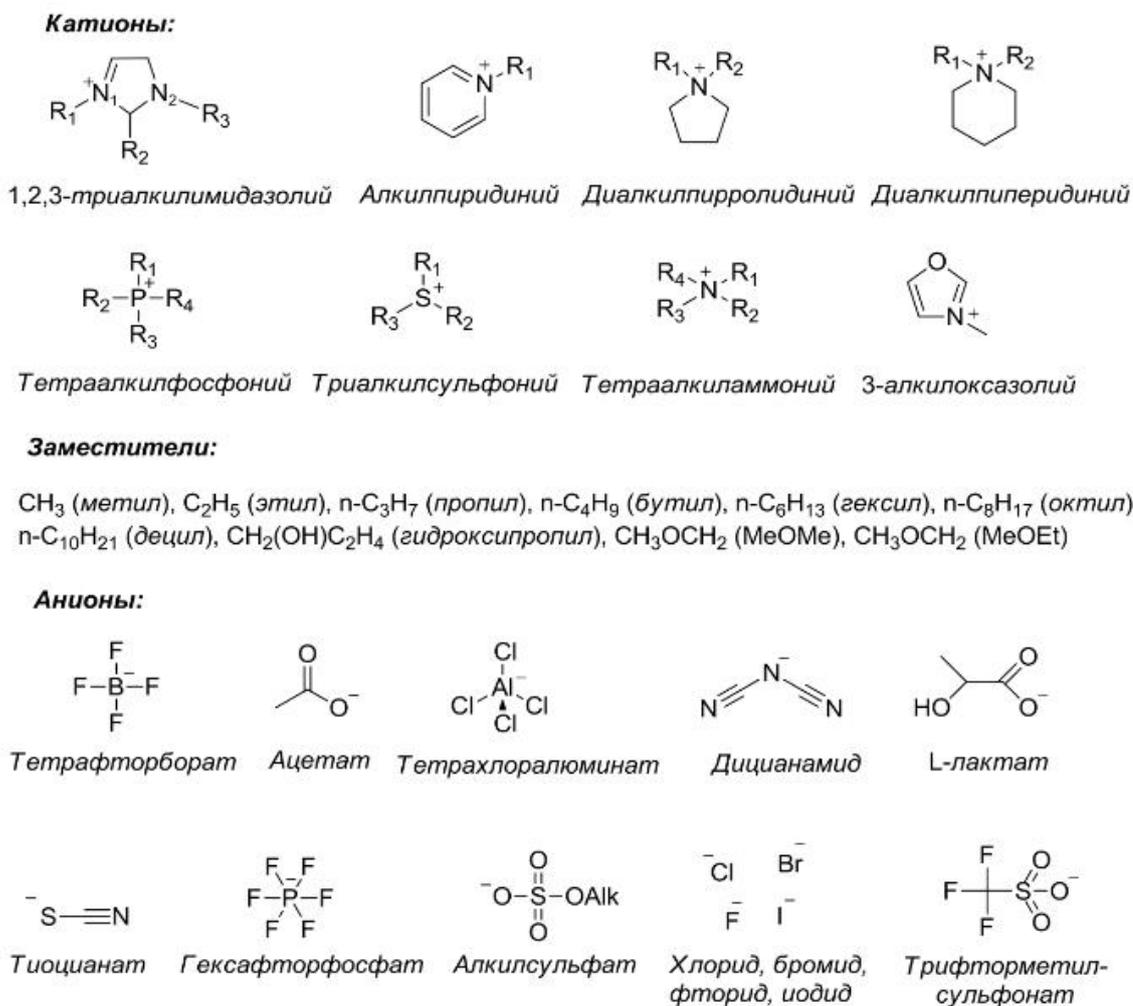


Рисунок 12. Примеры катионов и анионов применяемых для получения ионных жидкостей

Тем не менее, в литературе упоминается о возможности перегонять ионные жидкости при температуре 200-300 °С при очень низком давлении, но процесс протекает очень медленно [68].

Отдельно можно отметить свойства гидрофобности и гидрофильности для данного типа веществ. Она зависит от природы катиона и аниона, и насколько большой является длина боковой алкильной цепи [69]. Растворимость и смешиваемость ионных жидкостей также сильно отличается. Большинство их не смешивается с органическими растворителями, такими как гексан или эфир, однако могут смешиваться с различными полярными растворителями, такими как спирты, дихлорметан и

тетрагидрофуран [70,71]. Благодаря таким большим различиям по несмешиваемости как с водой, так и с некоторыми органическими растворителями, ионные жидкости могут применяться для создания двухфазных систем, которые могут находить применение во многих областях.

Таким образом, ионные жидкости обладают уникальным набором физико-химических свойств, которые позволяют применять их во многих фундаментальных и прикладных исследованиях, а также в промышленности. Ионные жидкости могут находить применение в микроволновом органическом синтезе [72], катализе и биокатализе [73,74], электрохимии [75,76], могут быть использованы в различных процессах экстракции и выделения [77,78]. В качестве подвижной или неподвижной фазы в жидкостной и газовой хроматографии, электрохроматографии [79].

Таким образом, ионные жидкости представляют собой интересный и полезный класс соединений. Из-за большого диапазона возможных свойств, который может быть задан с помощью изменения катион/анионного состава, они могут находить огромное число применений. На текущий момент, остается поиск перспективных компонентов для ионных жидкостей, которые удовлетворяли бы современным требованиям (высокая химическая и термическая стабильность, низкая координирующая способность, большой размер иона и высокое распределение общего заряда в системе) остается важной и перспективной задачей для данной области науки.

1.6.2. Ионные жидкости на основе кластерных анионов бора

Как было сказано ранее, одним из основных требований, как к катиону, так и аниону, для использования в качестве компонентов ионных жидкостей является низкая координирующая способность частицы. Одним из представителей слабокоординирующих анионов являются кластерные анионы бора. Данные соединения подходят по достаточно большому числу параметров: достаточно большой размер частицы с высоким распределением

общего заряда по всей системе, высокая химическая и термическая стабильность, низкая координирующая способность. Все это делает их перспективными компонентами для получения новых ионных жидкостей на их основе.

Первыми соединениями на основе кластерных анионов бора, которые могут быть отнесены к классу ионные жидкости, являются соли на основе додекакарборанового аниона [*closo*-CB₁₁H₁₂]⁻ с имидазольевыми катионами [80]. Сообщается, что удалось получить соли с температурой плавления ниже 45°C (Рисунок 13).

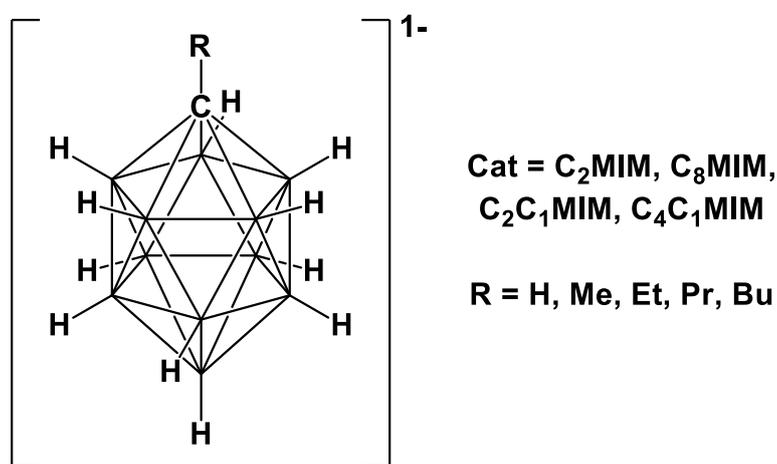


Рисунок 13. Примеры ионных жидкостей на основе алкилированных карборанов [80]

Следующими объектами исследований являлись частично-галогенированные карбораны [80]. На основании сравнения этих соединений с исходными, было установлено, что замена нижнего пояса на хлор достаточно серьезно понижает общую температуру плавления конечных соединений, при этом возрастала плотность этих веществ (Таблица 1).

В качестве замены имидазольевых катионов в работе [81] было предложено использовать 1-пентилпиридиниевый катион. В результате была получена соль с температурой плавления 19°C. В работе Larsen [82] сообщается, что соли на основе раскрытых кластерных карборанах [*nido*-

$C_2B_9H_{12}]^-$ (Рисунок 14) обладают более низкой температурой плавления, чем соли с $[closo-CB_{11}H_{12}]^-$.

	соединение	Температура плавления, °С	Плотность, г/см ³
1	(EMIM)[CB ₁₁ H ₁₂]	122	1.067
2	(EMIM)[CB ₁₁ H ₆ Cl ₆]	114	1.431
3	(EMIM)[CB ₁₁ H ₆ Br ₆]	139	2.151
4	(EMIM)[1-CH ₃ -CB ₁₁ H ₁₁]	59	1.036
5	(EMIM)[1-C ₂ H ₅ -CB ₁₁ H ₁₁]	64	1.050
6	(EMIM)[1-C ₃ H ₇ -CB ₁₁ H ₁₁]	45	
7	(EMIM)[1-C ₄ H ₉ -CB ₁₁ H ₁₁]	49	
8	(OMIM)[CB ₁₁ H ₁₂]	70	
9	(OMIM)[CB ₁₁ H ₆ Cl ₆]	67	1.341
10	(EDMIM)[CB ₁₁ H ₁₂]	156	1.072
11	(EDMIM)[CB ₁₁ H ₆ Cl ₆]	137	1.439
12	(BDMIM)[CB ₁₁ H ₁₂]	129	
13	(BDMIM)[CB ₁₁ H ₆ Cl ₆]	101	1.367

Таблица 1. Данные температуры плавления и плотность для ионных жидкостей на основе карборанов [82]

Другими объектами исследования в качестве компонентов ионных жидкостей, являлись *клозо*-декаборатный и *клозо*-додекаборатный анионы [11]. Основными методами получения данных соединений являлись реакции ионного обмена (Схема 30) проводимые в водных растворах между хлоридами или бромиды органических катионов и солями *клозо*-боратных анионов с щелочными металлами. В результате чего было получено большое число различных соединений, но только несколько из них представляли интерес в качестве ионных жидкостей из-за высокой температуры плавления.

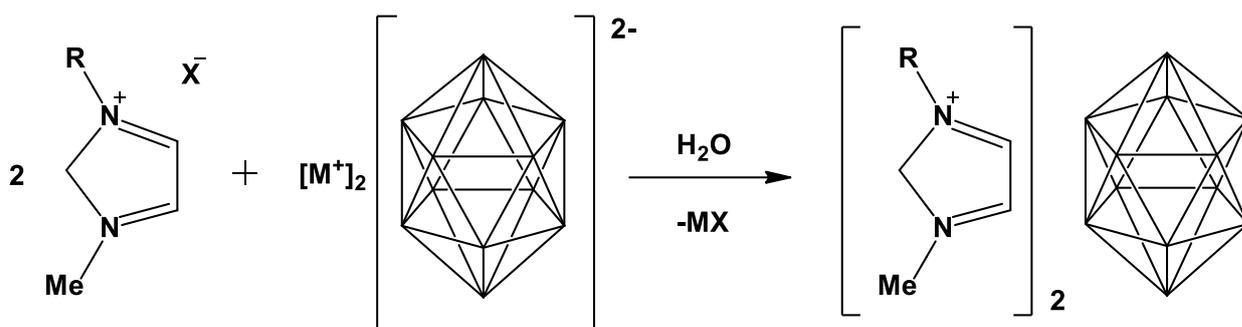


Схема 30. Схема получения ионных жидкостей на основе *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов [11]

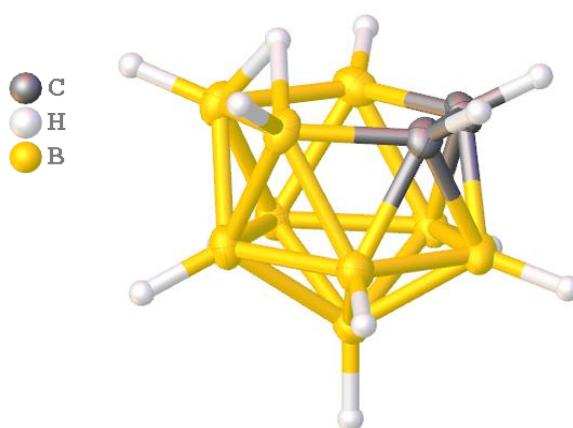


Рисунок 14. Структура раскрытого карборана [*nido*-C₂B₉H₁₂] [82]

Их перхлорированные аналоги оказались более перспективными в данном направлении развития этой области науки. Хотя данные соединения и оказались менее высокоплавкими, это все равно оказалось достаточно далеко от желаемого. Основной проблемой этого являлось наличие двойного отрицательного заряда.

Эту проблему можно решить, если в качестве анионного компонента ионных жидкостей использовать производные кластерных анионов бора с экзо-полиэдрическими группами. Одним из первых анионов, которые использовались для этого, являлись трех-замещенные аммониевые производные *клозо*-додекаборатного аниона [30]. Исследование данных соединений показало, что увеличение длины алкильной цепи как в катионе так и в анионе способствует понижению температуры плавления конечных соединений (Таблица 2)

Как можно увидеть, увеличение объемности аниона за счет длины алкильного радикала в заместителе и конечно понижение общего заряда, сильно помогло понизить конечную температуру плавления данных ионных жидкостей. При этом эти соединения обладают достаточно высокой термической стабильностью, выше 200°C.

[B ₁₂ H ₁₁ NR ₃] ⁻	Температура плавления, °C			
	N(Me) ₄	N(Bu) ₄	N-гексил-пиридилий	BMIM
H	>250	188-190		
CH ₃			128-129	
C ₂ H ₅	314 (разложение)	194	130-132	128-130
C ₃ H ₇	256-258	172-174	126-128	143-145
C ₄ H ₉	222-225	175-176	40-50	115-116
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁		112-114	<25	87-90
C ₆ H ₁₃	183-186	75-78	47-50	95-97
C ₁₂ H ₂₅	60	40-45	<25	25
C ₃ H ₆ CH=CH ₂		50-60		

Таблица 2. Таблица зависимости температуры плавления от катиона и алкильного заместителя [30]

В своей работе Карстен Дженн и Кристфер Кирш исследовали алкокси-производные *клозо*-додекаборатного аниона в качестве ионных жидкостей [12]. Ими были установлены ряд интересных фактов. Температура плавления для соли (C₈MIM)₂[B₁₂Cl₁₁O-C₃H₇] составляло 94-98°C, что существенно ниже чем для производных с заместителями -C₈H₁₇ и -C₁₂H₂₅. Тогда как для пербромированного производного (C₈MIM)₂[B₁₂Br₁₁O-C₃H₇] температура плавления была существенно выше, чем для остальных пербромированных производных (-C₈H₁₇ и -C₁₂H₂₅). (Таблица 3).

Это объясняется образованием специфических слабых взаимодействий между алкильным заместителем и атомами галогенов в борном остове. Строение некоторых полученных анионов представлено на рисунке ниже (Рисунок 15).

анион	Температура плавления, °С
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7]^{2-}$	94-98
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^{2-}$	138-143
$[\text{B}_{12}\text{Cl}_{11}\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}]^{2-}$	136-142
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7]^{2-}$	158-160
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^{2-}$	120-124
$[\text{B}_{12}\text{Br}_{11}\text{O}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}]^{2-}$	128-134

Таблица 3. Температура плавления солей с катионом $(\text{C}_8\text{MIM})^+$ [12]

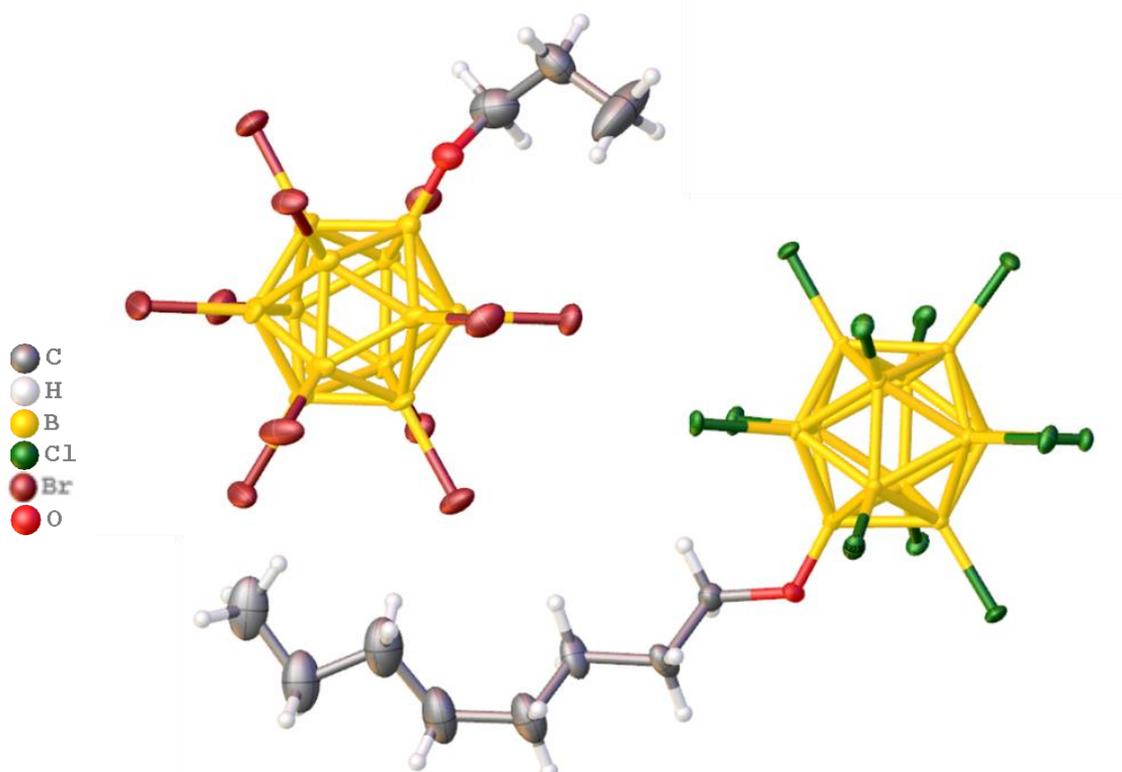


Рисунок 15. Структура перхлорированных алкилированных гидрокси-производных *клозо*-додекаборатного аниона [12]

1.7 Заключение по литературному обзору

На текущий момент известно достаточно много слабокоординирующих анионов, например $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ или $[\text{BF}_4]^-$. Однако, известно, что данные анионы не обладают высокой химической стабильностью и кроме того, их состав и строение не позволяет осуществить дальнейшую модификацию с целью придания необходимых химико-физических свойств. Как было сказано ранее, в настоящее время для слабокоординирующих анионов

выдвигаются достаточно строгие требования: во-первых, они должны обладать высокой термической и химической стабильностью, во-вторых, быть доступным для синтеза, в-третьих, быть однозарядными и в-четвертых, обладать реакционными центрами способными к модифицированию. Одними из представителей данного класса соединений являются кластерные анионы бора и представленный литературный обзор указывает на это.

Во-первых, сами по себе кластерные анионы бора из-за полиэдрического строения борного каркаса обладают высокой термической и химической стабильностью. Во-вторых, методы синтеза кластерных анионов бора известно уже достаточно долгое время. Современные методы синтеза позволяют получать соединения с высокими выходами целевого продукта. В-третьих, известно большое число различных способов модификации кластерных анионов бора, а именно: введение экзо-полиэдрического заместителя, что позволяет не только снизить общий заряд системы, но и придать новые физико-химические свойства; полная замена атомов водорода в борном остове на галогены приводит к уменьшению числа межмолекулярных взаимодействий, что снижает координирующую способность этих соединений. Таким образом, кластерные анионы бора являются представителями слабокоординирующих анионов и на данный момент исследуются как перспективные компоненты для создания новых типов неорганических и бионеорганических систем или ионных жидкостей.

В литературе упоминается об исследовании алкокси- $[B_{12}X_{11}OR]^-$ и тризамещенных аммониевых $[B_{12}X_{11}NR_3]^-$ производных *квозо*-додекаборатного аниона. Однако, алкокси производные не позволяют нам рассматривать их в качестве настоящих ионных жидкостей из-за наличия двойного отрицательного заряда, тогда как для тризамещенных аммониевых производных проведение методов исчерпывающего галогенирования достаточно трудоемки из-за высокого стерического фактора у замещенной позиции, но, все равно, конечные соединения показывают очень высокую

перспективность в качестве компонентов ионных жидкостей. Но остается не совсем понятно, почему внимание исследователей было обращено только на производные *клозо*-додекаборатного аниона, хотя методы синтеза и дальнейших модификаций для аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ не уступают таковым для аниона $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

В нашей работе мы постарались расширить область исследований пергалогенированных кластерных соединений бора, путем исследования пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона с сера и азотсодержащими функциональными группами, которые ранее не были изучены. Разработать методы их исчерпывающего галогенирования и показать их возможность использования в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реагенты, растворители, приборы.

Элементный анализ. Содержание углерода, водорода, азота и серы в соединениях определяли на элементом CHNS-анализаторе Eurovector “EuroEA 3000”.

ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ ФП “Люмекс”) в области 4000-400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде суспензии исследуемого вещества в тетрахлорметане CCl₄ или спрессованных таблеток из KBr.

ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹³C спектры растворов исследуемых веществ в CD₃CN, (CD₃)₂CO, (CD₃)₂SO, DMF-d₇ записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан и эфират трехфтористого бора.

Рентгеноструктурный анализ. Набор дифракционных отражений для кристаллов 23, 25, 26, 31-34, 37, 38, 40, 45, 50-54, 56, 57, 59, 60, 64, 65, 67 получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD (λMoKα, графитовый монохроматор, ω-φ-сканирование) или Bruker D8 Venture. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экр}} (U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома.

При сборе и обработке массива отражений использовались программы APEX2, SAINT [83] и SADABS [84]. Все структуры были расшифрованы и уточнены с помощью программ SHELXTL [85] и OLEX2 [86].

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

Методики выращивания монокристаллов. Кристаллы соединений **25, 26, 31-34, 37, 38, 68** пригодных для рентгеноструктурного анализа были получены паровой диффузией паров диэтилового эфира Et_2O в насыщенный раствор продукта в ацетонитриле CH_3CN при $+4^\circ\text{C}$. Кристаллы соединений **23, 50-54, 56, 57, 59, 60, 64, 65** пригодных для рентгеноструктурного анализа были получены медленным упариванием насыщенного раствора продукта в диметилсульфоксиде DMSO при $+25^\circ\text{C}$. Кристаллы соединений **40** и **45** пригодных для рентгеноструктурного анализа в виде солей с катионом $(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4)^+$ были получены путем смешивания эквимольных количеств соединений **40** и **45** с $(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4)\text{NO}_3$ в смеси дихлорметан/ацетонитрил в соотношении 1/1. После чего раствор оставляли медленно упариваться при $+4^\circ\text{C}$. Кристаллы соединения **67** пригодных для рентгеноструктурного анализа в виде соли с катионом $(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_2\text{Br})^+$ были получены путем смешивания эквимольного количества соединения **67** с $(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_4)\text{NO}_3$ в смеси дихлорметан/ацетонитрил в соотношении 1/1. После чего раствор оставляли медленно упариваться при $+4^\circ\text{C}$.

Обработку ультразвуком проводили на ультразвуковой ванне Stegler 3DT с мощностью 40kHz. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода.

Глубокий вакуум создавали с помощью 2-х ступенчатого масляно-роторного вакуумного насоса Value VE-225 с остаточным давлением 2 Па снабженного ледяной ловушкой погруженной в сосуд дьюара с жидким азотом.

Обработка ультрафиолетом реакционных растворов проводилась с помощью УФ лампы с длиной волны 365 нм мощностью 40W в круглодонных колбах из кварцевого стекла.

Температура плавления была измерена с помощью REACH Devices RD-MP в диапазоне температур 25-250°C с шагом нагрева 1.5, 3, 6 и 12°C/минуту.

Флэш-хроматография. Тонкослойная хроматография была проведена на предварительно покрытых пластинах DC-Fertigfolien ALUGRAM Xtra SIL G/UV₂₅₄ и результаты визуализировали с использованием УФ-излучения.

Соединения растворяли в минимальном количестве дихлорметана и загружали на хроматографическую колонку, заполненную силикагелем 60 (размер пор 0,032-0,063 nm). После чего последовательно элюировали дихлорметаном, петролевым эфиром и ацетонитрилом. Фракцию ацетонитрила собирали и упаривали на роторном испарителе.

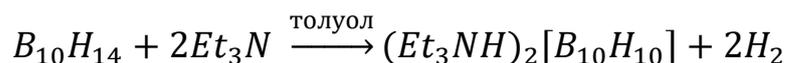
Реактивы. Сульфурилхлорид SO₂Cl₂ (97%), N-хлорсукцинимид (98%) и элементарный бром Br₂ (99.5%) были коммерчески доступны (Sigma-Aldrich). Ацетонитрил кипятили с гидридом кальция в течение нескольких часов, а затем перегоняли. Прочие растворители и реагенты марки ХЧ и ОСЧ использовали без дополнительной очистки.

2.2. Синтез

2.2.1. Синтез исходных кластерных анионов бора

Декаборан-14. Исходный толуольный 20%-раствор декаборана-14 упаривали, а продукт сублимировали в вакууме (T_{суб} = 80°C, p = 1,3 Па).

Декагидро-клозо-декаборат триэтиламмония (Et₃NH)₂[B₁₀H₁₀] получали по методике [4] из декаборана-14 по схеме:



К раствору, содержащему 60 г (0.49 моль) декаборана-14 в толуоле при постоянном перемешивании прибавляли 140 мл (102 г, 1.00 моль) триэтиламина. Температуру раствора повышали до 100°C и реакционную смесь при постоянном перемешивании выдерживали в течение трех часов, а

затем кипятили еще несколько часов до образования осадка. Полученный осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали до постоянной массы. Получено 73 г (0.226 моль) $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ (80% от теор.)

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

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

2.2.2. Синтез сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона

Синтез исходных сульфониевых производных осуществляли по разработанному в нашей лаборатории методикам [9,24,87].

$(Bu_4N)[2-B_{10}H_9SC(NMe_2)_2]$ (1)

$(Bu_4N)[B_{10}H_{11}]$ (10 г, 27.6 ммоль) смешивали с тетраметилтиомочевинной (4.17 г, 31.5 ммоль) и растирали в ступке до однородности и переносили в круглодонную колбу на 100 мл. Полученную смесь нагревали в течение 4-х часов в атмосфере сухого аргона (до прекращения выделения газа) при 90 °С. К полученной оранжевой массе добавляли после охлаждения 50 мл горячей дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне до образования хлопьевидного осадка, который затем отфильтровывали и промывали 2*30 мл

дистиллированной воды, 2*30 этилацетата и 2*30 мл диэтилового эфира.

Выход

Данные элементного анализа для C₂₁H₅₇B₁₀N₃S - Вычислено (%): C 51.28; H 11.68; N 8.54; S 6.52; Найдено (%): C 51.01; H 11.72; N 8.42; S 6.36. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): 1.6 (d, 1B), -1.5 (d, 1B), -14.4 (s, 1B), -23.5 (d, 4B), -26.8 (d, 3B). ¹H ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 3.26 (s, 12H, NCH₃), 3.17 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.67 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.02 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 183.1 (SC), 58.3 (Bu₄N⁺), 43.3 (N(CH₃)₂), 23.3 (Bu₄N⁺), 19.3 (Bu₄N⁺), 12.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2961, 2874, 2465, 2363, 1569, 1497, 1472, 1387, 1261, 1206, 1160, 1113, 1055, 993, 941, 875, 668 см⁻¹.

(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (2)

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NMe₂)₂] (1 г, 2 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 25 мл и добавляли 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированного раствора гидрозина. Кипятили с обратным холодильником в течение 2-х часов, затем добавляли 40% водный раствор тетрабутиламмония (Bu₄N)OH (1.32 мл, 2 ммоль) и кипятили еще один час. После охлаждения раствора отгоняли примерно 3/4 растворителя на ротаторном испарителе и добавляли 15 мл дистиллированной воды. Осадок отфильтровывали и промывали 2*10 мл дистиллированной воды и 2*10 мл диэтилового эфира. Выход 1.17 г (1.85 ммоль, 91%)

Данные элементного анализа для C₃₂H₈₂B₁₀N₂S - Вычислено (%): C 60.51; H 13.01; N 4.41; S 5.05; Найдено (%): C 60.44; H 12.95; N 4.34; S 4.94. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): 0.8 (d, 2B), -17.3 (s, 1B), -22.9 (d, 4B), -24.4 (d, 2B), -27.0 (d, 1B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.15 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.66 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, n-Bu₄N⁺), 1.03 (t, 12H, n-Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉), -0.79 (s, SH). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 58.3 (2.29 (Bu₄N⁺), 23.2 (Bu₄N⁺), 19.3 (Bu₄N⁺), 12.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2957, 2872, 2438, 1475, 1380, 1143, 955, 880 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(*i*-Pr)₂] (3)

Соль **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль) и карбонат цезия (0.26 г, 0.78 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 10 мл диметилформамида и добавляли 2-бромпропан (0.3 мл, 3.3 ммоль). Раствор нагревали при 85 °С в течение 4 часов, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе. К полученному твердому остатку приливали 20 мл дистиллированной воды и 20 мл петролейного эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 20 минут до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 3*10 мл дистиллированной водой и 3*10 мл диэтилового эфира. Выход 88% (0.66 г, 1.38 ммоль)

Данные элементного анализа для C₂₂H₅₉B₁₀NS - Вычислено (%): C 55.29; H 12.44; N 2.93; S 6.71; Найдено (%): C 55.08; H 12.47; N 2.89; S 6.53. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 4.1 (d, 1B), -3.2 (d, 1B), -15.7 (s, 1B), -24.8 (d, 2B), -25.1 (d, 3B), -28.1 (d, 2B). ¹H ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 3.54 (m, 2H, SCH), 3.14 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.65 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.52 (d, 6H, CH(CH₃)₂), 1.41 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.01 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 58.9 (Bu₄N⁺), 45.2 (SCH), 23.9 (Bu₄N⁺), 23.4 (CH(CH₃)₂), 19.7 (Bu₄N⁺), 13.5 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2967, 2887, 2475, 1470, 1425, 1379, 1352, 1160, 1100, 1065, 991, 883 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(*n*-Pr)₂] (4)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs₂CO₃ (0.26 г, 0.78 ммоль) и 1-бромпропана (0.3 мл, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(*n*-Pr)₂]** (0.66 г, 1.39 ммоль). Выход 89%.

Данные элементного анализа для C₂₂H₅₉B₁₀NS - Вычислено (%): C 55.29; H 12.44; N 2.93; S 6.71; Найдено (%): C 55.11; H 12.33; N 2.91; S 6.55. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, δ, м.д.): 3.5 (d, 1B), -2.4 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.6 (d, 2B), -

25.1 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ^1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 3.14 (m, 8H, Bu_4N^+), 2.72 (dt, 4H, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 1.65 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.41 (m, 12H, CH_2CH_3 , Bu_4N^+), 1.01 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.95 (t, 6H, CH_2CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 58.9 (Bu_4N^+), 41.3 (SCH_2), 23.9 (Bu_4N^+), 22.4 (CH_2CH_3), 19.7 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+), 13.2 (CH_2CH_3). ИК (CCl_4): 2961, 2877, 2471, 1472, 1422, 1381, 1359, 1160, 1101, 1066, 998, 877 cm^{-1} .

***(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-Bu)₂]* (5)**

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs_2CO_3 (0.26 г, 0.78 ммоль) и 1-бромбутана (0.36 мл, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-Bu)₂]** (0.68 г, 1.35 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{24}\text{H}_{63}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{S}$ - Вычислено (%): C 56.97; H 12.55; N 2.77; S 6.34; Найдено (%): C 56.67; H 12.67; N 2.75; S 6.17. ^{11}B ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 3.5 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ^1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 3.14 (m, 8H, Bu_4N^+), 2.72 (dt, 4H, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 1.65 (m, 12H, SCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.41 (m, 12H, CH_2CH_3 , Bu_4N^+), 1.01 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.95 (t, 6H, CH_2CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 58.9 (Bu_4N^+), 41.5 (SCH_2), 28.3 (SCH_2CH_2), 23.9 (Bu_4N^+), 21.7 (CH_2CH_3), 19.7 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+), 13.1 (CH_2CH_3). ИК (CCl_4): 2960, 2875, 2474, 1472, 1420, 1381, 1363, 1164, 1107, 1065, 993, 883 cm^{-1} .

***(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₈H₁₇)₂]* (6)**

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs_2CO_3 (0.26 г, 0.78 ммоль) и 1-бромоктана (0.57 мл, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₈H₁₇)₂]** (0.85 г, 1.38 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{32}\text{H}_{79}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{S}$ - Вычислено (%): C 62.17; H 12.88; N 2.26; S 5.19; Найдено (%): C 61.99; H 12.76; N 2.20; S 5.04. ^{11}B ЯМР (CD_3CN , м.д.): 3.5 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -15.5 (s, 1B), -24.5 (d, 2B), -

25.2 (d, 3B), -28.2 (d, 2B). ^1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 3.14 (m, 8H, Bu_4N^+), 2.72 (dt, 4H, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 1.65 (m, 12H, SCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.41 (m, 12H, CH_2CH_3 , Bu_4N^+), 1.28 (m, 16H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{-C}_7\text{H}_2$), 1.01 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.95 (t, 6H, CH_2CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 58.9 (Bu_4N^+), 41.5 (SCH_2), 28.3 (SCH_2CH_2) 23.9 (Bu_4N^+), 21.7-18.8 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_7\text{H}_2$), 19.7 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+), 13.1 (CH_2CH_3). ИК (CCl_4): 2973, 2871, 2475, 1471, 1431, 1379, 1357, 1258, 1161, 1101, 1072, 985, 878 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₂H₂₅)₂] (7)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs_2CO_3 (0.26 г, 0.78 ммоль) и 1-бромдодекана (0.79 мл, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₂H₂₅)₂]** (1.04 г, 1.32 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{40}\text{H}_{95}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{S}$ - Вычислено (%): C 65.78; H 13.11; N 1.92; S 4.39; Найдено (%): C 65.47; H 13.02; N 1.89; S 4.29. ^1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 3.14 (m, 8H, Bu_4N^+), 2.72 (dt, 4H, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 1.65 (m, 12H, SCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.41 (m, 12H, CH_2CH_3 , Bu_4N^+), 1.28 (m, 32H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{-C}_{11}\text{H}_2$), 1.01 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.95 (t, 6H, CH_2CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 58.9 (Bu_4N^+), 41.5 (SCH_2), 28.4 (SCH_2CH_2) 23.9 (Bu_4N^+), 21.7-18.8 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_{11}\text{H}_2$), 19.7 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+), 13.1 (CH_2CH_3). ИК (CCl_4): 2969, 2921, 2855, 2488, 1633, 1417, 1415, 1380, 1341, 1272, 1065, 993, 901, 883, 821, 788, 534 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (8)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs_2CO_3 (0.26 г, 0.78 ммоль) и 1-бромоктадекана (1.1 г, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (1.15 г, 1.29 ммоль). Выход 82%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{52}\text{H}_{119}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{S}$ - Вычислено (%): C 69.49; H 13.34; N 1.56; S 3.57; Найдено (%): C 69.18; H 13.27; N 1.53; S 3.47.

^1H ЯМР (CD_3CN , δ , м.д.): 3.14 (m, 8H, Bu_4N^+), 2.72 (dt, 4H, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 1.65 (m, 12H, SCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.41 (m, 12H, CH_2CH_3 , Bu_4N^+), 1.28 (m, 56H, $\text{C}_4\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$), 1.01 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.95 (t, 6H, CH_2CH_3), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 58.9 (Bu_4N^+), 41.5 (SCH_2), 28.4 (SCH_2CH_2) 23.9 (Bu_4N^+), 21.7–18.8 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$), 19.7 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+), 13.1 (CH_2CH_3). ИК (CCl_4): 2963, 2920, 2847, 2488, 1630, 1469, 1420, 1380, 1328, 1267, 1154, 1108, 1066, 1028, 990, 943, 880, 830, 534 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂Ph)₂] (9)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs_2CO_3 (0.26 г, 0.78 ммоль) и бензилбромида (0.39 мл, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂Ph)₂]** (0.79 г, 1.38 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{30}\text{H}_{59}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{S}$ - Вычислено (%): C 62.77; H 10.36; N 2.44; S 5.58; Найдено (%): C 62.48; H 10.29; N 2.37; S 5.50. ^{11}B ЯМР (CD_3CN , м.д.): 4.6 (d, 1B), -2.5 (d, 1B), -14.6 (s, 1B), -24.6 (d, 5B), -28.1 (d, 2B). ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): 7.29 (m, 6H, Ph), 7.14 (m, 4H, Ph), 4.12 (d, 2H, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 3.87 (d, 2H, $\text{SCH}_\text{A}\text{H}_\text{B}$), 3.14 (m, 8H, Bu_4N^+), 3.15 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.65 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.42 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.01(t, 12H, Bu_4N^+), 0.60–2.10 (m, 9H, B_{10}H_9). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 133.7, 130.2, 129.3, 128.8 (Ph), 58.9 (Bu_4N^+), 47.8 (SCH_2), 24.0 (Bu_4N^+), 19.9 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 3065, 3030, 2961, 2876, 2460, 1603, 1496, 1469, 1419, 1380, 1363, 1319, 1239, 1167, 1076, 1029, 993, 943, 925, 894, 707, 667, 560, 481 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄] (10)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs_2CO_3 (0.26 г, 0.78 ммоль) и 1,4-дибромбутана (0.2 мл, 1.73 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄]** (0.6 г, 1.35 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для C₂₀H₅₃B₁₀NS - Вычислено (%): C 53.64; H 11.93; N 3.13; S 7.16; Найдено (%): C 53.32; H 12.01; N 3.10; S 7.04. ¹¹B (CD₃CN, м.д.): 1.8 (d, 1B), -4.9 (d, 1B), -17.0 (d, 1B), -26.5 (d, 2B), -27.4 (d, 3B), -30.6 (d, 2B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.08 (m, 10H, SCH_aH_b, Bu₄N⁺), 2.81 (m, 2H, SCH_aH_b), 2.03 (m, 2H, SCH₂CH_aH_b), 1.83 (m, 2H, SCH₂CH_aH_b), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (m, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.3 (Bu₄N⁺), 44.4 (SCH₂), 30.1 (SCH₂CH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2960, 2933, 2877, 2473, 1480, 1410, 1380, 1299, 1154, 1067, 1004, 997, 941, 867 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄O] (11)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (1 г, 1.57 ммоль), Cs₂CO₃ (0.26 г, 0.78 ммоль) и 2-бромэтилового эфира (0.22 мл, 1.73 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄O] (0.63 г, 1.36 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₂₀H₅₃B₁₀NOS - Вычислено (%): C 51.79; H 11.52; N 3.02; S 6.91; Найдено (%): C 51.58; H 11.47; N 2.94; S 6.72. ¹¹B (CD₃CN, м.д.): 1.6 (d, 1B), -4.8 (d, 1B), -18.9 (d, 1B), -26.4 (d, 2B), -27.3 (d, 3B), -30.7 (d, 2B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.07 (m, 2H, SCH_aH_b), 3.69 (m, 2H, SCH₂CH_aH_b), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 2.86 (m, 2H, SCH_aH_b), 2.63 (m, 2H, SCH₂CH_aH_b), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (m, 8H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 65.5 (SCH₂CH₂), 59.3 (Bu₄N⁺), 36.8 (SCH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2961, 2935, 2873, 2470, 1487, 1411, 1374, 1301, 1150, 1065, 1001, 987, 931, 862 см⁻¹.

(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄S-2-B₁₀H₉] (12)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (1 г, 1.57 ммоль), Cs₂CO₃ (0.26 г, 0.78 ммоль) и 1,2-дибромэтана (0.22 мл, 1.73 ммоль) получено (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄S-2-B₁₀H₉] (0.58 г, 0.69 ммоль). Выход 89%.

