

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

На правах рукописи



**Турышев Евгений Сергеевич**

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

1.4.1 – неорганическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

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

Москва 2025 г

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Серосодержащие кластерные анионы бора .....</b>	<b>12</b>
<b>1.2 Методы получения серосодержащих кластерных анионов бора .....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Реакционная способность сульфанил-производных высших <i>клозо</i>-боратных анионов .....</b>	<b>16</b>
<b>1.3 Реакционная способность сульфанил-производных <i>клозо</i>-доборатного аниона .....</b>	<b>20</b>
<b>1.3 Реакции ацилирования высших <i>клозо</i>-боратных анионов .....</b>	<b>25</b>
<b>1.4 Комплексные соединения высших кластерных анионов бора .....</b>	<b>28</b>
<b>1.5 Возможности применения производных высших <i>клозо</i>-боратных анионов .....</b>	<b>33</b>
<b>1.5.1 Бор-содержащие мембранные компоненты для потенциометрических сенсоров .....</b>	<b>35</b>
<b>1.5.2 Свойства бор-содержащих ион-селективных сенсоров .....</b>	<b>38</b>
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>40</b>
<b>2.1 Метод определения коэффициентов селективности ионоселективных электродов .....</b>	<b>43</b>
<b>2.1.1. Метод определения нижнего предела обнаружения ионоселективных электродов .....</b>	<b>45</b>
<b>2.2 Синтез и очистка исходных веществ .....</b>	<b>46</b>
<b>2.3 Синтез целевых соединений .....</b>	<b>47</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub>] (1) .....</b>	<b>47</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN] (2) .....</b>	<b>47</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)Bu] (3) .....</b>	<b>48</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)Bz] (4) .....</b>	<b>49</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)CH<sub>2</sub>C(O)NH<sub>2</sub>] (5) .....</b>	<b>49</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>] (6) .....</b>	<b>50</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SBu] (7) .....</b>	<b>51</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SBz] (8) .....</b>	<b>51</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SCH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>] (9) .....</b>	<b>52</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>] (10) .....</b>	<b>53</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bu)Bz] (11) .....</b>	<b>53</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bu)CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>] (12) .....</b>	<b>54</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bu)CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>] (13) .....</b>	<b>55</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bz)CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>] (14) .....</b>	<b>55</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(Bz)CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>] (15) .....</b>	<b>56</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>] (16) .....</b>	<b>57</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(i-Pr)] (17) .....</b>	<b>57</b>
<b>(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(i-Pr)<sub>2</sub>] (18) .....</b>	<b>58</b>

(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-Pr) <sub>2</sub> ] (19).....	59
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-Bu) <sub>2</sub> ] (20) .....	59
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub> ] (21) .....	60
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> ] (22) .....	60
(n-Bu <sub>4</sub> N)[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ] (23) .....	61
Cs[2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ] (24).....	61
[LidH][2-B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ] (25) .....	62
<b>ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</b>	<b>64</b>
<b>3.1. Метод получения моно-S и несимметричных ди-S,S-замещенных производных [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> .....</b>	<b>64</b>
<b>3.2 Метод получения производных [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> с липофильными экзо-полиэдрическими заместителями.....</b>	<b>70</b>
<b>3.3 Данные рентгеноструктурного анализа и исследование соединений методом анализа поврехностей Хиршфельда .....</b>	<b>76</b>
<b>3.4 Определение структурных параметров полученных соединений методом DFT .....</b>	<b>84</b>
<b>3.4.1 Расчет атомных зарядов медотом NPA .....</b>	<b>88</b>
<b>3.4.2 Оценка нуклеофильности [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> и [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>SH]<sup>2-</sup> и их моно-S-замещенных производных .....</b>	<b>88</b>
<b>3.5 Потенциометрические мембраны .....</b>	<b>89</b>
<b>3.7.1Производные сульфанил-клозо-декаборатного аниона, как электрод-активные компоненты .....</b>	<b>91</b>
<b>3.7.2 Сравнение электродных параметров замещенных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона.....</b>	<b>91</b>
<b>3.7.3 Сравнение электродных параметров боратных активных компонентов и [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> .....</b>	<b>92</b>
<b>3.7.4 Свойства мембран с использованием [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(n-C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.....</b>	<b>95</b>
<b>3.7.5 Ион-селективный сенсор для определения местных анестетиков... 96</b>	<b>96</b>
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>111</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>113</b>
<b>СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ .....</b>	<b>126</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>129</b>

## Введение

**Актуальность темы.** *Клозо*-боратные анионы представляют собой класс боросодержащих соединений, обладающих высокой химической стабильностью и уникальными электронными свойствами, что делает их перспективными для разнообразных применений, включая материаловедение, катализ и медицину. Эти анионы обычно представляют собой полиэдрические структуры, в которых атомы бора соединяются с использованием многоцентровых электрон-дефицитных связей, формируя замкнутые клетки, напоминающие структуру фуллеренов. *Клозо*-боратные анионы, таким образом, выступают как важные строительные элементы в области неорганической и органической химии благодаря своей способности выступать в качестве как лигандов, так и реагентов.

Добавление серы в структуру *клозо*-боратных анионов позволяет получать серосодержащие производные, которые обладают модифицированными физико-химическими свойствами по сравнению с исходными соединениями. Сера, будучи элементом с высокой полярностью и способностью к созданию сильных ковалентных связей, придает этим производным повышенную стабильность, а также изменяет их электронную плотность и каталитическую активность. Эти изменения расширяют потенциал применения *клозо*-боратных анионов в различных областях науки и техники.

Именно поэтому так необходимо развитие методов модификации кластерных анионов *клозо*-декаборатного  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и *клозо*-додекаборатного  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Химия аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  более изучена благодаря его высокой стабильности по сравнению с анионом  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ , поэтому важной задачей современной науки является увеличение разнообразия производных *клозо*-декаборатного аниона с различными *экзо*-полиэдрическими. Симметрично-замещенные ди-*S,S*-производные *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_9SR_2]^-$  хорошо известны, и их химия активно развивается, однако получение

несимметрично-замещенных ди-*S,S*-производных недостаточно изучено. Синтез несимметрично-замещенных ди-*S,S*-производных *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_9SRR']^-$  открывает более широкие возможности модификации, позволяет получить соединения с различными по своим свойствам заместителями, а значит, расширить перечень практических приложений бороводородов.

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

В научных публикациях также подчеркивается необходимость в дальнейших исследованиях по оптимизации условий синтеза и структурной модификации этих соединений для повышения их селективности и долговечности в реальных условиях. Таким образом, несмотря на значительные успехи и прогресс в данной области, все еще существует широкое поле для дальнейших исследований и разработок.

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

Для достижения цели работы решены следующие **задачи**:

1. Разработка методик получения моно-*S*  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$  и несимметрично-замещенных ди-*S,S*-производных  $[2-B_{10}H_9SRR']^-$  сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона, включающих многостадийный синтез, который

предусматривает образование промежуточного соединения бис(пропионитрил)-2-сульфанил-клозо-декабората, а также изучение влияния температуры и длительности термического воздействия на конечный выход продукта.

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

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

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

**Научная новизна работы.** Научная новизна настоящей работы заключается в получении нового класса соединений – ди-*S,S*-несимметрично-замещенных производных клозо-декаборатного аниона, которые обладают двумя различными функциональными заместителями при атоме серы. Для этого разработан новый метод получения сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона, через многостадийный процесс замещения с участием легко уходящей группы – пропионитрила. Впервые получены и изучены кристаллические структуры новых соединений:  $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]$ ,  $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]$ ,  $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9SCH_2Ph]$ ,  $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2CH=CH_2]$  и  $(Bu_4N)_2[2-B_{10}H_9SCH_2CONH_2]$ .

Разработана методика внедрения ионных пар на основе серосодержащих производных клозо-боратного аниона в полимерные матрицы. Оптимизированы составы мембран для получения наибольшего

потенциометрического отклика. Проведено сравнение новых электрод-активных компонентов и классических борных солей, используемых в ионометрии. Установлено, что кластерные соединения обладают лучшей ионной проводимостью и могут быть использованы для создания селективных сенсоров.

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

Проведены квантово-химические расчеты, определены функция Фукуи и поверхности Хиршфельда. На основании выполненных расчетов установлено, что нуклеофильные свойства атома серы для анионов  $[B_{12}H_{11}SR]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  заметно больше, чем в соединениях  $[B_{10}H_9SR]^{2-}$  и  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ , что объясняет различия реакционной способности. Реакции алкилирования сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона протекают при комнатной температуре, а аналогичные реакций с сульфанил-*клозо*-декаборатным анионом при нагревании до 70-90°C.

Получены ион-селективные сенсоры для детектирования местных анестетиков в водных растворах. Для лидокаина, прокаина и артикаина получены мембраны с самым низким, описанным в литературе, пределом обнаружения. Сенсор с лучшими характеристиками обладает высокой избирательностью по отношению к изучаемым ионом, пределом обнаружения до  $1 \times 10^{-8}$  М, линейным диапазоном при концентрациях  $4 \times 10^{-8}$ – $1 \times 10^{-2}$  М.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Для характеристики объектов исследования и соответствующих прекурсоров проводили постадийный комплексный анализ. Состав веществ определяли методами ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), ИК-спектроскопии, элементного анализа. Кристаллы соединений исследовали рентгеноструктурным анализом (РСА). Анализ поверхности Хиршфельда выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5. Квантово-химические расчеты: полная оптимизация геометрии всех структур проведена на теоретическом уровне B97-3c def2-TZVPP с помощью программного пакета ORCA 4.2.1, метод анализа естественной популяции (NPA) рассчитан через программу JANPA ver. 2.02, топологический анализ распределения электронной плотности квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM), проведен на программном оборудовании Multiwfn (версия 3.8). Значения функций Фукуи оптимизированных структур были рассчитаны с помощью программы Multiwfn по парциальным зарядам Хиршфельда для состояний N, N+1 и N-1 на уровне теории TPSSh / def2-TZVPP.

**Положения, выносимые на защиту:**

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

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

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

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в

диссертации, определяется использованием большого массива экспериментальных данных, полученных с привлечением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов анализа и исследования веществ и материалов, реализованных на современном сертифицированном оборудовании. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.

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

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

Разработка общих стратегий к получению несимметричных и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона выполнены совместно с д.х.н., академиком РАН, профессором Кузнецовым Н.Т. (ИОНХ РАН), д.х.н., чл-корр. РАН, профессором Жижиним К.Ю. (ИОНХ РАН) и к.х.н.

Кубасовым А.С. (ИОНХ РАН). Рентгеноструктурный анализ выполнен совместно с к.х.н. Кубасовым А.С. (ИОНХ РАН). Эксперименты ЯМР выполнялись совместно с к.х.н. Голубевым А.В. (ИОНХ РАН), ионометрические измерения – совместно с к.х.н. Копытиным А.В. (ИОНХ РАН). Элементный анализ выполнен в ЦКП ИОНХ РАН.

**Публикации по теме исследования.** По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 10 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.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем работы составляет 128 страниц и включает 61 рисунок и 16 таблиц.

**Соответствие специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует пп. 1, 2, 3, 5, 6 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки): 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 2) Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3) Химическая связь и строение неорганических соединений; 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 6) Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

**Благодарности.** Работа выполнена в рамках проекта «Проект “Чистая вода” как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения»

по гранту Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

## Глава I. Литературный обзор

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

### 1.1 Серосодержащие кластерные анионы бора

*Клозо*-боратные анионы представляют собой класс боросодержащих соединений, обладающих высокой химической стабильностью и уникальными электронными свойствами [1,2], что делает их перспективными для разнообразных применений, включая материаловедение, катализ и медицину. Эти анионы обычно представляют собой полиэдрические структуры, в которых атомы бора соединяются с использованием многоцентровых электрон-дефицитных связей, формируя замкнутые клетки, напоминающие структуру фуллеренов [3]. *Клозо*-боратные анионы, таким образом, выступают как важные строительные элементы в области неорганической и органической химии благодаря своей способности выступать в качестве как лигандов [4], так и реагентов [5, 6, 7].

Добавление серы в структуру *клозо*-боратных анионов позволяет получать серосодержащие производные, которые обладают модифицированными физико-химическими свойствами по сравнению с исходными соединениями [8, 9]. Сера, будучи элементом с высокой полярностью и способностью к созданию сильных ковалентных связей, придает этим производным повышенную стабильность [10], а также изменяет их электронную плотность и каталитическую активность. Эти изменения расширяют потенциал применения *клозо*-боратных анионов в различных областях науки и техники [11].

## 1.2 Методы получения серосодержащих кластерных анионов бора

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

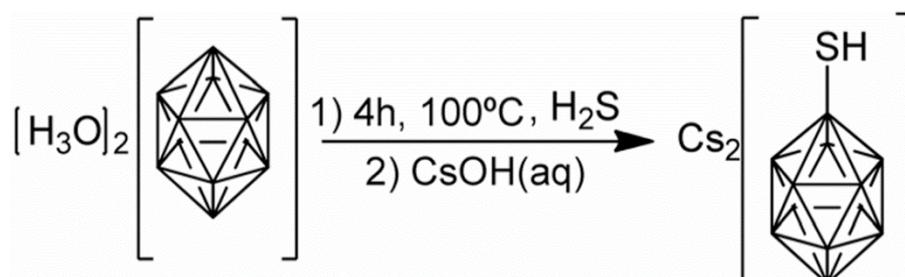


Рис. 1. Одностадийный синтез  $[1-B_{12}H_{11}SH]^{2-}$

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

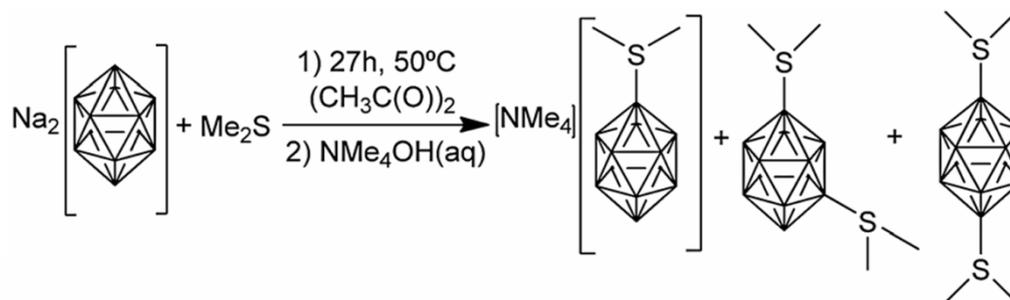


Рис. 2. Реакция клозо-додекабората натрия с диметилсульфидом

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

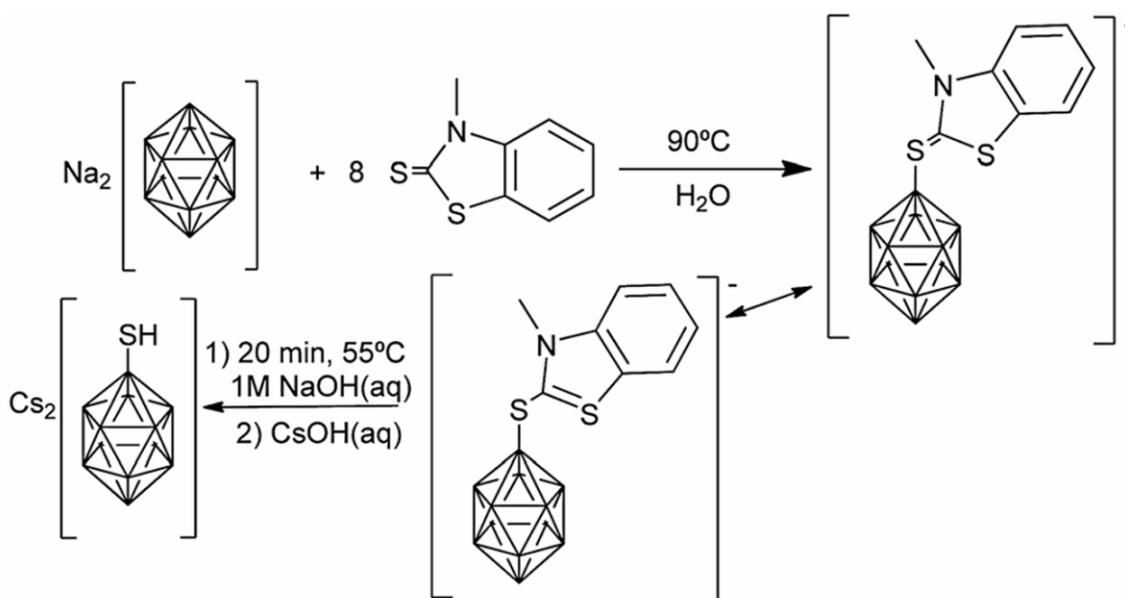


Рис. 3. Двухстадийный синтез  $[1-B_{12}H_{11}SH]^{2-}$

Аналогично, для образования промежуточного продукта используется N-метилпирролидин-2-тион (рис. 4), последующий гидролиз также приводит к получению  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ . Выбор сульфорирующего агента зависит от реакционной способности и растворимости соли клозо-бората, однако, существует закономерность: для более нуклеофильного агента требуются более мягкие условия синтеза. Выход конечного продукта для многостадийных синтезов варьируется от 4% до 67%.

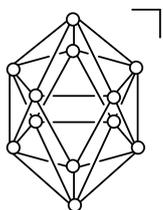


Рис. 4. Методы получения  $[2-B_{12}H_{11}SH]^{2-}$

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

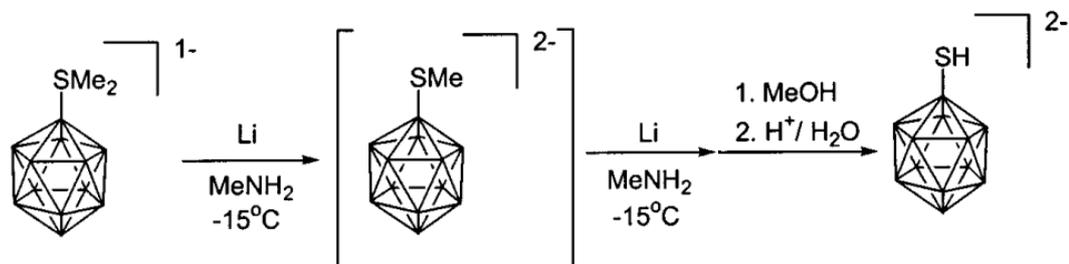


Рис. 5. Получение  $[1-B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  через реакцию восстановления

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

Самым селективным способом получения  $[B_{10}H_{19}SH]^{2-}$  является двустадийный метод, основанный на взаимодействии протонированного кластера с тетраметилтиомочевинной или тиодиметилформамидом с последующим восстановлением гидразином (рис. 6) [8]. Данный синтез позволяет получать конечное соединение с более высокими выходами, при этом избирательно образуется производное с меркапто-группой по второму положению.