Данные элементного анализа для C₃₆H₉₈B₂₀N₂S₂ - Вычислено (%): C 51.5; H 11.76; N 3.34; S 7.64; Найдено (%): C 51.31; H 11.64; N 3.27; S 7.57. ¹¹B (CD₃CN, м.д.): 1.6 (d, 1B), -4.8 (d, 1B), -18.9 (d, 1B), -26.4 (d, 2B), -27.3 (d, 3B), -30.7 (d, 2B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.53 (m, 2H, SCH₂), 3.49 (m, 2H, SCH₂), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 2.91 (m, 2H, SCH₂), 2.87 (m, 2H, SCH₂), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (m, 8H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.3 (Bu₄N⁺), 34.2 (SCH₂), 34.1 (SCH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2960, 2931, 2877, 2481, 1485, 1410, 1388, 1301, 1150, 1067, 1022, 1005, 990, 941, 897 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (13)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (1 г, 1.57 ммоль), Cs₂CO₃ (0.26 г, 0.78 ммоль) и N-(бромметил)фталимида (0.79 г, 3.3 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (0.98 г, 1.38 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₃₄H₅₇B₁₀N₃O₄S - Вычислено (%): C 57.35; H 8.07; N 5.90; S 4.50; Найдено (%): C 57.19; H 8.01; N 5.77; S 4.43. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.5 (d, 1B), -4.4 (d, 1B), -18.2 (s, 1B), -26.5 (d, 5B), -30.1 (d, 2B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 7.79 (m, 8H, Ph), 5.08 (d, 2H, SCH₂H_b), 4.95 (d, 2H, SCH₂H_b), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.36 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.96 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 167.6 (CO), 135.8, 132.6, 124.4 (Ph), 59.3 (Bu₄N⁺), 49.6 (SCH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3466,5 3091, 3062, 3027, 2959, 2933,2871, 2520, 2477, 1770, 1711, 1613, 1468, 1423, 1388, 1362, 1320, 1186, 1100, 1087, 1026, 978, 931, 860, 796, 717, 661, 603, 527 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (14)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (1 г, 1.57 ммоль), Cs₂CO₃ (0.26 г, 0.78 ммоль) и N-(бромэтил)

фталимида (0.84 г, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (0.99 г, 1.35 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для C₃₆H₆₁B₁₀N₃O₄S - Вычислено (%): C 58.42; H 8.31; N 5.68; S 4.33; Найдено (%): C 58.26; H 8.27; N 5.57; S 4.23. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): 2.4 (d, 1B), -4.5 (d, 1B), -17.3 (s, 1B), -26.6 (d, 5B), -30.4 (d, 2B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 7.78 (m, 8H, Ph_a), 7.71 (m, 8H, Ph_b), 3.99, 3.90 (m, 4H, SCH₂CH₂), 3.08 (m, 12H, Bu₄N⁺, SCH₂), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.96 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР(CD₃CN, м.д.): 168.8 (C=O), 135.2, 133.0, 123.9 (Ph), 59.3 (Bu₄N⁺), 41.5 (SCH₂), 35.0 (SCH₂CH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.7 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3466, 3098, 3064, 3031, 2959, 2930, 2874, 2515, 2481, 1772, 1714, 1613, 1467, 1430, 1396, 1361, 1322, 1186, 1105, 1087, 1026, 977, 933, 864, 797, 717, 668, 605, 530 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (15)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs₂CO₃ (0.26 г, 0.78 ммоль) и N-(бромпропил) фталимида (0.88 г, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (1.06 г, 1.38 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₃₈H₆₅B₁₀N₃O₄S - Вычислено (%): C 59.42; H 8.53; N 5.47; S 4.17; Найдено (%): C 59.18; H 8.49; N 5.32; S 4.08. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): 2.9 (d, 1B), -3.8 (d, 1B), -16.7 (s, 1B), -26.3 (d, 5B), -29.5 (d, 2B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 7.79 (m, 8H, Ph), 3.65 (t, 4H, CH₂CH₂), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 2.70 (m, 4H, SCH₂), 2.02 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.36 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.96 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 169.2 (C=O), 135.1, 133.2, 123.8 (Ph), 59.3 (Bu₄N⁺) 39.96 (SCH₂), 37.1 (CH₂CH₂), 26.2 (SCH₂CH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3466, 3082, 3060, 3025, 2956, 2928, 2875, 2517, 2467,

1773., 1704, 1613, 1465, 1435, 1396, 1372, 1323, 1188, 1169, 1107, 1084, 1010, 989, 941, 880,789, 716, 645, 599, 528 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂COOC₂H₅)₂] (16)

Получали по аналогичной методике для соединения **3**. Из **(Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH]** (1 г, 1.57 ммоль), Cs₂CO₃ (0.26 г, 0.78 ммоль) и этилбромацетата (0.36 мл, 3.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂COOC₂H₅)₂]** (0.77 г, 1.36 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₂₄H₅₉B₁₀NO₄S - Вычислено (%): C 50.94; H 10.51; N 2.47; S 5.67; Найдено (%): C 50.78; H 10.54; N 2.44; S 5.53. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.7 (d, 1B), -3.0 (d, 1B), -15.3 (s, 1B), -24.3 (d, 5B), -28.5 (d, 2B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.23dq, 4H, OCH₂, 3.80(d, 2H, SCH_AH_B), 3.66 (d, 2H, SCH_AH_B), 3.17 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.67 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.30 (t, 6H, OCH₂CH₃) 1.03 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.60–2.10 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 165.9 (COO), 62.8 (OCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 44.9 (SCH₂), 23.9 (Bu₄N⁺), 19.9 (Bu₄N⁺), 13.9 (CH₂CH₃), 13.4 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2962, 2906, 2876, 2463, 2430, 1739, 1483, 1464, 1382, 1299, 1181, 1144, 1097, 1023, 944, 921, 882, 859 cm^{-1} .

2.2.3. Синтез аммониевых производных клозо-декаборатного аниона

Синтез аммониевых производных проводили по известным методикам алкилирования аммониевого производного клозо-додекаборатного аниона [30].

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NCCH₃] (17)

Соль **(Bu₄N)[B₁₀H₁₁]** (10 г, 27.6 ммоль) помещали в круглодонную колбу на 50 мл и приливали 20 мл ацетонитрила CH₃CN. Полученную реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в атмосфере сухого аргона в течение 4 часов. После чего раствор упаривали на роторном испарителе и к полученному твердому остатку приливали 30 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение

10 минут. Полученный хлопьевидный осадок отфильтровывали и промывали 2*30 мл дистиллированной водой и 2*30 мл диэтиловым эфиром. Выход 10.2 г (92%).

Данные элементного анализа для C₁₈H₄₈B₁₀N₂ – Вычислено (%): C 53.95; H 12.07; N 6.99; Найдено (%): C 53.73; H 11.96; N 6.79. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): 0.7 (d, 1B), -2.3 (d, 1B), -20.6 (s, 1B), -25.9 (d, 4B), -28.5 (d, 3B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 2.59 (s, 3H, CH₃), 1.81 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 175.3 (NC), 59.4 (Bu₄N⁺), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺). 13.8 (Bu₄N⁺), 3.5 (CH₃). ИК (CCl₄): 2967, 2905, 2877, 2470, 2427, 1710, 1480, 1431, 1329, 1170, 1104, 1005, 948, 886, 641, 531 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₃] (17)

Соль (Bu₄N)[2-B₁₀H₉NCCH₃] (1 г, 2.4 ммоль) помещали в колбу на 50 мл и приливали 20 мл 95-% этанола, затем к полученной реакционной смеси добавляли 5 мл конц. раствора N₂H₄*H₂O и 10 мл дистиллированной воды. Реакционный раствор кипятили в течение 5 часов при постоянном перемешивании. После этого реакционную смесь концентрировали на роторном испарителе и промывали твердый остаток последовательно водой и этанолом. Твердый продукт перекристаллизовывали из метанола. Выход 0.82 г (87%)

Данные элементного анализа для C₁₆H₄₈B₁₀N₂ - Вычислено (%): C 51.02; H 12.84; N 7.44; Найдено (%): C 50.86; H 12.78; N 7.36. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): 1.0 (d, 1B), -2.8 (d, 1B), -13.7 (s, 1B), -22.9 (d, 2B), -28.0 (d, 2B), -28.0 (d, 3B). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.31 (s, 3H, NH₃), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.81 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.4 (Bu₄N⁺), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺). 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2971, 2912, 2871, 2470, 1731, 1476, 1455, 1344, 1271, 1170, 1141, 1020, 941, 814, 671 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(*n*-Pr)₃] (18)

Соль **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₃]** (0.5 г, 1.33 ммоль) и гидроксид калия **КОН** (1.12 г, 20 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 10 мл диметилформамида. К полученной реакционной смеси добавляли 1-бромпропан (0.61 мл, 6.65 ммоль) и оставляли перемешиваться в течение 2 дней при комнатной температуре. После чего, полученную реакционную смесь упаривали на ротаторном испарителе, а к полученному твердому остатку приливали 10 мл смеси ацетонитрил/дихлорметан в соотношении 1/1 и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут. Полученный раствор отфильтровывали от бромида и остатков гидроксида калия, и упаривали. Дальнейшую очистку аммониевого производного проводили с помощью флэш-хроматографии (SiO₂). Выход 0.61 г (91%).

Данные элементного анализа для C₂₅H₆₆B₁₀N₂ - Вычислено (%): С 59.7; Н 13.23; N 5.57; Найдено (%): С 59.49; Н 13.17; N 5.47. ¹¹В ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 1.2 (d, 1В), -3.9 (s, 1В), -5.0 (d, 1В), -23.7 (d, 4В), -29.3 (d, 3В). ¹Н ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.42 (m, 8H, Bu₄N⁺), 2.95 (m, 6H, NCH₂), 1.81 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.62 (m, 6H, NCH₂CH₂), 1.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.79 (t, 9H, CH₃). ¹³С ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 63.5 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 24.5 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺), 17.3 (NCH₂CH₂), 13.9 (Bu₄N⁺), 11.5 (CH₃). ИК (CCl₄): 2963, 2938, 2875, 2469, 1471, 1378, 1320, 1065, 1001, 959, 884, 845, 823, 763, 741 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(*n*-Bu)₃] (19)

Получали по аналогичной методике для соединения **22**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₃]** (0.5 г, 1.33 ммоль), КОН (1.12 г, 20 ммоль) и 1-бромбутана (0.72 мл, 6.65 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(*n*-Bu)₃]** (0.65 г, 1.2 ммоль). Выход 90%.

Данные элементного анализа для C₂₈H₇₂B₁₀N₂ - Вычислено (%): С 61.71; Н 13.32; N 5.14; Найдено (%): С 61.49; Н 13.21; N 4.99. ¹¹В ЯМР

$((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 1.2 (d, 1B), -3.9 (s, 1B), -5.0 (d, 1B), -23.7 (d, 4B), -29.3 (d, 3B). ^1H ЯМР $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.42 (m, 8H, Bu_4N^+), 3.01 (m, 6H, NCH_2), 1.81 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.62 (m, 6H, NCH_2CH_2), 1.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.22 (m, 6H, CH_2CH_3), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.88 (t, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 61.7 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 26.0 (NCH_2CH_2), 24.5 (Bu_4N^+), 21.0 (CH_2CH_3), 20.4 (Bu_4N^+), 14.1 (CH_3), 13.9 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2970, 2948, 2870, 2474, 1478, 1368, 1327, 1072, 1005, 954, 891, 840, 830, 770, 731 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₈H₁₇)₃] (20)

Получали по аналогичной методике для соединения **22**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₃]** (0.5 г, 1.33 ммоль), KOH (1.12 г, 20 ммоль) и 1-бромоктана (1.16 мл, 6.65 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₈H₁₇)₃]** (0.82 г, 1.16 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₄₀H₉₆B₁₀N₂ - Вычислено (%): C 67.35; H 13.56; N 3.93; Найдено (%): C 67.09; H 13.5; N 3.88. ^{11}B ЯМР $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 1.2 (d, 1B), -3.9 (s, 1B), -5.0 (d, 1B), -23.7 (d, 4B), -29.3 (d, 3B). ^1H ЯМР $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.43 (m, 8H, Bu_4N^+), 3.01 (m, 6H, NCH_2), 1.81 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.64 (m, 6H, NCH_2CH_2), 1.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.27 (m, 30H, $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_7\text{H}_2$), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.88 (t, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 62.0 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 32.5-24.0 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_7\text{H}_2$), 23.3 (Bu_4N^+), 20.4 (Bu_4N^+), 14.4 (CH_3), 13.9 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2970, 2928, 2865, 2476, 1466, 1388, 1310, 1072, 996, 966, 879, 852, 816, 770, 736 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₂H₂₅)₃] (21)

Получали по аналогичной методике для соединения **22**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₃]** (0.5 г, 1.33 ммоль), KOH (1.12 г, 20 ммоль) и 1-бромдодекана (1.59 мл, 6.65 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₂H₂₅)₃]** (1.02 г, 1.16 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₅₂H₁₂₀B₁₀N₂ - Вычислено (%): C 70.84; H 13.72; N 3.18; Найдено (%): C 70.69; H 13.76; N 3.16. ^{11}B ЯМР

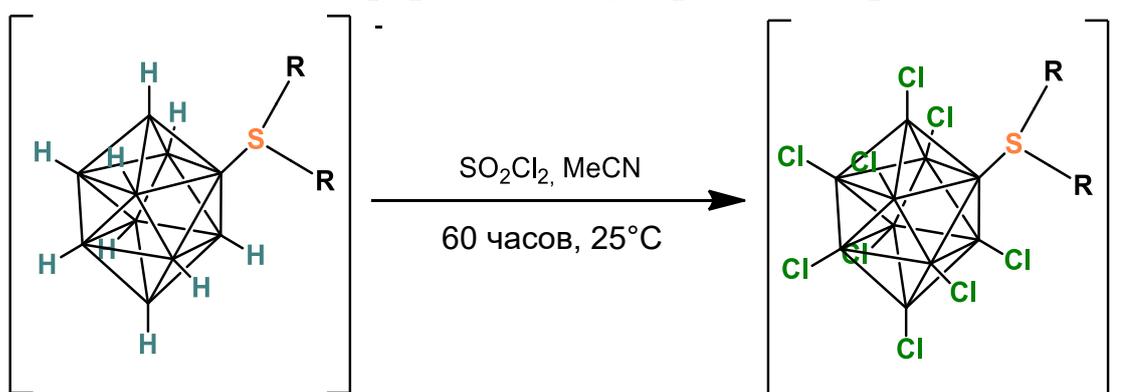
((CD₃)₂CO, м.д.): 1.2 (d, 1B), -3.9 (s, 1B), -5.0 (d, 1B), -23.7 (d, 4B), -29.3 (d, 3B). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 3.01 (m, 6H, NCH₂), 1.81 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.64 (m, 6H, NCH₂CH₂), 1.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.27 (m, 54H, C3H₂-C11H₂), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.88 (t, 9H, CH₃). ¹³C ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 62.0 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 32.5-24.0 (C2H₂-C11H₂), 23.3 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺), 14.4 (CH₃), 13.9 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2973, 2933, 2880, 2462, 1476, 1368, 1325, 1060, 1008, 954, 891, 838, 828, 753, 748 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₈H₃₇)₃] (22)

Получали по аналогичной методике для соединения **22**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₃] (0.5 г, 1.33 ммоль), KOH (1.12 г, 20 ммоль) и 1-бромоктадекана (2.22 г, 6.65 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₈H₃₇)₃] (1.23 г, 1.09 ммоль). Выход 82%.

Данные элементного анализа для C₇₀H₁₅₆B₁₀N₂ - Вычислено (%): C 74.13; H 13.86; N 2.47; Найдено (%): C 74.01; H 13.74; N 2.42. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 1.2 (d, 1B), -3.9 (s, 1B), -5.0 (d, 1B), -23.7 (d, 4B), -29.3 (d, 3B). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 3.01 (m, 6H, NCH₂), 1.81 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.64 (m, 6H, NCH₂CH₂), 1.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.27 (m, 84H, C3H₂-C17H₂), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.88 (t, 9H, CH₃). ¹³C ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 62.0 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 32.5-24.0 (C2H₂-C17H₂), 23.3 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺), 14.4 (CH₃), 13.9 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2973, 2933, 2870, 2479, 1466, 1385, 1313, 1065, 1008, 954, 894, 838, 828, 756, 748 см⁻¹.

2.2.4. Синтез хлорированных сульфониевых производных



(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉SC(NMe₂)₂] (23)

Соль **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉SC(NMe₂)₂]** (0.5 г, 1.02 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 5 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, после чего медленно по каплям приливали 10-и кратный избыток сульфурилхлорида (7.39 мл, 91.5 ммоль) в среде сухого аргона при постоянном перемешивании. Затем медленно нагревали реакционный раствор до комнатной температуры и оставляли на 5 суток, после чего реакционную смесь упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл петролейного эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Раствор декантировали и повторяли процедуру еще раз. Полученный осадок отфильтровывали и последовательно промывали 2*10 мл петролейным эфиром, 2*10 мл дистиллированной воды и 2*10 диэтиловым эфиром. Выход 0.71 г, 0.89 ммоль (87%).

Данные элементного анализа для C₂₁H₄₈B₁₀Cl₉N₃S - Вычислено (%): C 31.45; H 6.03; N 5.24; S 4.00; Найдено (%): C 31.30; H 6.00; N 5.10; S 3.90. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂SO, м.д.): -3.4 (1B, B1), -5.5 (1B, B10), -12.0 (7B, B3-9), -16.6 (1B, B2). ¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, м.д.): 3.26 (12H, s, NCH₃), 3.16 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.57 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.30 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.94 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР ((CD₃)₂SO, м.д.): 172.5 (SC), 57.5 (Bu₄N⁺), 44.3 (NCH₃), 23.1 (Bu₄N⁺), 19.2 (Bu₄N⁺), 13.5 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2962, 2935, 2876, 1470, 1458, 1429, 1360, 1312, 1276, 1259, 1240, 1155, 1114, 1001, 925, 897, 881, 839, 786, 760, 560, 526 см⁻¹.

(Bu₄N)2[2-B₁₀Cl₉SH] (24)

Соль **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉SC(NMe₂)₂]** (0.5 г, 0.62 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 10 мл ацетонитрила. К полученному раствору приливали 5 мл концентрированного раствора гидразина N₂H₄*H₂O. После чего реакционную смесь нагревали до 60 °С и оставляли перемешиваться в

течение 2 часов в атмосфере сухого аргона. Затем колбу охлаждали до комнатной температуры и приливали 0.4 мл 40% водного раствора гидроксида тетрабутиламмония (Bu_4N)OH (0.16 г, 0.62 ммоль). Раствор упаривали на роторном испарителе, а к полученной вязкой массе приливали 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут до образования хлопьеобразного осадка. Полученный осадок отфильтровывали и последовательно промывали 2*10 мл дистиллированной воды и 2*10 диэтиловым эфиром. Выход 0.52 г, 0.55 ммоль (89%).

Данные элементного анализа для $\text{C}_{32}\text{H}_{73}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2\text{S}$ - Вычислено (%): C 40.66; H 7.78; N 2.96; S 3.39; Найдено (%): C 40.47; H 7.71; N 2.90; S 3.27. ^{11}B ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, м.д.): -2.5 (2В, В1,10), -9.7 (7В, В3-9), -13.7 (1В, В2). ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, м.д.): 3.16 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.57 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.30 (m, 8H, Bu_4N^+), 0.94 (t, 12H, Bu_4N^+), -0.03 (1H, s, SH). ^{13}C ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, м.д.): 57.5 (Bu_4N^+), 23.1 (Bu_4N^+), 19.2 (Bu_4N^+), 13.5 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2961, 2922, 2870, 2851, 1470, 1421, 1371, 1360, 1307, 1245, 1179, 1150, 1107, 1001, 921, 899, 878, 842, 785, 762, 525 cm^{-1} .

***(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(i-Pr)₂]* (25)**

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(i-Pr)₂]** (0.5 г, 1.05 ммоль) и SO_2Cl_2 (7.61 мл, 94.1 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(i-Pr)₂]** (0.71 г, 0.90 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{NS}$ - Вычислено (%): C 33.54; H 6.39; N 1.78; S 4.07; Найдено (%): C 33.40; H 6.42; N 1.75; S 3.98. ^{11}B ЯМР (CD_3CN , м.д.): 0.2 (1В, В1), -4.0 (1В, В10), -6.1 (1В, В4), -10.3 (6В, В3, 5-9), -17.5 (1В, В2). ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): 4.15 (m, 2H, C1H), 3.07 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.60 (m, 14H, C2H_3 , Bu_4N^+), 1.34 (m, 8H, Bu_4N^+), 0.97 (t, 12H, Bu_4N^+). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 59.3 (Bu_4N^+), 44.6 (C1), 24.3 (Bu_4N^+), 22.4 (C2), 20.3

(Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2965, 2936, 2876, 1470, 1418, 1381, 1362, 1312, 1245, 1156, 1111, 1002, 925, 881, 838, 796, 753, 525 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-Pr)₂] (26)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-Pr)₂] (0.5 г, 1.05 ммоль) и SO₂Cl₂ (7.61 мл, 94.1 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-Pr)₂] (0.73 г, 0.92 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₂₂H₅₀B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 33.54; H 6.39; N 1.78; S 4.07; Найдено (%): C 33.37; H 6.33; N 1.73; S 3.97. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): м.д. 3.34 (m, 4H, C1H₂), 3.07 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.79 (m, 6H, C2H₂), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.01 (t, 6H, C3H₃), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): м.д. 59.4 (Bu₄N⁺), 40.9 (C1), 24.3 (Bu₄N⁺), 21.3 (C2), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺), 13.0 (C3). ИК (CCl₄): 2965, 2936, 2876, 1470, 1418, 1381, 1362, 1310, 1244, 1183, 1156, 1111, 1002, 925, 881, 837, 784, 758, 525 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-Bu)₂] (27)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-Bu)₂] (0.5 г, 0.99 ммоль) и SO₂Cl₂ (7.19 мл, 88.9 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-Bu)₂] (0.74 г, 0.87 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₂₄H₅₄B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 35.33; H 6.67; N 1.71; S 3.93; Найдено (%): C 35.15; H 6.62; N 1.7; S 3.90. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.37 (m, 4H, C1H₂), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.74 (m, 4H, C2H₂), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.41 (m, 4H, C3H₂), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺), 09.91 (t, 6H, C4H₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.4 (Bu₄N⁺), 38.8 (C1), 29.5 (C2), 24.3 (Bu₄N⁺), 22.1 (C3), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺), 13.5 (C4). ИК (CCl₄): 2960, 2925, 2873, 2851, 1470, 1418, 1381, 1363, 1309, 1244, 1183, 1151, 1003, 926, 894, 841, 789, 738, 527 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₈H₁₇)₂] (28)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₈H₁₇)₂]** (0.5 г, 0.81 ммоль) и SO₂Cl₂ (5.88 мл, 72.8 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₈H₁₇)₂]** (0.65 г, 0.69 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для C₃₂H₇₀B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 41.41; H 7.60; N 1.51; S 3.45; Найдено (%): C 41.22; H 7.66; N 1.48; S 3.41. ¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.35 (m, 4H, C1H₂), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.77 (m, 4H, C2H₂), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.36 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.28 (m, 20H, C3H₂-C7H₂), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.88 (t, 6H, C8H₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.4 (Bu₄N⁺), 39.1 (C1), 32.4 (C2), 29.6 (C3), 29.3 (C4), 28.7 (C5), 27.5 (C6), 24.3 (Bu₄N⁺), 23.3 (C7), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺), 13.5 (C8). ИК (CCl₄): 2961, 2927, 2871, 2856, 1469, 1419, 1381, 1363, 1307, 1243, 1183, 1154, 1110, 1003, 926, 895, 878, 841, 788, 761, 526 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₂H₂₅)₂] (29)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₂H₂₅)₂]** (0.5 г, 0.68 ммоль) и SO₂Cl₂ (4.98 мл, 61.6 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₂H₂₅)₂]** (0.61 г, 0.59 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₄₀H₈₆B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 46.18; H 8.33; N 1.35; S 3.08; Найдено (%): C 45.92; H 8.26; N 1.32; S 3.04. ¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.36 (m, 4H, C1H₂), (m, 4H, C2H₂), 3.12 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.76 (m, 4H, C3H₂), 1.6 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.26 (m, 56H, C4H₂-C11H₂), 1.28 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.02 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.88 (t, 6H, C12H₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.4 (Bu₄N⁺), 39.1 (C1), 32.4 (C2), 32.4-29.7 (C3-C8), 28.6 (C9), 27.6 (C10), 24.3 (Bu₄N⁺), 23.1 (C11), 20.3 (Bu₄N⁺), 14.3 (C12), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): ИК (CCl₄): 2962, 2927, 2873, 2855, 1469, 1418, 1381, 1363, 1307, 1242, 1183, 1155, 1112, 1004, 924, 895, 880, 840, 788, 760, 526 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (30)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.5 г, 0.56 ммоль) и SO₂Cl₂ (4.05 мл, 50.1 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.57 г, 0.47 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для C₅₂H₁₁₀B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 51.67; H 9.17; N 1.16; S 2.65; Найдено (%): C 51.37; H 9.12; N 1.13; S 2.62. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.42 (m, 4H, C1H₂), 3.28 (m, 4H, C2H₂), 3.12 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.76 (m, 4H, C3H₂), 1.6 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.26 (m, 56H, C4H₂-C17H₂), 1.28 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.02 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.88 (t, 6H, C18H₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.4 (Bu₄N⁺), 39.1 (C1), 32.4 (C2), 32.4-29.7 (C3-C8), 29.2 (C14), 28.6 (C15), 27.6 (C16), 24.3 (Bu₄N⁺), 23.1 (C17), 20.3 (Bu₄N⁺), 14.3 (C18), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2962, 2926, 2875, 2855, 1470, 1420, 1380, 1307, 1238, 1185, 1156, 1112, 1004, 926, 895, 842, 785, 760, 526 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂Ph)₂] (31)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂Ph)₂]** (0.5 г, 0.87 ммоль) и SO₂Cl₂ (6.34 мл, 78.4 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂Ph)₂]** (0.67 г, 0.76 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₃₀H₅₀B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 40.76; H 5.70; N 1.58; S 3.63; Найдено (%): C 40.46; H 5.64; N 1.54; S 3.58. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 7.22, 7.08 (m, 12H, Ph), 4.67 (m, 4H, C1H₂), 3.07 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 131.9, 130.8, 130.1, 130.0 (Ph), 59.4 (Bu₄N⁺), 44.2 (C1), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2964, 2934, 2876, 1496, 1470, 1457, 1418, 1382, 1319, 1284, 1238, 1183, 1156, 1005, 926, 883, 849, 785, 699, 579, 524, 473, 453 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉-cyclo-S(CH₂)₄] (32)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄]** (0.5 г, 1.11 ммоль) и SO₂Cl₂ (8.12 мл, 100.5 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉-cyclo-S(CH₂)₄]** (0.74 г, 97.7 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₂₀H₄₄B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 31.70; H 5.85; N 1.85; S 4.23; Найдено (%): C 31.58; H 5.90; N 1.83; S 4.13. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 3.72 (m, 2H, C1H_aH_b), 3.39 (m, 2H, C1H_aH_b), 3.07 (m, 8H, Bu₄N⁺), 2.32 (m, 2H, C2H_{2a}), 2.11 (C2H_{2b}), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.4 (Bu₄N⁺), 40.5 (C1), 31.1 (C2), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2963, 2935, 2876, 1471, 1458, 1429, 1382, 1360, 1312, 1276, 1259, 1242, 1155, 1114, 1001, 927, 897, 881, 839, 785, 760, 560, 526, 463 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉-cyclo-S(CH₂)₄O] (33)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄O]** (0.5 г, 1.08 ммоль) и SO₂Cl₂ (7.84 мл, 97.0 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉-cyclo-S(CH₂)₄O]** (0.72 г, 92.9 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для C₂₀H₄₄B₁₀Cl₉NOS - Вычислено (%): C 31.04; H 5.73; N 1.81; S 4.14; Найдено (%): C 30.76; H 5.69; N 1.79; S 4.09. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.24 (m, 2H, SCH_aH_b), 4.00 (m, 2H, SCH_aH_b), 3.75 (m, 4H, SCH₂CH₂), 3.08 (m, 8H, (Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, (Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 64.2 (SCH₂CH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 39.4 (SCH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2937, 2875, 1470, 1412, 1388, 1314, 1277, 1240, 1190, 1157, 1100, 1030, 1001, 930, 881, 847, 740, 675, 525 см⁻¹.

(Bu₄N)₂[2-B₁₀Cl₉-cyclo-S(CH₂)₄S-2-B₁₀Cl₉] (34)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉-cyclo-S(CH₂)₄S-2-B₁₀Cl₉]** (0.5 г, 0.59 ммоль) и SO₂Cl₂ (8.66 мл, 107.2 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉-cyclo-S(CH₂)₄S-2-B₁₀Cl₉]** (0.73 г, 50.1 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для C₃₆H₈₀B₂₀Cl₁₈N₂S₂ - Вычислено (%): C 29.62; H 5.52; N 1.92; S 4.39; Найдено (%): C 29.43; H 5.50; N 1.87; S 4.28. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.09 (d, 4H, SCH_aH_b), 3.74 (d, 4H, SCH_aH_b), 3.08 (m, 16H, (Bu₄N⁺), 1.60 (m, 16H, (Bu₄N⁺), 1.34 (m, 16H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 24H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.3 (Bu₄N⁺), 32.7 (SC), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2966, 2935, 2877, 1465, 1420, 1380, 1309, 1237, 1187, 1150, 1027, 997, 880, 841, 737, 671, 524 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (35)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (0.5 г, 0.70 ммоль) и SO₂Cl₂ (5.11 мл, 63.2 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (0.62 г, 0.61 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₃₄H₄₈B₁₀Cl₉N₃O₄S - Вычислено (%): C 39.96; H 4.73; N 4.11; S 3.14; Найдено (%): C 39.72; H 4.69; N 4.06; S 3.06. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 7.79 (m, 8H, Ph), 5.26 (d, 2H, J=12.29, SCH_aH_b), 5.17 (d, 2H, J=12.29, SCH_aH_b), 3.08 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.36 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 0.96 (t, 12H, *n*-Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 167.6 (CO), 135.8, 132.6, 124.4 (Ph), 59.3 (*n*-Bu₄N⁺), 55.8 (SCH₂), 24.3 (*n*-Bu₄N⁺), 20.3 (*n*-Bu₄N⁺), 13.8 (*n*-Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3368, 3318, 3241, 3175, 2955, 2912, 2851, 1762, 1729, 1610, 1542, 1465, 1419, 1372, 1185, 1159, 1105, 1083, 1002, 933, 845, 786, 761, 719, 690, 671, 650, 620, 583, 520 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (36)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (0.5 г, 0.67 ммоль) и SO₂Cl₂ (4.91 мл, 60.9 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (0.59 г, 0.56 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для C₃₆H₅₂B₁₀Cl₉N₃O₄S - Вычислено (%): C 41.17; H 4.99; N 4.00; S 3.05; Найдено (%): C 40.97; H 4.95; N 3.90; S 2.98. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 7.79 (m, 8H, Ph), 4.17, 4.08 (m, 4H, SCH₂CH₂), 3.45, 3.22 (m, 4H, SCH_aH_b), 3.08 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 0.96 (t, 12H, *n*-Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 169.2 (C=O), 135.2, 133.2, 123.9 (Ph), 59.4 (*n*-Bu₄N⁺), 44.7 (C1), 32.2 (C2), 24.3 (*n*-Bu₄N⁺), 20.3 (*n*-Bu₄N⁺), 13.8 (*n*-Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3371, 3315, 3239, 3181, 2956, 2912, 2852, 1764, 1730, 1613, 1540, 1467, 1420, 1374, 1186, 1151, 1103, 1080, 1004, 929, 840, 787, 761, 720, 692, 670, 649, 619, 585, 522 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (37)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (0.5 г, 0.65 ммоль) и SO₂Cl₂ (4.73 мл, 58.6 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (0.59 г, 0.55 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для C₃₈H₅₆B₁₀Cl₉N₃O₄S - Вычислено (%): C 42.33; H 5.23; N 3.89; S 2.97; Найдено (%): C 41.99; H 5.20; N 3.81; S 2.91. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 7.79 (m, 8H, Ph), 3.72 (t, 4H, CH₂CH₂), 3.50 (m, 2H, SCH_aH_b), 3.31 (m, 2H, SCH_aH_b), 3.08 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 2.16 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.60 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, *n*-Bu₄N⁺), 0.96 (t, 12H, *n*-Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 169.2 (C=O), 135.2, 133.2, 123.9

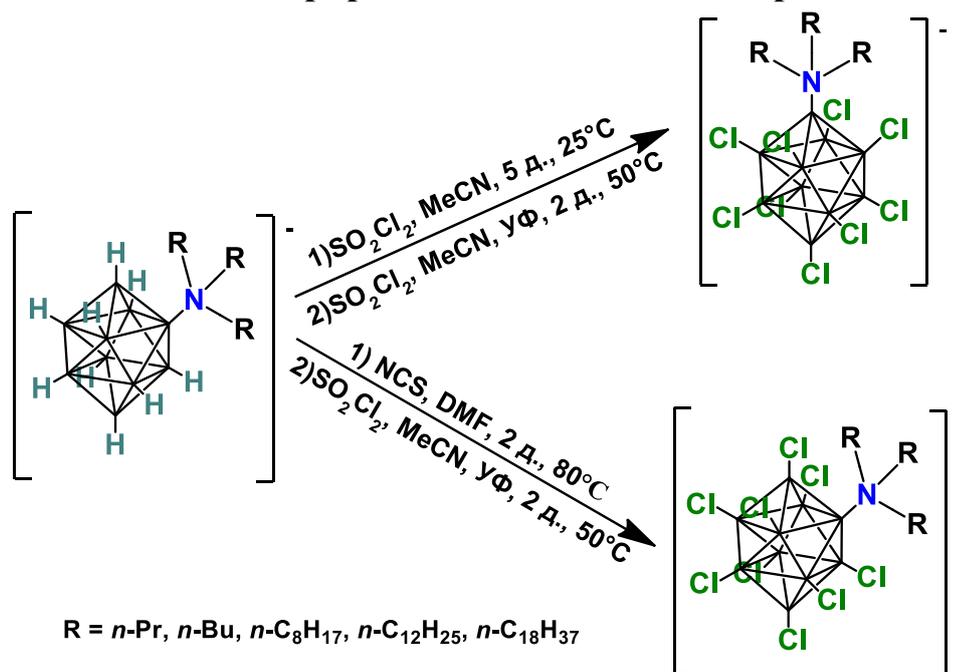
(Ph), 59.3 (*n*-Bu₄N⁺), 36.9 (CH₂CH₂, SCH₂), 27.0 (SCH₂CH₂), 24.3 (*n*-Bu₄N⁺), 20.3 (*n*-Bu₄N⁺), 13.8 (*n*-Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3369, 3314, 3238, 3181, 2956, 2910, 2849, 1762, 1732, 1613, 1540, 1467, 1420, 1375, 1185, 1149, 1107, 1078, 999, 927, 842, 786, 761, 721, 693, 670, 621, 586, 521 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂COOC₂H₅)₂] (38)

Получали по аналогичной методике для соединения **23**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂COOC₂H₅)₂] (0.5 г, 0.88 ммоль) и SO₂Cl₂ (6.4 мл, 79.2 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(CH₂COOC₂H₅)₂] (0.67 г, 0.76 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₂₄H₅₀B₁₀Cl₉N₄O₄S - Вычислено (%): C 32.91; H 5.75; N 1.59; S 3.66; Найдено (%): C 32.68; H 5.70; N 1.55; S 3.55. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.34 (m, 4H, SCH₂), 4.21 (m, 4H, COOCH₂), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.26 (t, 6H, CH₃), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 165.4 (COO), 62.8 (OCH₂), 59.3 (*n*-Bu₄N⁺), 41.4 (SCH₂), 24.3 (*n*-Bu₄N⁺), 20.3 (*n*-Bu₄N⁺), 14.1 (CH₂CH₃), 13.8 (*n*-Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2931, 2875, 1471, 1412, 1391, 1314, 1222, 1245, 1190, 1150, 1099, 1030, 999, 930, 882, 847, 737, 675, 524 см⁻¹.

2.2.5. Синтез хлорированных аммониевых производных



(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉NH₃] (39)

Соль (Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₃] (0.5 г, 1.33 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 3 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, после чего медленно по каплям приливали 10-кратный избыток сульфурилхлорида (9.65 мл, 119.46 ммоль) в среде сухого аргона при постоянном перемешивании. Затем медленно нагревали реакционный раствор до комнатной температуры и оставляли на 5 суток, после чего реакционную смесь упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл петролейного эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Раствор декантировали и повторяли процедуру еще раз. Полученный осадок отфильтровывали и последовательно промывали 2*10 мл петролейным эфиром, 2*10 мл дистиллированной воды и 2*10 диэтиловым эфиром. Выход 88%. (0.8 г, 1.17 ммоль)

Данные элементного анализа для C₁₆H₃₉B₁₀Cl₉N₂ - Вычислено (%): C 27.98; H 5.72; N 4.08; Найдено (%): C 27.75; H 5.77; N 4.04. ¹¹B ЯМР (CD₃CN,

м.д.): -2.9 (s, 1B), -4.8 (s, 1B), -11.2 (s, 6B), -15.8 (s, 1B). ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): 3.08 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.60 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.34 (m, 8H, Bu_4N^+), 0.97 (t, 12H, Bu_4N^+). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 59.3 (Bu_4N^+), 24.3 (Bu_4N^+), 20.3 (Bu_4N^+), 13.8 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2961, 2922, 2870, 2851, 1470, 1421, 1371, 1360, 1307, 1245, 1179, 1150, 1107, 1001, 921, 899, 878, 842, 785, 762, 525 cm^{-1} .

(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-Pr)₃] (40)

Соль ***(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-Pr)₃] (0.5 г, 0.99 ммоль)*** помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 5 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, после чего медленно по каплям приливали 10-и кратный избыток сульфурилхлорида (7.2 мл, 89.1 ммоль) в среде сухого аргона при постоянном перемешивании. Затем медленно нагревали реакционный раствор до комнатной температуры и оставляли на 5 суток, после чего реакцию смесь упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции. Полученный твердый остаток заново растворяли в 3 мл ацетонитрила и приливали свежий 5-и кратный избыток сульфурилхлорида (3.6 мл, 44.55 ммоль) и облучали УФ при температуре 50 °С в течение 2 суток при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После чего, реакцию смесь снова упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции, а к полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл дихлорметана и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут. Затем органическую фазу отделяли на центрифуге и упаривали на роторном испарителе. Окончательную очистку проводили с помощью флэш-хроматографии (SiO_2). Выход 84%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{25}\text{H}_{57}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2$ - Вычислено (%): C 36.94; H 7.07; N 3.45; Найдено (%): C 36.76; H 7.00; N 3.39. ^{11}B ЯМР (CD_3CN , м.д.): м.д. 4.4 (s, 1B), - 9.2 (s, 4B), -10.5 (s, 5B). ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): 3.71 (m, 6H, NCH_2), 3.08 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.91 (m, 6H, NCH_2CH_2), 1.60 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.34 (m, 8H, Bu_4N^+), 0.97 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.94 (t, 9H, CH_2CH_3). ^{13}C ЯМР

(CD₃CN, м.д.): 61.7 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 18.1 (NCH₂CH₂), 13.8 (Bu₄N⁺), 10.9 (CH₂CH₃). ИК (CCl₄): 2962, 2933, 2876, 1473, 1380, 1319, 1285, 1191, 1160, 1012, 958, 831, 771, 738, 626, 535, 516, 487, 467 см⁻¹.

(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(*n*-Bu)₃] (41)

Получали по аналогичной методике для соединения **40**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(*n*-Bu)₃] (0.5 г, 0.92 ммоль) и SO₂Cl₂ (1 – 6.67 мл, 82.6 ммоль, 2 – 3.33 мл, 41.3 ммоль) получено (Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(*n*-Bu)₃] (0.64 г, 0.75 ммоль). Выход 82%.

Данные элементного анализа для C₂₈H₆₃B₁₀Cl₉N₂ - Вычислено (%): C 39.33; H 7.43; N 3.28; Найдено (%): C 39.13; H 7.39; N 3.21. ¹¹B ЯМР (CD₃CN, м.д.): м.д. 4.4 (s, 1B), - 9.2 (s, 4B), -10.5 (s, 5B). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.71 (m, 6H, NCH₂), 3.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.83 (m, 14H, NCH₂CH₂, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.30 (m, 6H, CH₂CH₃), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.94 (t, 9H, CH₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 61.7 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 27.1 (NCH₂CH₂), 24.4 (Bu₄N⁺), 21.1 (CH₂CH₃), 20.4 (Bu₄N⁺), 13.9 (Bu₄N⁺), 13.8 (CH₃). ИК (CCl₄): 2961, 2934, 2875, 1470, 1381, 1317, 1284, 1191, 1161, 1009, 957, 832, 772, 739, 621, 535, 518, 487, 471 см⁻¹.

(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(*n*-C₈H₁₇)₃] (42)

Получали по аналогичной методике для соединения **40**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(*n*-C₈H₁₇)₃] (0.5 г, 0.7 ммоль) и SO₂Cl₂ (1 – 5.1 мл, 63.1 ммоль, 2 – 2.55 мл, 31.55 ммоль) получено (Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(*n*-C₈H₁₇)₃] (0.6 г, 0.59 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для C₄₀H₈₇B₁₀Cl₉N₂ - Вычислено (%): C 46.95; H 8.57; N 2.74; Найдено (%): C 46.71; H 8.61; N 2.59. ¹¹B-ЯМР (CD₃CN, м.д.): м.д. 4.4 (s, 1B), - 9.2 (s, 4B), -10.5 (s, 5B). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.71 (m, 6H, NCH₂), 3.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.83 (m, 14H, NCH₂CH₂, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.27 (m, 30H, C₃H₂-C₇H₂), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.91 (t, 9H, CH₃).

^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 61.7 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 32.5-24.0 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_7\text{H}_2$), 24.4 (Bu_4N^+), 20.4 (Bu_4N^+), 14.3 (CH_3), 13.9 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2961, 2931, 2875, 1470, 1381, 1317, 1284, 1195, 1157, 1009, 957, 837, 772, 741, 625, 534, 515, 487, 468 cm^{-1} .

(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-C₁₂H₂₅)₃] (43)

Получали по аналогичной методике для соединения **40**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₂H₂₅)₃]** (0.5 г, 0.57 ммоль) и SO_2Cl_2 (1 – 4.15 мл, 51.3 ммоль, 2 – 2.07 мл, 25.6 ммоль) получено **(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-C₁₂H₂₅)₃]** (0.56 г, 0.47 ммоль). Выход 83%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{52}\text{H}_{111}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2$ - Вычислено (%): С 52.41; Н 9.39; N 2.35; Найдено (%): С 52.22; Н 9.34; N 2.30. ^{11}B -ЯМР (CD_3CN , м.д.): м.д. 4.4 (s, 1B), - 9.2 (s, 4B), -10.5 (s, 5B). ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.71 (m, 6H, NCH_2), 3.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.83 (m, 14H, NCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.43 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.27 (m, 48H, $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_{11}\text{H}_2$), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.91 (t, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 61.7 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 32.5-24.0 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_{11}\text{H}_2$), 24.4 (Bu_4N^+), 20.4 (Bu_4N^+), 14.3 (CH_3), 13.9 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 261, 2937, 2881, 1471, 1376, 1621, 1284, 1195, 1161, 1016, 957, 831, 770, 735, 625, 534, 514, 483, 469 cm^{-1} .

(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-C₁₈H₃₇)₃] (44)

Получали по аналогичной методике для соединения **40**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₈H₃₇)₃]** (0.5 г, 0.44 ммоль) и SO_2Cl_2 (1 – 3.2 мл, 39.7 ммоль, 2 – 1.6 мл, 19.9 ммоль) получено **(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-C₁₈H₃₇)₃]** (0.53 г, 0.37 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{70}\text{H}_{147}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2$ - Вычислено (%): С 58.22; Н 10.26; N 1.94; Найдено (%): С 57.99; Н 10.29; N 1.87. ^{11}B -ЯМР (CD_3CN , м.д.): м.д. 4.4 (s, 1B), - 9.2 (s, 4B), -10.5 (s, 5B). ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.71 (m, 6H, NCH_2), 3.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.83 (m, 14H, NCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.43 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.27 (m, 84H, $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+),

0.91 (t, 9H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 61.7 ($\text{N}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 59.4 (Bu_4N^+), 32.5-24.0 ($\text{C}\underline{2}\text{H}_2\text{-C}\underline{17}\text{H}_2$), 24.4 (Bu_4N^+), 20.4 (Bu_4N^+), 14.3 ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 13.9 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2967, 2934, 2878, 1469, 1382, 1317, 1280, 1190, 1161, 1010, 958, 830, 775, 741, 621, 531, 517, 486, 468 cm^{-1} .