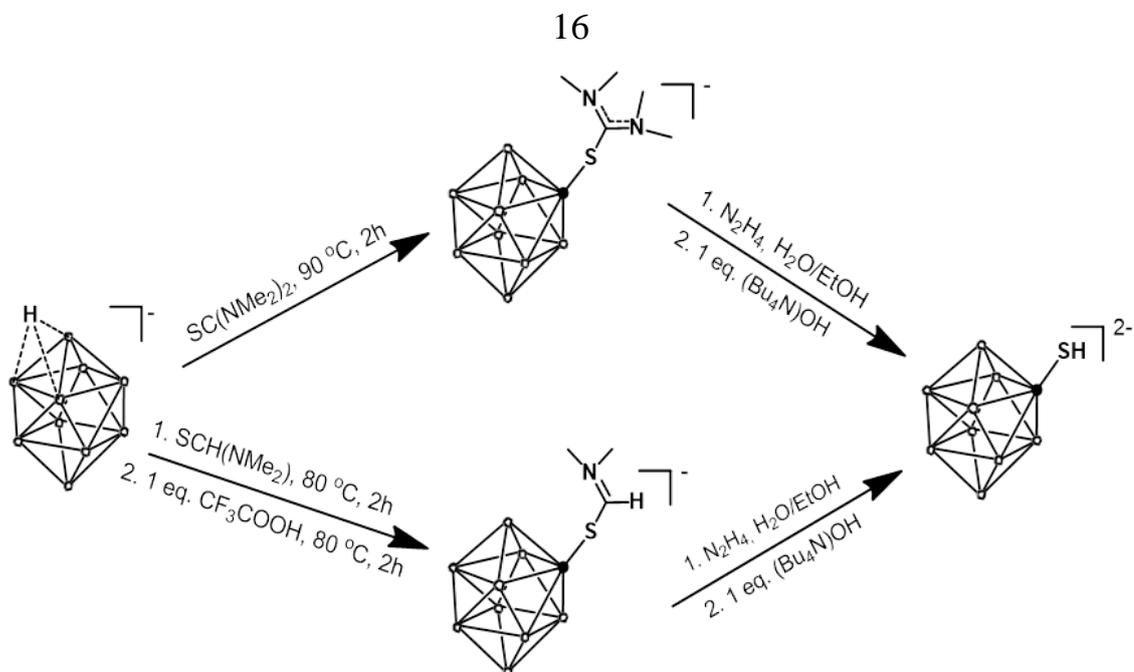


Рис. 6. Двухстадийные методы получения  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$

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

Серосодержащие производные клозо-боратных анионов представляют собой уникальный класс химических соединений, где атомы серы интегрируются в структуру многогранного каркасного аниона, таких как  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  или  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . Эти соединения обладают широким разнообразием химических свойств, которое обусловлено комбинацией высокой стабильности бор-гидридных каркасов и реакционной способности серосодержащих функциональных групп. Природа их химических свойств определяется количеством и позицией атомов серы в структуре, типом функциональности, связанной с атомами серы (например, сульфо-, тио- или дисульфидные группы), а также электронной конфигурацией всего аниона.

Наиболее распространенным способом модификации кластерных анионов бора является реакция алкилирования. При взаимодействии с первичными алкилгалогенидами образуются моно-*S*- и ди-*S,S*-замещенные производные [19]. Однако при избытке алкилирующего агента преимущественно образуется сульфониевый ди-*S,S*-замещенный продукт (рис. 7). Для различных реагентов выход реакции составляет от 50% до 87%.

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

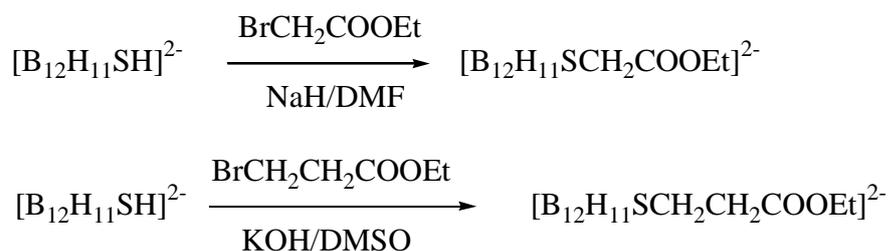
Стоит отметить, что реакция с вторичными алкилгалогенидами, такими как 2-йодпропан, приводит к преимущественному образованию монозамещенного продукта, что объясняется стерическими затруднениями [20].

При взаимодействии с ди-галогеналканами возможно образование устойчивых циклических структур [21], например, при недостатке 1,4-дибромбутан циклизуется на атоме серы с получением пятичленного гетероцикла (рис. 8).

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

Вполне щадящие условия синтеза и высокий выход целевого соединения показывают высокую реакционную способность серозамещенных производных. Таким же образом, возможно осуществить синтез шестичленного гетероцикла.

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



*Рис. 9. Методы получения производных  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  с карбоксильными функциональными группами.*

В дальнейшем, эфирные группы можно подвергнуть гидролизу с получением активных  $-COO^-$  групп. Такие широкие возможности синтеза открывают невероятный простор при планировании и осуществлении химических превращений.

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

]

*Рис. 10. Получение имидазолиевого производного  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$*

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

*Рис. 11. Алкилирование  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  йодидом триметилсульфония*

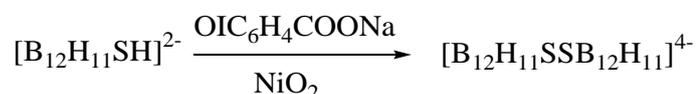
Развитие данного метода позволяет получать несимметрично-замещенные производные, в зависимости, от использованного реагента.

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

*Рис. 12. Метод получения дисульфида клозо-боратного аниона*

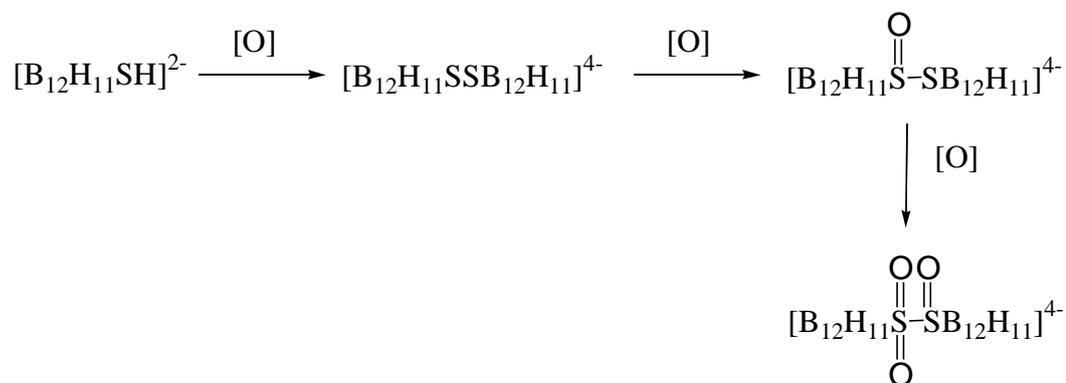
Клозо-боратные дисульфиды обладают рядом интересных свойств и возможностью радикальных превращений. Тем не менее, данный вопрос остается за пределами рассматриваемой темы. Однако, стоит упомянуть о возможности «сшивки» кластеров через дисульфидный мостик.

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



*Рис. 13. Метод получения дисульфида клозо-боратного аниона с двумя концевыми кластерами*

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



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

Такие мультизарядные системы интересны для изучения в отдельных работах. Более того процесс окисления серы обратим и возможно восстановление дисульфидной связи в щадящих условиях без воздействия на кластерный анион [28].

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

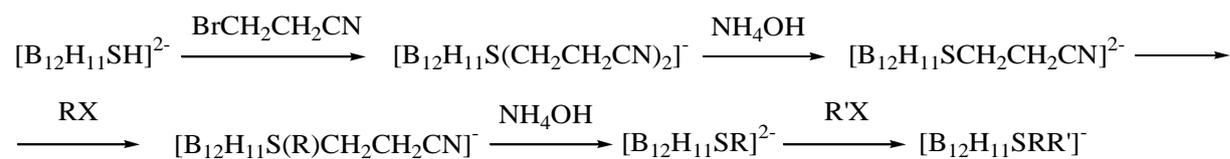


Рис. 15. Метод получения моно-*S*- и ди-*S,S*-замещенных производных  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$ .