***(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉N(n-Pr)₃]* (45)**

Соль ***(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-Pr)₃]*** (0.5 г, 0.99 ммоль) и *N*-Cl-сукцинимид (1.3 г, 9.9 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 5 мл диметилформамида и приливали 10 мкл концентрированной соляной кислоты. Полученную реакционную смесь грели при 80 °С в течение 2 суток при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После чего, раствор упаривали на роторном испарителе, а к полученному твердому остатку приливали 20 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут до образования хлопьеобразного белого осадка. Осадок отфильтровывали и промывали 2*10 мл дистиллированной воды и 2*10 диэтилового эфира. Полученный порошок растворяли в 3 мл ацетонитрила и приливали свежий 5-и кратный избыток сульфурилхлорида (3.6 мл, 44.55 ммоль) и облучали УФ при температуре 50 °С в течение 2 суток при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После чего, реакционную смесь снова упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции, а к полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл дихлорметана и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут. Затем органическую фазу отделяли на центрифуге и упаривали на роторном испарителе. Окончательную очистку проводили с помощью флэш-хроматографии (SiO_2). Выход

Данные элементного анализа для $\text{C}_{25}\text{H}_{57}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2$ - Вычислено (%): С 36.94; Н 7.07; N 3.45; Найдено (%): С 36.71; Н 7.03; N 3.36. ^{11}B ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 4.7 (1В, В10), 3.4 (1В, В1), -10.5 (8В, В2-9). ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.68 (m, 6H, $\text{N}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$), 3.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.85 (m, 14H,

NCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 14.3 (m, 8H, Bu_4N^+), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.87 (t, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 62.8 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 24.4 (Bu_4N^+), 20.4 (Bu_4N^+), 19.6 (NCH_2CH_2), 13.9 (Bu_4N^+), 11.3 (CH_3). ИК (CCl_4): 2961, 2935, 2879, 1471, 1375, 1318, 1284, 1186, 1157, 1013, 959, 832, 770, 741, 625, 534, 517, 486, 469 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉N(n-Bu)₃] (46)

Получали по аналогичной методике для соединения **45**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-Bu)₃]** (0.5 г, 0.92 ммоль), NCS (1.23 г, 9.2 ммоль) и SO_2Cl_2 (3.33 мл, 41.3 ммоль) получено **(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-Bu)₃]** (0.66 г, 0.77 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{28}\text{H}_{63}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2$ - Вычислено (%): C 39.33; H 7.43; N 3.28; Найдено (%): C 39.02; H 7.37; N 3.22. ^{11}B ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 4.7 (1B, B10), 3.4 (1B, B1), -10.5 (8B, B2-9). ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.67 (m, 6H, NCH_2), 3.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.83 (m, 14H, NCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.43 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.30 (m, 6H, CH_2CH_3), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.94 (t, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 60.9 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 27.1 (NCH_2CH_2), 24.4 (Bu_4N^+), 21.1 (CH_2CH_3), 20.4 (Bu_4N^+), 13.9 (Bu_4N^+), 13.8 (CH_3). ИК (CCl_4): 2969, 2940, 2879, 1470, 1379, 1324, 1281, 1190, 1164, 1016, 957, 830, 769, 741, 628, 537, 516, 489, 467 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉N(n-C₈H₁₇)₃] (47)

Получали по аналогичной методике для соединения **45**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₈H₁₇)₃]** (0.5 г, 0.7 ммоль), NCS (0.93 г, 7 ммоль) и SO_2Cl_2 (2.55 мл, 31.55 ммоль) получено **(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-C₈H₁₇)₃]** (0.6 г, 0.59 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{40}\text{H}_{87}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2$ - Вычислено (%): C 46.95; H 8.57; N 2.74; Найдено (%): C 46.71; H 8.50; N 2.69. ^{11}B ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 4.7 (1B, B10), 3.4 (1B, B1), -10.5 (8B, B2-9). ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.68 (m, 6H, NCH_2), 3.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.83 (m, 14H,

NCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.43 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.27 (m, 30H, $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_7\text{H}_2$), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.91 (t, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 60.9 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 32.5-24.0 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_7\text{H}_2$), 24.4 (Bu_4N^+), 20.4 (Bu_4N^+), 14.3 (CH_3), 13.9 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2961, 2934, 2875, 1469, 1379, 1315, 1284, 1187, 1152, 1016, 957, 836, 778, 624, 534, 520, 489, 470 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉N(n-C₁₂H₂₅)₃] (48)

Получали по аналогичной методике для соединения **45**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₂H₂₅)₃]** (0.5 г, 0.57 ммоль), NCS (0.76 г, 5.7 ммоль) и SO_2Cl_2 (2.07 мл, 25.6 ммоль) получено **(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-C₁₂H₂₅)₃]** (0.57 г, 0.48 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{52}\text{H}_{111}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2$ - Вычислено (%): C 52.41; H 9.39; N 2.35; Найдено (%): C 52.16; H 9.28; N 2.41. ^{11}B ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 4.7 (1B, B10), 3.4 (1B, B1), -10.5 (8B, B2-9). ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.68 (m, 6H, NCH_2), 3.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.83 (m, 14H, NCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.43 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.27 (m, 48H, $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_{11}\text{H}_2$), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.91 (t, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 60.9 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 32.5-24.0 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_{11}\text{H}_2$), 24.4 (Bu_4N^+), 20.4 (Bu_4N^+), 14.3 (CH_3), 13.9 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2971, 2934, 2881, 1470, 1376, 1324, 1281, 1192, 1160, 1013, 958, 831, 884, 739, 624, 535, 517, 491, 466 cm^{-1} .

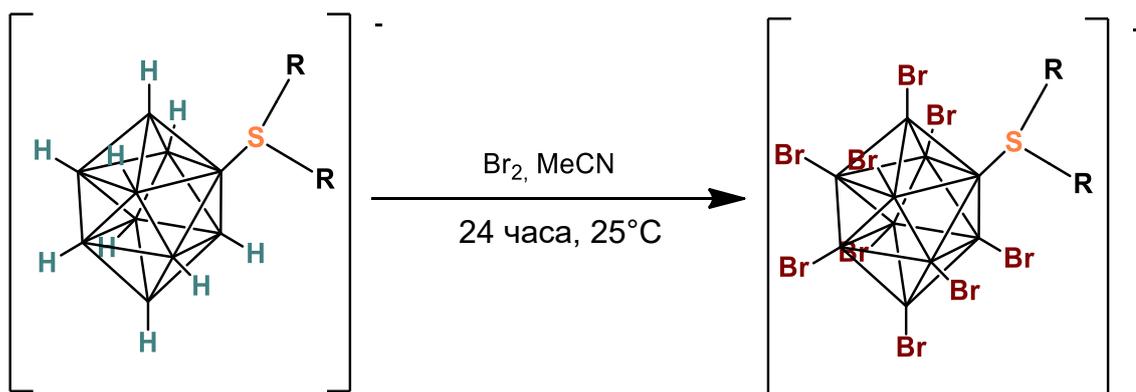
(Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉N(n-C₁₈H₃₇)₃] (49)

Получали по аналогичной методике для соединения **45**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₈H₃₇)₃]** (0.5 г, 0.44 ммоль), NCS (0.59 г, 4.4 ммоль) и SO_2Cl_2 (1.6 мл, 19.9 ммоль) получено **(Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(n-C₁₈H₃₇)₃]** (0.51 г, 0.36 ммоль). Выход 82%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{70}\text{H}_{147}\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}_2$ - Вычислено (%): C 58.22; H 10.26; N 1.94; Найдено (%): C 57.99; H 10.21; N 1.84. ^{11}B ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 4.7 (1B, B10), 3.4 (1B, B1), -10.5 (8B, B2-9). ^1H ЯМР ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, м.д.): 3.68 (m, 6H, NCH_2), 3.44 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.83 (m, 14H,

NCH_2CH_2 , Bu_4N^+), 1.43 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.27 (m, 84H, $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.91 (t, 9H, CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 60.9 (NCH_2), 59.4 (Bu_4N^+), 32.5-24.0 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$), 24.4 (Bu_4N^+), 20.4 (Bu_4N^+), 14.3 (CH_3), 13.9 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2961, 2937, 2875, 1473, 1376, 1314, 1289, 1201, 1164, 1009, 957, 831, 770, 734, 625, 534, 516, 487, 468 cm^{-1} .

2.2.6. Синтез бромированных сульфониевых производных



$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]$ (50)

Соль $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]$ (0.5 г, 1.02 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 5 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, после чего медленно по каплям приливали 3-х кратный избыток элементарного брома (1.38 мл, 27.54 ммоль) в 2 мл ацетонитрила в среде сухого аргона при постоянном перемешивании. Затем медленно нагревали реакционный раствор до комнатной температуры и оставляли на 2 суток, после чего реакционную смесь упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл петролейного эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Раствор декантировали и повторяли процедуру еще раз. Полученный осадок отфильтровывали и последовательно промывали 2*10 мл петролейным эфиром, 2*10 мл дистиллированной воды и 2*10 диэтиловым эфиром. Выход 87%. (1.07 г, 0.89 ммоль)

Данные элементного анализа для C₂₁H₄₈Br₁₀N₃S - Вычислено (%): C 20.98; H 4.02; N 3.49; S 2.67; Найдено (%): C 20.85; H 3.98; N 3.41; S 2.58. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂SO, м.д.): -1.9 (1B, B1), -4.8 (1B, B10), -13.7 (8B, B2-9). ¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, м.д.): 3.30 (12H, s, NCH₃), 3.16 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.57 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.30 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.94 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР ((CD₃)₂SO, м.д.): 172.2 (SC), 57.5 (Bu₄N⁺), 44.7 (NCH₃), 23.1 (Bu₄N⁺), 19.2 (Bu₄N⁺), 13.5 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2971, 2924, 2879, 1460, 1375, 1304, 1260, 1134, 1065, 1009, 970, 884, 761, 430 см⁻¹.

(Bu₄N)2[2-B₁₀Br₉SH] (51)

Соль (Bu₄N)[2-B₁₀Br₉SC(NMe₂)₂] (0.5 г, 0.42 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 10 мл ацетонитрила. К полученному раствору приливали 5 мл концентрированного раствора гидразина N₂H₄*H₂O. После чего реакционную смесь нагревали до 60 °С и оставляли перемешиваться в течение 2 часов в атмосфере сухого аргона. Затем колбу охлаждали до комнатной температуры и приливали 0.27 мл 40% водного раствора гидроксида тетрабутиламмония (0.11 г, 0.42 ммоль). Раствор упаривали на ротонном испарителе, а к полученной вязкой массе приливали 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут до образования хлопьеобразного осадка. Полученный осадок отфильтровывали и последовательно промывали 2*10 мл дистиллированной воды и 2*10 диэтиловым эфиром. Выход 91%. (0.51 г, 0.38 ммоль)

Данные элементного анализа для C₃₂H₇₃Br₁₀N₂S - Вычислено (%): C 28.57; H 5.47; N 2.08; S 2.38; Найдено (%): C 28.39; H 5.38; N 2.09; S 2.30. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): -1.1 (2B, B1,10), -11.5 (8B, B2-9). ¹H ЯМР ((CD₃)₂SO, м.д.): 3.16 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.57 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.30 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.94 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.23 (1H, s, SH). ¹³C ЯМР ((CD₃)₂SO, м.д.): 59.3 (Bu₄N⁺), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2964, 2933, 2871, 1467, 1458, 1360, 1276, 1259, 1155, 925, 897, 839, 786, 760, 438 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(*i*-Pr)₂] (52)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(*i*-Pr)₂]** (0.5 г, 1.05 ммоль) и Br₂ (1.42 мл, 28.35 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(*i*-Pr)₂]** (1.07 г, 0.9 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для C₂₂H₅₀B₁₀Br₉NS - Вычислено (%): C 22.24; H 4.24; N 1.18; S 2.70; Найдено (%): C 22.13; H 4.20; N 1.14; S 2.62. ¹¹B ЯМР (DMF-d₇, 96.32 MHz) м.д.: -0.5 (s, 1B), -4.9 (s, 1B), -10.6 (s, 1B), -13.2 (s, 6B), -17.0 (s, 1B). ¹H ЯМР (DMF-d₇, 300.3 MHz) м.д.: 4.32 (m, 4H, SCH₂), 3.40 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.81 (d, 12H, CH₃), 1.78 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.39 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (DMF-d₇, 75.49 MHz) м.д.: 59.3 (Bu₄N⁺), 45.1 (SCH₂), 24.6 (Bu₄N⁺), 23.2 (CH₃), 20.6 (Bu₄N⁺), 14.2 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2961, 2932, 2873, 1469, 1378, 1307, 1240, 1156, 1120, 1066, 969, 896, 880, 797, 760, 432 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(*n*-Pr)₂] (53)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(*n*-Pr)₂]** (0.5 г, 1.05 ммоль) и Br₂ (1.42 мл, 28.35 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(*n*-Pr)₂]** (1.09 г, 0.92 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₂₂H₅₀B₁₀Br₉NS - Вычислено (%): C 22.24; H 4.24; N 1.18; S 2.70; Найдено (%): C 22.12; H 4.18; N 1.11; S 2.61. ¹¹B ЯМР (DMF-d₇, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (DMF-d₇, м.д.): 3.56 (m, 4H, SCH₂), 3.40 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.94, 1.87 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.77 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.39 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.04 (t, 6H, CH₃), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (DMF-d₇, м.д.): 59.3 (Bu₄N⁺), 41.0 (SCH₂), 24.6 (Bu₄N⁺), 21.7 (SCH₂CH₂), 20.6 (Bu₄N⁺), 14.2 (Bu₄N⁺), 13.4 (CH₃). ИК (CCl₄): 2961, 2931, 2873, 1470, 1378, 1308, 1242, 1155, 1123, 1067, 970, 880, 795, 759, 433 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(*n*-Bu)₂] (54)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-Bu})_2]$ (0.5 г, 0.99 ммоль) и Br_2 (1.34 мл, 26.68 ммоль) получено $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-Bu})_2]$ (1.03 г, 0.85 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{B}_{10}\text{Br}_9\text{NS}$ - Вычислено (%): C 23.70; H 4.47; N 1.15; S 2.64; Найдено (%): C 23.46; H 4.39; N 1.18; S 2.57. ^{11}B ЯМР (DMF-d_7 , м.д.): -0.5 (1В, В1), -4.1 (1В, В10), -10.1 (1В, В4), -13.1 (6В, В3, 5-9), -16.7 (1В, В2). ^1H ЯМР (DMF-d_7 , м.д.): 3.58 (m, 4H, SCH_2), 3.39 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.92, 1.86 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.77 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.47 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.42 (m, 8H, Bu_4N^+), 0.97 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.95 (t, 6H, CH_3). ^{13}C ЯМР (DMF-d_7 , м.д.): 59.4 (Bu_4N^+), 38.9 (SCH_2), 30.6 (SCH_2CH_2), 24.6 (Bu_4N^+), 22.4 (CH_2CH_3), 20.6 (Bu_4N^+), 14.2 (Bu_4N^+), 13.9 (CH_3). ИК (CCl_4): 2959, 2932, 2872, 1470, 1417, 1380, 1340, 1309, 1242, 1229, 1150, 1122, 1032, 969, 896, 882, 795, 760, 435 cm^{-1} .

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2]$ (55)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2]$ (0.5 г, 0.81 ммоль) и Br_2 (1.09 мл, 21.84 ммоль) получено $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_2]$ (0.91 г, 0.69 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{32}\text{H}_{70}\text{B}_{10}\text{Br}_9\text{NS}$ - Вычислено (%): C 28.99; H 5.31; N 1.05; S 2.41; Найдено (%): C 28.82; H 5.26; N 1.04; S 2.34. ^{11}B ЯМР (DMF-d_7 , м.д.): -0.5 (1В, В1), -4.1 (1В, В10), -10.1 (1В, В4), -13.1 (6В, В3, 5-9), -16.7 (1В, В2). ^1H ЯМР (DMF-d_7 , м.д.): 3.59 (m, 4H, SCH_2), 3.39 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.94, 1.87 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.77 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.42 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.28 (m, 10H, C3-C7), 0.98 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.88 (t, 6H, CH_3). ^{13}C ЯМР (DMF-d_7 , м.д.): 59.4 (Bu_4N^+), 39.2 (SCH_2), 32.6 (SCH_2CH_2), 29.8, 29.5, 29.1, 28.0 (C3-C6), 24.7 (Bu_4N^+), 23.5 (CH_2CH_3), 20.6 (Bu_4N^+), 14.7 (CH_3), 14.2 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2958, 2932, 2874, 1470, 1417, 1380, 1362, 1340, 1309, 1242, 1122, 969, 896, 882, 795, 762, 435 cm^{-1} .

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_2]$ (56)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_2]$ (0.5 г, 0.68 ммоль) и Br_2 (0.92 мл, 18.36 ммоль) получено $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_2]$ (0.83 г, 0.58 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{40}\text{H}_{86}\text{B}_{10}\text{Br}_9\text{NS}$ - Вычислено (%): C 33.35; H 6.02; N 0.97; S 2.23; Найдено (%): C 33.13; H 5.98; N 0.92; S 2.17. ^{11}B ЯМР (DMF-d7, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ^1H ЯМР (DMF-d7, м.д.): 3.59 (m, 4H, SCH_2), 3.39 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.95, 1.88 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.77 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.39 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.28 (m, 18H, C3-C11), 0.97 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.88 (t, 6H, CH_3). ^{13}C ЯМР (DMF-d7, м.д.): 59.4 (Bu_4N^+), 39.3 (SCH_2), 32.8 (SCH_2CH_2), 30.6, 30.4, 30.3, 30.2, 29.6, 29.1, 28.0 (C3-C10), 24.7 (Bu_4N^+), 23.6 (CH_2CH_3), 20.6 (Bu_4N^+), 14.8 (CH_3), 14.3 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2962, 2926, 2874, 2854, 1469, 1418, 1379, 1308, 1242, 1150, 1121, 968, 895, 839, 787, 759, 432 cm^{-1} .

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ (57)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ (0.5 г, 0.56 ммоль) и Br_2 (0.75 мл, 15.02 ммоль) получено $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ (0.73 г, 0.45 ммоль). Выход 81%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{52}\text{H}_{110}\text{B}_{10}\text{Br}_9\text{NS}$ - Вычислено (%): C 38.82; H 6.89; N 0.87; S 1.99; Найдено (%): C 38.69; H 6.91; N 0.83; S 1.90. ^{11}B ЯМР (DMF-d7, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ^1H ЯМР (DMF-d7, м.д.): 3.59 (m, 4H, SCH_2), 3.39 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.95, 1.88 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.77 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.39 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.28 (m, 18H, C3-C11), 0.97 (t, 12H, Bu_4N^+), 0.88 (t, 6H, CH_3). ^{13}C ЯМР (DMF-d7, м.д.): 59.4 (Bu_4N^+), 39.2 (SCH_2), 32.9 (SCH_2CH_2), 30.6, 30.5, 30.3, 30.2, 29.6, 29.0, 28.0 (C3-C16), 24.6 (Bu_4N^+), 23.6 (CH_2CH_3), 20.6 (Bu_4N^+), 14.8 (CH_3), 14.2 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2961, 2925, 2874, 2854, 1468, 1406, 1378, 1308, 1243, 1150, 1121, 968, 895, 838, 786, 762, 433 cm^{-1} .

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ (58)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂Ph)₂]** (0.5 г, 0.87 ммоль) и Br₂ (1.18 мл, 23.5 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂Ph)₂]** (0.98 г, 0.76 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₃₀H₅₀B₁₀Br₉NS - Вычислено (%): C 28.06; H 3.92; N 1.09; S 2.49; Найдено (%): C 27.84; H 3.89; N 1.01; S 2.42. ¹¹B ЯМР (DMF-d₇, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 7.22, 7.08 (m, 12H, Ph), 4.74 (m, 4H, C1H₂), 3.07 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 131.9, 130.8, 130.1, 130.0 (Ph), 59.4 (Bu₄N⁺), 44.2 (C1), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2961, 2931, 2871, 1470, 1401, 1312, 1141, 971, 894, 838, 781, 435 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉-cyclo-S(CH₂)₄] (59)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄]** (0.5 г, 1.12 ммоль) и Br₂ (1.52 мл, 30.24 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉-cyclo-S(CH₂)₄]** (1.13 г, 0.97 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₂₀H₄₄B₁₀Br₉NS - Вычислено (%): C 20.74; H 3.83; N 1.21; S 2.77; Найдено (%): C 20.61; H 3.72; N 1.17; S 2.71. ¹¹B ЯМР (DMF-d₇, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H (DMF-d₇, м.д.): 3.83 (m, 2H, SCH_aH_b), 3.56 (m, 2H, SCH_aH_b), 3.39 (m, 8H, Bu₄N⁺), 2.42 (m, 2H, SCH₂CH_aH_b), 2.26 (m, 2H, SCH₂CH_aH_b), 1.77 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.39 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C (DMF-d₇, м.д.): 59.3 (Bu₄N⁺), 40.7 (SCH₂), 31.4 (SCH₂CH₂), 24.6 (Bu₄N⁺), 20.6 (Bu₄N⁺), 14.2 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2960, 2931, 2871, 1459, 1407, 1313, 1131, 981, 896, 831, 821, 781, 764, 435 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉-cyclo-S(CH₂)₄O] (60)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄O]** (0.5 г, 1.08 ммоль) и Br₂ (1.46 мл, 29.1 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉-cyclo-S(CH₂)₄O]** (1.09 г, 0.93 ммоль). Выход 86%.

Данные элементного анализа для C₂₀H₄₄B₁₀Br₉NOS - Вычислено (%): C 20.46; H 3.78; N 1.19; S 2.73; Найдено (%): C 20.37; H 3.75; N 1.16; S 2.70. ¹¹B ЯМР (DMF-d₇, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H (DMF-d₇, м.д.): 4.44 (m, 2H, SCH_aH_b), 3.95 (m, 4H, SCH₂CH₂), 3.39 (m, 8H, Bu₄N⁺), 3.14 (m, 2H, SCH_aH_b), 1.77 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.39 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C (DMF-d₇, м.д.): 66.1 (SCH₂CH₂), 59.3 (Bu₄N⁺), 32.4 (SCH₂CH₂), 24.6 (Bu₄N⁺), 20.6 (Bu₄N⁺), 14.2 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2959, 2932, 2872, 1470, 1417, 1380, 1340, 1309, 1242, 1229, 1150, 1122, 1032, 969, 896, 882, 795, 760, 435 см⁻¹.

(Bu₄N)₂[2-B₁₀Br₉-cyclo-S(CH₂)₄S-2-B₁₀Br₉] (61)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉-cyclo-S(CH₂)₄S-2-B₁₀H₉] (0.5 г, 0.59 ммоль) и Br₂ (1.61 мл, 32.16 ммоль) получено (Bu₄N)₂[2-B₁₀Br₉-cyclo-S(CH₂)₄S-2-B₁₀Br₉] (1.17 г, 0.52 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₃₆H₈₀B₂₀Br₁₈N₂S₂ - Вычислено (%): C 19.13; H 3.57; N 1.24; S 2.84; Найдено (%): C 19.03; H 3.54; N 1.21; S 2.76. ¹¹B ЯМР (DMF-d₇, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.12 (d, 4H, SCH_aH_b), 3.86 (d, 4H, SCH_aH_b), 3.08 (m, 16H, (Bu₄N⁺), 1.60 (m, 16H, (Bu₄N⁺), 1.34 (m, 16H, Bu₄N⁺), 0.97 (t, 24H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 59.3 (Bu₄N⁺), 32.7 (SC), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2961, 2931, 2873, 1470, 1378, 1308, 1242, 1155, 1123, 1067, 970, 880, 795, 759, 433 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (62)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (0.5 г, 0.7 ммоль) и Br₂ (0.95 мл, 18.96 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (0.84 г, 0.59 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для C₃₄H₄₈B₁₀Br₉N₃O₄S - Вычислено (%): C 28.72; H 3.40; N 2.95; S 2.25; Найдено (%): C 28.59; H 3.42; N 2.89; S 2.18. ¹¹B ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): 7.80 (m, 8H, Ph), 5.21 (s, 4H, SCH₂), 3.10 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (m, 8H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): 167.6 (CO), 135.8, 132.6, 124.4 (Ph), 59.3 (Bu₄N⁺), 57.6 (SCH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3374, 3309, 3241, 3179, 2950, 2908, 2845, 1764, 1734, 1615, 1541, 1460, 1421, 1369, 1180, 1153, 1110, 1071, 1010, 830, 841, 784, 760, 724, 624, 665, 650, 580, 524 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (63)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (0.5 г, 0.67 ммоль) и Br₂ (0.9 мл, 18.09 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (0.82 г, 0.57 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для C₃₆H₅₂B₁₀Br₉N₃O₄S - Вычислено (%): C 29.82; H 3.61; N 2.89; S 2.21; Найдено (%): C 29.68; H 3.58; N 2.80; S 2.12. ¹¹B ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): 7.80 (m, 8H, Ph), 4.13 (t, 4H, CH₂N), 3.96 (t, 2H, SCHaHb), 3.80 (t, 2H, SCHaHb), 3.10 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (m, 8H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): 167.6 (CO), 135.8, 132.6, 124.4 (Ph), 59.3 (Bu₄N⁺), 40.5 (SCH₂), 35.4 (CH₂N), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3367, 3304, 3245, 3182, 2945, 2907, 2845, 1760, 1732, 1621, 1545, 1460, 1419, 1370, 1185, 1147, 1104, 1068, 1003, 834, 780, 761, 730, 624, 648, 579, 526 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (64)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂] (0.5 г, 0.65 ммоль) и Br₂ (0.88 мл, 17.57

ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂CH₂CH₂N(CO)₂C₆H₄)₂]** (0.84 г, 0.56 ммоль). Выход 87%.

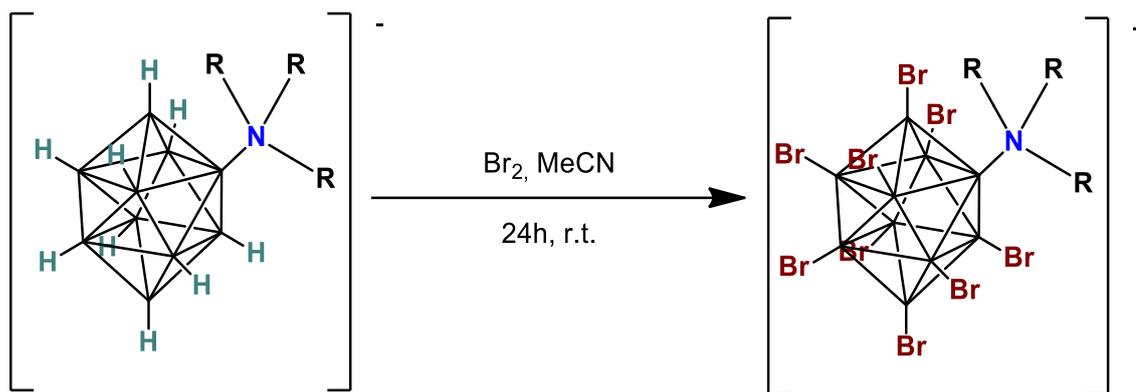
Данные элементного анализа для C₃₈H₅₆B₁₀Br₉N₃O₄S - Вычислено (%): C 30.88; H 3.82; N 2.84; S 2.17; Найдено (%): C 30.73; H 3.80; N 2.81; S 2.14. ¹¹B ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): 7.80 (m, 8H, Ph), 3.70 (t, 4H, CH₂N), 3.48 (t, 2H, SCHaHb), 3.28 (t, 2H, SCHaHb), 3.10 (m, 8H, Bu₄N⁺), 2.22 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.97 (m, 8H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (DMSO-d₆, м.д.): 167.6 (CO), 135.8, 132.6, 124.4 (Ph), 59.3 (Bu₄N⁺), 39.0 (SCH₂), 36.6 (CH₂N), 26.8 (SCH₂CH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 3360, 3315, 3240, 3183, 2951, 2903, 2846, 1761, 1728, 1629, 1547, 1458, 1423, 1370, 1181, 1150, 1107, 1068, 1006, 830, 780, 758, 734, 621, 647, 571, 531 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂COOC₂H₅)₂] (65)

Получали по аналогичной методике для соединения **50**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉S(CH₂COOC₂H₅)₂]** (0.5 г, 0.88 ммоль) и Br₂ (1.19 мл, 23.85 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(CH₂COOC₂H₅)₂]** (1 г, 0.78 ммоль). Выход 89%.

Данные элементного анализа для C₂₄H₅₀B₁₀Br₉NO₄S - Вычислено (%): C 22.59; H 3.95; N 1.10; S 2.51; Найдено (%): C 22.40; H 3.93; N 1.07; S 2.48. ¹¹B ЯМР (DMF-d₇, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₃CN, м.д.): 4.37 (m, 4H, SCH₂), 4.21 (m, 4H, COOCH₂), 3.08 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.60 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.34 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.26 (t, 6H, CH₃), 0.97 (t, 12H, Bu₄N⁺). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 165.4 (C=O), 62.8 (OCH₂), 59.3 (Bu₄N⁺), 41.1 (SCH₂), 24.3 (Bu₄N⁺), 20.3 (Bu₄N⁺), 14.1 (CH₂CH₃), 13.8 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2961, 2845, 1731, 1627, 1600, 1461, 1420, 1270, 1108, 1067, 964, 751, 621, 531, 434 см⁻¹.

2.2.7. Синтез бромированных аммониевых производных



$(Bu_4N)[2-B_{10}Br_9NH_3]$ (66)

Соль $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NH_3]$ (0.5 г, 1.33 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 3 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, после чего медленно по каплям приливали 3-х кратный избыток элементарного брома (1.8 мл, 35.91 ммоль) в 2 мл ацетонитрила в среде сухого аргона при постоянном перемешивании. Затем медленно нагревали реакционный раствор до комнатной температуры и оставляли на 2 суток, после чего реакционную смесь упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл петролейного эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 20 минут. Раствор декантировали и повторяли процедуру еще раз. Полученный осадок отфильтровывали и последовательно промывали 2*10 мл петролейным эфиром, 2*10 мл дистиллированной воды и 2*10 диэтиловым эфиром. Выход 88%. (1.27 г, 1.17 ммоль)

Данные элементного анализа для $C_{16}H_{39}B_{10}Br_9N_2$ - Вычислено (%): С 19.68; Н 3.62; N 2.58; Найдено (%): С 19.55; Н 3.52; N 2.52. ^{11}B ЯМР (CD_3CN , м.д.): -3.1 (s, 1B), -5.2 (s, 1B), -11.1 (s, 6B), -15.4 (s, 1B). 1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): 3.08 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.60 (m, 8H, Bu_4N^+), 1.34 (m, 8H, Bu_4N^+), 0.97 (t, 12H, Bu_4N^+). ^{13}C ЯМР (CD_3CN , м.д.): 59.3 (Bu_4N^+), 24.3 (Bu_4N^+), 20.3 (Bu_4N^+), 13.8 (Bu_4N^+). ИК (CCl_4): 2957, 2924, 2870, 1470, 1434, 1309, 1127, 1026, 981, 880, 651, 435 cm^{-1} .

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉N(n-Pr)₃] (67)

Соль **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-Pr)₃]** (0.5 г, 0.99 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 5 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, после чего медленно по каплям приливали 3-х кратный избыток элементарного брома (1.34 мл, 26.73 ммоль) в 2 мл ацетонитрила в среде сухого аргона при постоянном перемешивании. Затем медленно нагревали реакционный раствор до комнатной температуры и оставляли на 2 суток, после чего реакционную смесь упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл дихлорметана и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут, после чего систему разделяли на центрифуге, а органическую фазу промывали дистиллированной водой еще 2 раза. Затем органическую фазу упаривали на роторном испарителе. Окончательную очистку проводили с помощью флэш-хроматографии (SiO₂). Выход 86%. (1.03 г, 0.85 ммоль)

Данные элементного анализа для C₂₅H₅₇B₁₀Br₉N₂ - Вычислено (%): С 24.75; Н 4.74; N 2.31; Найдено (%): С 24.62; Н 4.75; N 2.26. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.3 (2В, В1, 10), -5.1 (2В, В3, 5), -9.4 (4В, В2, 4, 7, 8), -13.8 (2В, В6, 9). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.72 (m, 6H, NCH₂), 3.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.85 (m, 14H, NCH₂CH₂, Bu₄N⁺), 14.3 (m, 8H, Bu₄N⁺), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.87 (t, 9H, CH₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 62.6 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 24.4 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺), 19.6 (NCH₂CH₂), 13.9 (Bu₄N⁺), 11.3 (CH₃). ИК (CCl₄): 2953, 2931, 2874, 1470, 1467, 1424, 1380, 1313, 1257, 1171, 1137, 1118, 1030, 987, 965, 899, 881, 840, 660, 647, 453, 437, 423 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉N(n-Bu)₃] (68)

Получали по аналогичной методике для соединения **67**. Из **(Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-Bu)₃]** (0.5 г, 0.92 ммоль) и Br₂ (1.24 мл, 24.77 ммоль) получено **(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉N(n-Bu)₃]** (0.98 г, 0.78 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для C₂₈H₆₃Br₁₀N₂ - Вычислено (%): C 26.79; H 5.06; N 2.23; Найдено (%): C 26.57; H 4.99; N 2.18. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.3 (2В, В1, 10), -5.1 (2В, В3, 5), -9.4 (4В, В2, 4, 7, 8), -13.8 (2В, В6, 9). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.79 (m, 6H, NCH₂), 3.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.83 (m, 14H, NCH₂CH₂, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.30 (m, 6H, CH₂CH₃), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.94 (t, 9H, CH₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 60.8 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 27.1 (NCH₂CH₂), 24.4 (Bu₄N⁺), 21.1 (CH₂CH₃), 20.4 (Bu₄N⁺), 13.9 (Bu₄N⁺), 13.8 (CH₃). ИК (CCl₄): 2951, 2933, 2874, 1471, 1462, 1421, 1397, 1320, 1251, 1173, 1131, 1118, 1031, 985, 961, 898, 881, 841, 660, 647, 449, 436, 422 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-Br₁₀N(n-C₈H₁₇)₃] (69)

Получали по аналогичной методике для соединения **67**. Из (Bu₄N)[2-Br₁₀H₉N(n-C₈H₁₇)₃] (0.5 г, 0.7 ммоль) и Br₂ (0.95 мл, 18.92 ммоль) получено (Bu₄N)[2-Br₁₀Br₉N(n-C₈H₁₇)₃] (0.82 г, 0.57 ммоль). Выход 82%.

Данные элементного анализа для C₄₀H₈₇Br₁₀N₂ - Вычислено (%): C 33.75; H 6.16; N 1.97; Найдено (%): C 33.46; H 6.08; N 1.89. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.3 (2В, В1, 10), -5.1 (2В, В3, 5), -9.4 (4В, В2, 4, 7, 8), -13.8 (2В, В6, 9). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.79 (m, 6H, NCH₂), 3.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.83 (m, 14H, NCH₂CH₂, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.27 (m, 30H, C₃H₂-C₇H₂), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.91 (t, 9H, CH₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 60.8 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 32.5-24.0 (C₂H₂-C₇H₂), 24.4 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺), 14.3 (CH₃), 13.9 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2957, 2934, 2869, 1468, 1460, 1427, 1382, 1315, 1253, 1178, 1131, 1119, 1028, 986, 971, 902, 879, 841, 658, 651, 455, 441, 424 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-Br₁₀Br₉N(n-C₁₂H₂₅)₃] (70)

Получали по аналогичной методике для соединения **67**. Из (Bu₄N)[2-Br₁₀H₉N(n-C₁₂H₂₅)₃] (0.5 г, 0.57 ммоль) и Br₂ (0.77 мл, 15.31 ммоль) получено (Bu₄N)[2-Br₁₀Br₉N(n-C₁₂H₂₅)₃] (0.76 г, 0.48 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для C₅₂H₁₁₁Br₁₀N₂ - Вычислено (%): C 39.24; H 7.03; N 1.76; Найдено (%): C 38.89; H 6.91; N 1.67. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.3 (2В, В1, 10), -5.1 (2В, В3, 5), -9.4 (4В, В2, 4, 7, 8), -13.8 (2В, В6, 9). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.79 (m, 6H, NCH₂), 3.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.83 (m, 14H, NCH₂CH₂, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.27 (m, 48H, C3H₂-C11H₂), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.91 (t, 9H, CH₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 60.8 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 32.5-24.0 (C2H₂-C11H₂), 24.4 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺), 14.3 (CH₃), 13.9 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2959, 2931, 2873, 1471, 1462, 1421, 1377, 1309, 1255, 1171, 1138, 1115, 1035, 988, 961, 902, 882, 839, 660, 644, 449, 436, 421 см⁻¹.

(Bu₄N)[2-B₁₀Br₉N(n-C₁₈H₃₇)₃] (71)

Получали по аналогичной методике для соединения **67**. Из (Bu₄N)[2-B₁₀H₉N(n-C₁₈H₃₇)₃] (0.5 г, 0.44 ммоль) и Br₂ (0.59 мл, 11.9 ммоль) получено (Bu₄N)[2-B₁₀Br₉N(n-C₁₈H₃₇)₃] (0.66 г, 0.36 ммоль). Выход 81%.

Данные элементного анализа для C₇₀H₁₄₇Br₁₀N₂ - Вычислено (%): C 45.59; H 8.03; N 1.52; Найдено (%): C 45.34; H 7.96; N 1.47. ¹¹B ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.3 (2В, В1, 10), -5.1 (2В, В3, 5), -9.4 (4В, В2, 4, 7, 8), -13.8 (2В, В6, 9). ¹H ЯМР ((CD₃)₂CO, м.д.): 3.79 (m, 6H, NCH₂), 3.44 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.83 (m, 14H, NCH₂CH₂, Bu₄N⁺), 1.43 (m, 8H, Bu₄N⁺), 1.27 (m, 84H, C3H₂-C17H₂), 0.98 (t, 12H, Bu₄N⁺), 0.91 (t, 9H, CH₃). ¹³C ЯМР (CD₃CN, м.д.): 60.8 (NCH₂), 59.4 (Bu₄N⁺), 32.5-24.0 (C2H₂-C17H₂), 24.4 (Bu₄N⁺), 20.4 (Bu₄N⁺), 14.3 (CH₃), 13.9 (Bu₄N⁺). ИК (CCl₄): 2959, 2931, 2873, 1470, 1461, 1424, 1389, 1313, 1257, 1169, 1140, 1119, 1032, 982, 965, 899, 879, 842, 739, 660, 648, 454, 436, 423 см⁻¹.

2.2.8. Синтез исходных соединений для ионных жидкостей

Cs₂[2-B₁₀H₉SH] (72)

Соль (Bu₄N)₂[2-B₁₀H₉SH] (1 г, 1.57 ммоль) растворяли в 10 мл метанола и по каплям приливали к 5-и кратному избытку раствора CF₃COOCs (0.77 г,

3.14 ммоль) в метаноле (26 мл, $\rho = 0.15$ г/л) при постоянном перемешивании. После полного прикапывания раствора соли, полученную суспензию перемешивали в течение 20 минут, после чего давали отстояться 10 минут, а полученный белый осадок отфильтровывали и промывали 2*10 метанола и 2*10 диэтилового эфира. Выход 0.62 г (95%).

^{11}B - ^1H ЯМР (CD_3CN , м.д.): 0.8 (d, 2B), -17.3 (s, 1B), -22.9 (d, 4B), -24.4 (d, 2B), -27.0 (d, 1B).

Cs[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (73)

Соль $\text{Cs}_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]$ (0.5 г, 1.2 ммоль) и карбонат цезия (0,19 г, 0.6 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 10 мл диметилформаида. К реакционному раствору добавляли 1-бромоктадекан (0.84 г, 2.52 ммоль) и полученную реакционную смесь грели при 80 °С в течение 3 часов при постоянном перемешивании в атмосфере сухого аргона. После чего, растворитель упаривали на роторном испарителе и досушивали на глубоком вакууме до полного удаления остатков диметилформаида. К полученному твердому остатку приливали 10 мл дистиллированной воды и 10 мл петролейного эфира и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут. После чего суспензию разделяли на центрифуге, растворители удаляли и повторяли процедуру еще 2 раза. Конечный осадок переносили в колбу в виде суспензии в метаноле и упаривали на роторном испарителе и досушивали на глубоком вакууме. Выход 0.81 г (86%).

^{11}B - ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , м.д.): 3.5 (1B, B10), -2.3 (1B, B1), (-15.5 (1B, B2), -24.5 (2B, B3,5), -25.2 (3B, B4, B6,9), -28.2 (2B, B7,8). ^1H ЯМР (DMSO-d_6 , м.д.): 2.72 (m, 4H, SCH₂), 1.62 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.45 (m, 4H, C3H₂), 1.25 (m, 56H, C4H₂-C17H₂), 0.91 (t, 6H, CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, B₁₀H₉). ^{13}C ЯМР (DMSO-d_6 , м.д.): 41.7 (SCH₂), 29.7-26.4 (C3-C16), 22.7 (C17H₂), 13.9 (C18H₃). ИК (CCl_4): 2925, 2854, 2487, 1442, 1007, 880 cm^{-1} .

2.2.9. Синтез ионных жидкостей на основе [2-В₁₀Н₉С(n-С₁₈Н₃₇)₂]⁺ (EMIM)[2-В₁₀Н₉С(n-С₁₈Н₃₇)₂]⁻ (74)

Соль Cs[2-В₁₀Н₉С(n-С₁₈Н₃₇)₂]⁺ (0.5 г, 0.63 ммоль) и EMIMBr (0.12 г, 0.63 ммоль) помещали в колбу на 50 мл и добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл ацетонитрила и обрабатывали на ультразвуковой ванне до полного растворения. Полученный раствор упаривали на роторном испарителе и досушивали на глубоком вакууме до полного удаления воды. К полученной однородной смеси приливали 20 мл дихлорметана и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут, после чего осадок отфильтровывали, раствор упаривали на роторном испарителе и полученное вязкое масло досушивали на глубоком вакууме. Выход 0.45 г (94%).

Данные элементного анализа для С₄₂Н₉₄В₁₀Н₂С - Вычислено (%): С 65.74; Н 12.35; N 3.65; S 4.18; Найдено (%): С 65.59; Н 12.27; N 3.54; S 4.01. ¹¹B-¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.5 (1В, В₁₀), -2.3 (1В, В₁), (-15.5 (1В, В₂), -24.5 (2В, В_{3,5}), -25.2 (3В, В_{4,6,9}), -28.2 (2В, В_{7,8}). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.96 (s, 1H, NCHN), 7.26 (s, 1H, CH), 7.24 (s, 1H, CH), 4.30 (m, 2H, NCH₂), 3.98 (s, 3H, NCH₃), 2.71, 2.63 (m, 4H, SCH₂), 1.66 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.56 (t, 3H, NCH₂CH₃), 1.27 (m, 30H, C₃H₂-C₁₇H₂), 0.88 (t, 3H, CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, В₁₀Н₉). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 136.5 (NCHN), 123.4 (CH), 121.5 (CH), 45.5 (NCH₂), 41.7 (SCH₂), 36.7 (NCH₃), 31.9 (SCH₂CH₂), 29.7-26.4 (C₃-C₁₆), 22.7 (C₁₇H₂), 13.9 (C₁₈H₃). ИК (CCl₄): 3145, 3107, 2958, 2930, 2871, 2475, 1710, 1680, 1570, 1462, 1420, 1379, 1342, 1267, 1161, 1101, 951, 834, 789, 721, 631 см⁻¹.