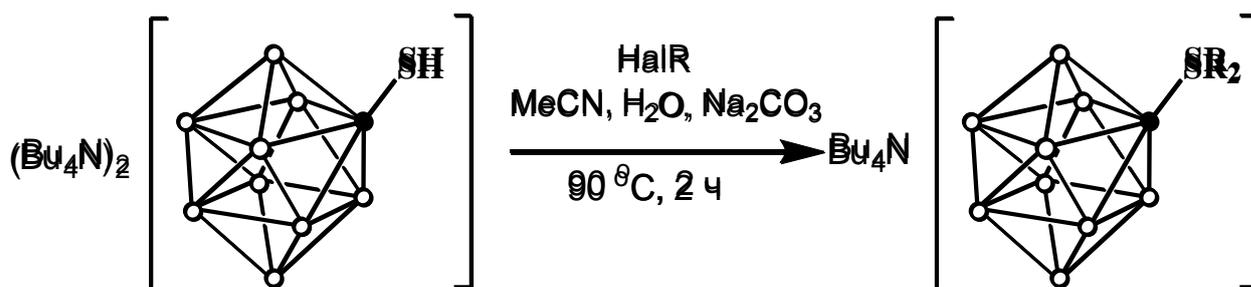
Простота и элегантность данного метода открывает широкие горизонты для синтеза и модификации кластерных анионов бора, которые находят все большее применение в современной науке и технике. Тем не менее, ранее сообщалось, что для селективного получения моно-*S*-замещенного производного *клозо*-декаборатного аниона условия подобрать не удалось [30].

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

Химия *клозо*-додекаборатного аниона изучена более подробно, прежде всего, это связано с бóльшим количеством атомов бора в одной молекуле соединения, что так необходимо для бор-нейтронзахватной терапии и большей стабильности икосаэдрического каркаса, а также изучением множества карборанов. Реакционная способность *клозо*-декаборатного

аниона не менее разнообразна, что у старшего брата, более того, существуют реакции возможные только для  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . В данной главе будут описаны основные химические превращения, характерные для  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ , в последнее десятилетие, данное направление химии, активно развивается, и можно сказать, что в полной мере догнало химию сульфанил-кклозо-додекаборатного аниона.

Как в случае с  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ , при реакции алкилирования аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  первичными галогеналканами в эквимолярном соотношении 1:1 возникает смесь моно-*S*- и ди-*S,S*-замещенных производных кклозо-додекаборатного аниона. Однако при наличии более чем двукратного избытка алкилирующего реагента происходит реакция с образованием ди-*S,S*-замещенного производного [20] (рис. 16).



$Hal \equiv Br, Cl$

$R \equiv -CH_2COOEt, -CH_2CHCH_2, -Bu, CH_2CH_2Br, -CH_2Ph, \text{ и др.}$

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

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

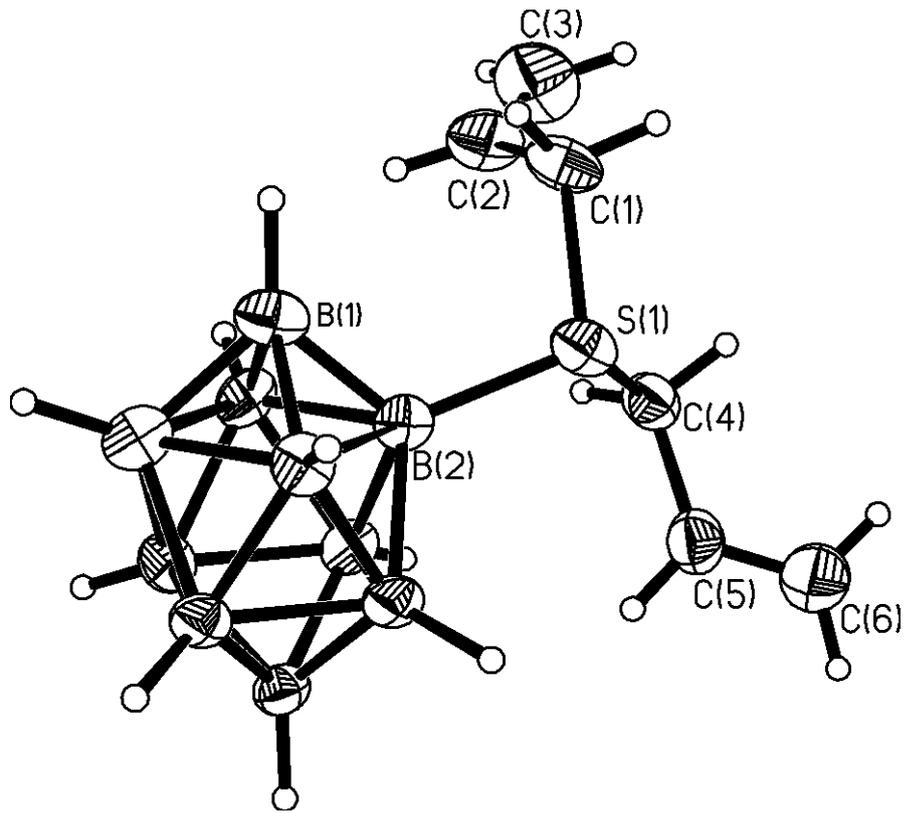


Рис. 17. Строение аниона  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CHCH_2)_2]^-$

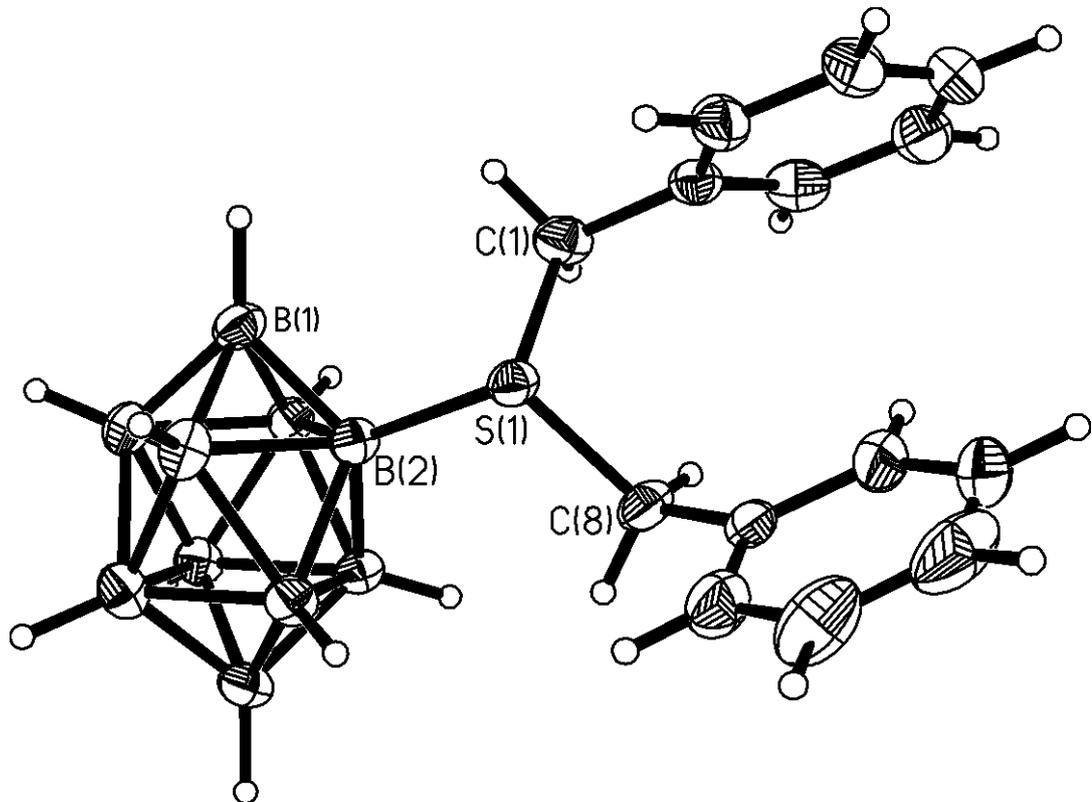


Рис. 18. Строение аниона  $[2-B_{10}H_9S(CH_2Ph)_2]^-$

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



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

Интересно, что полученный продукт имеет две таутомерные формы – конформация «кресла» и конформации «ванна», что подтверждается спектрами  $^1H$ -ЯМР (рис. 20).

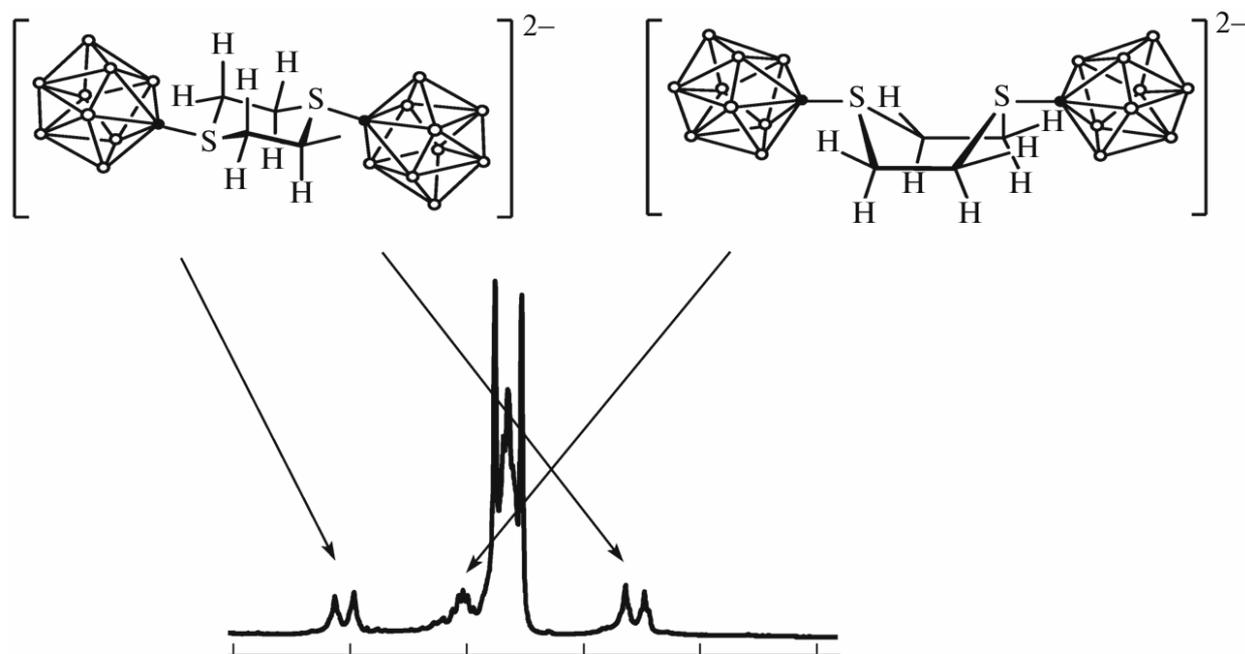


Рис. 20.  $^1H$ -ЯМР спектр  $[B_{10}H_9S(CH_2CH_2)_2SB_{10}H_9]^{2-}$ ; наблюдаются две таутомерные формы

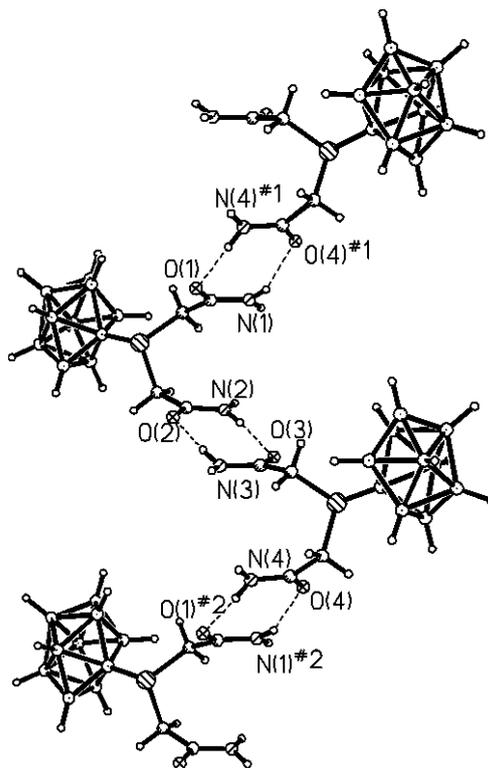
Аналогично с *клозо*-додекаборатным анионом, помимо возможности прямого присоединения углеводородов, анион  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  может быть функционализирован различными классами органических соединений с несколькими активными центрами. Интересной является реакция с

галогенамидами [32], поскольку полученный продукт обладает амидными группами и хелатирующей структурой (рис. 21), что в дальнейшем может быть использовано при синтезе комплексных соединений.



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

Структура полученного соединения подробно описана в литературе [20]. Как и ожидалось, упаковка кристаллической ячейки определяется амидными группами, которые попарно образуют водородные связи, образуя зигзагоподобные цепочки (рис. 22).



*Рис. 22. Структура аниона  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CONH_2)_2]^-$ ; наблюдаются водородные связи  $NH-H\cdots O$*

Помимо введения амидной группы, возможно получить производное со сложноэфирной группой [20], как показано выше (рис. 16). Такое

производное можно подвергнуть щелочному гидролизу с получением двух кислотных карбоксильных групп (рис. 23).

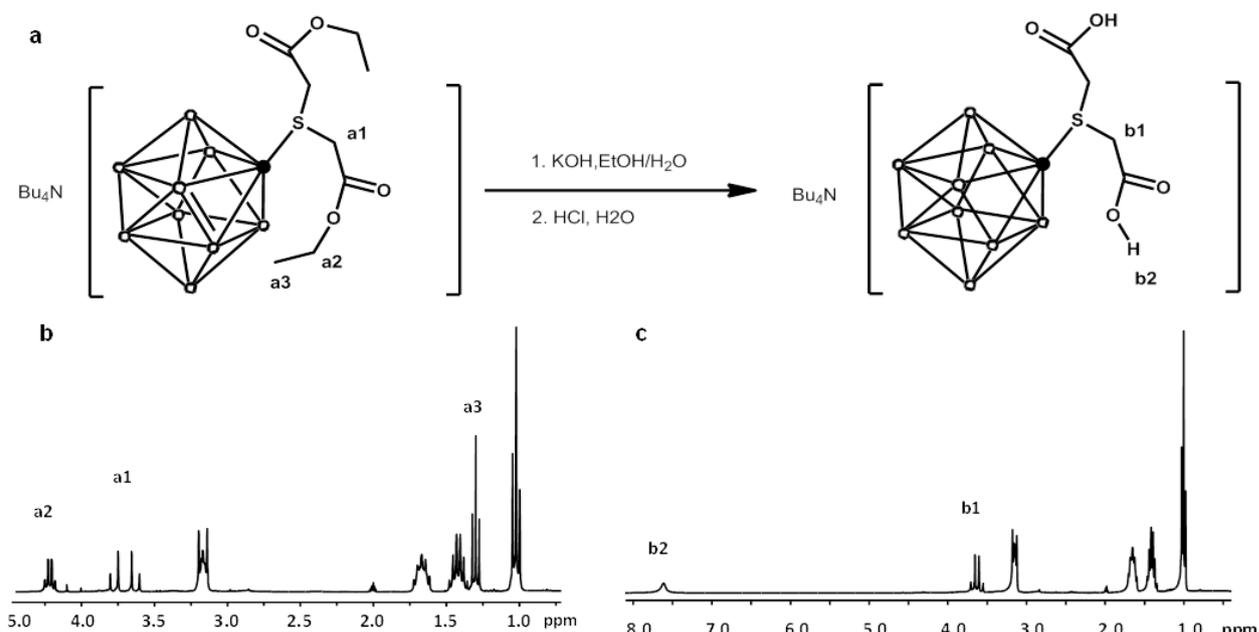


Рис. 23. а. Схема гидролиза экзо-полиэдрических эфирных групп [2- $B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2$ ]<sup>-</sup>; б. <sup>1</sup>H-ЯМР спектр [2- $B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2$ ]<sup>-</sup>; в. <sup>1</sup>H-ЯМР спектр [2- $B_{10}H_9S(CH_2COOH)_2$ ]<sup>-</sup>

Гидролиз проходит количественно, дальнейшая обработка раствором соляной кислоты, позволяет получить чистый продукт, который кристаллизуется, благодаря чему в литературе имеются данные рентгеноструктурного анализа (рис. 24).

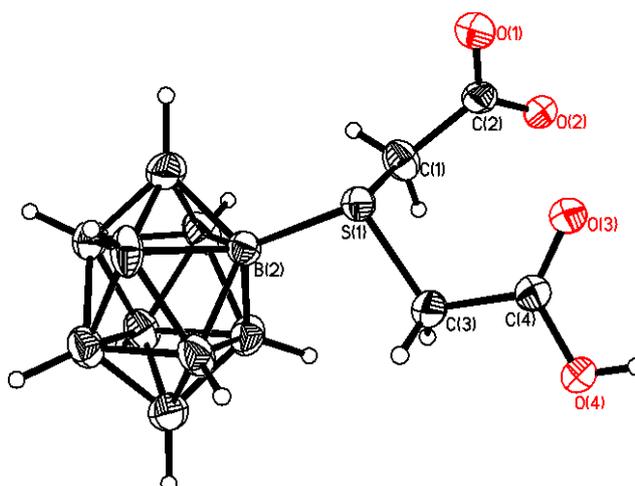


Рис. 24. Структура аниона [2- $B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2$ ]<sup>-</sup>

### 1.3 Реакции ацилирования высших клозо-боратных анионов

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

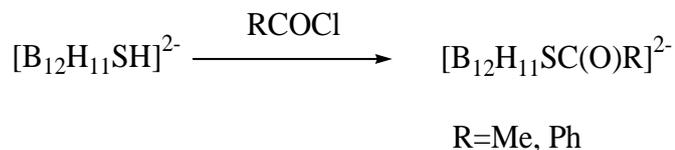


Рис. 25. Реакции ацилирования  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$

Полученные тиоэфиры являются перспективными для дальнейших превращений и получения комплексов за счет активной SCO-группы. Поэтому дополнительно была изучена стабильность ацилированных производных [29], период полураспада для  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCOMe}]$  составил месяц в условиях слабокислой среды pH=5 (рис. 26).