(BMIM)[2-В₁₀Н₉С(n-С₁₈Н₃₇)₂]⁺ (75)

Получали по аналогичной методике для соединения **74**. Из Cs[2-В₁₀Н₉С(n-С₁₈Н₃₇)₂]⁺ (0.5 г, 0.63 ммоль) и BMIMBr (0.14 г, 0.63 ммоль) получено (BMIM)[2-В₁₀Н₉С(n-С₁₈Н₃₇)₂]⁺ (0.52 г, 0.6 ммоль). Выход 95%.

Данные элементного анализа для C₄₄H₉₈B₁₀N₂S - Вычислено (%): C 66.44; H 12.42; N 3.52; S 4.03; Найдено (%): C 66.27; H 12.37; N 3.54; S 3.89. ¹¹B-¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.5 (1B, B10), -2.3 (1B, B1), (-15.5 (1B, B2), -24.5 (2B, B3,5), -25.2 (3B, B4, B6,9), -28.2 (2B, B7,8). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.98 (s, 1H, NCHN), 7.23 (s, 1H, CH), 7.22 (s, 1H, CH), 4.25 (m, 2H, NCH₂), 3.98 (s, 3H, NCH₃), 2.70, 2.62 (m, 4H, SCH₂), 1.88 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.65 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 32H, (N)CH₂, C3H₂-C17H₂), 0.98 (t, 3H, N-CH₃), 0.88 (t, 3H, S-CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 136.8 (NCHN), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 (NCH₂), 41.7 (SCH₂), 36.8 (NCH₃), 32.1 (NCH₂CH₂), 31.9 (SCH₂CH₂), 29.7-26.4 (C3-C16), 22.7 (C17H₂), 19.5 ((N)CH₂), 13.9 (C18H₃), 13.3 ((N)CH₃). ИК (CCl₄): 3143, 3110, 2960, 2933, 2873, 2480, 1701, 1683, 1569, 1465, 1419, 1382, 1339, 1267, 1167, 1094, 946, 837, 792, 735, 620 см⁻¹.

(MOIM)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (76)

Получали по аналогичной методике для соединения **74**. Из Cs[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.5 г, 0.63 ммоль) и MOIMBr (0.173 г, 0.63 ммоль) получено (BMIM)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.54 г, 0.58 ммоль). Выход 92%.

Данные элементного анализа для C₄₈H₁₀₆B₁₀N₂S - Вычислено (%): C 67.70; H 12.55; N 3.29; S 3.76; Найдено (%): C 67.57; H 12.48; N 3.20; S 3.58. ¹¹B-¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.5 (1B, B10), -2.3 (1B, B1), (-15.5 (1B, B2), -24.5 (2B, B3,5), -25.2 (3B, B4, B6,9), -28.2 (2B, B7,8). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.98 (s, 1H, NCHN), 7.23 (s, 1H, CH), 7.22 (s, 1H, CH), 4.25 (m, 2H, NCH₂), 3.98 (s, 3H, NCH₃), 2.70, 2.62 (m, 4H, SCH₂), 1.88 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.65 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 32H, (N)CH₂, C3H₂-C17H₂), 0.98 (t, 3H, N-CH₃), 0.88 (t, 3H, S-CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 136.8 (NCHN), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 (NCH₂), 41.7 (SCH₂), 36.8 (NCH₃), 32.1 (NCH₂CH₂), 31.9 (SCH₂CH₂), 29.7-26.4 (C3-C16), 22.7 (C17H₂), 19.5 ((N)CH₂), 13.9 (C18H₃), 13.3 ((N)CH₃). ИК (CCl₄): 3140, 3108, 2958, 2931, 2876, 2475, 1700, 1681, 1571, 1461, 1426, 1384, 1324, 1259, 1167, 1091, 952, 841, 790, 732, 619 см⁻¹.

(Hexadecylpyridinium)[2-B₁₀H₉S(*n*-C₁₈H₃₇)₂] (77)

Получали по аналогичной методике для соединения **74**. Из Cs[2-B₁₀H₉S(*n*-C₁₈H₃₇)₂] (0.5 г, 0.63 ммоль) и Hexadecylpyridinium bromide (0.242 г, 0.63 ммоль) получено **(Hexadecylpyridinium)[2-B₁₀H₉S(*n*-C₁₈H₃₇)₂] (0.59 г, 0.58 ммоль)**. Выход 90%.

Данные элементного анализа для C₅₇H₁₂₁B₁₀NS - Вычислено (%): C 71.26; H 12.70; N 1.46; S 3.34; Найдено (%): C 71.07; H 12.73; N 1.42; S 3.24. ¹¹B-¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.5 (1B, B10), -2.3 (1B, B1), (-15.5 (1B, B2), -24.5 (2B, B3,5), -25.2 (3B, B4, B6,9), -28.2 (2B, B7,8). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.97 (d, 2H, CH(2,6)), 8.48 (d, 1H, CH(4)), 8.08 (m, 2H, CH(3,5), 4.73 (t, 2H, NCH₂), 2.71, 2.63 (m, 4H, SCH₂), 2.03 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.65 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 58H, (N)C₃H₂-C₁₅H₂, SC₃H₂-C₁₇H₂), 0.88 (t, 6H, N-CH₃, S-CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 145.8 (CH, 2,6), 145.2 (CH, 4), 129.2 (CH, 3,5), 63.1 (NCH₂), 42.3 (SCH₂), 32.5-26.7 (NC₂H₂-C₁₂H₂, SC₂H₂-C₁₆H₂), 23.3 (NC₁₃H₂, SC₁₇H₂), 14.4 (NC₁₄H₂, SC₁₈H₂). ИК (CCl₄): 3130, 3047, 3031, 2931, 2951, 2471, 1634, 1510, 1488, 1468, 1347, 1174, 805, 687 см⁻¹.

((CH₃)₃(C₁₄H₂₉)N)[2-B₁₀H₉S(*n*-C₁₈H₃₇)₂] (78)

Получали по аналогичной методике для соединения **74**. Из Cs[2-B₁₀H₉S(*n*-C₁₈H₃₇)₂] (0.5 г, 0.63 ммоль) и Tetradecyltrimethylammonium bromide (0.212 г, 0.63 ммоль) получено **((CH₃)₃(C₁₄H₂₉)N)[2-B₁₀H₉S(*n*-C₁₈H₃₇)₂] (0.51 г, 0.55 ммоль)**. Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₅₃H₁₂₁B₁₀NS - Вычислено (%): C 69.74; H 13.36; N 1.53; S 3.51; Найдено (%): C 69.56; H 13.21; N 1.42; S 3.36. ¹¹B-¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.5 (1B, B10), -2.3 (1B, B1), (-15.5 (1B, B2), -24.5 (2B, B3,5), -25.2 (3B, B4, B6,9), -28.2 (2B, B7,8). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.35 (m, 2H, NCH₂), 3.22 (s, 9H, NCH₃), 2.69, 2.62 (m, 4H, SCH₂), 1.74 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.65 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 52H, (N)C₃H₂-C₁₃H₂, C₃H₂-C₁₇H₂), 0.88 (t, 6H, N-CH₃, S-CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂,

м.д.): 67.9 (NCH₂), 54.2 (NCH₃), 42.3 (SCH₂), 32.5-23.3 (NC₂H₂-C₁₃H₂, SC₂H₂-C₁₇H₂), 14.4 (NC₁₄H₂, SC₁₈H₂). ИК (CCl₄): 2962, 2918, 2847, 2470, 1631, 1469, 1411, 1380, 1331, 1267, 1134, 1108, 1049, 1028, 980, 943, 878, 830, 532 см⁻¹.

((C₁₂H₂₅)₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (79)

Получали по аналогичной методике для соединения **74**. Из Cs[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.5 г, 0.63 ммоль) и Tetradodecylammonium bromide (0.486 г, 0.63 ммоль) получено ((C₁₂H₂₅)₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.741 г, 0.55 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₈₄H₁₈₃B₁₀NS - Вычислено (%): C 74.87; H 13.69; N 1.04; S 2.38; Найдено (%): C 74.69; H 13.57; N 0.99; S 2.21. ¹¹B-¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.5 (1В, В10), -2.3 (1В, В1), (-15.5 (1В, В2), -24.5 (2В, В3,5), -25.2 (3В, В4, В6,9), -28.2 (2В, В7,8). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.17 (m, 8H, NCH₂), 2.70, 2.61 (m, 4H, SCH₂), 1.62 (m, 12H, NCH₂CH₂, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 104H, (N)C3H₂-C₁₁H₂, C3H₂-C₁₇H₂), 0.88 (t, 6H, N-CH₃, S-CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, В₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 59.1 (NCH₂), 41.7 (SCH₂), 31.9-22.1 (NC₂H₂-C₁₁H₂, SC₂H₂-C₁₇H₂), 13.9 (NC₁₂H₂, SC₁₈H₂). ИК (CCl₄): 2963, 2920, 2847, 2488, 1630, 1469, 1420, 1380, 1328, 1267, 1154, 1108, 1066, 1028, 990, 943, 880, 830, 534 см⁻¹.

((C₆H₁₃)₃C₁₄H₂₉P)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (80)

Получали по аналогичной методике для соединения **74**. Из Cs[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.5 г, 0.63 ммоль) и Trihexyltetradecylphosphonium bromide (0.355 г, 0.63 ммоль) получено ((C₆H₁₃)₃C₁₄H₂₉P)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.603 г, 0.53 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для C₆₈H₁₅₁B₁₀PS - Вычислено (%): C 71.64; H 13.35; S 2.81; Найдено (%): C 71.55; H 13.37; S 2.59. ¹¹B-¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.5 (1В, В10), -2.3 (1В, В1), (-15.5 (1В, В2), -24.5 (2В, В3,5), -25.2 (3В, В4, В6,9), -28.2 (2В, В7,8). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 2.70, 2.61 (m, 4H,

SCH₂), 2.20 (m, 8H, PCH₂), 1.62 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.51 (m, 8H, PCH₂CH₂), 1.26 (m, 70H, (P)C₃H₂-C₅H₂, (P)C₃H₂-C₁₃H₂, C₃H₂-C₁₇H₂), 0.91 (t, 6H, P-CH₃), 0.88 (t, 4H, P-CH₃, S-CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 42.3 (SCH₂), 32.5-19.4 (SC₂H₂-C₁₇H₂, P(C₅H₁₀)₃, P(C₁₃H₂₆), 14.4 (PC₁₄H₂, SC₁₈H₂), 14.3 (PC₆H₂). ИК (CCl₄): 2977, 2937, 2931, 2530, 2470, 1623, 1455, 1453, 1420, 1390, 1290, 1274, 1261, 1048, 1003, 983, 921, 786, 567.

2.2.10. Синтез ионных жидкостей на основе [2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]⁺ (EMIM)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]⁻ (81)

Соль (EMIM)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]⁺ (0.5 г, 0.65 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 5 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, после чего медленно по каплям приливали 10-и кратный избыток сульфурилхлорида SO₂Cl₂ (4.73 мл, 58.5 ммоль) в среде сухого аргона при постоянном перемешивании. Затем медленно нагревали реакционный раствор до комнатной температуры и оставляли на 5 суток, после чего реакционную смесь упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции. После чего полученную вязкую массу очищали флэш-хроматографией (SiO₂). Затем к полученной стеклообразной массе приливали 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут с образованием мелкодисперсного белого осадка, который был отфильтрован и высушен на лиофильной сушке. Выход 0.6 г, 0.56 ммоль (86%).

Данные элементного анализа для C₈₄H₁₈₃B₁₀NS - Вычислено (%): C 46.82; H 7.95; N 2.60; S 2.97; Найдено (%): C 46.69; H 7.81; N 2.49; S 2.81. ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.96 (s, 1H, NCHN), 7.26 (s, 1H, CH), 7.24 (s, 1H, CH), 4.30 (m, 2H, NCH₂), 3.98 (s, 3H, NCH₃), 3.33 (m, 4H, SCH₂), 1.71 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.56 (t, 3H, NCH₂CH₃), 1.27 (m, 30H, C₃H₂-C₁₇H₂), 0.88 (t, 3H, CH₃). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 136.5 (NCHN), 123.4 (CH), 121.5 (CH), 45.5 (NCH₂), 39.1 (SCH₂), 36.7 (NCH₃), 32.4 (SCH₂CH₂), 29.7-26.4

(C3-C16), 22.7 (C17H₂), 13.9 (C18H₃). ИК (CCl₄): 3140, 3109, 2961, 2931, 2877, 1709, 1675, 1569, 1414, 1420, 1367, 1245, 1161, 1109, 959, 834, 799, 721, 627, 534 см⁻¹.

(BMIM)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (82)

Получали по аналогичной методике для соединения **81**. Из **(BMIM)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.5 г, 0.63 ммоль) и SO₂Cl₂ (4.57 мл, 56.6 ммоль) получено **(BMIM)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.61 г, 0.55 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₄₄H₈₉B₁₀Cl₉N₂S - Вычислено (%): C 47.81; H 8.11; N 2.53; S 2.90; Найдено (%): C 47.69; H 7.89; N 2.43; S 2.79. ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.98 (s, 1H, NCHN), 7.23 (s, 1H, CH), 7.22 (s, 1H, CH), 4.25 (m, 2H, NCH₂), 3.98 (s, 3H, NCH₃), 3.33 (m, 4H, SCH₂), 1.88 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.71 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 32H, (N)CH₂, C3H₂-C17H₂), 0.98 (t, 3H, N-CH₃), 0.88 (t, 3H, S-CH₃). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 136.8 (NCHN), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 (NCH₂), 39.1 (SCH₂), 36.8 (NCH₃), 32.4 (SCH₂CH₂), 32.1 (NCH₂CH₂), 29.7-26.4 (C3-C16), 22.7 (C17H₂), 19.5 ((N)CH₂), 13.9 (C18H₃), 13.3 ((N)CH₃). ИК (CCl₄): 3138, 3107, 2954, 2927, 2874, 1684, 1615, 1561, 1419, 1348, 1239, 1158, 1112, 963, 834, 801, 721, 631, 535 см⁻¹.

(MOIM)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (83)

Получали по аналогичной методике для соединения **81**. Из **(MOIM)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.5 г, 0.59 ммоль) и SO₂Cl₂ (4.29 мл, 53.1 ммоль) получено **(MOIM)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.57 г, 0.49 ммоль). Выход 84%.

Данные элементного анализа для C₄₈H₉₇B₁₀Cl₉N₂S - Вычислено (%): C 49.63; H 8.42; N 2.41; S 2.76; Найдено (%): C 49.51; H 8.26; N 2.39; S 2.61. ¹¹B-¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.5 (1B, B10), -2.3 (1B, B1), (-15.5 (1B, B2), -24.5 (2B, B3,5), -25.2 (3B, B4, B6,9), -28.2 (2B, B7,8). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.98 (s, 1H, NCHN), 7.23 (s, 1H, CH), 7.22 (s, 1H, CH), 4.25 (m, 2H, NCH₂), 3.98 (s,

3H, NCH₃), 3.33 (m, 4H, SCH₂), 1.88 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.72 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 32H, (N)CH₂, C3H₂-C17H₂), 0.98 (t, 3H, N-CH₃), 0.88 (t, 3H, S-CH₃). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 136.8 (NCHN), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 (NCH₂), 39.2 (SCH₂), 36.8 (NCH₃), 32.4 (SCH₂CH₂), 32.1 (NCH₂CH₂), 29.7-26.4 (C3-C16), 22.7 (C17H₂), 19.5 ((N)CH₂), 13.9 (C18H₃), 13.3 ((N)CH₃). ИК (CCl₄): 3139, 3104, 2951, 2934, 2871, 1671, 1608, 1553, 1427, 1351, 1277, 1149, 1107, 941, 834, 807, 761, 624, 531 см⁻¹.

(Hexadecylpyridinium)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (84)

Получали по аналогичной методике для соединения **81**. Из **(Hexadecylpyridinium)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.5 г, 0.52 ммоль) и SO₂Cl₂ (3.78 мл, 46.8 ммоль) получено **(Hexadecylpyridinium)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.56 г, 0.44 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для C₅₇H₁₁₂B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 53.87; H 8.88; N 1.10; S 2.52; Найдено (%): C 53.61; H 8.63; N 1.02; S 2.41. ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.97 (d, 2H, CH(2,6)), 8.48 (d, 1H, CH(4)), 8.08 (m, 2H, CH(3,5)), 4.73 (t, 2H, NCH₂), 3.33 (m, 4H, SCH₂), 2.03 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.72 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 58H, (N)C3H₂-C15H₂, SC3H₂-C17H₂), 0.88 (t, 6H, N-CH₃, S-CH₃). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 145.8 (CH, 2,6), 145.2 (CH, 4), 129.2 (CH, 3,5), 63.1 (NCH₂), 39.1 (SCH₂), 32.5-26.7 (NC2H₂-C12H₂, SC2H₂-C16H₂), 23.3 (NC13H₂, SC17H₂), 14.4 (NC14H₂, SC18H₂). ИК (CCl₄): 3124, 3061, 3027, 2957, 2934, 1657, 1508, 1491, 1467, 1351, 1171, 799, 685, 529 см⁻¹.

((CH₃)₃(C₁₄H₂₉)N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (85)

Получали по аналогичной методике для соединения **81**. Из **((CH₃)₃(C₁₄H₂₉)N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.5 г, 0.55 ммоль) и SO₂Cl₂ (3.98 мл, 49.3 ммоль) получено **((CH₃)₃(C₁₄H₂₉)N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.67 г, 0.5 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C₅₃H₁₁₂B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 52.06; H 9.23; N 1.15; S 2.62; Найдено (%): C 51.99; H 9.26; N 1.07; S 2.46. ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.35 (m, 2H, NCH₂), 3.33 (m, 4H, SCH₂), 3.22 (s, 9H, NCH₃), 1.74 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.71 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 52H, (N)C₃H₂-C₁₃H₂, C₃H₂-C₁₇H₂), 0.88 (t, 6H, N-CH₃, S-CH₃). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 67.9 (NCH₂), 54.2 (NCH₃), 39.1 (SCH₂), 32.5-23.3 (NC₂H₂-C₁₃H₂, SC₂H₂-C₁₇H₂), 14.4 (NC₁₄H₂, SC₁₈H₂). ИК (CCl₄): 2961, 2928, 2871, 2849, 1467, 1404, 1370, 1310, 1239, 1152, 1119, 972, 889, 841, 782, 759, 532 см⁻¹.

((C₁₂H₂₅)₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (86)

Получали по аналогичной методике для соединения **81**. Из ((C₁₂H₂₅)₄N)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.5 г, 0.37 ммоль) и SO₂Cl₂ (2.70 мл, 46.8 ммоль) получено ((C₁₂H₂₅)₄N)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.50 г, 0.30 ммоль). Выход 82%.

Данные элементного анализа для C₈₄H₁₇₄B₁₀Cl₉NS - Вычислено (%): C 60.87; H 10.58; N 0.84; S 1.93; Найдено (%): C 60.67; H 10.61; N 0.79; S 1.81. ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 3.33 (m, 4H, SCH₂), 3.17 (m, 8H, NCH₂), 1.67 (m, 12H, NCH₂CH₂, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 104H, (N)C₃H₂-C₁₁H₂, C₃H₂-C₁₇H₂), 0.88 (t, 6H, N-CH₃, S-CH₃), 2.10-0.60 (m, 9H, B₁₀H₉). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 59.1 (NCH₂), 39.1 (SCH₂), 32.4 (SC₂H₂), 31.9-22.1 (NC₂H₂-C₁₁H₂, SC₃H₂-C₁₇H₂), 13.9 (NC₁₂H₂, SC₁₈H₂). ИК (CCl₄): 2964, 2934, 2855, 1470, 1411, 1376, 1304, 1240, 1149, 1125, 969, 895, 841, 781, 762, 531 см⁻¹.

((C₆H₁₃)₃C₁₄H₂₉P)[2-B₁₀Cl₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (87)

Получали по аналогичной методике для соединения **81**. Из ((C₆H₁₃)₃C₁₄H₂₉P)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (0.5 г, 0.44 ммоль) и SO₂Cl₂ (3.2 мл,

46.8 ммоль) получено $((C_6H_{13})_3C_{14}H_{29}P)[2-B_{10}Cl_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$ (0.56 г, 0.37 ммоль). Выход 85%.

Данные элементного анализа для $C_{68}H_{142}B_{10}Cl_9PS$ - Вычислено (%): C 56.32; H 9.87; S 2.21; Найдено (%): C 56.23; H 9.81; S 2.03. ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): -0.7 (1B, B1), -3.4 (1B, B10), -6.1 (1B, B4), -10.3 (6B, B3, 5-9), -17.5 (1B, B2). 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 3.33 (m, 4H, SCH_2), 2.20 (m, 8H, $PCCH_2$), 1.71 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.51 (m, 8H, $PCCH_2CH_2$), 1.26 (m, 70H, (P) $C_3H_2-C_5H_2$, (P) $C_3H_2-C_{13}H_2$, $C_3H_2-C_{17}H_2$), 0.91 (t, 6H, P- CH_3), 0.88 (t, 4H, P- CH_3 , S- CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 39.1 (SCH_2), 32.5-19.4 ($SC_2H_2-C_{17}H_2$, P(C_5H_{10}) $_3$, P($C_{13}H_{26}$), 14.4 (P $C_{14}H_2$, S $C_{18}H_2$), 14.3 (P C_6H_2). ИК (CCl_4): 2977, 2937, 2931, 1472, 1453, 1408, 1305, 1287, 1279, 1234, 1153, 1103, 1005, 983, 921, 786, 761, 531 cm^{-1} .

2.2.11. Синтез ионных жидкостей на основе $[2-B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^+$ (EMIM) $[2-B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$ (88)

Соль (EMIM) $[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$ (0.5 г, 0.65 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и растворяли в 5 мл ацетонитрила. Полученный раствор охлаждали на ледяной бане до 0 °С, после чего медленно по каплям приливали 3-х кратный избыток раствора элементарного брома (0.88 мл, 17.5 ммоль) в 2 мл ацетонитрила в среде сухого аргона при постоянном перемешивании. Затем медленно нагревали реакционный раствор до комнатной температуры и оставляли на 2 суток, после чего реакционную смесь упаривали на масляном насосе до полного удаления летучих продуктов реакции. Полученную вязкую массу очищали флэш-хроматографией (SiO_2). Затем к полученной стеклообразной массе приливали 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали на ультразвуковой ванне в течение 10 минут с образованием мелкодисперсного бело-желтого осадка, который был отфильтрован и высушен на лиофильной сушке. Выход 0.84 г, 0.57 ммоль (87%).

Данные элементного анализа для $C_{42}H_{85}Br_{10}N_2S$ - Вычислено (%):
C 34.14; H 5.80; N 1.89; S 2.17; Найдено (%): C 34.02; H 5.73; N 1.76; S 2.01.
 ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 8.96 (s, 1H, $NCHN$), 7.26 (s, 1H, CH), 7.24 (s, 1H, CH), 4.30 (m, 2H, NCH_2), 3.98 (s, 3H, NCH_3), 3.45 (m, 4H, SCH_2), 1.75 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.56 (t, 3H, NCH_2CH_3), 1.27 (m, 30H, $C_3H_2-C_{17}H_2$), 0.88 (t, 3H, CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 136.5 ($NCHN$), 123.4 (CH), 121.5 (CH), 45.5 (NCH_2), 39.2 (SCH_2), 36.7 (NCH_3), 32.9 (SCH_2CH_2), 29.7-26.4 (C_3-C_{16}), 22.7 ($C_{17}H_2$), 13.9 ($C_{18}H_3$). ИК (CCl_4): 3137, 3108, 2972, 2929, 2872, 1704, 1672, 1571, 1413, 1361, 1245, 1159, 1111, 1007, 961, 832, 783, 719, 634, 434 cm^{-1} .

(BMIM)[2- $B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2$] (89)

Получали по аналогичной методике для соединения **88**. Из **(BMIM)[2- $B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2$]** (0.5 г, 0.63 ммоль) и Br_2 (0.85 мл, 17.0 ммоль) получено **(BMIM)[2- $B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2$]** (0.83 г, 0.55 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для $C_{44}H_{89}Br_{10}N_2S$ - Вычислено (%):
C 35.10; H 5.96; N 1.86; S 2.13; Найдено (%): C 34.98; H 5.81; N 1.73; S 2.02.
 ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). 1H ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 8.98 (s, 1H, $NCHN$), 7.23 (s, 1H, CH), 7.22 (s, 1H, CH), 4.25 (m, 2H, NCH_2), 3.98 (s, 3H, NCH_3), 3.45 (m, 4H, SCH_2), 1.88 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1.75 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.26 (m, 32H, $(N)CH_2, C_3H_2-C_{17}H_2$), 0.98 (t, 3H, $N-CH_3$), 0.88 (t, 3H, $S-CH_3$), 2.10-0.60 (m, 9H, $B_{10}H_9$). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 136.8 ($NCHN$), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 (NCH_2), 39.2 (SCH_2), 36.8 (NCH_3), 32.9 (SCH_2CH_2), 32.1 (NCH_2CH_2), 29.7-26.4 (C_3-C_{16}), 22.7 ($C_{17}H_2$), 19.5 ($(N)CH_2$), 13.9 ($C_{18}H_3$), 13.3 ($(N)CH_3$). ИК (CCl_4): 3142, 3111, 2971, 2924, 2869, 1708, 1672, 1572, 1415, 1360, 1241, 1161, 1107, 1006, 962, 834, 785, 717, 629, 432 cm^{-1} .

(MOIM)[2- $B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2$] (90)

Получали по аналогичной методике для соединения **88**. Из **(MOIM)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.5 г, 0.59 ммоль) и Br₂ (0.80 мл, 15.9 ммоль) получено **(MOIM)[2-B₁₀Br₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.76 г, 0.49 ммоль). Выход 83%.

Данные элементного анализа для C₄₈H₉₇B₁₀Br₉N₂S - Вычислено (%): C 36.92; H 6.26; N 1.79; S 2.05; Найдено (%): C 36.76; H 6.13; N 1.68; S 1.95. ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.98 (s, 1H, NCHN), 7.23 (s, 1H, CH), 7.22 (s, 1H, CH), 4.25 (m, 2H, NCH₂), 3.98 (s, 3H, NCH₃), 3.45 (m, 4H, SCH₂), 1.88 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.75 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 32H, (N)CH₂, C3H₂-C17H₂), 0.98 (t, 3H, N-CH₃), 0.88 (t, 3H, S-CH₃). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 136.8 (NCHN), 123.4 (CH), 121.8 (CH), 50.1 (NCH₂), 39.2 (SCH₂), 36.8 (NCH₃), 32.9 (SCH₂CH₂), 32.1 (NCH₂CH₂), 29.7-26.4 (C3-C16), 22.7 (C17H₂), 19.5 ((N)CH₂), 13.9 (C18H₃), 13.3 ((N)CH₃). ИК (CCl₄): 3134, 3107, 2970, 2931, 2870, 1701, 1671, 1569, 1417, 1365, 1244, 1161, 1101, 1003, 965, 837, 781, 715, 634, 434 см⁻¹.

(Hexadecylpyridinium)[2-B₁₀Br₉S(n-C₁₈H₃₇)₂] (91)

Получали по аналогичной методике для соединения **88**. Из **(Hexadecylpyridinium)[2-B₁₀H₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.5 г, 0.52 ммоль) и Br₂ (0.70 мл, 14.1 ммоль) получено **(Hexadecylpyridinium)[2-B₁₀Br₉S(n-C₁₈H₃₇)₂]** (0.77 г, 0.46 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для C₅₇H₁₁₂B₁₀Br₉NS - Вычислено (%): C 40.97; H 6.75; N 0.84; S 1.92; Найдено (%): C 40.83; H 6.69; N 0.76; S 1.84. ¹¹B ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ¹H ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 8.97 (d, 2H, CH(2,6)), 8.48 (d, 1H, CH(4)), 8.08 (m, 2H, CH(3,5)), 4.73 (t, 2H, NCH₂), 3.46 (m, 4H, SCH₂), 2.03 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.74 (m, 4H, SCH₂CH₂), 1.26 (m, 58H, (N)C3H₂-C15H₂, SC3H₂-C17H₂), 0.88 (t, 6H, N-CH₃, S-CH₃). ¹³C ЯМР (CD₂Cl₂, м.д.): 145.8 (CH, 2,6), 145.2 (CH, 4), 129.2 (CH, 3,5), 63.1 (NCH₂), 39.2 (SCH₂), 32.5-26.7

(NC $\underline{2}$ H $\underline{2}$ -C $\underline{12}$ H $\underline{2}$, SC $\underline{2}$ H $\underline{2}$ -C $\underline{16}$ H $\underline{2}$), 23.3 (NC $\underline{13}$ H $\underline{2}$, SC $\underline{17}$ H $\underline{2}$), 14.4 (NC $\underline{14}$ H $\underline{2}$, SC $\underline{18}$ H $\underline{2}$). ИК (CCl $\underline{4}$): 3124, 3059, 3031, 2955, 2934, 1661, 1507, 1492, 1462, 1311, 1159, 801, 687, 436 см $\underline{^{-1}}$.

((CH $\underline{3}$) $\underline{3}$ (C $\underline{14}$ H $\underline{29}$)N)[2-B $\underline{10}$ Br $\underline{9}$ S(n-C $\underline{18}$ H $\underline{37}$) $\underline{2}$] (92)

Получали по аналогичной методике для соединения **88**. Из ((CH $\underline{3}$) $\underline{3}$ (C $\underline{14}$ H $\underline{29}$)N)[2-B $\underline{10}$ H $\underline{9}$ S(n-C $\underline{18}$ H $\underline{37}$) $\underline{2}$] (0.5 г, 0.55 ммоль) и Br $\underline{2}$ (0.74 мл, 14.85 ммоль) получено ((CH $\underline{3}$) $\underline{3}$ (C $\underline{14}$ H $\underline{29}$)N)[2-B $\underline{10}$ Br $\underline{9}$ S(n-C $\underline{18}$ H $\underline{37}$) $\underline{2}$] (0.73 г, 0.45 ммоль). Выход 82%.

Данные элементного анализа для C $\underline{53}$ H $\underline{112}$ B $\underline{10}$ Br $\underline{9}$ NS - Вычислено (%): C 39.23; H 6.95; N 0.86; S 1.98; Найдено (%): C 39.02; H 6.79; N 0.81; S 1.82. $\underline{^{11}B}$ ЯМР (CD $\underline{2}$ Cl $\underline{2}$, м.д.): -0.5 (1B, B $\underline{1}$), -4.1 (1B, B $\underline{10}$), -10.1 (1B, B $\underline{4}$), -13.1 (6B, B $\underline{3}$, 5-9), -16.7 (1B, B $\underline{2}$). $\underline{^1H}$ ЯМР (CD $\underline{2}$ Cl $\underline{2}$, м.д.): 3.45 (m, 4H, SCH $\underline{2}$), 3.35 (m, 2H, NCH $\underline{2}$), 3.22 (s, 9H, NCH $\underline{3}$), 1.75 (m, 4H, SCH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$), 1.74 (m, 2H, NCH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$), 1.26 (m, 52H, (N)C $\underline{3}$ H $\underline{2}$ -C $\underline{13}$ H $\underline{2}$, C $\underline{3}$ H $\underline{2}$ -C $\underline{17}$ H $\underline{2}$), 0.88 (t, 6H, N-CH $\underline{3}$, S-CH $\underline{3}$). $\underline{^{13}C}$ ЯМР (CD $\underline{2}$ Cl $\underline{2}$, м.д.): 67.9 (NCH $\underline{2}$), 54.2 (NCH $\underline{3}$), 39.2 (SCH $\underline{2}$), 32.9 (SC $\underline{2}$ H $\underline{2}$), 32.5-23.3 (NC $\underline{2}$ H $\underline{2}$ -C $\underline{13}$ H $\underline{2}$, SC $\underline{2}$ H $\underline{2}$ -C $\underline{17}$ H $\underline{2}$), 14.4 (NC $\underline{14}$ H $\underline{2}$, SC $\underline{18}$ H $\underline{2}$). ИК (CCl $\underline{4}$): 2972, 2931, 2872, 2860, 1465, 1404, 1379, 1311, 1253, 1148, 1119, 970, 890, 841, 788, 759, 433 см $\underline{^{-1}}$.

((C $\underline{12}$ H $\underline{25}$) $\underline{4}$ N)[2-B $\underline{10}$ Br $\underline{9}$ S(n-C $\underline{18}$ H $\underline{37}$) $\underline{2}$] (93)

Получали по аналогичной методике для соединения **88**. Из ((C $\underline{12}$ H $\underline{25}$) $\underline{4}$ N)[2-B $\underline{10}$ H $\underline{9}$ S(n-C $\underline{18}$ H $\underline{37}$) $\underline{2}$] (0.5 г, 0.37 ммоль) и Br $\underline{2}$ (0.5 мл, 10 ммоль) получено ((C $\underline{12}$ H $\underline{25}$) $\underline{4}$ N)[2-B $\underline{10}$ Br $\underline{9}$ S(n-C $\underline{18}$ H $\underline{37}$) $\underline{2}$] (0.66 г, 0.32 ммоль). Выход 87%.

Данные элементного анализа для C $\underline{84}$ H $\underline{174}$ B $\underline{10}$ Br $\underline{9}$ NS - Вычислено (%): C 49.03; H 8.52; N 0.68; S 1.56; Найдено (%): C 48.88; H 8.36; N 0.62; S 1.49. $\underline{^{11}B}$ ЯМР (CD $\underline{2}$ Cl $\underline{2}$, м.д.): -0.5 (1B, B $\underline{1}$), -4.1 (1B, B $\underline{10}$), -10.1 (1B, B $\underline{4}$), -13.1 (6B, B $\underline{3}$, 5-9), -16.7 (1B, B $\underline{2}$). $\underline{^1H}$ ЯМР (CD $\underline{2}$ Cl $\underline{2}$, м.д.): 3.45 (m, 4H, SCH $\underline{2}$), 3.17 (m, 8H, NCH $\underline{2}$), 1.75 (m, 4H, SCH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$), 1.67 (m, 8H, NCH $\underline{2}$ CH $\underline{2}$), 1.26 (m, 104H, (N)C $\underline{3}$ H $\underline{2}$ -C $\underline{11}$ H $\underline{2}$, C $\underline{3}$ H $\underline{2}$ -C $\underline{17}$ H $\underline{2}$), 0.88 (t, 6H, N-CH $\underline{3}$, S-CH $\underline{3}$), 2.10-0.60 (m, 9H,

B_{10}H_9). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 59.1 (NCH_2), 39.2 (SCH_2), 32.9 (SC_2H_2), 31.9-22.1 ($\text{NC}_2\text{H}_2\text{-C}_{11}\text{H}_2$, $\text{SC}_3\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$), 13.9 (NC_{12}H_2 , SC_{18}H_2). ИК (CCl_4): 2959, 2931, 2873, 2854, 1469, 1407, 1370, 1311, 1245, 1153, 1122, 971, 891, 842, 788, 760, 432 cm^{-1} .

$((\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{P})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ (94)

Получали по аналогичной методике для соединения **88**. Из $((\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{P})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ (0.5 г, 0.44 ммоль) и Br_2 (0.59 мл, 11.88 ммоль) получено $((\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{P})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ (0.72 г, 0.39 ммоль). Выход 88%.

Данные элементного анализа для $\text{C}_{68}\text{H}_{142}\text{B}_{10}\text{Br}_9\text{PS}$ - Вычислено (%): С 44.14; Н 7.74; S 1.73; Найдено (%): С 44.01; Н 7.63; S 1.52. ^{11}B ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): -0.5 (1B, B1), -4.1 (1B, B10), -10.1 (1B, B4), -13.1 (6B, B3, 5-9), -16.7 (1B, B2). ^1H ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 3.45 (m, 4H, SCH_2), 2.20 (m, 8H, PCH_2), 1.76 (m, 4H, SCH_2CH_2), 1.51 (m, 8H, PCH_2CH_2), 1.26 (m, 70H, (P) $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_5\text{H}_2$, (P) $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_{13}\text{H}_2$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$), 0.91 (t, 6H, P- CH_3), 0.88 (t, 4H, P- CH_3 , S- CH_3). ^{13}C ЯМР (CD_2Cl_2 , м.д.): 39.2 (SCH_2), 32.9 (SC_2H_2), 32.5-19.4 ($\text{SC}_3\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$, P(C_5H_{10})₃, P($\text{C}_{13}\text{H}_{26}$), 14.4 (P C_{14}H_2 , SC_{18}H_2), 14.3 (P C_6H_2). ИК (CCl_4): ИК (CCl_4): 2972, 2931, 2879, 2852, 1471, 1408, 1399, 1302, 1236, 1146, 1117, 972, 897, 834, 785, 759, 434 cm^{-1} .

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной целью данной работы является разработка методов синтеза пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами, установление их физико-химических свойств и исследование полученных соединений в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей. Для осуществления этого было необходимо разработать методы синтеза пергалогенированных сульфониевых $[B_{10}X_9SR_2]^-$ ($X = Cl, Br$) и аммониевых $[B_{10}X_9NR_3]^-$ ($X = Cl, Br$) производных *клозо*-декаборатного аниона с помощью таких галогенирующих агентов, как сульфурилхлорид, N-хлорсукцинимид и элементарный бром. Исследования полученных соединений показали, что наиболее устойчивыми производными в случае *клозо*-декаборатного аниона являются сульфониевые производные. Изучение этих производных с линейными алкильными заместителями показало, что увеличение длины углеводородной цепи в заместителе существенно уменьшает температуру плавления конечных соединений. На основании этой информации, были разработаны методы синтеза ионных жидкостей на основе анионов $[2-B_{10}X_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ ($X = H, Cl, Br$) с различными имидазолевыми (EMIM, BMIM, MOIM), аммониевыми (Bu_4N^+ , $(C_{12}H_{25})_4N^+$, $(CH_3)_3(C_{14}H_{29})N^+$), гексадецилпиридиниевом ($C_5H_5N^+-(CH_2)_{15}CH_3$), а также фосфониевым ($(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})P^+$) катионами.

3.1. Галогенирование ди-S,S-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона

Хлорирование. Обсуждение синтеза и данные ЯМР и ИК спектроскопии.

На основании литературных данных, наиболее удобным способом проведения реакции полного галогенирования борного остова в кластерных анионах бора является взаимодействие исходных солей борводородов с сульфурилхлоридом SO_2Cl_2 , как галогенирующим агентом. Данный метод отличается достаточной простотой проведения реакции и не требует специфического оборудования. Реакция протекает при комнатной

температуре в ацетонитриле в инертной атмосфере и заканчивается спустя 60 часов с получением соединений, с полностью галогенированным борным остовом (Схема 31).

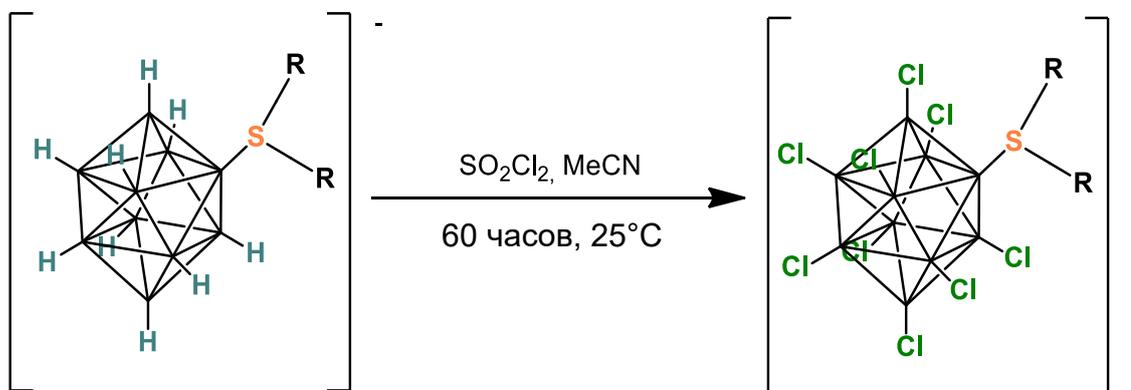


Схема 31. Схема хлорирования ди-S,S-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона

По данным ^{11}B ЯМР спектроскопии (Рисунок 16), можно установить, что в первые минуты происходит активное замещение апикальных вершин (1,10) в борном остове, что сопровождается бурным выделением тепла и газа. На втором этапе реакциям замещения подвергаются атомы водорода, находящиеся в противоположной части борного остова от ипсо-атома (4,7,8), при этом скорость протекания реакции сильно замедляется. Последними позициями в кластере бора для протекания процесса галогенирования, являются позиции, которые находятся рядом с ипсо-атомом бора (3,5,6,9). Данное обстоятельство скорей всего связано со стерическими факторами при протекании реакций хлорирования в этих позициях.

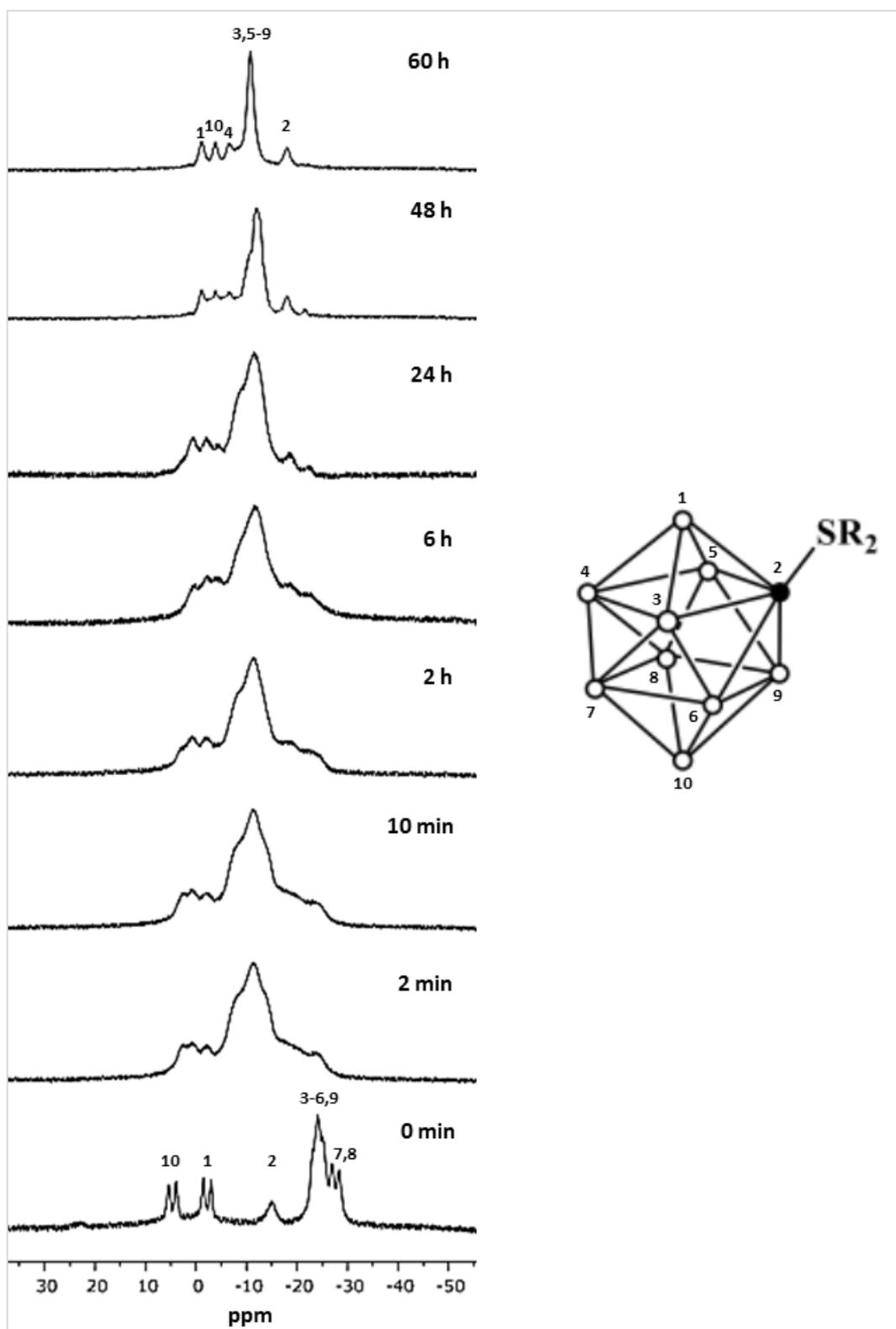


Рисунок 16. ^{11}B ЯМР спектры процесса хлорирования $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]$ с временным интервалом: 0 мин, 2 мин, 10 мин, 2 часа, 6 часов, 24 часа, 48 часов, 60 часов

В ^{11}B ЯМР спектре конечного продукта (Рисунок 17), сигналы от апикальных вершин полиэдра наблюдаются при -0.7 м.д. и -3.4 м.д. Сигнал от ипсо-атома бора смещается в область слабого поля на 3 м.д. Сигнал от атома В4 наблюдается при -6.1 м.д., сигналы от остальных атомов бора в экваториальном поясе находятся при -10.3 м.д. Данная картина характерна для всех соединений с линейной структурой органического заместителя. Тогда как небольшое отличие наблюдается в соединении с изо-пропильными группами. По данным ^{11}B ЯМР спектроскопии, сигналы от апикальных вершин расходятся на большее расстояние, чем в других полученных производных, и оно составляет 0.8 м.д. Этот эффект может быть вызван взаимодействием одной из изопропильных групп с атомом хлора в ближайшем апикальном атоме бора.

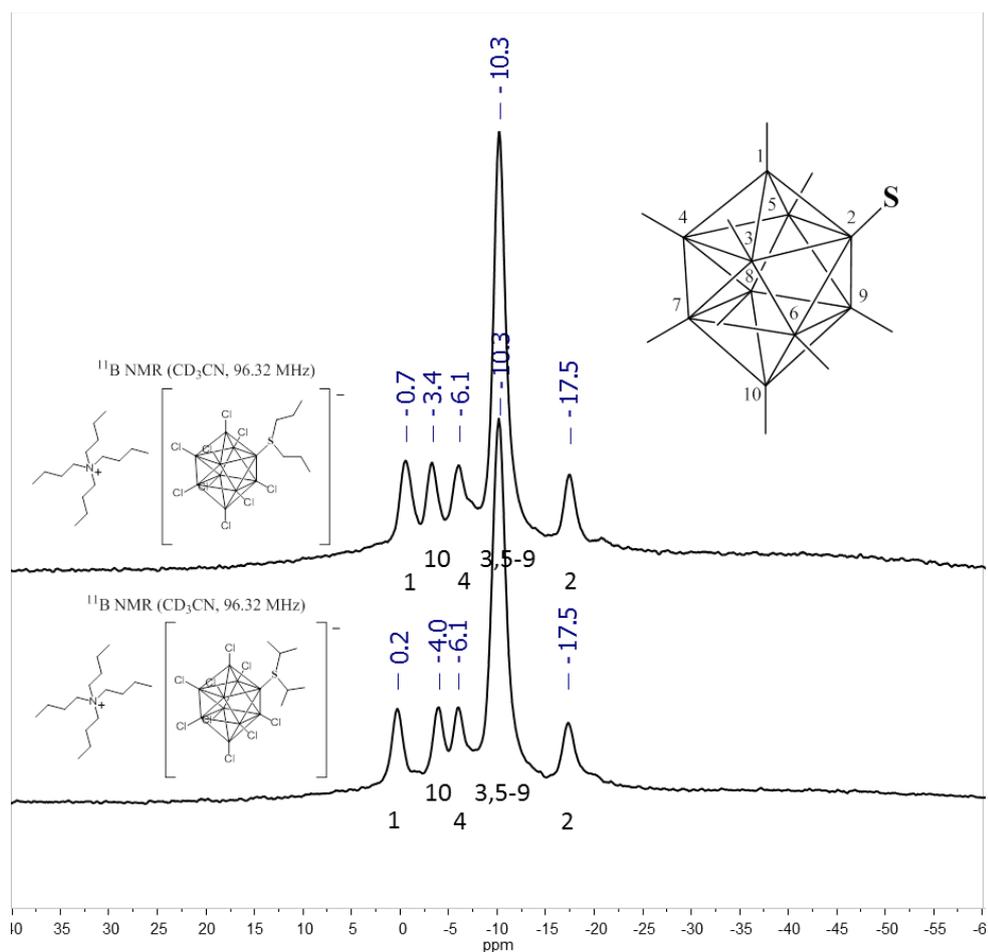


Рисунок 17. ^{11}B ЯМР спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]$ (верхний) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(i\text{-Pr})_2]$ (нижний)

В ^1H ЯМР спектре полученных соединений (Рисунок 18), сигнал от протонов α -метиленовых групп алкильного заместителя в сравнении с исходными негалогенированными соединениями смещается в слабое поле на 0.7 м.д., что связано с более высокими электроно-акцепторными свойствами перхлорированного кластера по сравнению с негалогенированными сульфониевыми производными *клозо*-декаборатного аниона. Кроме того, не наблюдается широкого сигнала в области 2.1-0.6 м.д., который соответствует атомам водорода в борном остове для исходных негалогенированных производных.

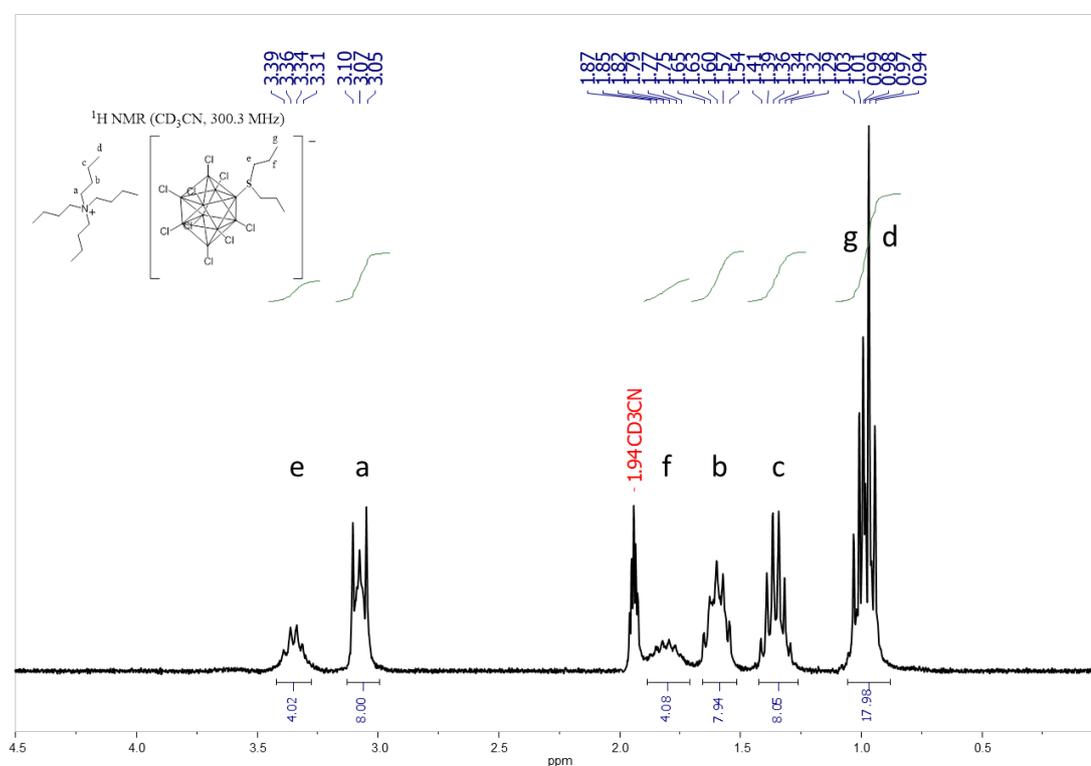


Рисунок 18. ^1H ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]$

В ^{13}C ЯМР спектре (Рисунок 19) сигналы от α -метиленовых групп находятся при 40.9 м.д., а остальные сигналы практически не изменяются.

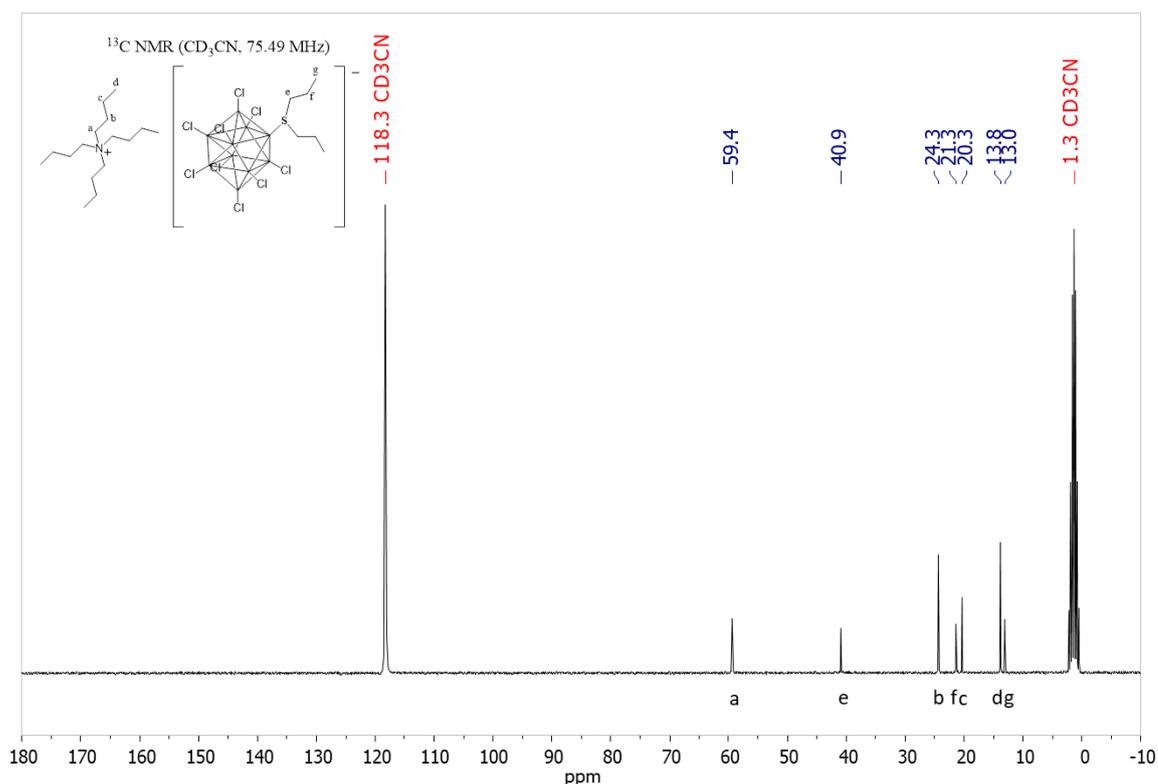


Рисунок 19. ¹³C ЯМР спектр (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(*n*-Pr)₂]

Однако более удобным методом исследования полноты протекания процесса галогенирования является ИК-спектроскопия. В ИК-спектре (Рисунок 20) соединения (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉S(*n*-Pr)₂] наблюдается полное исчезновение полосы при 2516 и 2470 см⁻¹, которая является характеристической для валентных колебаний В-Н. Кроме того, наблюдается появление четырех полос при 1156, 1033, 1001, 525 см⁻¹, которые являются характеристическими для валентных колебаний В-Cl.

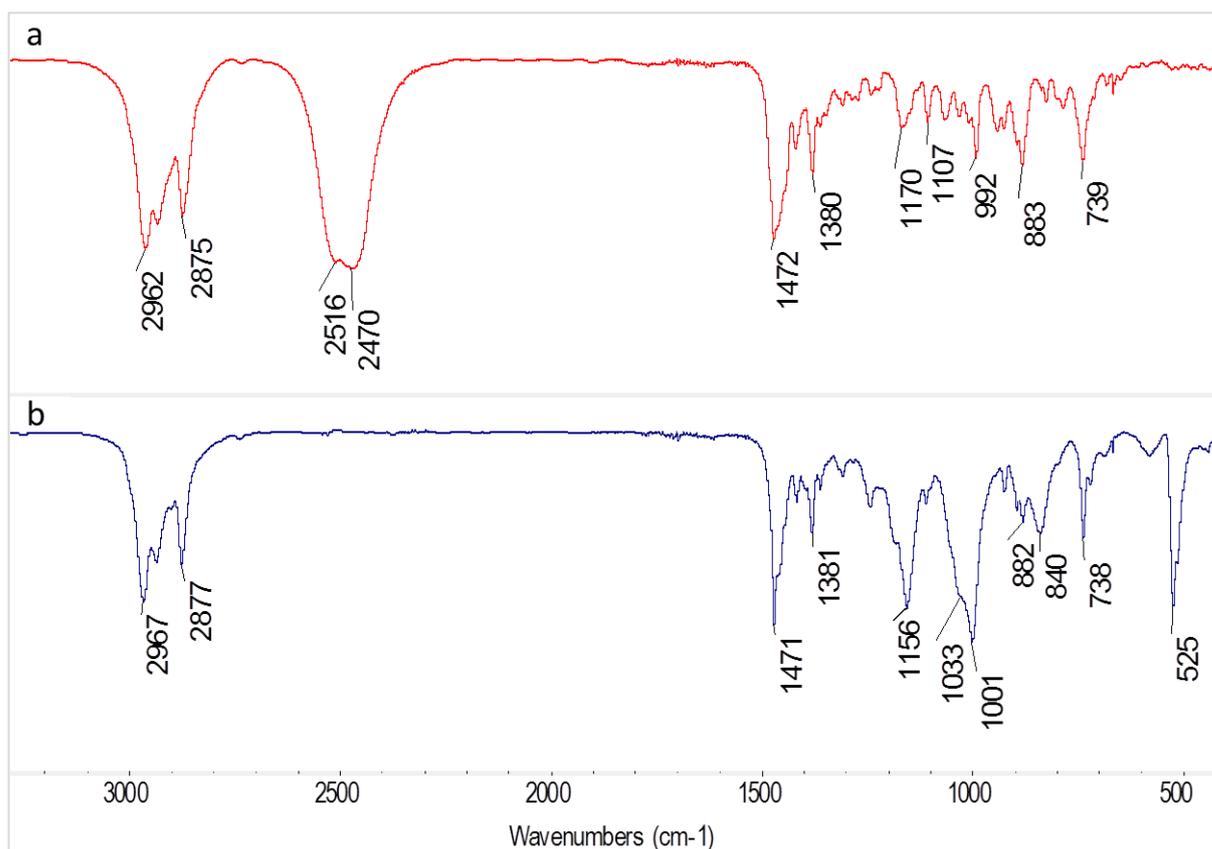


Рисунок 20. ИК спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]$ (а) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]$ (б) в таблетках KBr

Обсуждение данных рентгеноструктурного анализа

На основании рентгеноструктурного анализа можно утверждать, что в результате полного хлорирования сульфониевых производных, во всех полученных соединениях геометрия борного остова не искажена, длины связей В-В соответствуют аниону $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$: 1.68(1)– 1.74(1) для связей апикальной вершины и 1.81(1)-1.88(1) для связей апикального пояса. Длины связей В-Cl для апикальных атомов бора В1 и В10 лежат в диапазоне 1.778(2) – 1.788(2) Å, что заметно короче соответствующих связей для экваториальных атомов бора В3-В9, лежащих в диапазоне 1.796(2) Å - 1.804(3) Å, что согласуется с длинами связей для незамещенного аниона в соли $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$ [18]. Длины связей В-S лежат в диапазоне 1.88(1)-1.92(1) Å, что соответствует значениям в других производных клозо-декаборатного

аниона сульфониетового типа. Структура анионов для соединений **25**, **26**, **31-34**, **37**, **38** представлено на рисунке ниже (Рисунок 21).

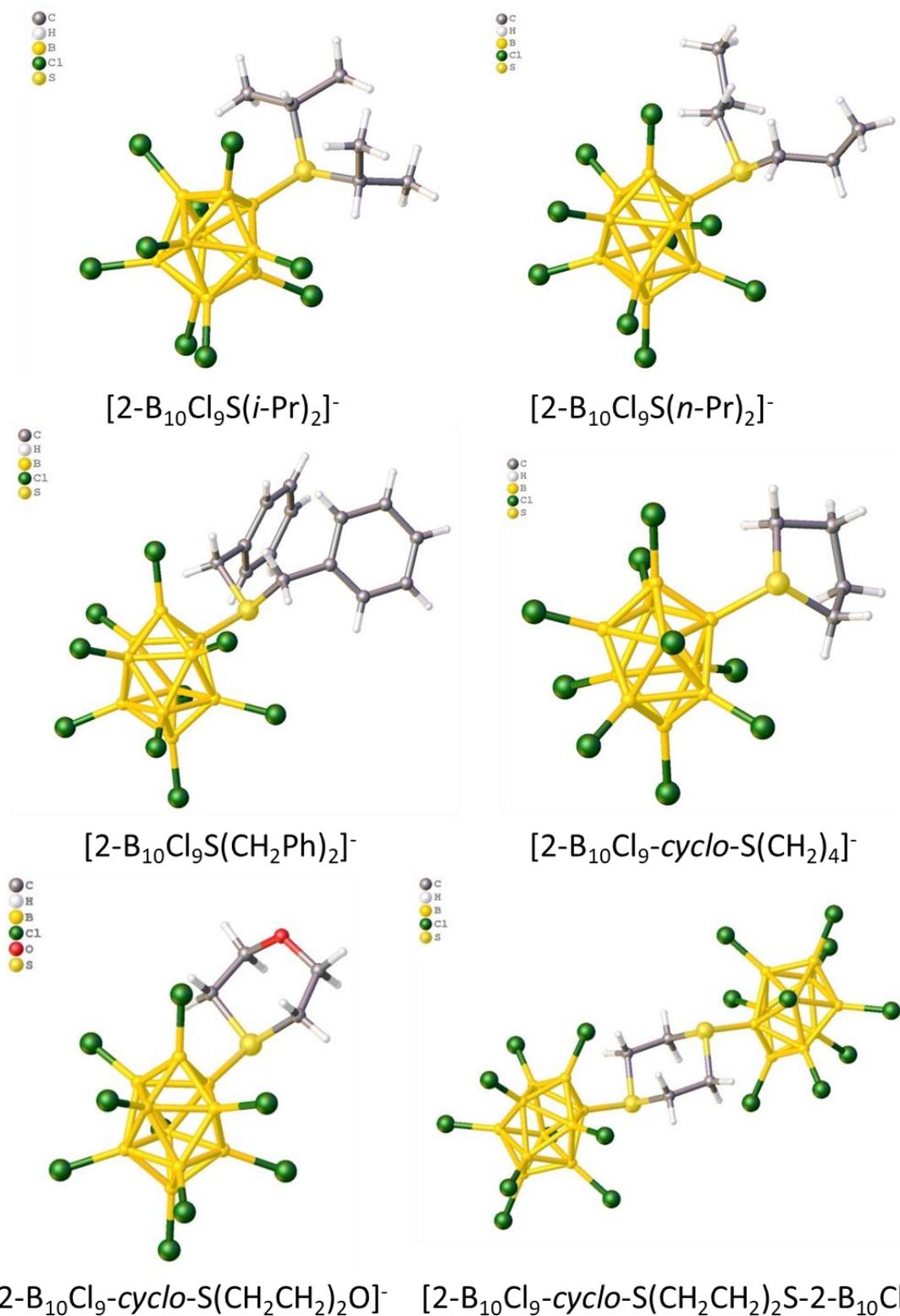


Рисунок 21. Структура хлорированных ди-S,S-замещенных сульфониетовых производных *клозо*-декаборатного аниона

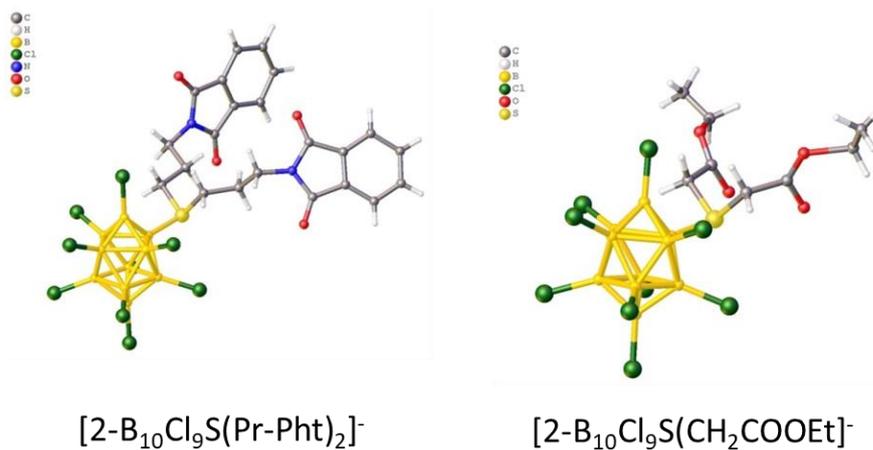


Рисунок 21, продолжение. Строение хлорированных ди-*S,S*-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона

Бромирование. Обсуждение синтеза и данные ЯМР и ИК спектроскопии

В отличие от синтеза хлорированных производных, реакции полного бромирования проще осуществлять с помощью элементарного брома, так как данный галогенирующий агент сам по себе является жидкостью, что упрощает работу с ним. Проведение реакции в инертной атмосфере в среде ацетонитрила, позволяет получить полностью бромированные производные уже спустя сутки (Схема 32).

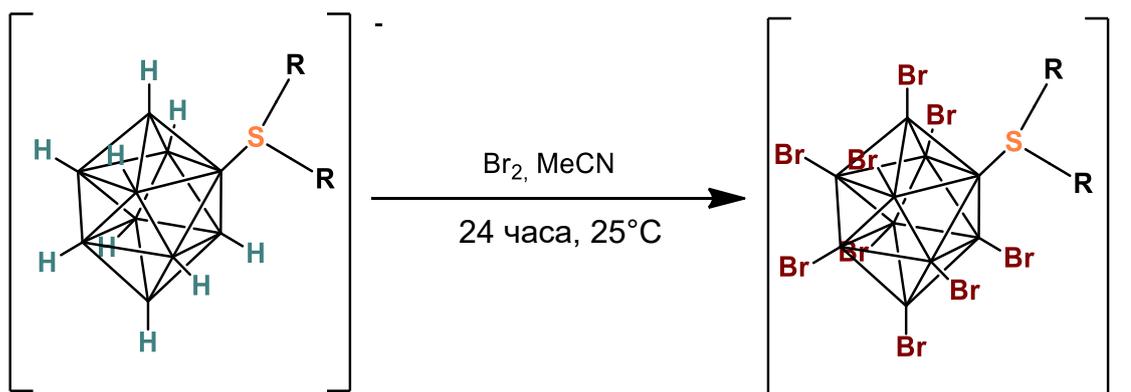


Схема 32. Схема бромирования ди-*S,S*-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона

^{11}B ЯМР спектры сульфониевых производных после проведения реакции полного бромирования кластерного остова (Рисунок 22) по своей картине практически не отличаются от своих перхлорированных аналогов.

Мы также наблюдаем 2 сигнала при -0.5 и -4.1 м.д., которые относятся к апикальным вершинам. Сигналы от атомов бора в экваториальном поясе находятся при -10.1 (B4), -13.1 (B3, B5, B6-B9), -16.7 (B2) м.д.

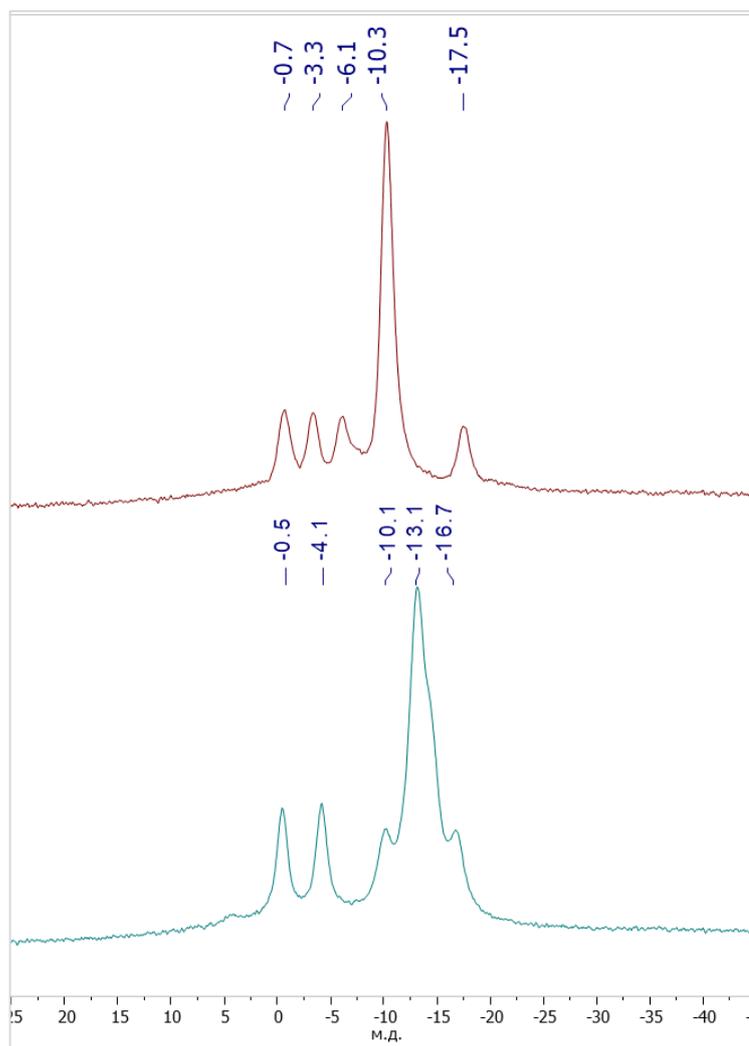


Рисунок 22. ¹¹B ЯМР спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]$ (верхний) и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]$ (нижний)

В отличие от хлорированных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, в ¹H ЯМР спектре $[\text{B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]^-$ (Рисунок 23) после процесса бромирования наблюдается интересная картина. Сигнал от протонов α-метиленовых групп еще больше смещается в область слабого поля, на 0.2 м.д. Кроме того, из-за разницы в электронных и физических свойств атомов галогенов, наблюдается неэквивалентность протонов от β-метиленовых групп, что выражается в образовании двух сложных

мультиплетов при 1.94 и 1.87 м.д. Остальные сигналы остаются без изменений.

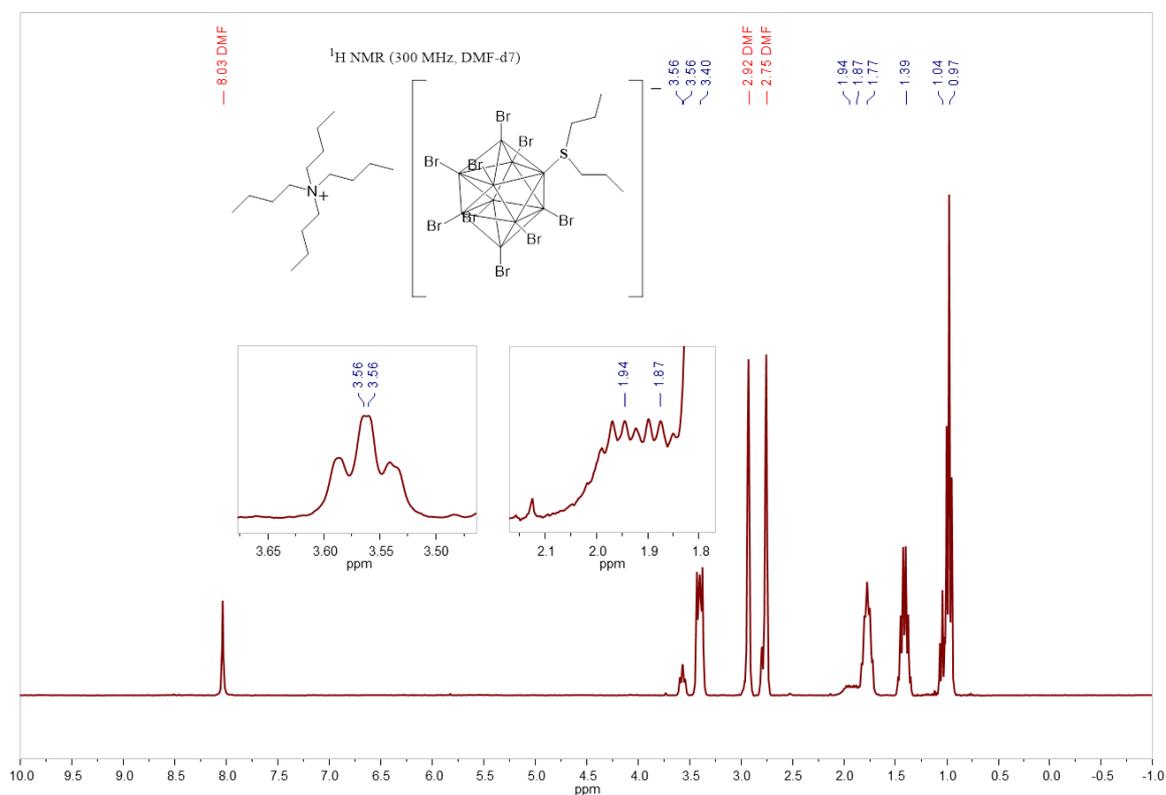


Рисунок 23. ¹H ЯМР спектр (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(*n*-Pr)₂]

¹³C ЯМР спектры полученных бромированных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона (Рисунок 24) практически полностью идентичны ¹³C ЯМР спектрам хлорированных аналогов.

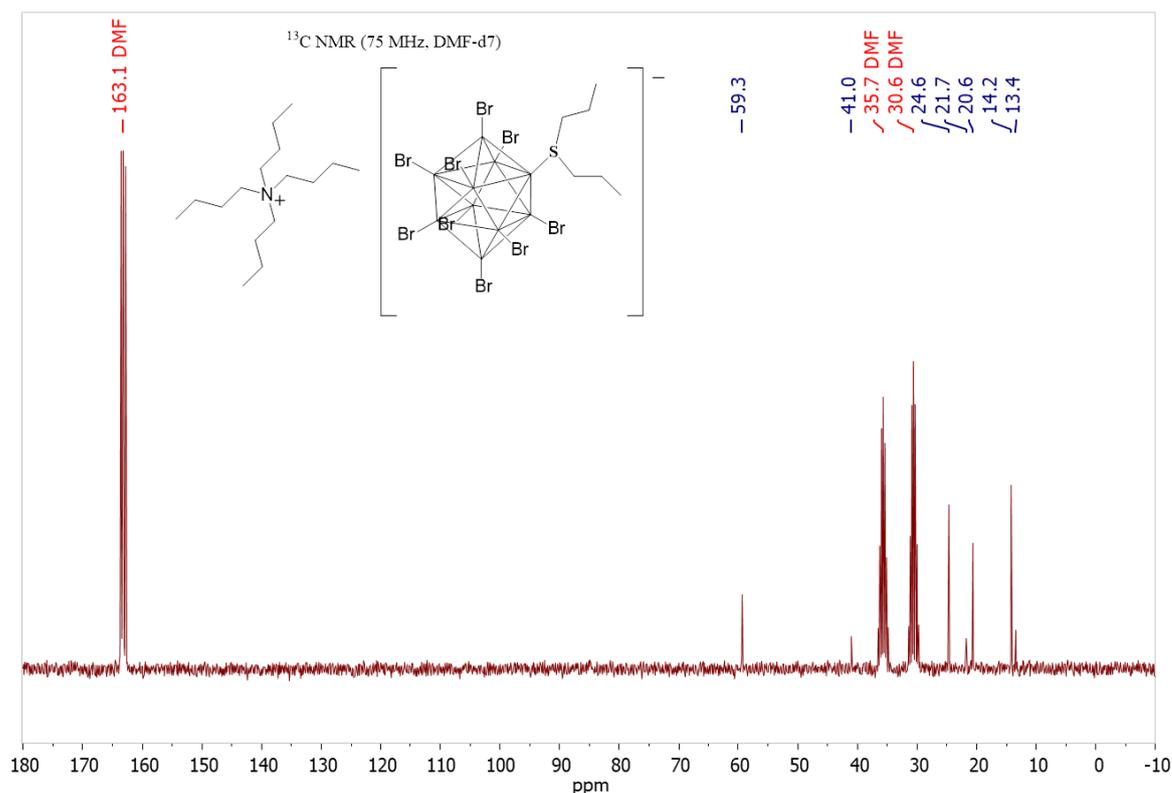


Рисунок 24. ¹³C ЯМР спектр (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀Br₉S(*n*-Pr)₂]

Обсуждение данных рентгеноструктурного анализа

Строение полученных соединений **52-54**, **56**, **57**, **59**, **60**, **64**, **65** было подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла (Рисунок 25). Отличительной особенностью данных соединений является высокая способность к кристаллизации. В результате чего, были получены структуры солей с алкильными заместителями с различной длиной алкильной цепи в виде тетрабутиламмониевых солей.

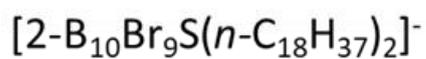
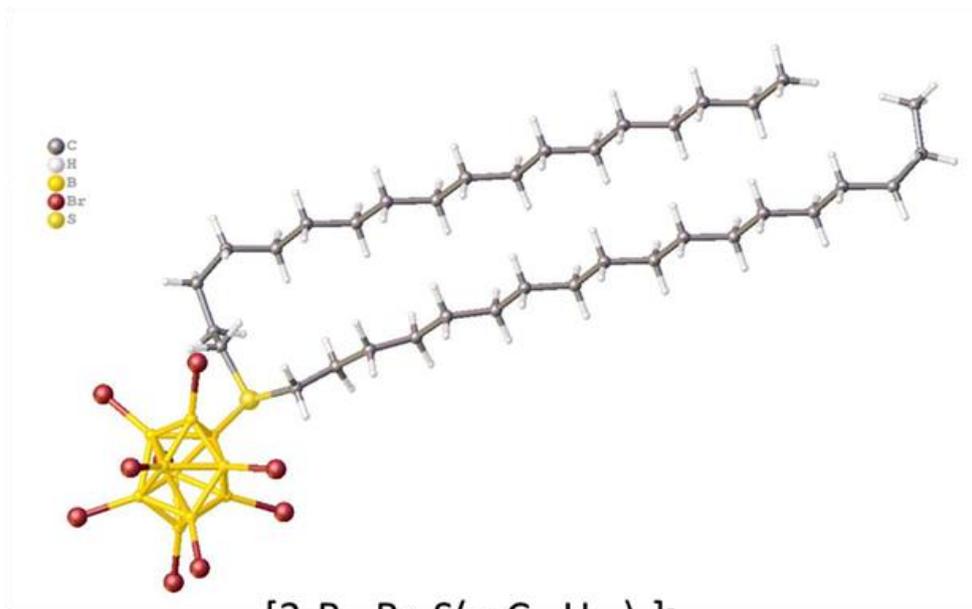
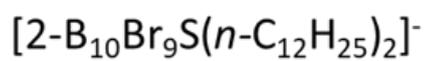
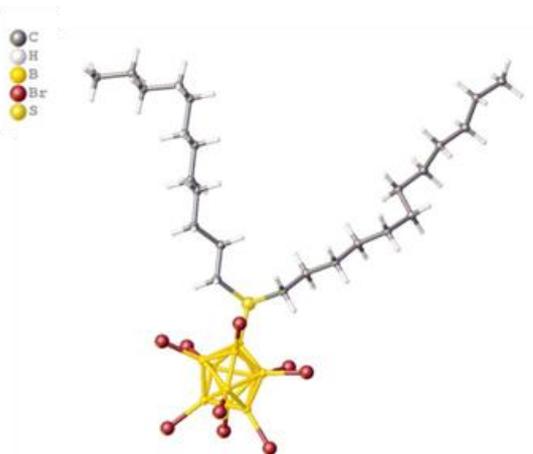
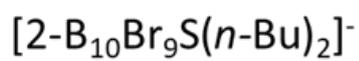
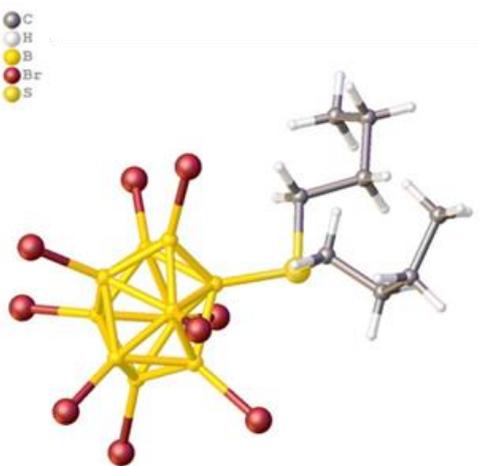
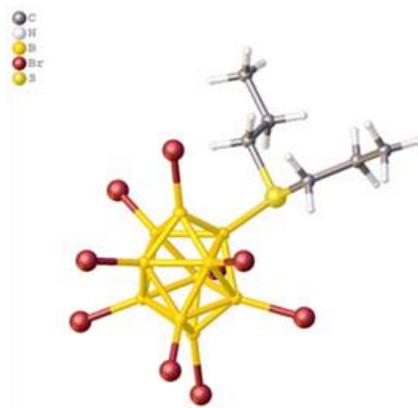
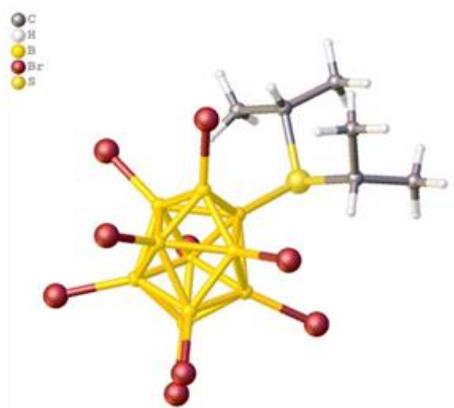


Рисунок 25, продолжение. Структура бромированных ди-S,S-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона

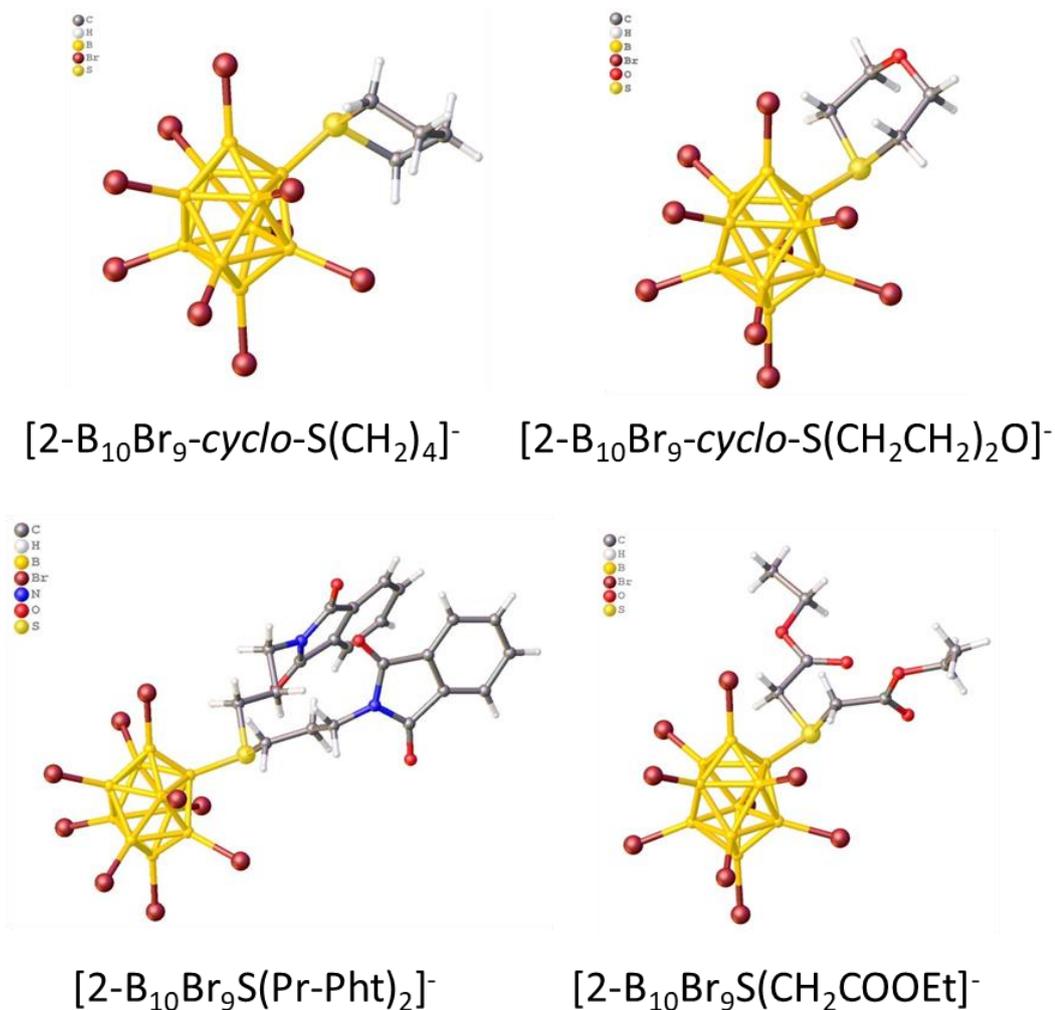


Рисунок 25. Структура бромированных ди-S,S-замещенных сульфониновых производных *клозо*-декаборатного аниона

Кристаллографически независимая часть моноклинной элементарной ячейки ($P2_1/c$) $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_2]$ и триклинных ячеек солей $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-Pr})_2]$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(i\text{-Pr})_2]$, $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-Bu})_2]$ и $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ содержат по одному катиону и аниону. Изопропильные группы экзо-полиэдрического заместителя аниона $[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(i\text{-Pr})_2]^-$ разупорядочены и повернуты друг относительно друга так, что плоскости C1C2C3 и C4C5C6 (Рисунок 26) образуют углы 61.2 и 66.0° .