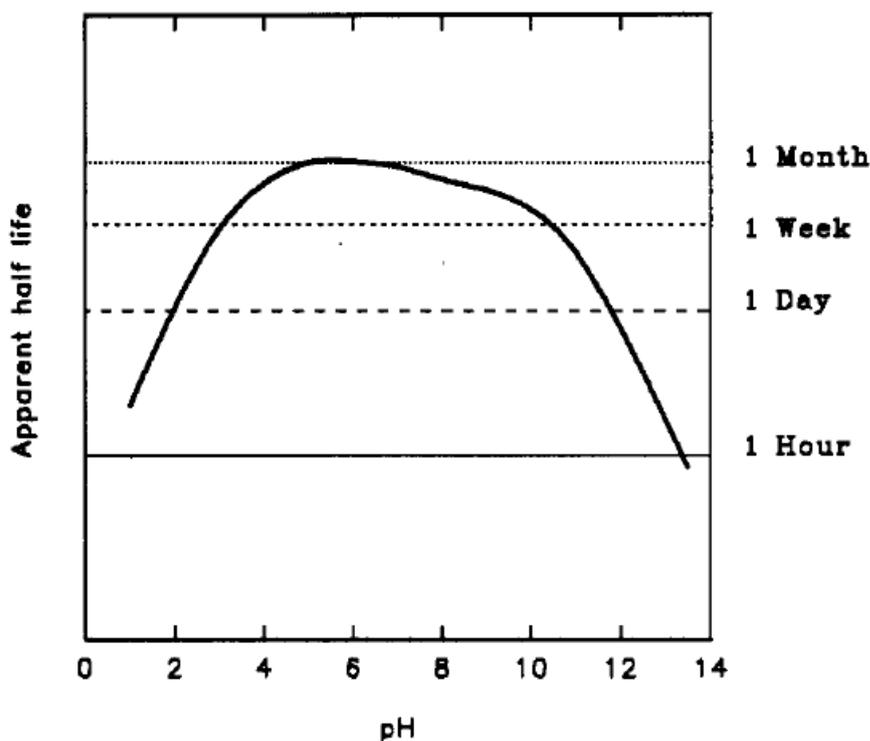


Рис. 26. Период полураспада аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCOMe}]^{2-}$  при различных pH

Для аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  также известны реакции ацилирования [34], условия протекания схожи с  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  (рис. 27).



Рис. 27. Схема реакции ацилирования аниона  $[2-B_{10}H_{10}SH]^{2-}$

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

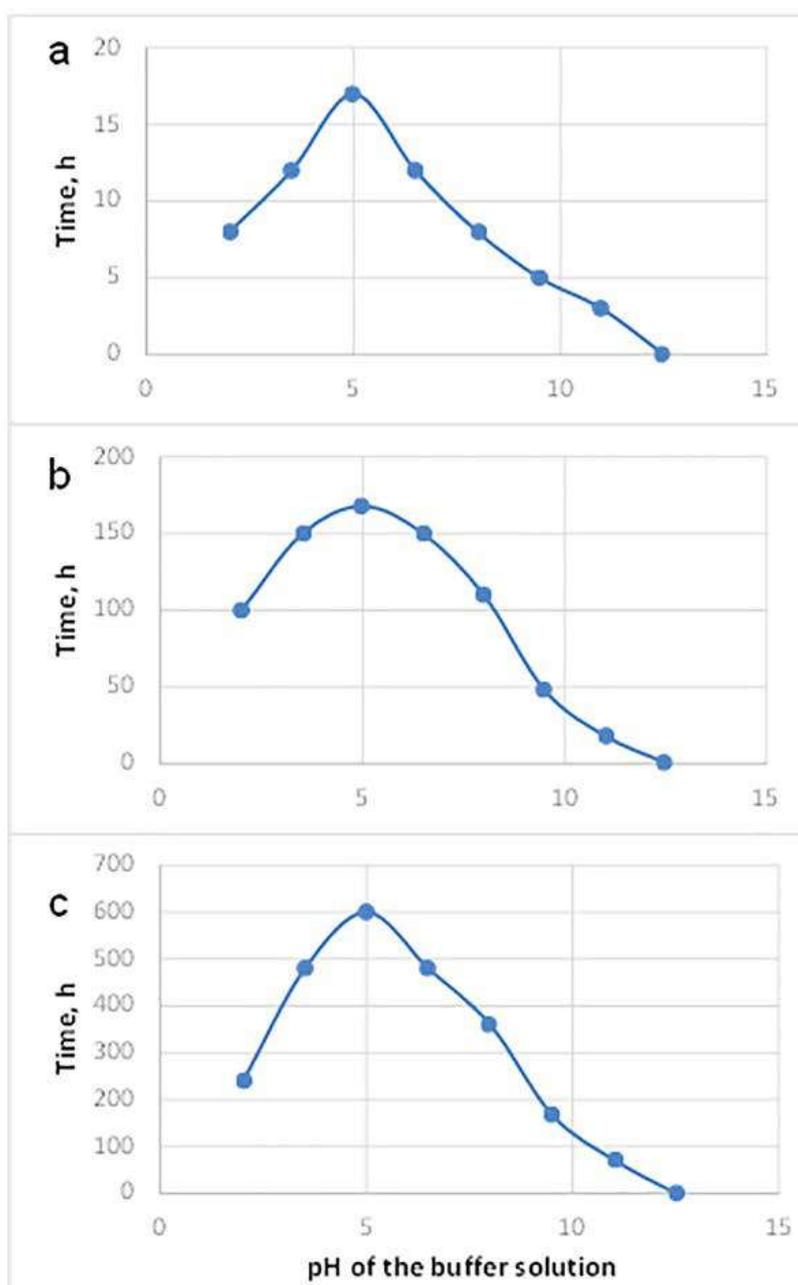


Рис.28. Период полураспада при различных рН для анионов  $[B_{10}H_9SCOCF_3]^{2-}$  (a),  $[B_{10}H_9SCOC_6H_5]^{2-}$  (b),  $[B_{10}H_9SCOCH_3]^{2-}$  (c) по данным  $^{11}B$ -ЯМР спектров

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

#### 1.4 Комплексные соединения высших кластерных анионов бора

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

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

Одним из первых соединений, полученных с анионом  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ , является рутениевый комплекс  $[(B_{12}H_{11}S)Ru(NH_3)_5] \cdot 2H_2O$  [39], обладающий характерной темно-синей окраской. Данное соединение было синтезировано посредством взаимодействия между цезийсодержащей солью  $Cs_2[B_{12}H_{11}SH]$  и комплексом пятиамминхлорорутения  $[RuCl(NH_3)_5]Cl_2$ . Структурные особенности и строение полученного комплекса наглядно иллюстрирует (рис. 29) Такие металлокомплексы представляют значительный интерес как с точки зрения координационной химии, так и потенциального

практического применения благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и стабильности борсодержащего лиганда в сочетании с переходным металлом.