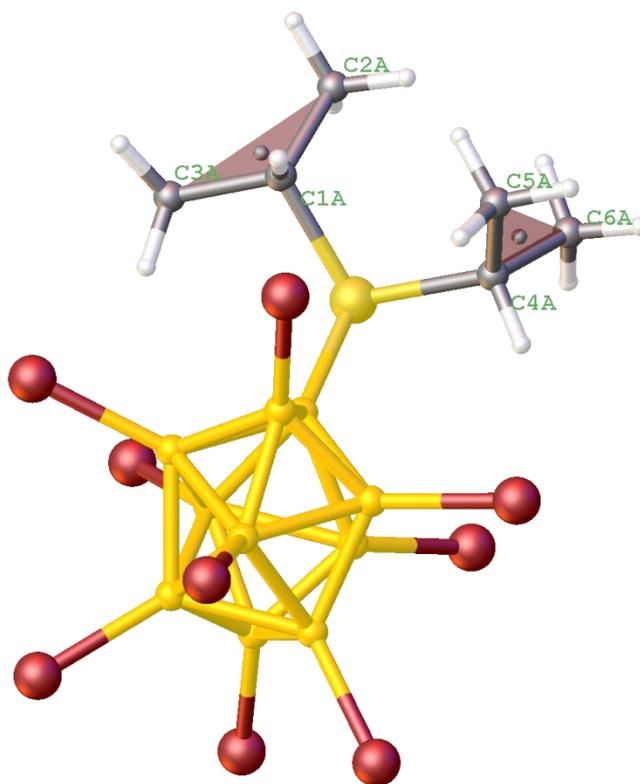


Рисунок 26. Плоскости C1C2C3 и C4C5C6 в анионе $[2-B_{10}Br_9S(i-Pr)_2]^-$

Во всех полученных соединениях геометрия борного остова не искажена, длины связей В-В соответствуют незамещенному аниону $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и производным $[2-B_{10}H_9SR_2]^{2-}$ 1.656–1.704 для связей апикальной вершины и 1.802–1.865 для связей апикального пояса. Длины связей В-Br для апикальных атомов бора В1 и В10 лежат в диапазоне 1.925–1.956 Å, что в среднем немного короче соответствующих связей для экваториальных атомов бора В3-В9, лежащих в диапазоне 1.933–1.969 Å, что согласуется с другими пербромированными *клозо*-декаборатами [60,88,89]. Длины связей В-S лежат в диапазоне 1.887–1.912 Å, что так же соответствует аналогичным связям в других производных *клозо*-декаборатного аниона сульфониетового типа [88,90]. Длины связей S–C лежат в диапазоне 1.814–1.838 Å.

Можно отметить, что в кристаллической упаковке соединения $(n-Bu_4N)[2-B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$ наблюдается образование послойного строения. Первый слой состоит из 2 анионов $[2-B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$, в котором алкильные группы от двух различных анионов направлены друг к

другу (Рисунок 27). Между слоями анионов располагаются слои катионов ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+$). Скорей всего данный эффект вызван большим числом гидрофобных взаимодействий в данном соединении.

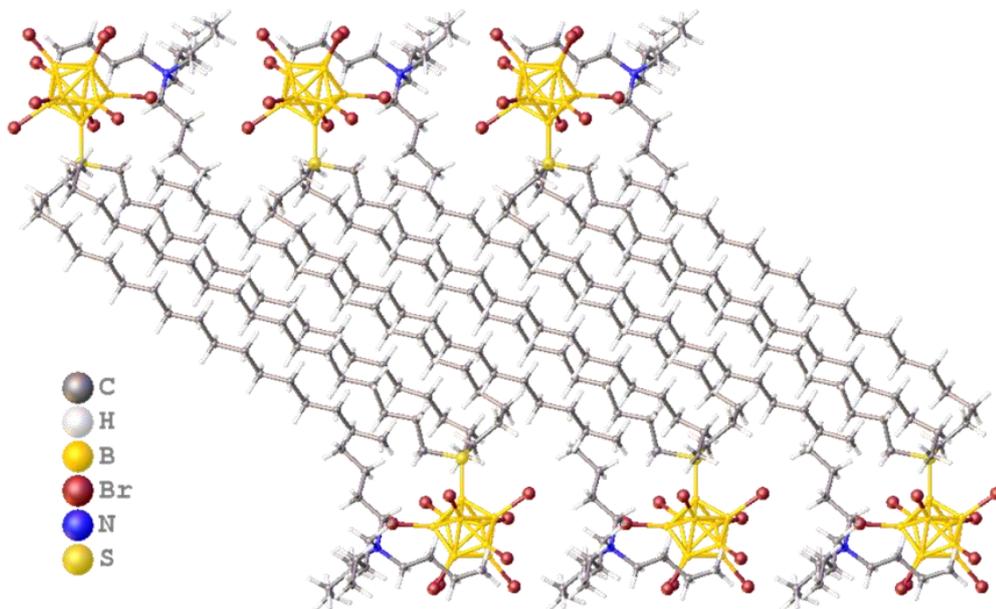


Рисунок 27. Кристаллическая структура соединения $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ по данным РСА

3.2. Получение пергалогенированных сульфанил-клозо-декаборатных анионов

Обсуждение синтеза и данные ЯМР и ИК спектроскопии

В нескольких изученных работах приводятся методики, в которых на первой стадии получали пергалогенированные производные с последующим алкилированием соответствующей функциональной группы. В ходе данной работы нами также были исследована возможность получения замещенных производных путем алкилирования пергалогенированного сульфонио-клозо-декаборатного аниона.

Однако, провести галогенирование сульфонио-клозо-декаборатного аниона не представляется возможным. По данным ^{11}B ЯМР спектроскопии, в процессе галогенирования данного аниона происходит отщепление сульфонильной функциональной группы, что в итоге приводит к образованию $[\text{B}_{10}\text{X}_{10}]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) аниона. Но эту проблему можно решить,

если в качестве исходного соединения для процесса галогенирования использовать производные с тетраметилтиомочевинной $[2-B_{10}H_9SC(NMe_2)_2]^-$. После чего можно осуществить гидролиз полученных соединений по тиокарбонильной группе.

Нами было осуществлено галогенирование соединений с тетраметилтиомочевинной в виде тетрабутиламмониевых солей с получением конечных продуктов состава $(n-Bu_4N)[2-B_{10}X_9SC(NMe_2)_2]$ ($X = Cl, Br$). Общие изменения картины на ^{11}B ЯМР спектрах полученных соединений практически идентичны для пергалогенированных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. На ^{11}B ЯМР спектре (Рисунок 28) соединения $(n-Bu_4N)[2-B_{10}Cl_9SC(NMe_2)_2]$ мы наблюдаем два сигнала от апикальных вершин борного остова при -3.4 и -5.5 м.д., тогда как сигнал от ипсо-атома находится при -16.6 м.д. Сигналы от остальных атомов бора экваториального пояса сливаются в один широкий сигнал при -12.0 м.д. Тогда как в соединении $(n-Bu_4N)[2-B_{10}Br_9SC(NMe_2)_2]$ сигналы от апикальных вершин находятся при -1.9 и -4.8 м.д. Остальные сигналы от атомов бора в полиэдре наблюдаются при -13.7 м.д. в виде одного широкого сигнала.

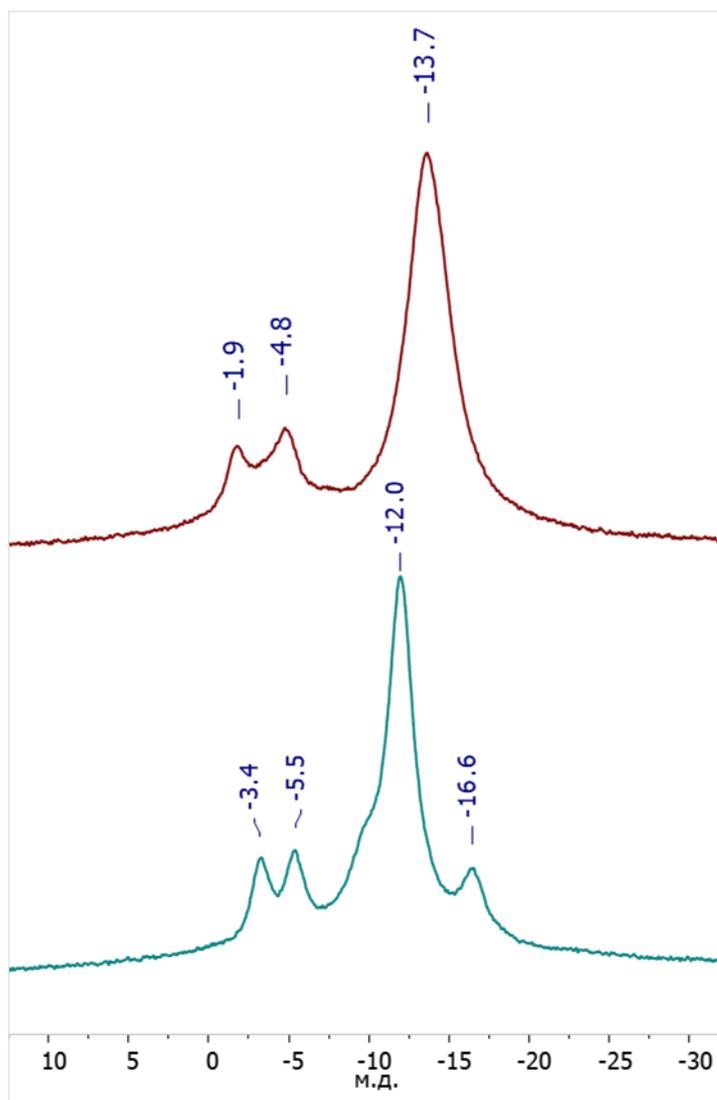


Рисунок 28. ^{11}B ЯМР спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

В ^1H ЯМР спектрах полученных соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) мы не наблюдаем существенных изменений для протонов в тиокарбонильной группе в сравнении с исходным соединением.

Тогда как на ^{13}C ЯМР спектрах для этих соединений сигнал от карбонильного атома углерода сдвигается в сторону сильного поля почти на 11 м.д. и для хлорированного производного конечное значение составляет 172.5 м.д., а для бромированного 172.2 м.д. Данный эффект вызван более сильными электроноакцепторными свойствами атомов галогенов. Сигналы

от метильных групп на ^{13}C ЯМР спектрах галогенированных соединений наоборот смещаются в область слабого поля примерно на 1 и 1.4 м.д. для хлорированного и бромированного анионов.

Последующий гидролиз этих соединений можно провести с помощью гидразина согласно схеме 33:

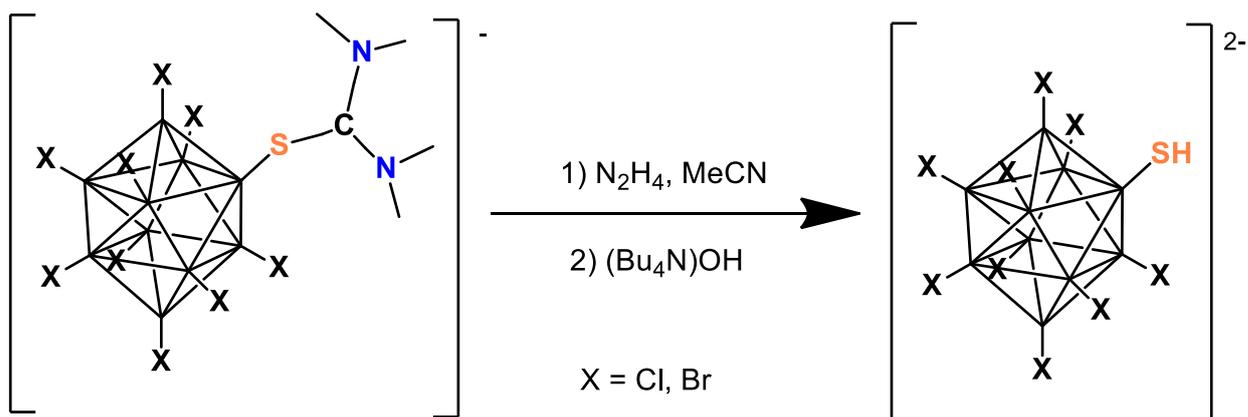


Схема 33. Схема гидролиза перхлорированных производных с тиомочевинной

На ^{11}B ЯМР спектрах (Рисунок 29) конечных соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SH}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) после гидролиза мы наблюдаем небольшое смещение сигналов от всех атомов бора в полиэдре в область слабого поля, при этом сигналы от апикальных вершин борного остова сливаются в один сигнал и наблюдаются при -2.5 и -1.1 м.д., сигналы от экваториальных атомов сближаются на 2.5 м.д., и составляют -12.0 и -16.6 для хлорированного, и -13.7 для бромированного производных.

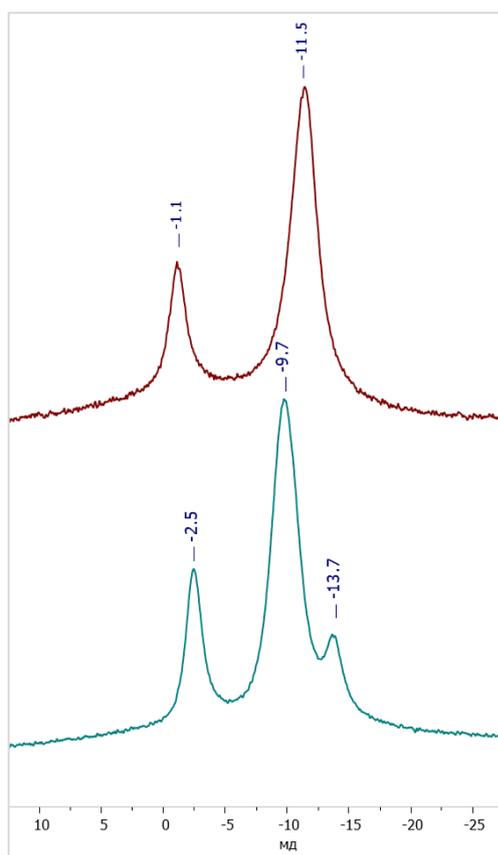


Рисунок 29. ¹¹B ЯМР спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SH}]$ (X = Cl, Br)

В результате полного галогенирования борного остова, на ¹H ЯМР спектрах (Рисунок 30) полученных соединений можно наблюдать смещение сигнала от протона сульфониновой группы в область слабого поля, при этом, чем сильнее электроно-акцепторные свойства атома галогена, тем сильнее смещение сигнала. Для хлорированного данная величина составляет почти 0.8 м.д., а для бромированного – 1 м.д.

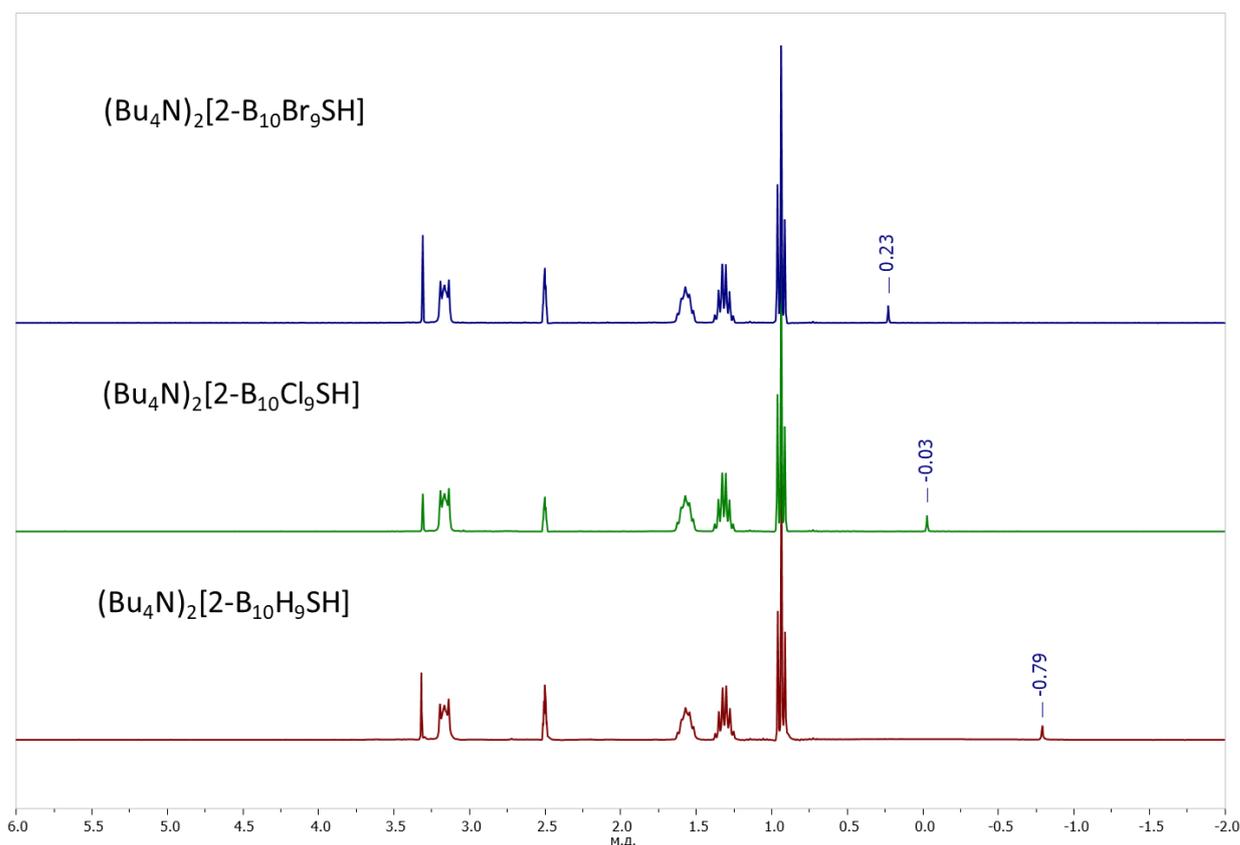


Рисунок 30. ^1H ЯМР спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SH}]$
(X = H, Cl, Br)

Обсуждение данных рентгеноструктурного анализа

Строение сульфониевых производных с тиомочевинной было установлено с помощью РСА монокристалла (Рисунок 31). Общее строение данных соединений практически не отличается от других перхлорированных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. Длина связей апикальных и экваториальных связей В-Вr составляет 1.93 (2) Å, что заметно короче соответствующих связей для экваториальных атомов бора В3-В9, длина связи которых равна 1.98(2) Å. В тоже время длина связи В-S практически не изменяется и составляет 1.89(2) Å для обоих галогенированных производных. Строение анионов в соединениях **23**, **50** представлено на рисунке 31.

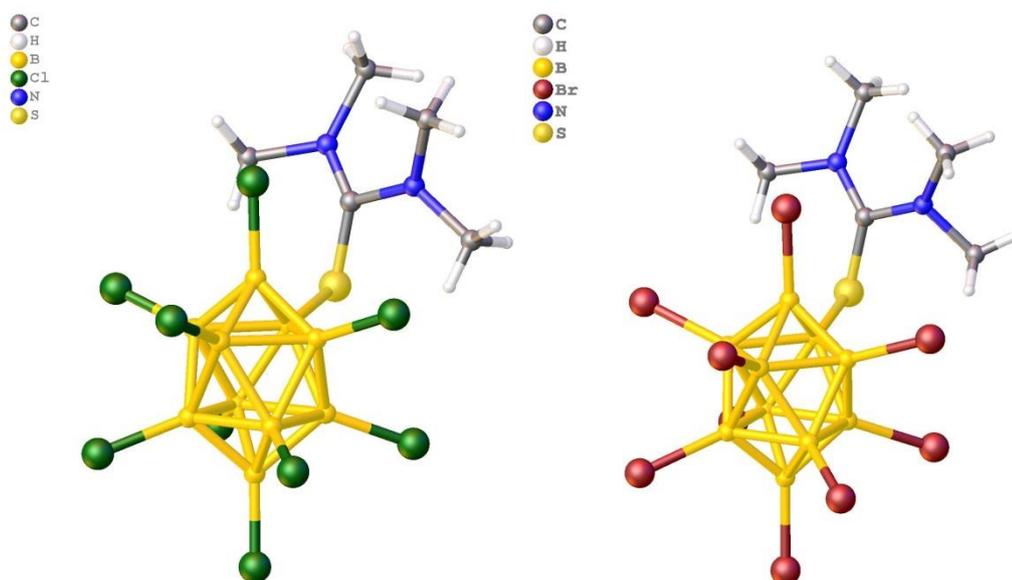


Рисунок 31. Строение анионов $[2-B_{10}X_9SC(NMe_2)_2]^-$ ($X = Cl, Br$) по данным РСА монокристалла

3.3. Галогенирование три- N,N,N -замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона

Хлорирование незамещенного аммониевого производного *клозо*-декаборатного аниона

Обсуждение синтеза и данных ЯМР и ИК спектроскопии

В отличие от сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, аммониевые производные данного типа аниона обладают более высокой стабильностью по замещенной позиции, что позволяет нам получать пергалогенированные незамещенные аммониевые производные *клозо*-декаборатного аниона состава $[2-B_{10}X_9NH_3]^-$ ($X = Cl, Br$). В литературе уже есть описание метода синтеза перхлорированного аммониевого производного $[2-B_{10}Cl_9NH_3]^-$, однако в ней используемым галогенирующим агентом являлся элементарный хлор [60]. Кроме того, исследование методов алкилирование этих соединений показало, что полное замещение возможно только при использовании небольших алкильных заместителей, таких как Me. Использование более объемных алкилгалогенидов приводит к

образованию только ди-*N,N*-замещенных производных *κ*озо-декаборатного аниона.

Для изучения возможности использования сульфурилхлорида как хлорирующего агента для аммониевых производных, первыми объектами исследования являлись незамещенные аммониевые производных *κ*озо-декаборатного аниона (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀H₉NH₃]. Было установлено, что реакция протекает до полного замещения всех атомов водорода в борном остове на хлор, при этом не требуется никакого нагрева. Реакция завершается спустя 60 часов, как и для описанных выше сульфониевых производных (Схема 35).

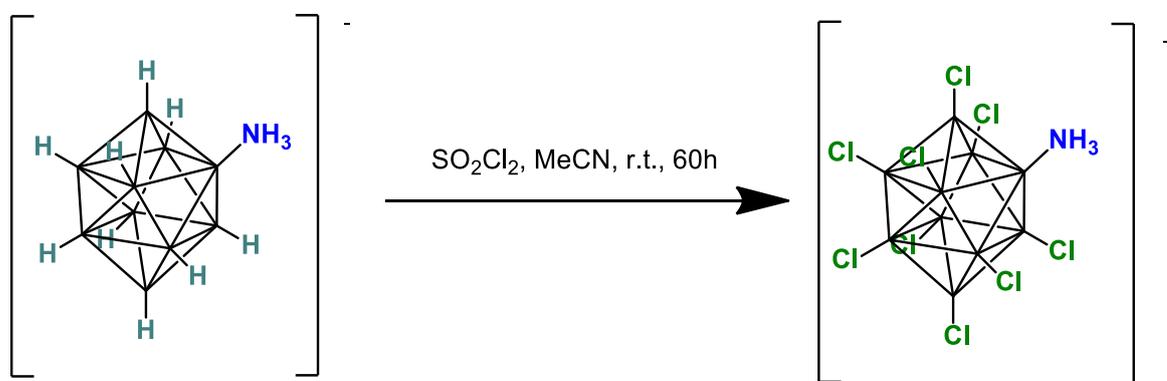


Схема 34. Схема хлорирования аммониио-*κ*озо-декаборатного аниона

В результате чего, на ¹¹B ЯМР спектре (Рисунок 32) конечного продукта (*n*-Bu₄N)[B₁₀Cl₉NH₃] мы можем наблюдать группу сигналов с интегральным соотношением 1:1:7:1. Два сигнала в области слабого поля при -2.9 и -4.8 м.д. относятся к двум апикальным вершинам B10 и B1 соответственно. Тогда как остальные сигналы относятся к экваториальным атомам бора.

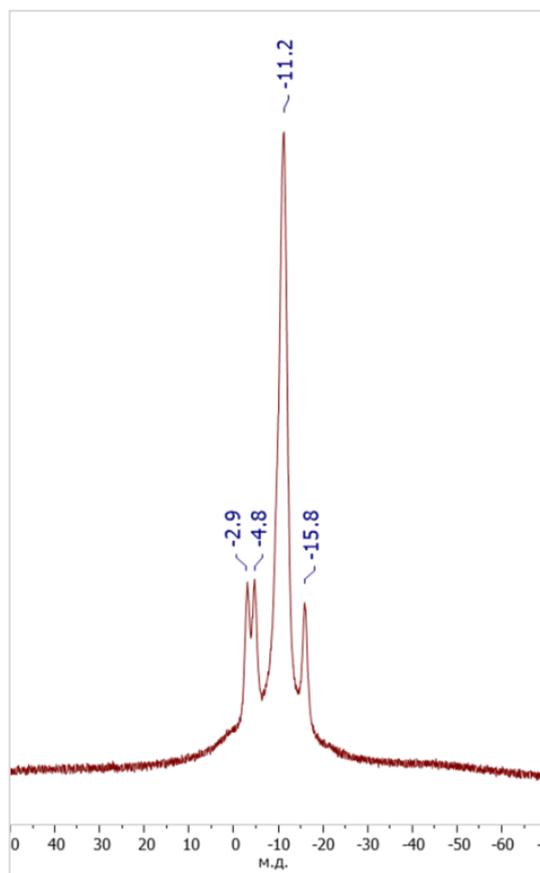


Рисунок 32. ^{11}B ЯМР спектр $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{NH}_3]$

Хлорирование три-N,N,N-замещенных производных клозо-декаборатного аниона

Обсуждение синтеза и данных ЯМР и ИК спектроскопии

Следующим объектом исследования процессов хлорирования являлись три-N,N,N-замещенные производные клозо-декаборатного аниона. В отличие от сульфониевых производных, процесс хлорирования аммониевых замещенных может протекать двумя путями (Схема 35). В результате галогенирования три-N,N,N-замещенных производных клозо-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NR}_3]^-$ ($\text{R} = n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}, n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$) при использовании сульфурилхлорида в качестве галогенирующего агента происходит перестройка борного остова, в результате чего ипсо-атом бора становится апикальным. Можно точно сказать, что данный процесс происходит на первых стадиях галогенирования. Так как если использовать более слабый галогенирующий агент, такой как N-хлорсукцинимид,

которому для протекания данного процесса необходим нагрев, не наблюдается перестройки борного остова и ипсо-атом остается на своем месте. Однако, в обоих случаях получить полностью галогенированные три-N,N,N-замещенные производные не представляется возможным, что связано со стерическими затруднениями от трехзамещенного заместителя.

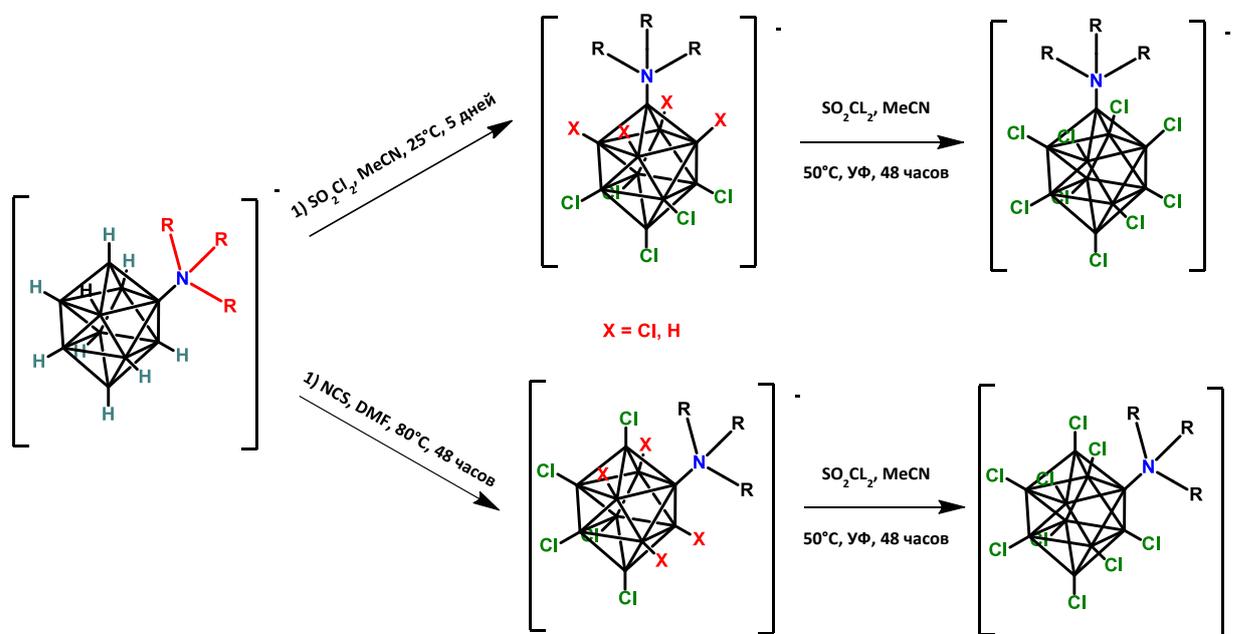


Схема 35. Влияние галогенирующего агента на процесс хлорирования три-N,N,N-замещенных аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона

Анализ ^{11}B ЯМР спектров (Рисунок 33) показал, что в первом случае при использовании сульфурилхлорида для хлорирования три-N,N,N-замещенных производных через 5 дней в реакционной смеси присутствует смесь не полностью галогенированных продуктов с различной степенью замещения. Основываясь на литературных данных по получению частично галогенированных карборанов или замещенных аммониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона, можно утверждать, что и в случае хлорирования три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона последними атомами водорода, которые заменяются на хлор, являются атомы, находящиеся ближе всего к *ипсо*-атому бора в полиэдре (B-NR₃). Процесс полного галогенирования можно завершить при помощи

обработки соединений ультрафиолетом в ацетонитриле с помощью новой порции сульфурилхлорида при нагревании до 50°C в течение 2 дней. В конечном ^{11}B ЯМР спектре мы наблюдаем следующую картину. Сигнал при 2.9 м.д. относится к апикальной вершине B_{10} . Сигнал при -7.7 к атому бора в полиэдре, связанному с атомом азота (B_1). Остальные сигналы от оставшихся атомов бора в обоих экваториальных поясах сливаются в один широкий сигнал при -12.1 м.д.

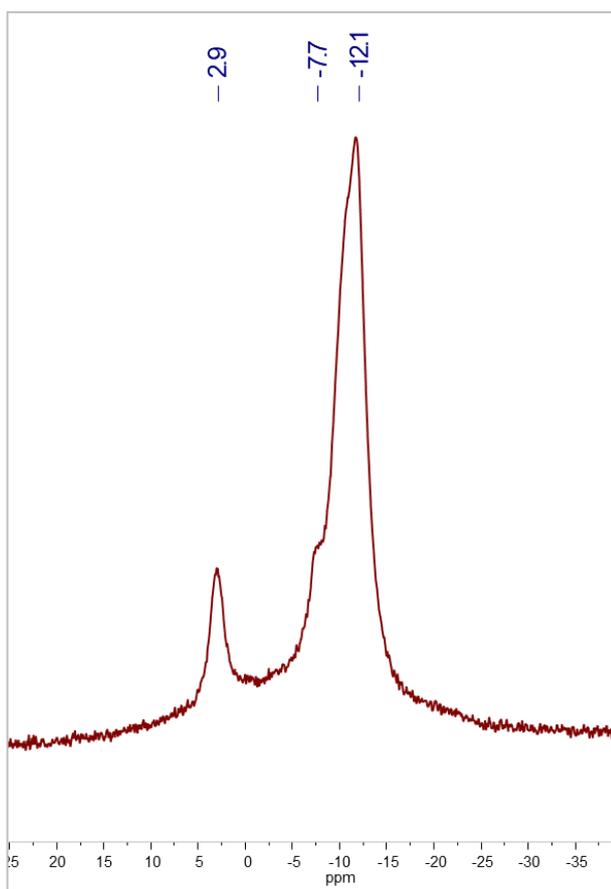


Рисунок 33. ^{11}B ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[1\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}(n\text{-Pr})_3]$

На ^1H ЯМР спектре (Рисунок 34) соединения $(n\text{-Bu}_4\text{N})[1\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$ сигнал от протонов α -метиленовых групп смещается в область слабого поля на 0.8 м.д., что практически аналогично для перхлорированных сульфониевых производных. Остальные сигналы практически не изменяются.

Похожая картина как и у сульфониевых производных наблюдается на ^{13}C ЯМР спектрах (Рисунок 35) и для аммониевых производных. Сигнал от α -метиленовых групп в алкильных заместителях смещается в область сильного поля на 0.8 м.д.

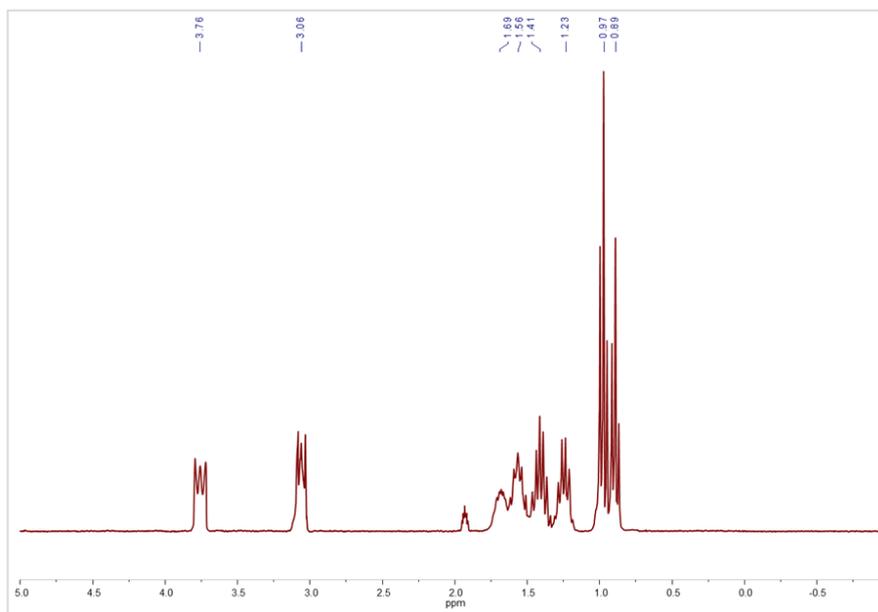


Рисунок 34. ^1H ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[1\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$

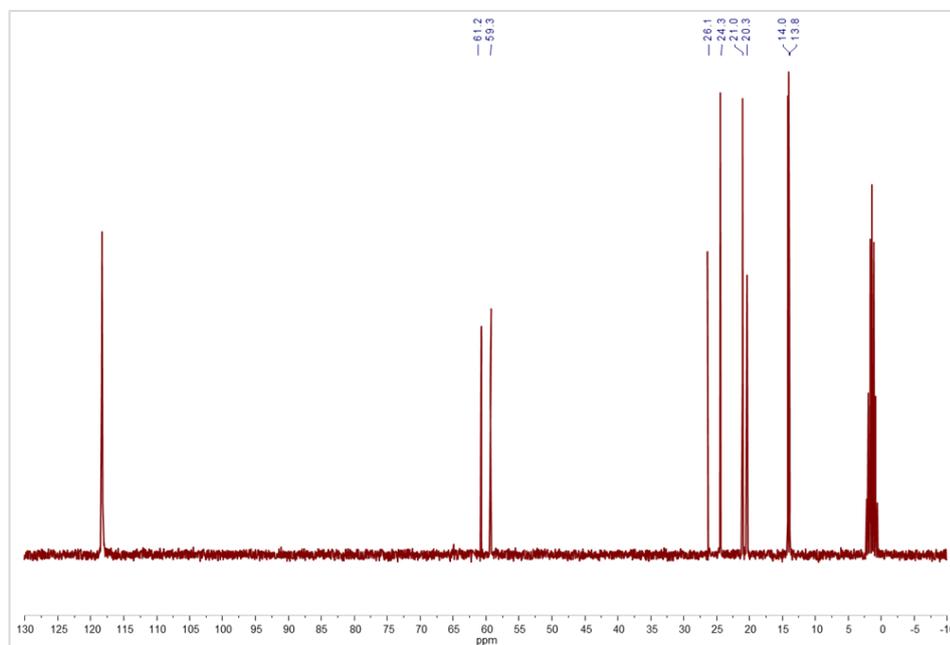


Рисунок 35. ^{13}C ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[1\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$

Анализ протекания процесса галогенирования с помощью N-хлорсукцинимида позволил установить с высокой степенью вероятности, что происходит галогенирование практически всего борного остова, кроме позиций 6 и 9, что опять же связано со стерическими затруднениями. Как и в 1 случае, процесс можно завершить с помощью сульфурилхлорида и обработкой УФ при нагревании.

На ^{11}B ЯМР спектре (Рисунок 36) конечного продукта после взаимодействия с N-хлорсукцинимидом можно выделить 3 типа сигналов: хлорированные апикальные вершины борного остова при 3.0 м.д., группу сигналов при -5.7, -9.0, -12.7 м.д. относящиеся к замещенным позициям в экваториальных поясах, а оставшийся сигнал при -21.2 м.д. является недогалогенированными позициями борного остова, что подтверждается ^{11}B ЯМР спектроскопией без подавления спин-спинового взаимодействия. Скорей всего данный сигнал от атомов В6 и В9 в полиэдре.

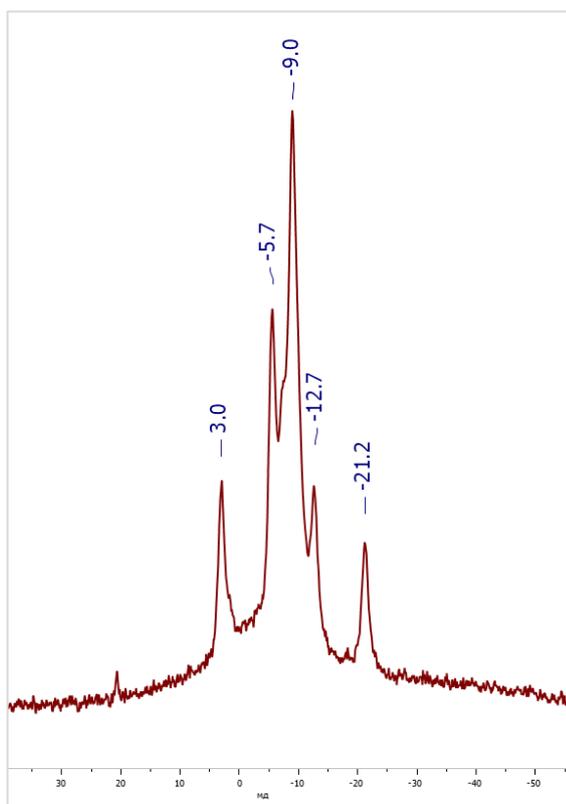


Рисунок 36. ^{11}B ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$ после N-хлорсукцинимида

Дальнейшая обработка этого соединения сульфурилхлоридом с помощью ультрафиолета при небольшом нагревании до 50°C на ^{11}B ЯМР спектре конечного продукта $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$ (Рисунок 37) мы наблюдали полное исчезновение сигнала от оставшихся атомов В, связанных с Н, что служит доказательством полного замещения борного остова. При этом сигналы от двух апикляльных вершин смещаются влево на 2 м.д., тогда как остальные сигналы от экваториальных атомов бора немного расходятся до значений -7.7, -11.0, -14.7 м.д.

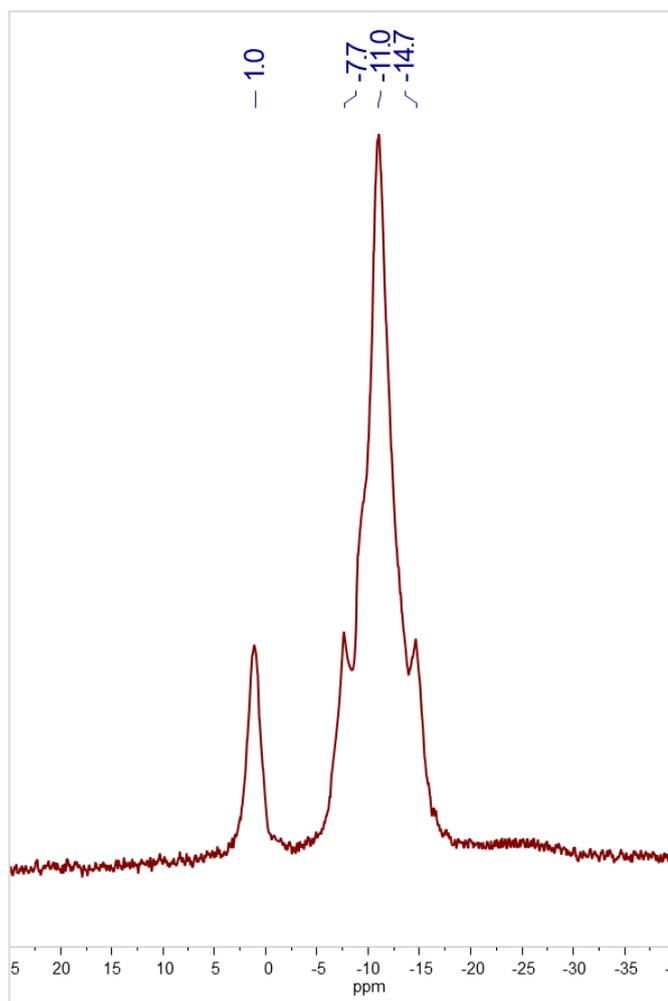


Рисунок 37. ^{11}B ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$

По данным ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, нахождение атома в борном полиэдре со связью В-Н, практически не влияет на их ^1H (Рисунок 38) и ^{13}C (Рисунок 39) ЯМР спектры. Сигнал от протонов α -метиленовых групп в соединении $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Cl}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$ смещается в область слабого поля на

0.9 м.д., относительно исходного соединения (*n*-Bu₄N)[1-B₁₀H₉N(*n*-Bu)₃], тогда как ¹³C ЯМР спектр не отличается от ¹³C ЯМР спектра соединения (*n*-Bu₄N)[1-B₁₀Cl₉N(*n*-Bu)₃].