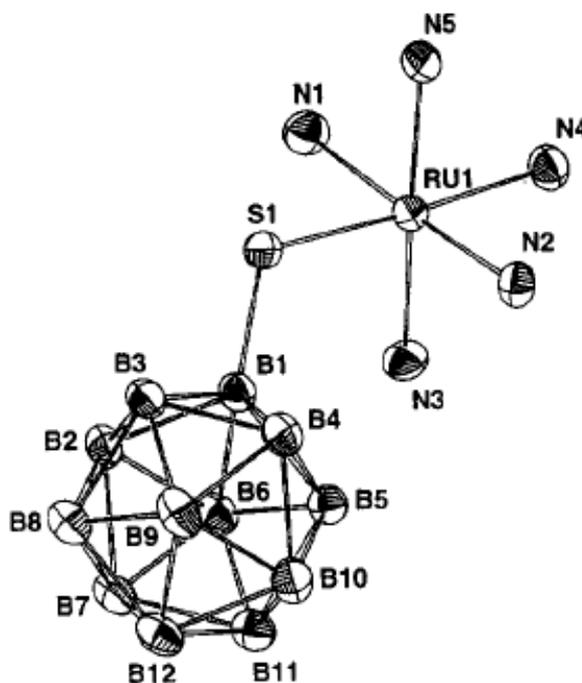


Рис. 29. Структура комплекса  $[(B_{12}H_{11}S)Ru(NH_3)_5]$

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

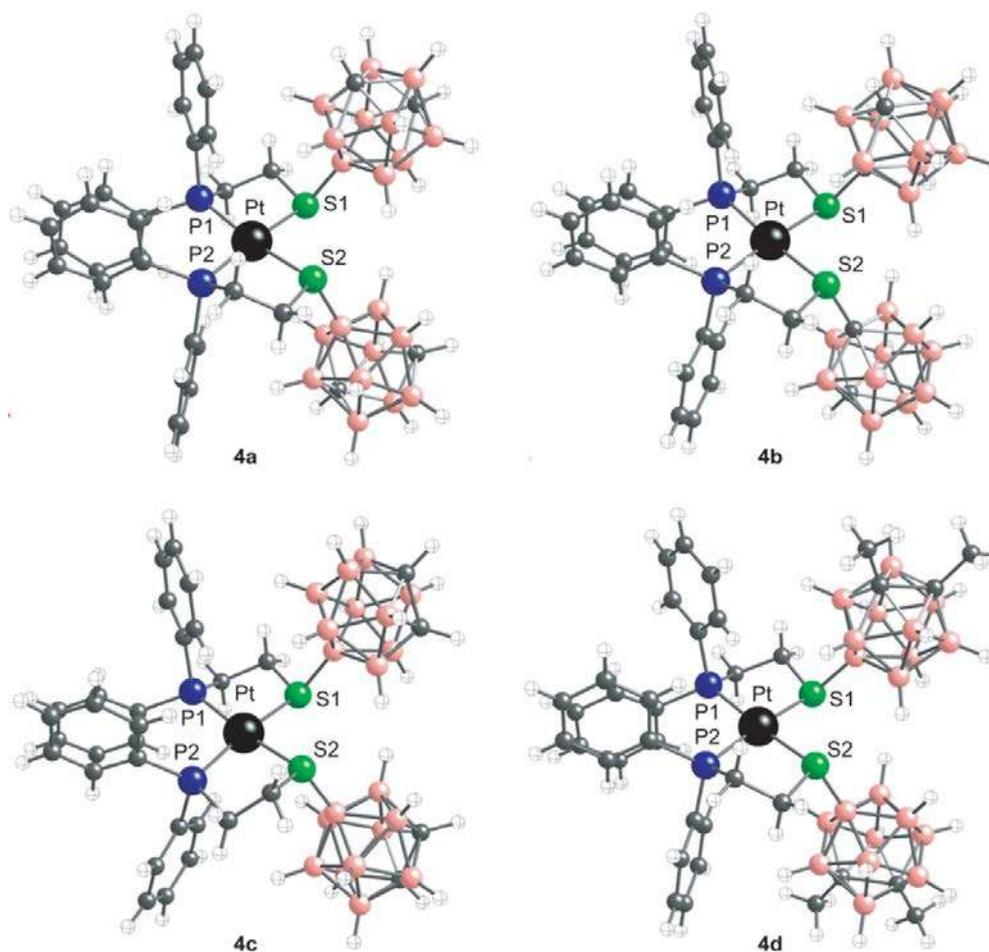


Рис. 30. Структура комплексов замещенных карборанов с платиной

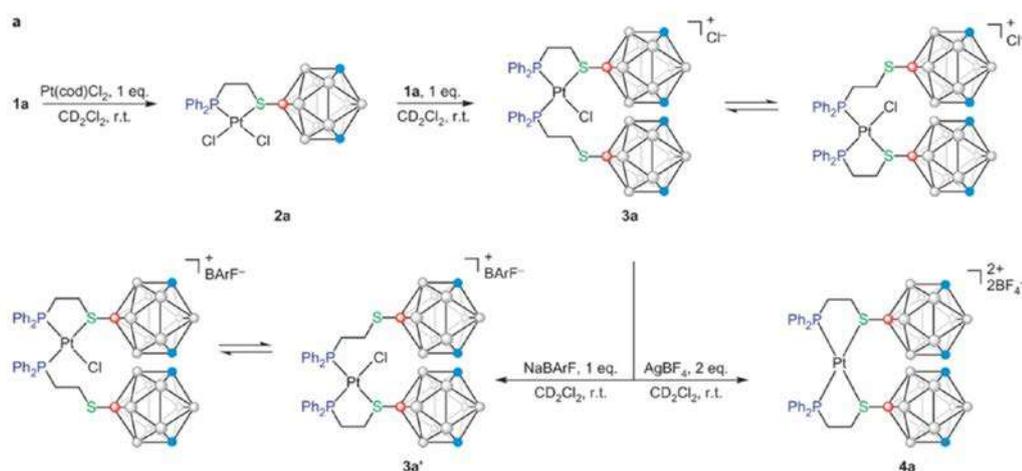


Рис. 31. Схема получения комплексов замещенных карборанов с платиной

Особого внимания заслуживает обнаруженный эффект: карборановый фрагмент, замещенный через В-атом, проявляет выраженные электронодонорные свойства. Данный феномен приводит к значительному повышению электронной плотности на сере, что может иметь существенное

значение для реакционной способности и физико-химических характеристик полученных металлокомплексов.

Получены значительные успехи в синтезе и характеристике необычных металлоорганических структур. Особый интерес представляют уникальные комплексы, образованные при взаимодействии ди- и трисульфанилкарборановых лигандов с металлами подгруппы кобальта (Co, Rh, Ir) [41] [42]. Эти соединения демонстрируют впечатляющее структурное разнообразие, варьирующееся от простых гомоядерных до сложных полиядерных архитектур, содержащих прямые связи металл-металл (рис. 32-34). Согласно литературным данным, подобные комплексы обладают уникальными электронными и структурными особенностями, что делает их перспективными объектами для дальнейших исследований в области металлоорганической и кластерной химии.

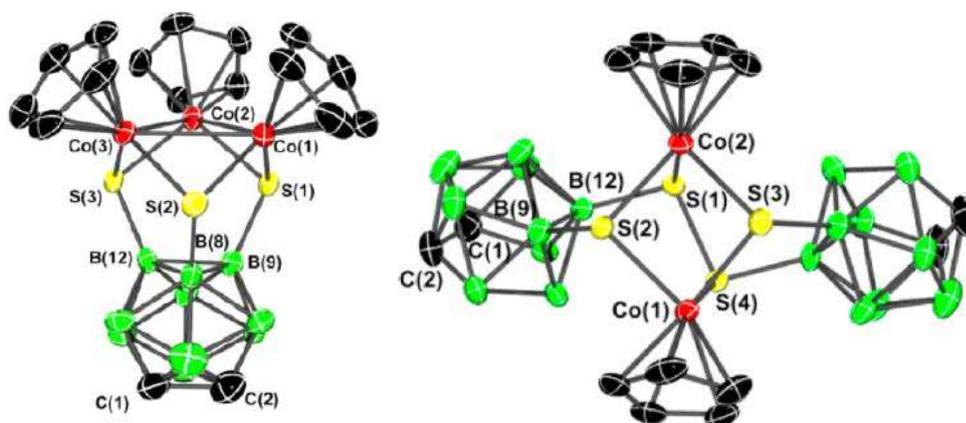


Рис. 32. Структуры многоядерных кобальтовых комплексов с сульфанилзамещенными карборанами

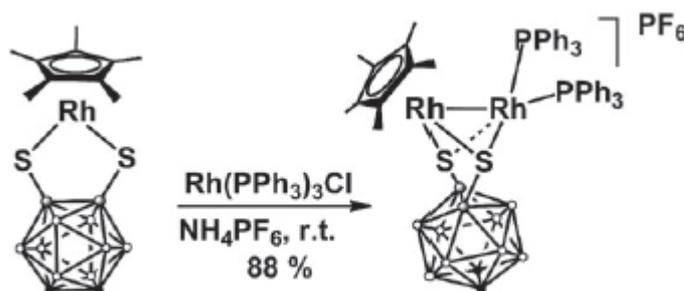


Рис. 33. Метод получения многоядерных родиевых комплексов с сульфанилзамещенными карборанами

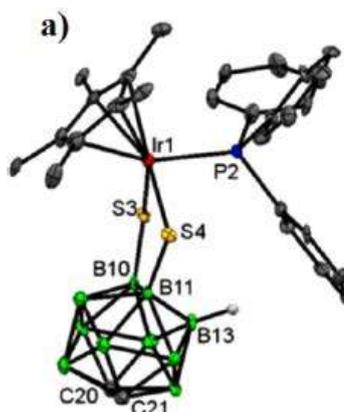


Рис. 34. Структура иридиевого комплекса с сульфанил-замещенным карбораном

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



Рис. 35. Схема получения дитиокарборан пентадиенилкобальта и дальнейшее замещение металл-органического фрагмента

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

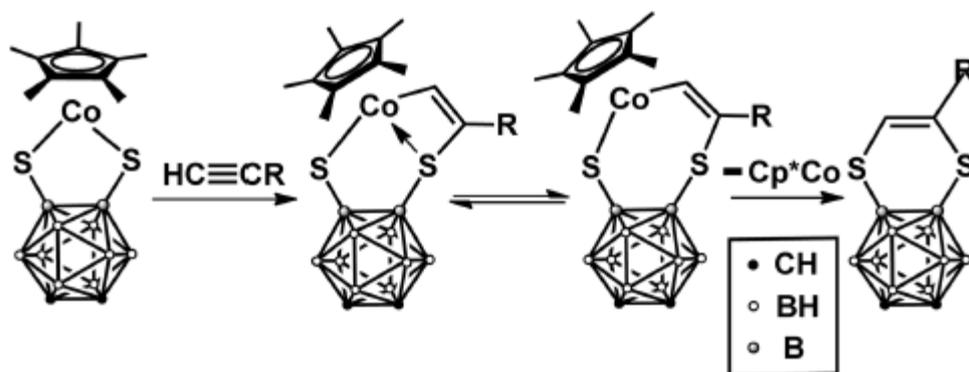


Рис. 36. Механизм замещения пентадиенилкобальтового фрагмента алкинами в дитиокарбонатном комплексе

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

Лиганды на основе  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  представляют собой уникальные молекулы, обладающие огромным потенциалом в области координационной химии и катализа. Благодаря уникальной структуре и возможности изменения заряда и функциональных групп, лиганды на основе  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  могут образовывать стабильные комплексы с различными металлами, что открывает широкие возможности для создания новых материалов и катализаторов. Благодаря современным методам синтеза и исследования, скорое получение ряда комплексных соединений на основе  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  становится все более реальным. Это позволит углубить понимание о структуре и свойствах этих соединений, а также расширить спектр их применения в различных областях химии и материаловедения.

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

Область применения серосодержащих клозо-боратных анионов чрезвычайно широка и не ограничивается исключительно химией. В электронике и материаловедении они могут применяться для создания новых типов полупроводников и диэлектриков [44], [45], благодаря своей способности изменять электронную проводимость и теплопроводность

материалов. В фармацевтике и медицине потенциал применения этих соединений изучается в контексте разработки новых лекарственных средств и диагностических агентов [46], [47], [48], [49], [50], где уникальные свойства серосодержащих клозо-боратных анионов могут быть использованы для достижения повышенной специфичности и эффективности терапевтических вмешательств.