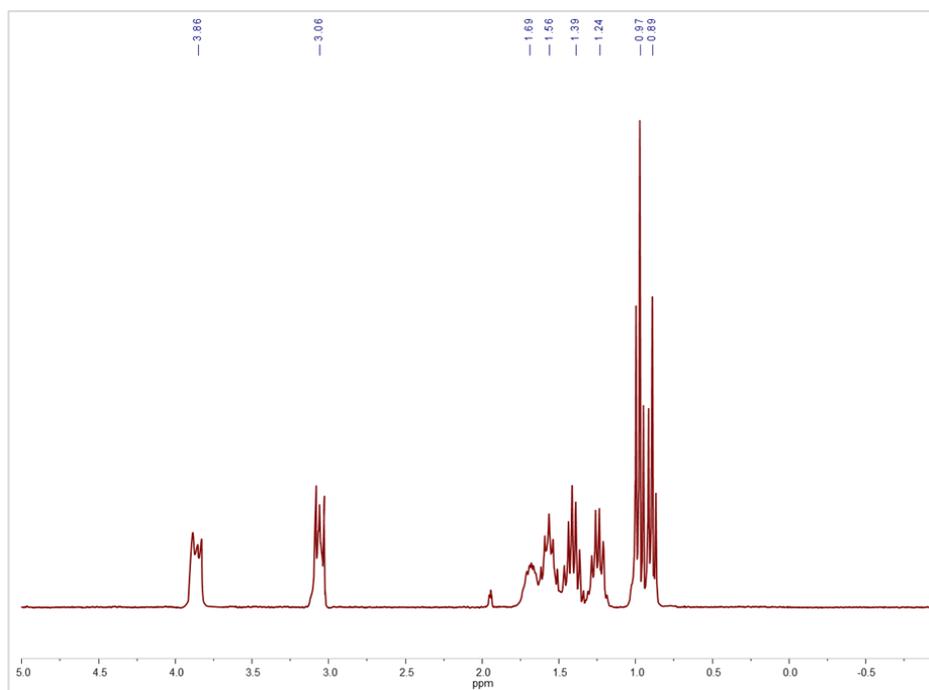


Рисунок 38. ¹H ЯМР спектр (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉N(*n*-Bu)₃]

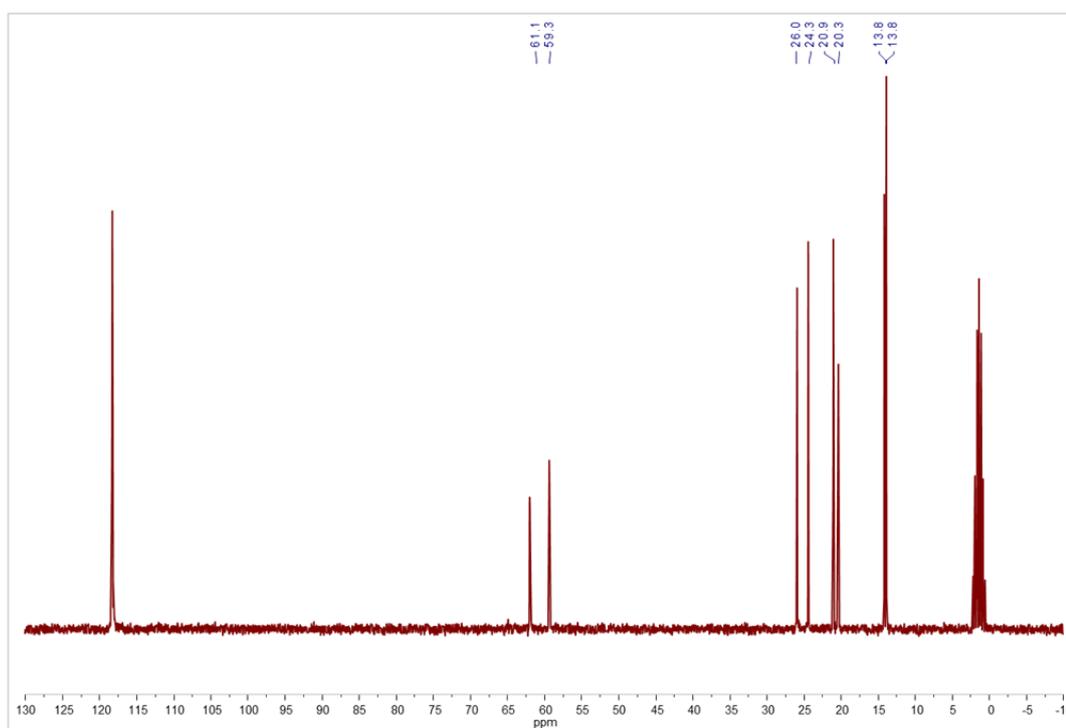


Рисунок 39. ¹³C ЯМР спектр (*n*-Bu₄N)[2-B₁₀Cl₉N(*n*-Bu)₃]

На ИК-спектре (Рисунок 40) полностью галогенированного производного $[2-B_{10}Cl_9N(n-Bu)_3]^-$ исчезает полоса при 2500 см^{-1} , которая является характеристической для валентных колебаний В-Н, и наблюдается появление сильных полос при 1160 , 1012 и 516 см^{-1} , которые являются характеристическими для колебаний связи В-Сl.

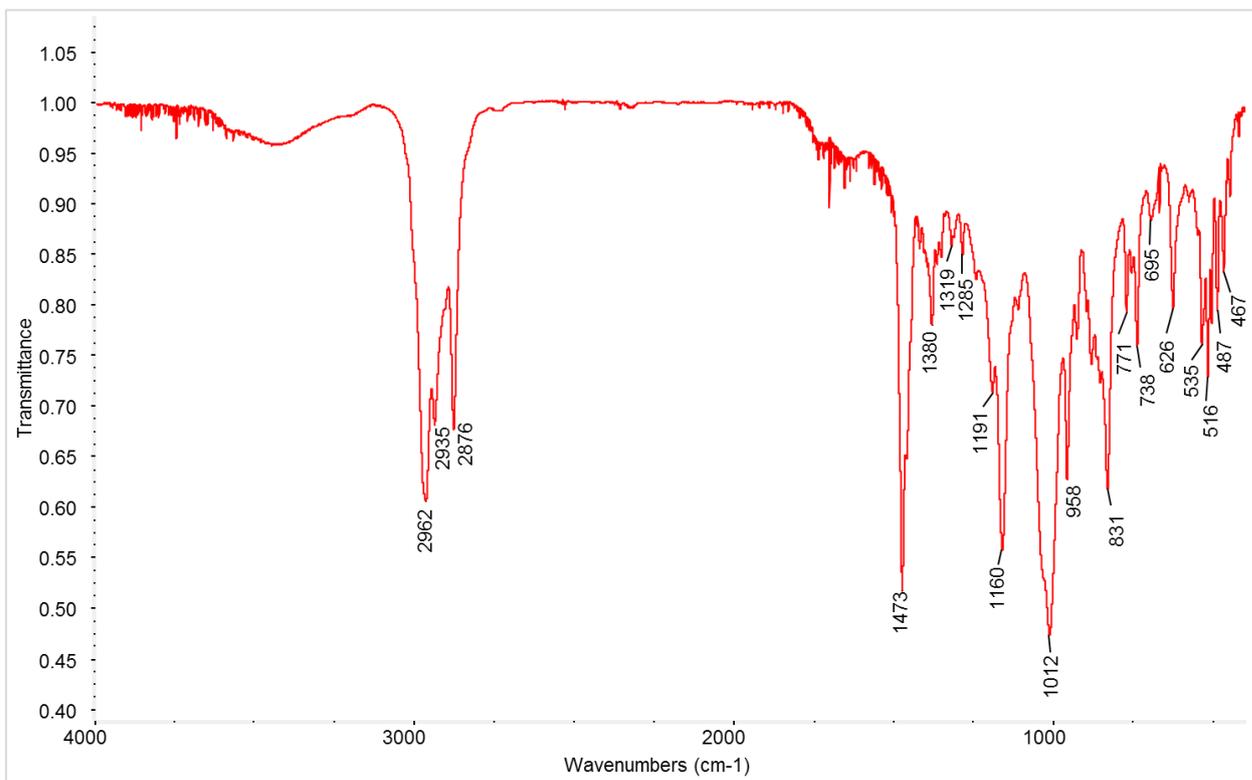


Рисунок 40. ИК спектр $(n-Bu_4N)[2-B_{10}Cl_9N(n-Bu)_3]$.

Обсуждение данных рентгеноструктурного анализа

Другим подтверждением перестройки в результате хлорирования три-N,N,N-замещенных аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона являются структуры анионов $[1-B_{10}Cl_9N(n-Pr)_3]$ и $[2-B_{10}Cl_9N(n-Pr)_3]^-$ полученные с помощью РСА монокристалла (Рисунок 41). Кристаллографически независимая часть триклинной ячейки ($P\bar{1}$) соединения **40** содержит 1 катион $[Ag(PPh_3)_4]^+$ и 1 анион $[1-B_{10}Cl_9N(n-Pr)_3]^-$. Длина связи В-N составляет 1.578 \AA . В соединении **45** кристаллографически независимая часть моноклинной ячейки ($P2_1/c$) содержит 1 катион $[Ag(PPh_3)_4]^+$ и 1 анион $[2-B_{10}Cl_9N(n-Pr)_3]^-$. При этом, общее строение перхлорированного аниона

практически идентично своему негалогенированному аналогу. Длина связи B-N составляет 1.601 Å. Длины связей B-Cl для апикальных атомов бора лежат в диапазоне 1.778 – 1.788 Å, что заметно короче соответствующих связей для экваториальных атомов бора, лежащих в диапазоне 1.796 Å - 1.806 Å. И данные значения близки к значениям незамещенного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$.

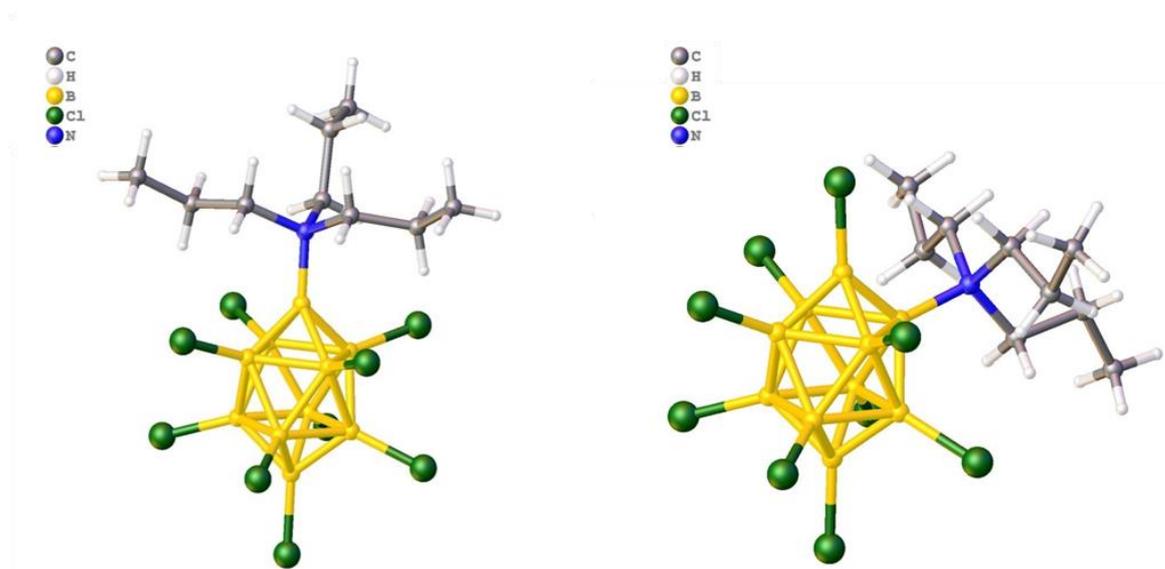


Рисунок 41. Строение анионов $[1-B_{10}Cl_9N(n-Pr)_3]^-$ и $[2-B_{10}Cl_9N(n-Pr)_3]^-$

по данным рентгеноструктурного анализа

Бромирование три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона

Обсуждение синтеза и данных ЯМР и ИК спектроскопии

Следующим исследуемым процессом галогенирования замещенных аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона являлось бромирование. Проведение реакции бромирования с использованием элементарного брома не затрагивает ипсо-позицию в борном остове и приводит только к замене всех атомов водорода в полиэдре на атомы галогена. Сам процесс проведения галогенирования представлен на схеме 36:

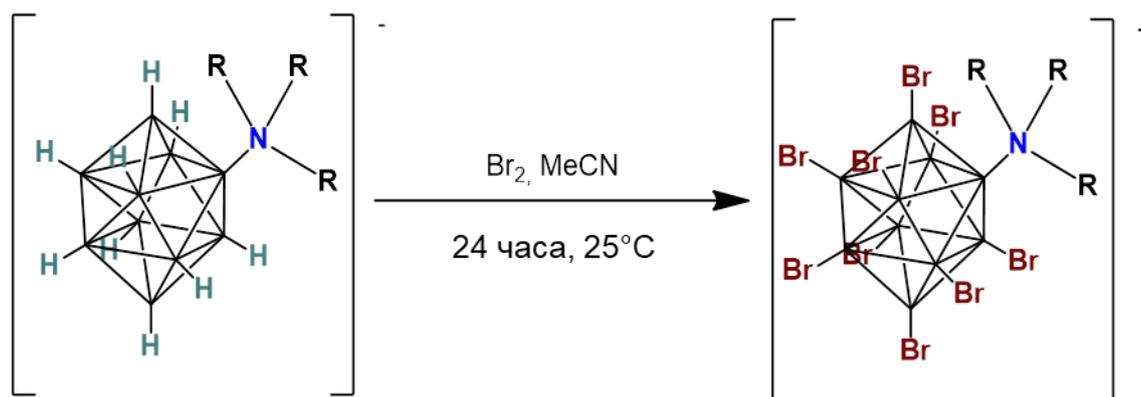


Схема 36. Схема бромирования три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона

На ^{11}B ЯМР спектре (Рисунок 42) конечного продукта $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$ можно отметить несколько сигналов. Сигнал при 3.3 м.д. относится к 2 апикальным вершинам, а группа сигналов с максимумами при -5.1, -9.4, -13.8 к 8 атомам экваториального пояса.

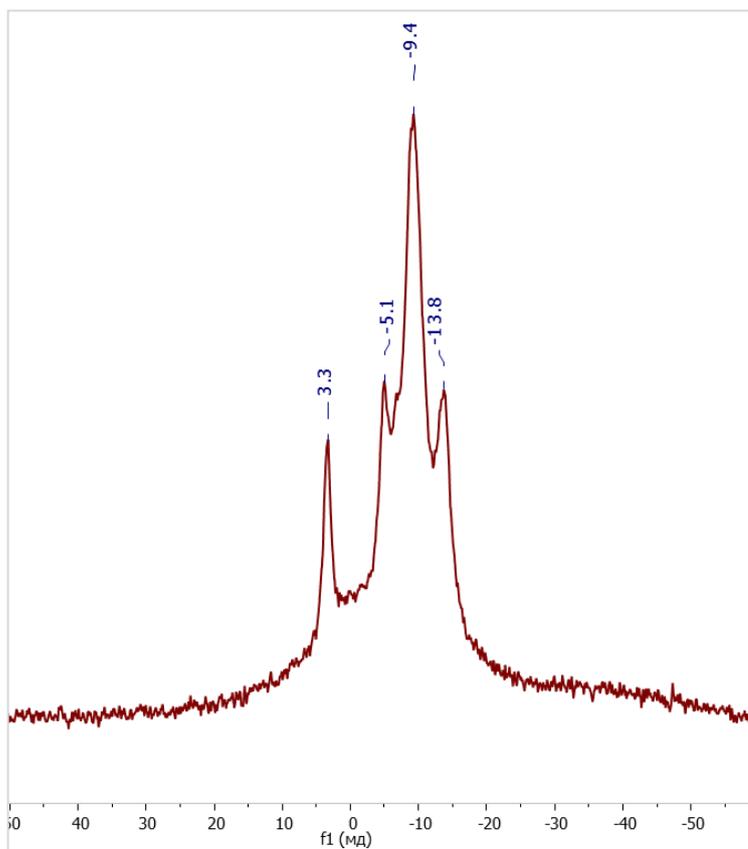


Рисунок 42. ^{11}B ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$

^1H и ^{13}C ЯМР спектры соединений $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{B}_{10}\text{Br}_9\text{NR}_3]$ ($\text{R} = n\text{-Pr}, n\text{-Bu}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}, n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$) практически идентичны для своих

хлорированных аналогов. Ниже представлены ^1H (Рисунок 43) и ^{13}C ЯМР (Рисунок 44) спектры соединения $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$

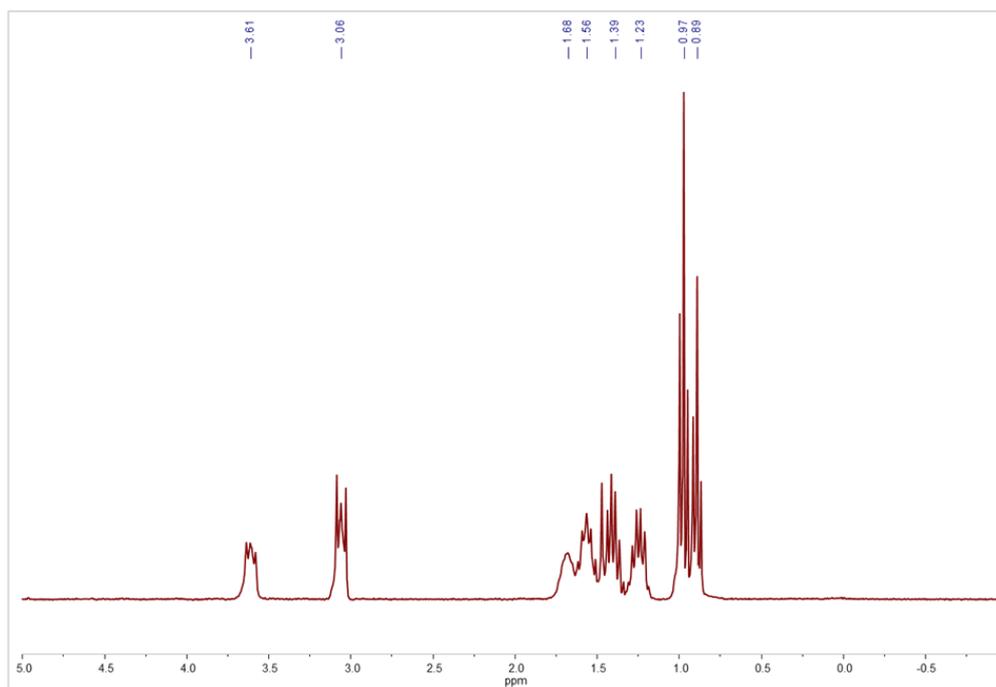


Рисунок 43. ^1H ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$

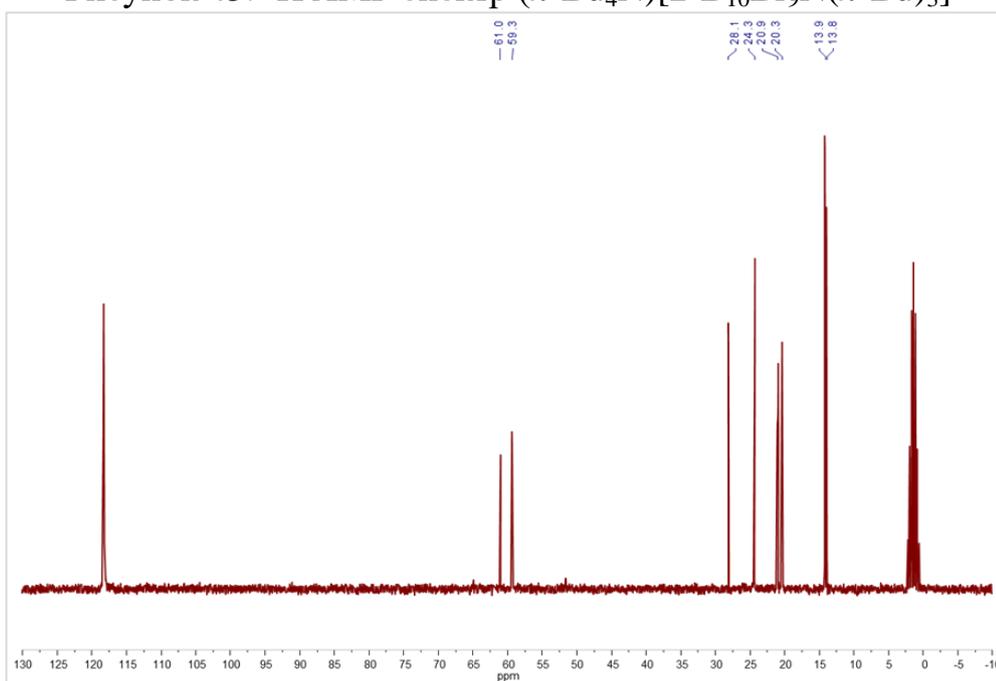


Рисунок 44. ^{13}C ЯМР спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$

Изменения на ИК-спектре конечного соединения (Рисунок 45) аналогичны изменениям в ИК-спектре хлорированного производного, а именно наблюдается исчезновение характеристической полосы валентных

колебаний В-Н и появление сильных полос при 1119,965 и 436 см⁻¹, которые являются характеристическими для валентных колебаний связей В-Вr.

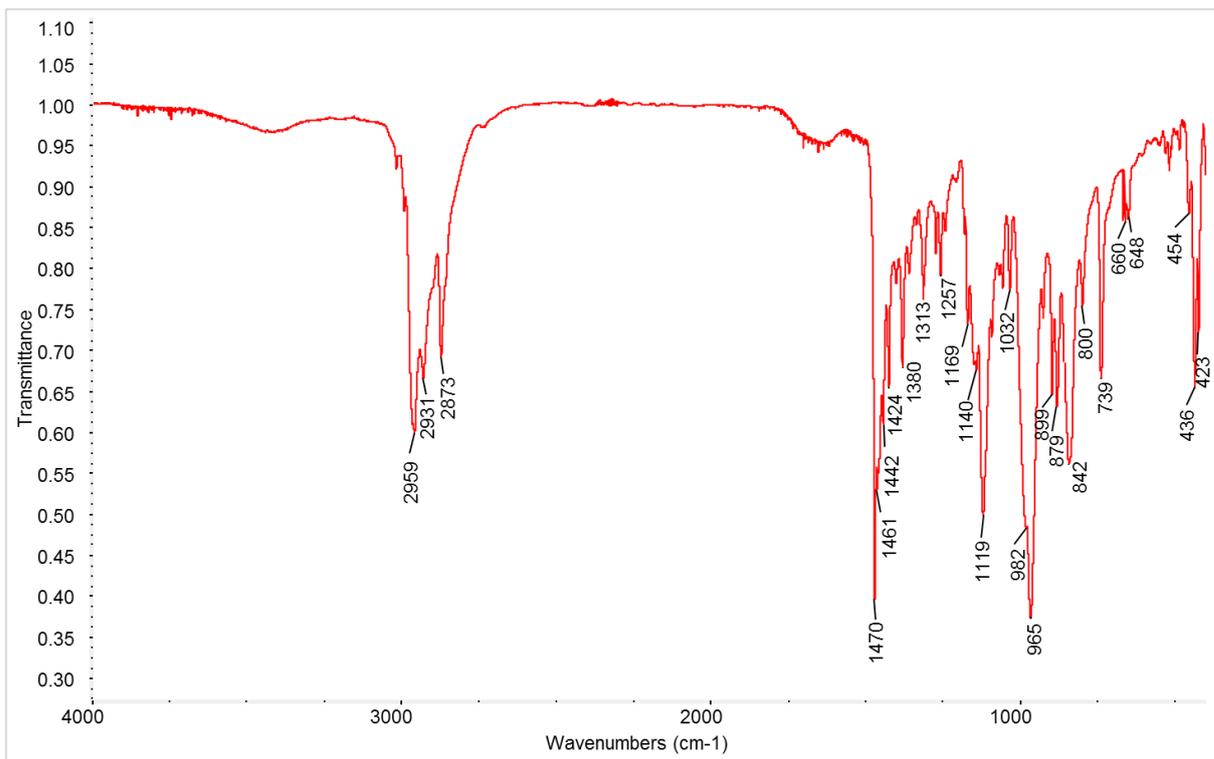


Рисунок 45. ИК спектр $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]$

Обсуждение данных рентгеноструктурного анализа

Строение анионов $[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Pr})_3]^-$ и $[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]^-$ по данным РСА монокристалла представлено на рисунке ниже (Рисунок 45). Кристаллографически независимая часть моноклинной ячейки ($P2_1/c$) соединения **67** содержит 1 катион $[(\text{Ag}(\text{PPh}_3)_3)_2\text{Br}]^+$ и 1 анион $[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Pr})_3]^-$. Длина связи В-Н в анионе составляет 1.619 Å. Кристаллографически независимая часть моноклинной ячейки ($P2_1/c$) соединения **68** содержит 1 катион $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ и 1 анион $[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{N}(n\text{-Bu})_3]^-$. Длина связи В-Н в анионе составляет 1.619 Å.

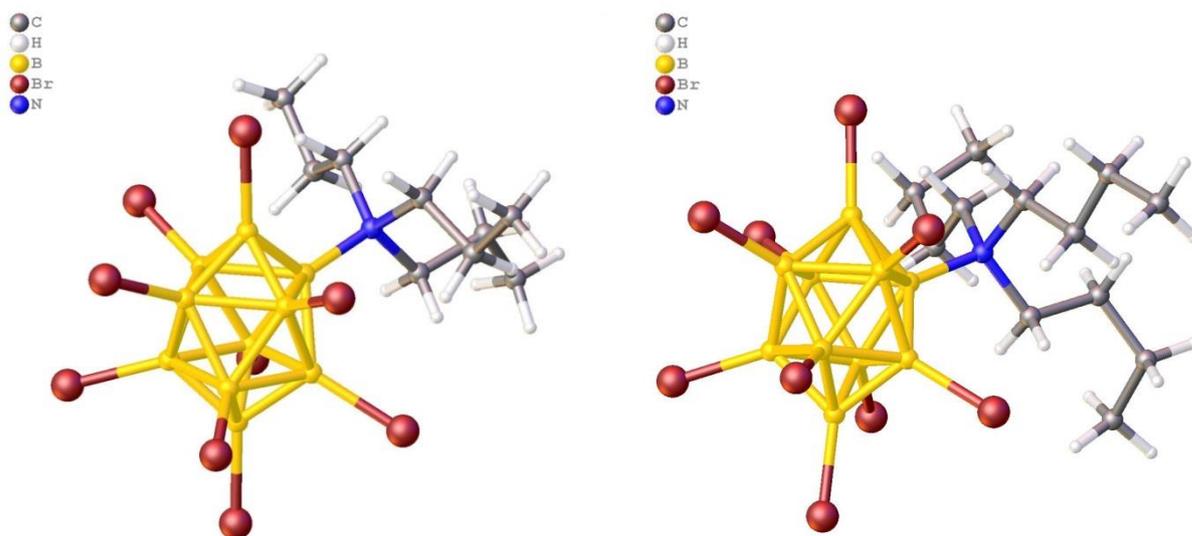


Рисунок 45. Структура анионов $[2-B_{10}Br_9N(n-Pr)_3]^-$ и $[2-B_{10}Br_9N(n-Bu)_3]^-$ по данным рентгеноструктурного анализа

Таким образом, исследование процессов галогенирования для производных *клозо*-декаборатного аниона со связями B-S и B-N позволило установить, что можно получить большое число производных с различными алкильными заместителями, начиная от простейших алкильных, до заместителей содержащих карбоксильные или фталимидные группы. Также необходимо отметить особенность протекания процесса хлорирования для три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона. При использовании сульфурилхлорида наблюдается перегруппировка борного остова с перемещением ипсо-атома бора (B2) в апикальное положение. Данного эффекта не наблюдается при использовании N-хлорсукцинимиды. Кроме того, высокая стерическая затрудненность около ипсо-атома в полиэдре делают процесс полного замещения для три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона достаточно трудоемким. На основе чего, для изучения возможности использования полученных соединений в качестве потенциальных компонентов ионных жидкостей нами были выбраны ди-S,S-замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона.

3.4. Исследование анионов $[2-B_{10}X_9S(C_{18}H_{37})_2]^-$ ($X = H, Cl, Br$) как потенциальных компонентов для ионных жидкостей

Для получения ионных жидкостей на основе пергалогенированных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона нами было использовано два различных подхода (Схема 37).

Первый подход заключается в следующем:

1) Получение $K[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$.

Синтез данного соединения проводили путем замены цезия в исходном незамещенном сульфанил-*клозо*-декаборатном анионе на калий с помощью ион-обменной хроматографии. После чего проводили алкилирование октадецилбромидом в присутствии основания с получением конечного соединения состава $K[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$.

2) Галогенирование $K[2-B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$ с помощью SO_2Cl_2 или Br_2 .

Замена цезия на калий повышает растворимость данного соединения в реакционной смеси (ацетонитрил и сульфурилхлорид / элементарный бром) для данной стадии, которая заключается в проведении процесса галогенирования борного остова до полной замены всех атомов водорода в нем на атомы галогенов (хлор / бром). Реакцию проводили по аналогичным методикам описанным выше. В качестве галогенирующих агентов использовались сульфурилхлорид и элементарный бром. Однако, выделение конечных соединений после галогенирования имеет определенные сложности, что связано с сольватационными возможностями щелочного металла различными органическими и неорганическими молекулами. В результате чего, для выделения конечного продукта реакционную массу после полного удаления летучих продуктов реакции на глубоком вакууме необходимо обрабатывать на ультразвуковой ванне в смеси вода/метанол/ацетонитрил в соотношении 10/5/1 с нагревом до 50°C. После

чего коллоидный раствор концентрировали до минимального количества органических растворителей и осадок центрифугировали.

3) Замена щелочного металла на интересующий органический катион.

Последней стадией данной методики является замена щелочного металла на интересующий нас органический катион путем реакции метастезиса в смеси дихлорметан/вода.

Минусом данной методики является сложность с выделением соединений после реакций галогенирования, что приводит к низким выходам конечных соединений (Органический катион) $[2-B_{10}X_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$ и обычно не превышает 70%.

Второй подход, который мы использовали для разработки методик получения ионных жидкостей на основе анионов $[2-B_{10}X_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$ ($X = H, Cl, Br$), заключается в следующем:

- 1) Получение исходного сульфониевого производного *клозо-*декаборатного аниона с октадецилалкильным заместителем в виде цезиевой соли

Синтез цезиевой соли сульфониевого производного *клозо-*декаборатного аниона проводили согласно разработанной в нашей лаборатории методике [91], и останавливаться на ее обсуждении мы не будем.

- 2) Замена щелочного металла на интересующий органический катион путем реакции метатезиса

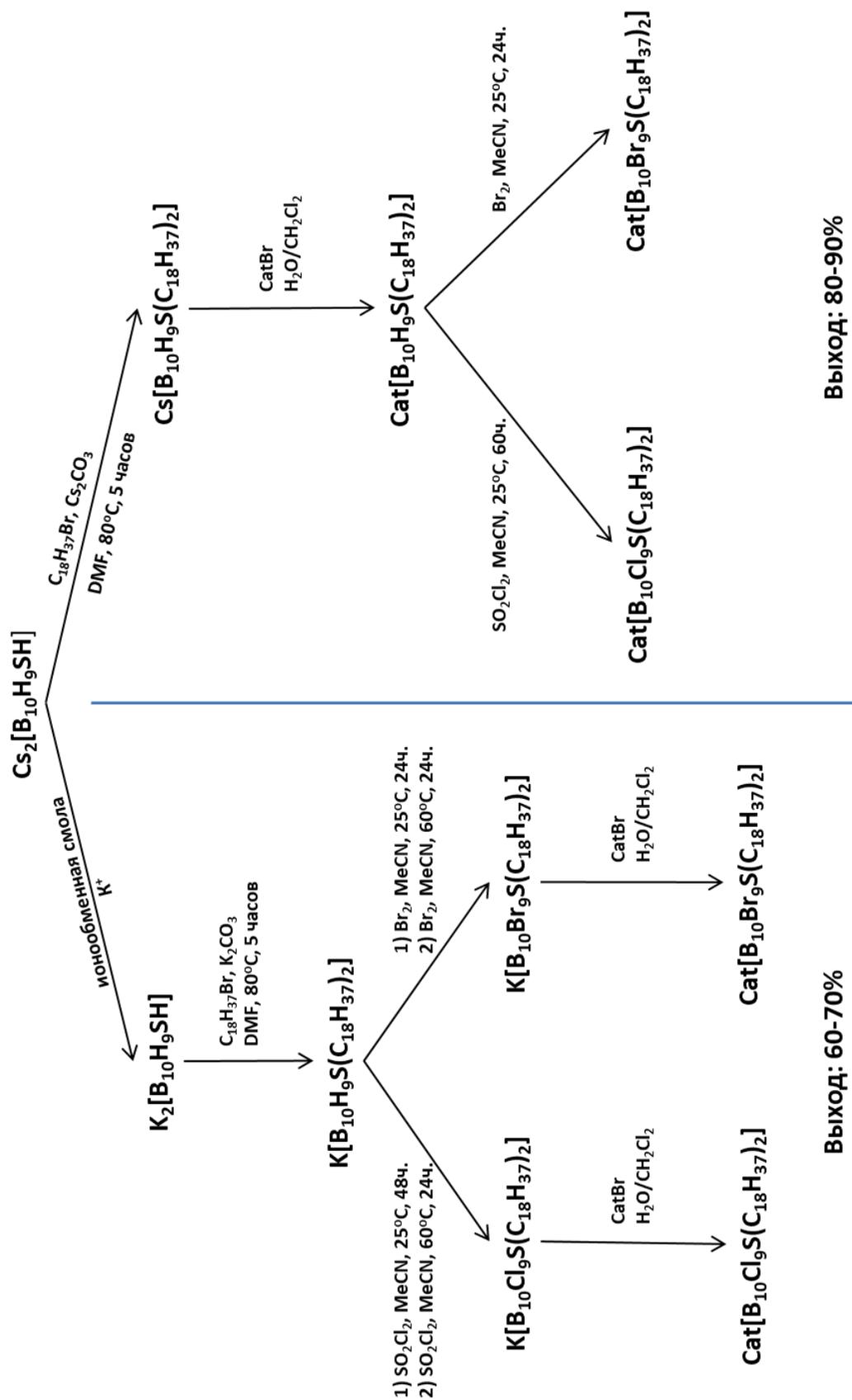
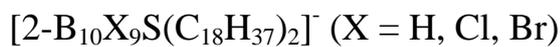


Схема 37. Методика получения ионных жидкостей на основе анионов



Для замены органического катиона нами было испробовано несколько различных способов обмена. Хорошим методом оказалось растворение солей $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ и CatHal , $\text{Cat} =$

1-этил-3-метилимидазолий (EMIM),

1-бутил-3-метилимидазолий (BMIM),

1-метил-3-октилимидазолий (MOIM),

гексадецилпиридиний ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$),

тетрадодециламмоний ($(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{N}$),

тетрадецилтриметиламмоний ($(\text{C}_{12}\text{H}_{25})(\text{CH}_3)_3\text{N}$),

тригексилтетрадецилфосфоний ($(\text{C}_6\text{H}_{13})_3(\text{C}_{14}\text{H}_{29})\text{P}$).

строение которых представлено ниже (Рисунок 47):

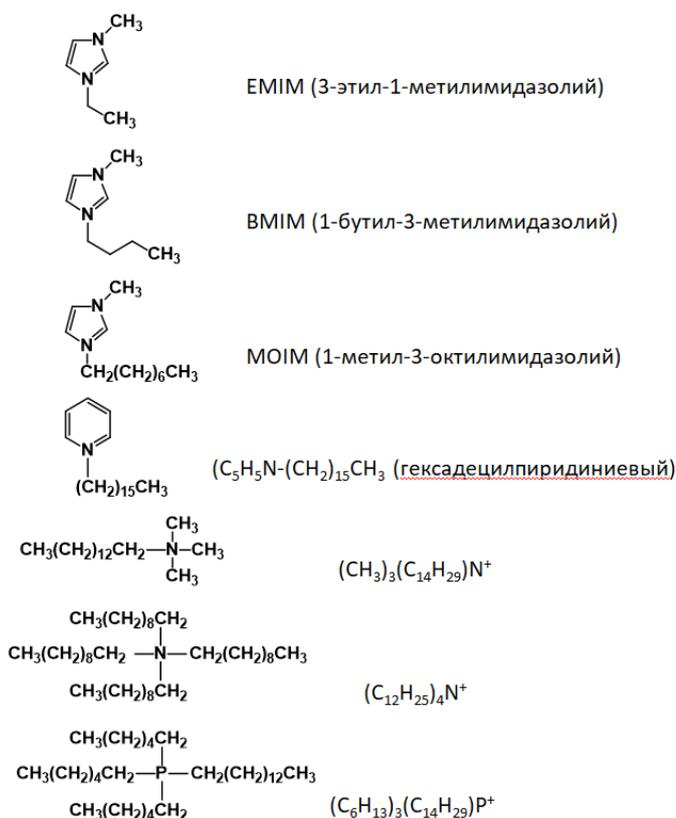


Рисунок 47. Структура используемых катионов для исследования

в смеси ацетонитрил/вода для достижения лучшей однородности смеси с последующим упариванием растворителей на роторном испарителе. После чего остаток досушивали с помощью пластинчато-роторного насоса до полного удаления остатков воды. К полученной твердой массе приливали дихлорметан и обрабатывали на ультразвуковой ванне, после чего отфильтровывали от хлорида или бромида цезия, а раствор упаривали.

Анализ ^1H ЯМР спектров (Рисунок 48) показал, что для всех полученных соединений соотношение катион/анион составляет 1/1.

3) Исчерпывающее галогенирование полученных соединений

Методика проведения галогенирования полученных соединений (Органический катион)[$2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2$] не отличается от таковой для тетрабутиламмониевых солей. Однако, для большинства синтезов, методика выделения конечных соединений не подходила. Побочным продуктом галогенирования в среде ацетонитрила является полимерный остаток из ацетонитрила (скорей всего 1,3,5-триметил-1,3,5-триазациклогексан), который в дальнейшем мешает очистке конечных соединений, повышая растворимость в таких растворителях, как диэтиловый эфир или гексан. Для решения этой проблемы полученную вязкую массу после упаривания небольшими порциями очищали с помощью флэш-хроматографии, а конечный продукт после хроматографической колонки обрабатывали на ультразвуковой ванне в воде. После чего не растворившийся остаток центрифугировали и повторяли процедуру несколько раз.

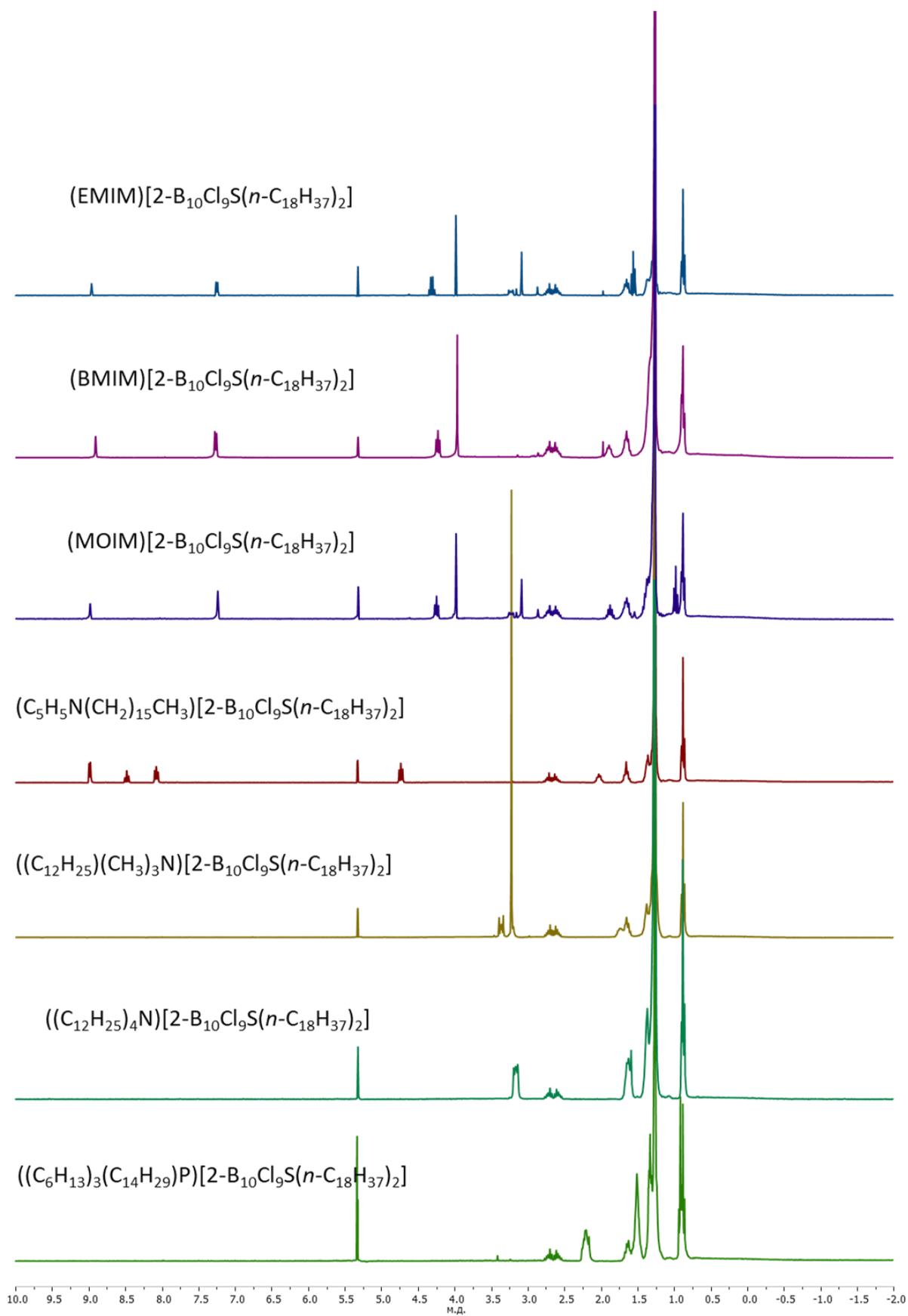


Рисунок 48. ¹H ЯМР спектры ионных жидкостей на основе аниона [2-B₁₀Cl₉S(C₁₈H₃₇)₂]⁻

На ^{11}B ЯМР спектрах конечных соединений (Органический катион)[2- $\text{B}_{10}\text{X}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2$] ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) мы наблюдаем аналогичную картину как для исследуемых ранее пергалогенированных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. Кроме того, по данным ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, в реакцию галогенирования при данных условиях не вступают ни один катион из исследуемых образцов. Общая тенденция изменений спектров соединений после полного галогенирования наблюдается только для аниона. В ^1H ЯМР спектрах сигнал от протонов α -метиленовых групп алкильного заместителя в сравнении с исходными негалогенированными соединениями смещается в слабое поле на 0.7 м.д. для хлорированных, и на 0.9 м.д. для бромированных. Тогда как в ^{13}C – сигнал от α -метиленовых групп смещается в сильное поле больше чем на 2 м.д.

Для всех полученных соединений, которые могли бы быть использованы в качестве ионных жидкостей, была измерена температура плавления. На основании анализа было установлено, что галогенирование борного остова во всех случаях приводит к понижению температуры плавления конечных соединений. При использовании имидазольных катионов (EMIM, BMIM, MOIM) с анионами [2- $\text{B}_{10}\text{X}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2$] $^-$ наблюдается снижение температуры плавления с 83°C для EMIM до 60°C для MOIM. Тогда как для галогенированных данные значения составляют 74°C и 54°C соответственно. Аналогичная картина наблюдается и для ряда соединений на основе аммониевых катионов. Единственными соединениями, которые находятся в жидком состоянии при комнатной температуре (25°C) являются соли с $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3(\text{C}_{14}\text{H}_{25})\text{P}$. Температура плавления соединений $((\text{C}_6\text{H}_{13})_3(\text{C}_{14}\text{H}_{25})\text{P})[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) находится в диапазоне от 8°C до 25°C.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы полного галогенирования диалкил- и диарилзамещенных сульфониевых $[B_{10}H_9SR_2]^-$ и триалкилзамещенных аммониевых $[B_{10}H_9NR_3]^-$ производных *клозо*-декаборатного аниона с высокими выходами 80-90% взаимодействием исходных негалогенированных производных с SO_2Cl_2 , NCS, Br_2 .
2. Разработан метод синтеза пергалогенированных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}X_9SH]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) путем галогенирования исходных солей $[B_{10}H_9SC(NMe_2)_2]^-$ с последующим их гидролизом. При этом, установлено, что полная замена атомов водорода в кластере на галогены приводит к снижению нуклеофильности по атому серы в результате чего последующее их алкилирование по атому серы приводит к образованию исключительно моноалкил- и моноарилсульфониевых замещенных пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}X_9SR]^{2-}$ ($X = Cl, Br$).
3. Установлено, что использование сульфурилхлорида SO_2Cl_2 при хлорировании три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NR_3]^-$ с алкильными заместителями приводит к перегруппировке борного остова с переносом замещенной позиции из экваториального положения в апикальное с образованием $[1-B_{10}Cl_9NR_3]^-$.
4. Установлено, что стерическая затрудненность позиций борного остова у *инсо*-атома в ди-S,S-замещенных сульфониевых $[B_{10}X_9SR_2]^-$ и три-N,N,N-замещенных аммониевых $[B_{10}X_9NR_3]^-$ производных *клозо*-декаборатного аниона увеличивает время протекания процесса их галогенирования. Например, полное хлорирование триалкилзамещенных аммониевых производных может быть завершено только при использовании УФ-облучения и увеличении общего времени протекания реакции до нескольких суток.
5. Установлено, что увеличение длины алкильной цепи R при атоме серы в анионе $[B_{10}X_9SR_2]^-$ ($X = H, Cl, Br$) с одновременной полной заменой *экзо*-

полиэдрических атомов водорода в борном остове на галогены приводит к понижению температуры плавления солей полученных анионов вплоть до комнатной. Это позволяет рассматривать соли анионов $[2-B_{10}X_9S(C_{18}H_{37})_2]^-$ ($X = H, Cl, Br$) с такими катионами, как: 1-этил-3-метилимидазолий, 1-бутил-3-метилимидазолий, 1-метил-3-октилимидазолий, $C_5H_5N(CH_2)_{15}CH_3$, $(C_{12}H_{25})_4N$, $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3$, $(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})$, в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

WCA	слабо-координирующие анионы
NCS	N-хлорсукцинимид
Me	метил
Et	этил
<i>n</i> -Pr	н-пропил
<i>i</i> -Pr	изо-пропил
<i>n</i> -Bu	н-бутил
Ph	фенил
CD ₃ CN	ацетонитрил-d ₃
(CD ₃) ₂ CO	ацетон-d ₆
DMSO-d ₆	диметилсульфоксид
DMF-d ₇	диметилформамид
ЯМР	ядерно-магнитный резонанс
ИК	инфракрасная спектроскопия
РСА	рентгеноструктурный анализ
EMIM	1-этил-3-метилимидазолий
BMIM	1-бутил-3-метилимидазолий
MOIM	1-метил-3-октилимидазолий

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rosenthal M.R. The myth of the non-coordinating anion // J. Chem. Educ. 1973. Vol. 50, № 5. P. 331–335.
2. Strauss S.H. The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions // Chem. Rev. 1993. Vol. 93, № 3. P. 927–942.
3. Knapp C. Weakly Coordinating Anions: Halogenated Borates and Dodecaborates // Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. Elsevier Ltd., 2013. Vol. 1. 651–679 p.
4. Knoth W.H. et al. Chemistry of Boranes. IX. Halogenation of $B_{10}H_{10}^{-2}$ and $B_{12}H_{12}^{-2}$ // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, № 2. P. 159–167.
5. Reed C.A. H^+ , CH_3^+ , and R_3Si^+ carborane reagents: When triflates fail // Acc. Chem. Res. 2010. Vol. 43, № 1. P. 121–128.
6. Kim K.C. et al. Et_2Al^+ alumenium ion-like chemistry. Synthesis and reactivity toward alkenes and alkene oxides // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, № 26. P. 7662–7663.
7. 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.
8. 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.
9. Kubasov A.S. et al. Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-*closo*-decaborate anion $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ // Inorganica Chim. Acta. Elsevier B.V., 2018. Vol. 477. P. 277–283.
10. Zhou N. et al. Investigations on a series of novel ionic liquids containing the $[closo-B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ dianion // RSC Adv. 2012. Vol. 2, № 26. P. 9830.
11. Sivaev I.B. Nitrogen heterocyclic salts of polyhedral borane anions: From ionic liquids to energetic materials // Chem. Heterocycl. Compd. 2017. Vol. 53, № 6–7. P. 638–658.
12. Jenne C., Kirsch C. Alkoxy substituted halogenated *closo*-dodecaborates as

- anions for ionic liquids // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 29. P. 13119–13124.
13. Zhang Y., Liu J., Duttwyler S. Synthesis and Structural Characterization of Ammonio/Hydroxo Undecachloro-*closo*-Dodecaborates $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^-$ / $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$ and Their Derivatives // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 31. P. 5158–5162.
 14. Bolli C. et al. Halogenated *closo*-Dodecaborate Anions Stabilize Weakly Bound $[(Me_3NH)_3X]^{2+}$ (X = Cl, Br) Dications in the Solid State // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 38. P. 4552–4558.
 15. Matveev E.Y. et al. 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.
 16. Frank R. et al. Electrophile-induced nucleophilic substitution of the nido-dicarbundecaborate anion nido-7,8- $C_2B_9H_{12}$ by conjugated heterodienes // *Chem. - A Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 5. P. 1440–1446.
 17. Hamilton E.J.M. et al. Unusual Cationic Tris(Dimethylsulfide)-Substituted *closo*-Boranes: Preparation and Characterization of $[1,7,9-(Me_2S)_3-B_{12}H_9]BF_4$ and $[1,2,10-(Me_2S)_3-B_{10}H_7]BF_4$ // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 2374–2380.
 18. Berkeley E.R. et al. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity Studies of 5- $CF_3SO_3-B_{10}H_{13}$ // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53. P. 5348–5358.
 19. Oligomers D. et al. S-Alkylation and S-Amination of Methyl Thioethers - // *Society.* 2002. Vol. 124, № 11. P. 1291–1294.
 20. Wright J., Kaczmarczyk A. Direct Synthesis of Dialkyl Sulfide Derivatives of sulfonium ion and its subsequent rearrangement to the Dodecahydrododecaborate(2-), $B_{12}H_{12}^{2-}$ // *Inorg. Chem.* 1973. Vol. 12, № 6. P. 1972–1973.
 21. Knoth W.H. *Chemistry of Boranes. XXW.* Inner Diazonium Salts. 1965. Vol. 6, № 1960. P. 935–939.
 22. Jankowiak A. et al. $[Closo-B_{10}H_{10}]^{2-}$ as a structural element for quadrupolar

- liquid crystals: A new class of liquid crystalline NLO chromophores // J. Mater. Chem. C. 2013. Vol. 1, № 6. P. 1144–1159.
23. Komura M., Nakai H., Shiro M. Regioselective Synthesis of $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{SH})]^{2-}$ and $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{SH})]^{2-}$: Potential Agents for Boron-Neutron Capture Therapy of Brain Tumours // J. Chem. Soc. Dalt. Trans. 1987. P. 1953–1956.
 24. Kubasov A.S. et al. The method for synthesis of 2-sulfanyl *closo*-decaborate anion and its S-alkyl and S-acyl derivatives // J. Organomet. Chem. Elsevier B.V, 2017. Vol. 828. P. 106–115.
 25. Nagasawa K., Narisada M. SYNTHESIS OF POLYHEDRAL BORANE DERIVATIVES HAVING A CARBOXY GROUP // Tetrahedron Lett. 1990. Vol. 31, № 28. P. 4029–4032.
 26. Swenson D.H., Laster B.H., Metzger R.L. Synthesis and evaluation of a boronated nitroimidazole for boron neutron capture therapy // J. Med. Chem. 1996. Vol. 39, № 7. P. 1540–1544.
 27. Cabel D. et al. Synthesis of SAlkyl and SAcyL Derivatives of Mercaptoundecahydrododecaborate, a Possible Boron Carrier for Neutron Capture Therapy // Inorg. Chem. 1993. Vol. 32. P. 2276–2278.
 28. Raasch W.R.H. and M.S. Chemistry of Boranes. XIV. Amination of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ with Hydroxylamine-O-sulfonic Acid // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, № 18. P. 3661–3668.
 29. Mindich A.L. et al. Coupling of azomethine ylides with nitrilium derivatives of *closo*-decaborate clusters: A synthetic and theoretical study // Chempluschem. 2012. Vol. 77, № 12. P. 1075–1086.
 30. Justus E., Vöge A., Gabel D. N-alkylation of ammonioundecahydro-*closo*-dodecaborate(1-) for the preparation of anions for ionic liquids // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. № 33. P. 5245–5250.
 31. Zhao X. et al. Progress in three-dimensional aromatic-like *closo*-dodecaborate // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2021. Vol. 444. P. 214042.
 32. Ali F., S Hosmane N., Zhu Y. Boron Chemistry for Medical Applications // Molecules. 2020. Vol. 25, № 4. P. 1–24.

33. Matveev E.Y. et al. Cleavage of the cyclic substituent in the $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{C}_4\text{H}_8]^-$, $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_8]^-$, and $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{OC}_5\text{H}_{10}]^-$ anions upon the interaction with negatively charged N-nucleophiles // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56, № 10. P. 1549–1554.
34. Sivaev I.B., Bregadze V.I. Lewis acidity of boron compounds // Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., 2014. Vol. 270–271, № 1. P. 75–88.
35. 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.
36. Prikaznov A. V. et al. Synthesis of alkoxy derivatives of decahydro-*closo*-decaborate anion // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2007. Vol. 72, № 12. P. 1689–1696.
37. Bragin V.I. et al. Synthesis of the 1-hydroxy-*closo*-decaborate anion $[\text{1-B}_{10}\text{H}_9\text{OH}]^{2-}$ // J. Organomet. Chem. 2005. Vol. 690, № 11. P. 2847–2849.
38. Bayer M.J., Hawthorne M.F. An Improved Method for the Synthesis of $[\textit{closo}\text{-B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$ // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43. P. 2018–2020.
39. Peymann T., Lurk E., Gabel D. Hydroxoundeca-*closo*-dodecaborate(2-) as a Nucleophile. Preparation and Structural Characterization of O-Alkyl and O-Acyl Derivatives of Hydroxoundeca-*closo*-dodecaborate(2-) // Inorg. Chem. 1996. Vol. 35, № 5. P. 1355–1360.
40. Sivaev I.B. et al. Synthesis of Alkoxy Derivatives of Dodecahydro-*closo*-dodecaborate Anion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ // Tetrahedron Lett. 1999. Vol. 40. P. 3451–3454.
41. Goswami L.N. et al. CRGD peptide-conjugated icosahedral *closo*- B_{12}^{2-} core carrying multiple Gd^{3+} -DOTA chelates for $\alpha\beta$ 3 integrin-targeted tumor imaging (MRI) // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, № 4. P. 1701–1709.
42. Goswami L.N. et al. Synthesis of vertex-differentiated icosahedral *closo*-boranes: Polyfunctional scaffolds for targeted drug delivery // J. Org. Chem. 2012. Vol. 77, № 24. P. 11333–11338.
43. Sivaev I.B. et al. Synthesis of oxonium derivatives of the dodecahydro-*closo*-

- dodecaborate anion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Tetramethylene oxonium derivative of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ as a convenient precursor for the synthesis of functional compounds for boron neutron capture therapy // *Polyhedron*. 2000. Vol. 19. P. 627–632.
44. Knoth W.H. et al. Derivative Chemistry of $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$ and $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$ // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. Vol. 84, № 6. P. 1056–1057.
 45. Solntsev, K. A.; Mebel, A. M.; Votnova, N. A.; Kuznetsov, N. T.; Charkin O.P. Polyhedral anion $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ as spatial-aromatic system // *Koord. Khim.* 1992. Vol. 18. P. 340–364.
 46. Ivanov S. V. et al. Synthesis and characterization of ammonioundecafluoro-*closa*-dodecaborates(1-). New superweak anions // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 15. P. 4489–4491.
 47. Peryshkov D. V., Popov A.A., Strauss S.H. Direct perfluorination of $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ in acetonitrile occurs at the gas bubble-solution interface and is inhibited by HF. Experimental and DFT study of inhibition by protic acids and soft, polarizable anions // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131, № 51. P. 18393–18403.
 48. Geis V. et al. Synthesis and characterization of synthetically useful salts of the weakly-coordinating dianion $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2009. № 15. P. 2687–2694.
 49. Weixing Gu and Oleg V. Ozerov. Exhaustive Chlorination of $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ without Chlorine Gas and the Use of $[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]^{2-}$ as a Supporting Anion in Catalytic Hydrodefluorination of Aliphatic C-F Bonds // *Inorg. Chem.* 2011. Vol. 50. P. 2726–2728.
 50. Gu W. et al. Improved methods for the halogenation of the $[\text{HCB}_{11}\text{H}_{11}]^-$ anion // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 16. P. 2820–2822.
 51. Ivanov S. V. et al. Regioselective Fluorination of $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$. New Weakly Coordinating Anions // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34, № 26. P. 6419–6420.
 52. Ivanov S. V. et al. Reactions of $\text{CB}_9\text{H}_{10}^-$ with Electrophiles, Including the Regioselective Mono- And Dihalogenation of the Lower Belt // *Inorg. Chem.*

1996. Vol. 35, № 26. P. 7882–7891.
53. Ivanov S. V. et al. Highly Fluorinated Weakly Coordinating Monocarborane Anions. 1-H-CB₁₁F₁₁⁻, 1-CH₃-CB₁₁F₁₁⁻, and the Structure of [N(n-Bu)₄]₂[CuCl(CB₁₁F₁₁)] // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 120. P. 4224–4225.
 54. Korbe S., Schreiber P.J., Michl J. Chemistry of the Carba-*closo*-dodecaborate(−) Anion, CB₁₁H₁₂⁻ // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. P. 5208–5249.
 55. Janoušek Z. et al. C-halogenation of the *closo*-[CB₁₁H₁₂]⁻ anion // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. Vol. 67, № 7. P. 1025–1034.
 56. Pluntze A.M. et al. Deca-B-fluorination of diammonioboranes. Structures and NMR characterization of 1,2-, 1,7-, and 1,12-B₁₂H₁₀(NH₃)₂ and 1,2-, 1,7-, and 1,12-B₁₂F₁₀(NH₃)₂ // J. Fluor. Chem. Elsevier, 2018. Vol. 209, № December 2017. P. 33–42.
 57. Bolli C. et al. Synthesis and Properties of the Weakly Coordinating Anion [Me₃NB₁₂Cl₁₁]⁻ // Chem. – A Eur. J. 2014. Vol. 20, № 42. P. 13783–13792.
 58. Saleh M., Powell D.R., Wehmschulte R.J. Chlorination of 1-Carba-*closo*-dodecaborate and 1-Ammonio-*closo*-dodecaborate Anions // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 20. P. 10617–10627.
 59. Holub J. et al. Polyhalogenated Decaborate and 1-Ammoniododecaborate Ions: An Improved Synthesis with Elemental Halogens, and Physicochemical and Chemical Properties // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 2017, № 38. P. 4499–4509.
 60. El Anwar S. et al. Synthesis and selected properties of nonahalogenated 2-ammonio-decaborate anions and their derivatives substituted at N-centre // J. Organomet. Chem. Elsevier B.V., 2018. Vol. 865. P. 189–199.
 61. El Anwar S. et al. Versatile, one-pot introduction of nonahalogenated 2-ammonio-decaborate ions as boron cluster scaffolds into organic molecules; host-guest complexation with γ -cyclodextrin // Chem. Commun. 2019. Vol. 55, № 91. P. 13669–13672.
 62. Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and

- Catalysis Thomas // Chem. Rev. 1999. Vol. 99. P. 2071–2083.
63. Carlin R.T., Wilkes J.S. Chemistry of Nonaqueous Solutions / ed. Mamantov G., Popov A.I. New York: VCH Publishers, 1994. 277–306 p.
 64. Canongia Lopes J.N.A., Pádua A.A.H. Nanostructural organization in ionic liquids // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 7. P. 3330–3335.
 65. Tokuda H. et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, № 13. P. 6103–6110.
 66. Pádua A.A.H., Costa Gomes M.F., Canongia Lopes J.N.A. Molecular solutes in ionic liquids: A structural perspective // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 40, № 11. P. 1087–1096.
 67. Markiewicz R. et al. Influence of alkyl chain length on thermal properties, structure, and self-diffusion coefficients of alkyltriethylammonium-based ionic liquids // Int. J. Mol. Sci. 2021. Vol. 22, № 11.
 68. Earle M.J. et al. The distillation and volatility of ionic liquids // Nature. 2006. Vol. 439, № 7078. P. 831–834.
 69. Zhao H. Methods for stabilizing and activating enzymes in ionic liquids - A review // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. Vol. 85, № 7. P. 891–907.
 70. Huddleston J.G. et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // Green Chem. 2001. Vol. 3, № 4. P. 156–164.
 71. Park S., Kazlauskas R.J. Biocatalysis in ionic liquids - Advantages beyond green technology // Curr. Opin. Biotechnol. 2003. Vol. 14, № 4. P. 432–437.
 72. Martínez-Palou R. Microwave-assisted synthesis using ionic liquids // Mol. Divers. 2010. Vol. 14, № 1. P. 3–25.
 73. Steinrück H.P., Wasserscheid P. Ionic liquids in catalysis // Catal. Letters. 2015. Vol. 145, № 1. P. 380–397.
 74. Fujita K. et al. Ionic liquids designed for advanced applications in bioelectrochemistry // RSC Adv. 2012. Vol. 2, № 10. P. 4018–4030.
 75. Singh V. V. et al. Applications of Ionic Liquids in Electrochemical Sensors

- and Biosensors // *Int. J. Electrochem.* 2012. Vol. 2012, № Figure 1. P. 1–19.
76. El Abedin S.Z. et al. Ionic liquids as green electrolytes for the electrodeposition of nanomaterials // *Green Chem.* 2007. Vol. 9, № 6. P. 549–555.
77. Vidal L., Riekkola M.L., Canals A. Ionic liquid-modified materials for solid-phase extraction and separation: A review // *Anal. Chim. Acta.* Elsevier B.V., 2012. Vol. 715. P. 19–41.
78. Sun X., Luo H., Dai S. Ionic liquids-based extraction: A promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112, № 4. P. 2100–2128.
79. Ding J., Welton T., Armstrong D.W. Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography // *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76, № 22. P. 6819–6822.
80. Larsen A.S. et al. Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, № 30. P. 7264–7272.
81. Wang J. et al. Group 4 metallocarboranes of constrained geometries derived from B(cage)- and cage)-silylamido-substituted carborane ligands: A synthetic and structural investigation // *J. Organomet. Chem.* 2003. Vol. 680, № 1–2. P. 173–181.
82. Green M.D., Long T.E. Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies // *Polym. Rev.* 2009. Vol. 49, № 4. P. 291–314.
83. Apex3 S. Bruker (2018). Bruker AXS Inc.: Madison (WI), USA.
84. Krause L. et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography*, 2015. Vol. 48, № 1. P. 3–10.
85. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. International Union of Crystallography*, 2015. Vol. 71, № Md. P. 3–8.
86. Dolomanov O. V. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr. International Union of*

- Crystallography, 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
87. Kubasov A.S. et al. The method for synthesis of 2-sulfonium *closo*-decaborate anions derivatives with exo-polyhedral aminogroups // *Inorganica Chim. Acta*. Elsevier, 2020. Vol. 507, № March. P. 119589.
 88. Kubasov A.S. et al. Synthesis, structures, DFT calculations, and Hirshfeld surface analysis of sulfonium derivatives of the *closo*-decaborate anion $[B_{10}X_9\text{-cyclo-S}(\text{CH}_2)_4]^-$ and $[B_{10}X_9\text{-cyclo-S}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]^-$ (X = H, Cl, Br) // *J. Mol. Struct.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 1241. P. 130591.
 89. Golubev A. V. et al. Perbrominated Sulfonium-Substituted *closo*-Decaborates with exo-Polyhedral Amino Groups $[2\text{-}B_{10}Br_9S((\text{CH}_2)_n\text{NH}_2)_2]^-$ (n = 1–3) // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65, № 9. P. 1333–1342.
 90. Golubev A. V. et al. Synthesis of Perchlorinated Sulfonium Derivatives of *closo*-Decaborate Anion $[2\text{-}B_{10}Cl_9SR_2]^-$ (R = *i*-C₃H₇, *n*-C₃H₇, *n*-C₄H₉, *n*-C₈H₁₇, *n*-C₁₂H₂₅, *n*-C₁₈H₃₇, CH₂Ph, and cyclo-S(CH₂)₄) // *Inorg. Chem.* 2021. Vol. 60, № 12. P. 8592–8604.
 91. Kubasov A.S. et al. Sulfonium *closo*-hydridodecaborate anions as active components of a potentiometric membrane sensor for lidocaine hydrochloride // *Inorganica Chim. Acta*. Elsevier, 2021. Vol. 514, № June 2020. P. 119992.

Приложение 1. Данные рентгеноструктурного анализа
для перхлорированных сульфониевых производных

Название соединения	(Bu ₄ N)[2-B ₁₀ Cl ₉ S(i-Pr) ₂]	(Bu ₄ N)[2-B ₁₀ Cl ₉ S(n-Pr) ₂]	(Bu ₄ N)[2-B ₁₀ Cl ₉ S(CH ₂ Ph) ₂] *2MeCN	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Cl ₉ -cyclo-S(CH ₂) ₄]	(Bu ₄ N)[2-B ₁₀ Cl ₉ S(Pr-Pht) ₂]
Брутто-формула	C ₂₂ H ₅₀ B ₁₀ Cl ₉ NS	C ₂₂ H ₅₀ B ₁₀ Cl ₉ NS	C ₃₄ H ₅₆ B ₁₀ Cl ₉ N ₃ S	C ₂₀ H ₄₄ B ₁₀ Cl ₉ NS	C ₄₀ H ₅₀ B ₁₀ Cl ₉ SN _{0.5} O _{0.5}
Молекулярная масса	787,89	787,84	966,225	757,77	1005,01
Температура/К	296,15	296	296	296	296
Сингония	monoclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Пространственная группа	C2/c	P-1	P-1	P-1	P-1
a/Å	80.813(2)	12.4414(4)	12.083(2)	12,147	12.3454(5)
b/Å	12.3592(4)	12.4833(3)	12.845(2)	12,514	12.4756(5)
c/Å	55.5147(15)	14.4736(4)	16.576(3)	15,177	22.0778(9)
α/°	90	110.7850(10)	83.082(6)	106,08	80.395(2)
β/°	102.097(3)	90.9070(10)	89.443(6)	93,97	89.953(2)
γ/°	90	106.7690(10)	79.991(6)	118,98	60.9440(10)
Объем ячейки/Å ³	54216(3)	1994.60(10)	2515.0(8)	1881,6	2918.0(2)
Z	56	2	2	2	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1,351	1,312	1,276	1,337	1,144
μ/mm ⁻¹	6,584	0,702	0,572	0,742	0,495
F(000)	22849	816	1003,1	780	1033
Размеры кристалла/mm ³	0.4 × 0.4 × 0.2	0.7 × 0.5 × 0.2	0.4 × 0.4 × 0.2	0.6 × 0.4 × 0.2	0.7 × 0.5 × 0.05
Излучение	CuKα (λ = 1.54178)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ диапазон для сбора данных/°	2.236 to 144.458	4.176 to 63.168	4.2 to 52	3.998 to 60.986	3.758 to 54.998
Диапазоны индексов	-96 ≤ h ≤ 98, -15 ≤ k ≤ 14, -68 ≤ l ≤ 67	-17 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21	-16 ≤ h ≤ 16, -11 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 22	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 19	-15 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 28
Собранно отражений	305162	44718	21641	24595	43567
Независимые отражения	51724 [R _{int} = 0.1301, R _{sigma} = 0.1012]	12696 [R _{int} = 0.0278, R _{sigma} = 0.0316]	9684 [R _{int} = 0.0407, R _{sigma} = 0.0972]	11213 [R _{int} = 0.0203, R _{sigma} = 0.0329]	13298 [R _{int} = 0.0484, R _{sigma} = 0.0517]
данные/ограничения/параметры	51724/28/2806	12696/6/435	9684/0/520	11213/0/381	13298/0/590
Goof on F ²	1,026	1,119	0,972	1,015	1,045
Финальные индексы R [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0887, wR ₂ = 0.2014	R ₁ = 0.0587, wR ₂ = 0.1209	R ₁ = 0.0524, wR ₂ = 0.1357	R ₁ = 0.0446, wR ₂ = 0.1051	R ₁ = 0.0617, wR ₂ = 0.1825
Финальные индексы R [все данные]	R ₁ = 0.1657, wR ₂ = 0.2537	R ₁ = 0.0887, wR ₂ = 0.1385	R ₁ = 0.1154, wR ₂ = 0.1665	R ₁ = 0.0653, wR ₂ = 0.1155	R ₁ = 0.0958, wR ₂ = 0.2068

Приложение 1. Данные рентгеноструктурного анализа
для перхлорированных сульфониевых производных

Название соединения	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Cl ₉ S(CH ₂ COOEt) ₂]	(Bu ₄ N)[2- B ₁₀ Cl ₉ SC(NMe ₂) ₂]	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Cl ₉ -cyclo-S(CH ₂) ₄ O]	(Bu ₄ N) ₂ [2-B ₁₀ Cl ₉ -cyclo- S(CH ₂ CH ₂) ₂ S-B ₁₀ Cl ₉]
Брутто-формула	C ₂₄ H ₅₀ B ₁₀ Cl ₉ NO ₄ S	C ₂₁ H ₄₈ B ₁₀ Cl ₉ N ₃ S	C ₂₀ H ₄₄ B ₁₀ Cl ₉ NOS	C ₃₆ H ₈₀ B ₂₀ Cl ₁₈ N ₂ S ₂
Молекулярная масса	875,86	801,83	773,77	1459,44
Температура/К	296	296,15	296	150
Сингония	monoclinic	orthorhombic	triclinic	monoclinic
Пространственная группа	C2/m	Pna2 ₁	P-1	C2/m
a/Å	21.000(2)	27.980(3)	12.0793(11)	21.251(14)
b/Å	12.7290(13)	12.5659(13)	12.1161(11)	12.328(7)
c/Å	16.4561(16)	12.5329(13)	16.0960(14)	17.416(13)
α/°	90	90	95.998(3)	90
β/°	91.559(3)	90	107.020(3)	107.05(3)
γ/°	90	90	117.280(3)	90
Объем ячейки/Å ³	4397.3(8)	4406.5(8)	1921.4(3)	4362(5)
Z	4	4	2	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1,323	1,209	1,337	1,111
μ/mm ⁻¹	0,651	0,638	0,73	0,637
F(000)	1808	1656	796	1496
Размеры кристалла/mm ³	0.7 × 0.7 × 0.1	0.5 × 0.4 × 0.2	0.4 × 0.2 × 0.1	0.6 × 0.2 × 0.2
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ диапазон для сбора данных/°	3.742 to 49.998	3.242 to 49.998	3.94 to 49.998	3.864 to 50
Диапазоны индексов	-22 ≤ h ≤ 24, -15 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 19	-31 ≤ h ≤ 30, -10 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	-25 ≤ h ≤ 22, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 20
Собранно отражений	11762	21258	24147	10742
Независимые отражения	4063 [R _{int} = 0.0621, R _{sigma} = 0.0874]	7380 [R _{int} = 0.0960, R _{sigma} = 0.1197]	6593 [R _{int} = 0.0575, R _{sigma} = 0.0628]	3989 [R _{int} = 0.0525, R _{sigma} = 0.0716]
данные/ограничения/параметры	4063/20/283	7380/5/371	6593/36/432	3989/29/225
Goof on F ²	0,977	1,053	1,057	1,024
Финальные индексы R [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0801, wR ₂ = 0.2368	R ₁ = 0.0934, wR ₂ = 0.2347	R ₁ = 0.0947, wR ₂ = 0.2534	R ₁ = 0.0686, wR ₂ = 0.1959
Финальные индексы R [все данные]	R ₁ = 0.1730, wR ₂ = 0.2920	R ₁ = 0.1534, wR ₂ = 0.2718	R ₁ = 0.1287, wR ₂ = 0.2688	R ₁ = 0.1123, wR ₂ = 0.2207

Приложение 1. Данные рентгеноструктурного анализа
для пербромированных сульфониевых производных

Название соединения	(Bu ₄ N)[2-B ₁₀ Br ₉ S(i-Pr) ₂]	(Bu ₄ N)[2-B ₁₀ Br ₉ S(n-Pr) ₂]	(Bu ₄ N)[2-B ₁₀ Br ₉ S(n-Bu) ₂]	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Br ₉ S(n-C ₁₂ H ₂₅) ₂]	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Br ₉ S(n-C ₁₈ H ₃₇) ₂]
Брутто-формула	C ₂₂ H ₄₇ B ₁₀ Br ₉ NS	C ₂₂ H ₅₀ B ₁₀ Br ₉ NS	C ₂₄ H ₅₀ B ₁₀ Br ₉ SN _{0.5}	C ₄₀ H ₈₈ B ₁₀ Br ₉ NS	C ₅₂ H ₁₁₀ B ₁₀ Br ₉ NSO _{0.5}
Молекулярная масса	1184,95	1187,98	1204,99	1442,46	1616,75
Температура/К	296,15	296	100	100	100
Сингония	triclinic	triclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
Пространственная группа	P-1	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P-1
a/Å	12.3314(8)	12.6658(3)	12.6289(8)	18.1779(6)	12.1587(3)
b/Å	12.8511(8)	12.8233(4)	12.7015(7)	12.7161(4)	12.3026(3)
c/Å	16.1993(10)	14.4929(4)	15.0571(9)	26.3463(10)	28.3917(7)
α/°	70.880(2)	91.3600(10)	90.755(2)	90	80.7610(10)
β/°	73.950(2)	109.3590(10)	111.322(2)	101.5690(10)	80.1370(10)
γ/°	62.054(2)	107.6790(10)	106.796(2)	90	62.6950(10)
Объем ячейки/Å ³	2119.3(2)	2095.57(10)	2134.9(2)	5966.3(4)	3701.62(16)
Z	2	2	2	4	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1,857	1,883	1,874	1,606	1,451
μ/mm ⁻¹	8,578	8,676	8,517	6,11	4,933
F(000)	1134	1140	1157	2864	1628
Размеры кристалла/mm ³	0.6 × 0.6 × 0.05	0.4 × 0.3 × 0.03	0.45 × 0.2 × 0.1	0.5 × 0.4 × 0.02	0.4 × 0.2 × 0.05
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ диапазон для сбора данных/°	3.69 to 50.63	4.82 to 55.64	4.468 to 55.992	3.58 to 52	3.742 to 52
Диапазоны индексов	-12 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 16, -15 ≤ l ≤ 18	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 19	-21 ≤ h ≤ 22, -15 ≤ k ≤ 15, -32 ≤ l ≤ 32	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -33 ≤ l ≤ 34
Собранно отражений	15020	18556	24397	54265	31742
Независимые отражения	7668 [R _{int} = 0.0366, R _{sigma} = 0.0714]	9649 [R _{int} = 0.0364, R _{sigma} = 0.0705]	10176 [R _{int} = 0.0573, R _{sigma} = 0.0991]	11717 [R _{int} = 0.0649, R _{sigma} = 0.0665]	14366 [R _{int} = 0.0446, R _{sigma} = 0.0726]
данные/ограничения/параметры	7668/8/424	9649/0/394	10176/0/412	11717/0/556	14366/0/668
Goof on F ²	1,037	0,964	0,954	1,014	1,03
Финальные индексы R [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.1158	R ₁ = 0.0408, wR ₂ = 0.0688	R ₁ = 0.0485, wR ₂ = 0.0859	R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.0980	R ₁ = 0.0439, wR ₂ = 0.1099
Финальные индексы R [все данные]	R ₁ = 0.1020, wR ₂ = 0.1331	R ₁ = 0.0879, wR ₂ = 0.0804	R ₁ = 0.0937, wR ₂ = 0.0979	R ₁ = 0.0771, wR ₂ = 0.1108	R ₁ = 0.0688, wR ₂ = 0.1195

Приложение 1. Данные рентгеноструктурного анализа
для пербромированных сульфониевых производных

Название соединения	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Br ₉ -cyclo-S(CH ₂) ₄]	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Br ₉ -cyclo-S(CH ₂) ₄ O]	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Br ₉ S(CH ₂ COOEt) ₂]	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Br ₉ SC(NMe ₂) ₂]	(Bu ₄ N) [2-B ₁₀ Br ₉ S(Pr-Pht) ₂]*DMF
Брутто-формула	C ₂₀ H ₄₄ B ₁₀ Br ₉ NS	C ₂₀ H ₄₄ B ₁₀ Br ₉ NOS	C ₂₄ H ₅₂ B ₁₀ Br ₉ NO ₄ S	C ₂₁ H ₄₇ B ₁₀ Br ₉ N ₃ S	C ₄₂ H ₆₃ B ₁₀ Br ₉ N ₃ O ₅ S
Молекулярная масса	1157,91	1173,91	1278,01	1200,96	1549,3
Температура/К	296	150	100	296,15	296
Сингония	triclinic	triclinic	triclinic	orthorhombic	triclinic
Пространственная группа	P-1	P-1	P-1	Pna2 ₁	P-1
a/Å	12.3383(3)	12.1036(7)	12.267(3)	28.7751(17)	12.4399(5)
b/Å	12.6208(3)	12.3894(8)	12.684(4)	13.0033(7)	12.7882(8)
c/Å	15.5227(5)	16.1154(10)	16.358(5)	13.0237(6)	22.4401(8)
α/°	69.6240(10)	95.585(2)	85.417(12)	90	99.485(2)
β/°	86.3430(10)	105.396(2)	89.378(10)	90	90.6220(10)
γ/°	62.0110(10)	117.479(2)	62.536(10)	90	119.1000(10)
Объем ячейки/Å ³	1986.36(10)	1997.6(2)	2250.3(11)	4873.1(4)	3059.4(3)
Z	2	2	2	4	2
ρ _{calc} /g/cm ³	1,936	1,952	1,886	1,637	1,682
μ/mm ⁻¹	9,15	9,102	8,093	7,464	5,971
F(000)	1104	1120	1232	2300	1514
Размеры кристалла/mm ³	0.6 × 0.2 × 0.1	0.8 × 0.6 × 0.2	0.4 × 0.1 × 0.04	0.7 × 0.5 × 0.01	0.8 × 0.15 × 0.02
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ диапазон для сбора данных/°	3.928 to 59.616	3.834 to 52	3.828 to 65.012	4.222 to 49.992	3.702 to 54.998
Диапазоны индексов	-17 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	-18 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 19, -24 ≤ l ≤ 24	-34 ≤ h ≤ 32, -15 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	-16 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -28 ≤ l ≤ 29
Собранно отражений	31179	16400	30470	45284	26272
Независимые отражения	11303 [R _{int} = 0.0349, R _{sigma} = 0.0489]	7725 [R _{int} = 0.0634, R _{sigma} = 0.0998]	15963 [R _{int} = 0.0354, R _{sigma} = 0.0698]	8587 [R _{int} = 0.0861, R _{sigma} = 0.0701]	13681 [R _{int} = 0.0494, R _{sigma} = 0.0980]
данные/ограничения/параметры	11303/0/382	7725/0/383	15963/0/448	8587/9/366	13681/0/637
Goof on F ²	1,014	0,972	1,027	1,043	1,225
Финальные индексы R [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.0360, wR ₂ = 0.0796	R ₁ = 0.0601, wR ₂ = 0.1543	R ₁ = 0.0424, wR ₂ = 0.0848	R ₁ = 0.0537, wR ₂ = 0.1281	R ₁ = 0.0512, wR ₂ = 0.1127
Финальные индексы R [все данные]	R ₁ = 0.0680, wR ₂ = 0.0877	R ₁ = 0.0893, wR ₂ = 0.1698	R ₁ = 0.0765, wR ₂ = 0.0935	R ₁ = 0.0953, wR ₂ = 0.1432	R ₁ = 0.1235, wR ₂ = 0.1264

Приложение 1. Данные рентгеноструктурного анализа
для пергалогенированных аммониевых производных

Название соединения	(Ag(PPh ₃) ₄) [1-B ₁₀ Cl ₉ N(n-Pr) ₃]*MeCN	(Ag(PPh ₃) ₄) [2-B ₁₀ Cl ₉ N(n-Pr) ₃]	((Ag(PPh ₃) ₃) ₂ Br) [2-B ₁₀ Br ₉ N(n-Pr) ₃]	(Bu ₄ N)[2-B ₁₀ Br ₉ N(n-Bu) ₃]
Брутто-формула	C ₈₃ H ₈₄ AgB ₁₀ Cl ₉ N ₂ P ₄	C ₈₁ H ₈₁ AgB ₁₀ Cl ₉ NP ₄	C ₁₁₇ H ₁₁₁ Ag ₂ B ₁₀ Br ₁₀ NP ₆	C ₂₈ H ₆₃ B ₁₀ Br ₉ N ₂
Молекулярная масса	1751,2	1692,52	2839,82	1255,09
Температура/К	296,15	296,15	100	150
Сингония	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Пространственная группа	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a/Å	13.3892(4)	13.5944(5)	13.2413(6)	12.7184(14)
b/Å	14.6740(4)	14.2970(5)	49.845(3)	12.4511(13)
c/Å	22.4443(6)	45.4198(13)	18.1869(10)	30.571(3)
α/°	72.5180(10)	90	90	90
β/°	88.2740(10)	95.6100(10)	92.820(2)	98.502(3)
γ/°	88.9540(10)	90	90	90
Объем ячейки/Å ³	4203.9(2)	8785.5(5)	11989.1(11)	4787.9(9)
Z	2	4	4	4
ρ _{calc} /g/cm ³	1,383	1,28	1,573	1,741
μ/mm ⁻¹	0,632	0,587	3,786	7,558
F(000)	1796	3470	5616	2440
Размеры кристалла/mm ³	0.7 × 0.7 × 0.7	0.3 × 0.25 × 0.05	0.8 × 0.8 × 0.5	0.5 × 0.5 × 0.04
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)	MoKα (λ = 0.71073)
2θ диапазон для сбора данных/°	3.548 to 68.852	2.988 to 51.998	3.486 to 56	3.538 to 49.992
Диапазоны индексов	-20 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 32	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 17, -55 ≤ l ≤ 50	-16 ≤ h ≤ 17, -65 ≤ k ≤ 47, -17 ≤ l ≤ 24	-15 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -34 ≤ l ≤ 35
Собранно отражений	58656	40860	67773	25463
Независимые отражения	28610 [R _{int} = 0.0281, R _{sigma} = 0.0515]	16635 [R _{int} = 0.0619, R _{sigma} = 0.0888]	28179 [R _{int} = 0.0627, R _{sigma} = 0.1020]	8234 [R _{int} = 0.1012, R _{sigma} = 0.1271]
данные/ограничения/параметры	28610/0/990	16635/0/958	28179/0/1318	8234/7/438
Goof on F ²	1,125	1,038	1,018	1,149
Финальные индексы R [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0502, wR ₂ = 0.1025	R ₁ = 0.0586, wR ₂ = 0.1297	R ₁ = 0.0547, wR ₂ = 0.1030	R ₁ = 0.1157, wR ₂ = 0.2399
Финальные индексы R [все данные]	R ₁ = 0.0638, wR ₂ = 0.1074	R ₁ = 0.0922, wR ₂ = 0.1422	R ₁ = 0.0893, wR ₂ = 0.1118	R ₁ = 0.1778, wR ₂ = 0.2639