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

Вторая значимая область, где серосодержащие клозо-боратные анионы находят применение, – это медицина. Их необычная структура и высокая степень функциональной модификации позволяют использовать такие соединения в качестве компонентов для разработки новых препаратов или диагностических инструментов. Например, они могут быть применимы в терапии бор-нейтронозахватного рака [52]. Присутствие серы в структуре молекулы улучшает взаимодействия с белками и мембранами клеток [53], что делает такие соединения отличными кандидатами для направленной доставки бор-содержащих соединений в злокачественные опухоли. С их помощью удастся значительно повысить селективность терапии, минимизируя поражение здоровых тканей [54]. Помимо этого, модификации

структур на основе серосодержащих производных клозо-боратов открывают перспективы их использования как стабилизаторов для биомолекул или контрастных агентов для медицинской визуализации [55], включая магнитно-резонансную и рентгеновскую томографию [56], [57].

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

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

### **1.5.1 Бор-содержащие мембранные компоненты для потенциометрических сенсоров**

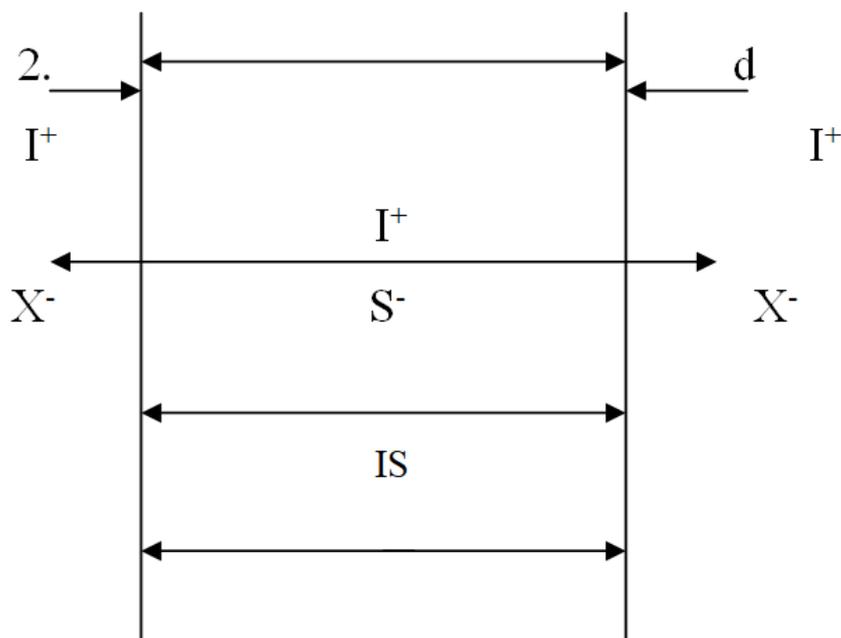
Использование полимерных матриц с фиксированными зарядами [74] известно с 1970-х гг., что позволило значительно улучшить электродные характеристики ион-селективных электродов. Следующим этапом в развитии потенциометрических сенсоров с полимерными мембранами на основе ионофоров было создание подвижных анионных центров на поверхности и в теле матрицы [74, 75, 76, 77]. Подвижность анионов достигалась

добавлением в качестве электроактивного компонента (ЭАК) высоколипофильных ионов, которые способны хорошо распределяться в фазе мембраны, наилучшие электродные характеристики результат показала мембрана с тетрафенилборат-анионом в качестве электрод-активного компонента [78, 79, 80]. Обладая удовлетворительными потенциометрическими характеристиками, ИСЭ на основе тетрафенилбората не обладал высоким пределом обнаружения, достаточной селективностью и долговечностью.

Гидрофобные ЭАК не переходят в водный раствор, а остаются в фазе мембраны за счет низкой растворимости и высокого сродства к органическим компонентам мембраны. Высоколипофильный анион в составе мембраны не допускает диффузии анионов из исследуемого раствора, поэтому на поверхности мембраны не происходит обратной диссоциации определяемого вещества, что качественно поднимает предел обнаружения. Также значительно снижается влияние анионной проводимости, из-за чего электродный отклик задается только катионной проводимостью, и электродная функция ИСЭ не искажается. Такие интересные свойства высоколипофильных ЭАК позволили создать целый ряд диссоциирующих ионообменников [81], которые показали прекрасные аналитические результаты. Это открыло новое использование модифицированных боратов, как ЭАК, благодаря чему появилась возможность детектировать сложные органические ионы лекарственных веществ.

Использование производных *клозо*-боратных анионов, как ЭАК в литературе описано достаточно скромно [71, 72, 73], при этом постоянный отрицательный заряд борного остова позволяет предположить наличие электродного отклика. Модификация  $[B_{10}H_{10}SH]^{2-}$  позволяет получать высоколипофильные ионы  $[B_{10}H_{10}SR_2]^-$ , которые можно использовать, как ЭАК в мембранах с ионным транспортом.

Механизм аналитического отклика сенсоров с высоколипофильным ЭАК подробно рассмотрен [82] на основе жидких ионообменников, вводимых в мембрану в смешанной форме (рис. 37): преимущественно в виде соли с ионом-модификатором и частично в виде соли с определяемым ионом. Жидкий ионит содержит компонент IS, который может диссоциировать на ионы  $I^+$  и  $S^-$ . При этом катионы свободно проникают через границу мембрана-раствор, в то время как липофильные анионы  $S^-$  могут перемещаться только внутри мембраны. Вследствие электронейтральности анионы  $X^-$  практически не проникают в фазу мембраны. Ион-модификатор при этом должен быть значительно более липофилен, чем определяемый ион, так чтобы концентрации обеих солей в поверхностном слое мембраны существенно не изменились в результате ионообменной реакции, протекающей при контакте мембраны с водным раствором, который содержит определяемые ионы. Сформулированы граничные условия соблюдения линейности электродной функции для ИСЭ такого типа в растворах определяемых ионов. Теоретически показано и экспериментально подтверждено, что для рассмотренных электродов экстракционную селективность ионообменника к определяемому иону можно успешно преобразовать в потенциометрическую.



*Рис. 37. Схема электрода на основе жидкого ионообменника.*

В настоящее время практически все полимерные мембраны модифицированы липофильными добавками. Такие мембраны показывают замечательный отклик и электродные характеристики. Добавление нейтральных компонентов, которые способны к ионной проводимости, также улучшает свойства мембран, в основном из-за уменьшения собственного сопротивления мембраны.

### **1.5.2 Свойства бор-содержащих ион-селективных сенсоров**

При пользовании ИСЭ на практике становится вопрос применимости данного датчика к условиям исследуемой среды и аналитической задачи. Для расширения границ функционирования ИСЭ исследователи используют два основных метода: улучшение мембраны или изменение состава и концентрации внутреннего раствора, поэтому для решения конкретной задачи применяют все возможные способы оптимизации.

Основным и самым популярным способом улучшения ИСЭ является модификация мембраны. В этом случае в состав полимерной мембраны

вводят дополнительные компоненты, которые придают мембране желаемые свойства. Так, добавление ЭАК на основе липофильных анионов повышает селективность ИСЭ и уменьшает влияние катионов, а добавка ионопроводимых нейтральных компонентов с высокой ЭДС позволяет снизить сопротивление мембраны и улучшить электродный отклик.

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

Влияние различных способов модификации на предел обнаружения и селективность удалось описать, изучая перенос потенциалопределяющих частиц через межфазные границы в равновесных и неравновесных условиях. Исследованы состояние ЭАК на основе ионных ассоциатов лекарственных веществ в фазе мембраны [90, 91, 92], физико-химические свойства и природа ионообменника в мембранном растворителе [90] [93] [91] [92] и процессы, связанные с влиянием воды на свойства межфазных границ [92].

При изучении кинетики ионообменной сорбции катионов ЛВ на поверхности ионоселективных мембран установлено, что степень ионообмена определяется липофильностью вытесняющего иона, а время достижения равновесного состояния является диффузионно-контролируемым параметром. Предложен [92] механизм ионного обмена гидрофобных органических катионов на поверхности жидкостных мембран с сильно ассоциирующими активными центрами.

Кроме влияния ЭАК электродные характеристики мембраны также зависят от полимерной матрицы [94]. Ионный транспорт органических катионов через мембраны изучали с помощью определения чисел переноса.

Получены зависимости коэффициентов селективности от транспортных свойств полимерных матриц и от коэффициентов распределения лекарственных веществ между водной и мембранной фазами.

На данный момент в литературе описано несколько способов получения функциональных производных *клозо*-боратных кластеров с связью В-S. Дальнейшая модификация сульфониевых производных обладает широким синтетическим потенциалом. Добавление различных заместителей к кластеру сильно влияет на его свойства и стабильность [95], в том числе возможно получение высоколипофильных соединений, которые могут быть использованы, как ЭАК.

## Глава 2. Экспериментальная часть

В разделе описаны методы проведения эксперимента, очистки исходных и конечных соединений, физико-химические анализы, использованные в исследовании полученных соединений по ходу работы для установления состава и структуры соединений. Указаны новые методы получения несимметричных и моно-S-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, а также методы выращивания полимерных пленок и получения потенциометрических мембран на основе новых электрод-активных компонентов. Описана конструкция электроаналитической ячейки и методы оптимизации состава сенсора. Показаны методы измерения органических веществ при стандартных условиях.

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

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

исследуемого вещества в тетрахлорметане или в виде таблетки в бромиде калия.

**ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектры** растворов исследуемых веществ в  $\text{CD}_3\text{CN}$  регистрировались на импульсном фурье-спектрометре Bruker Avance II-300 с частотами 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно, с использованием дейтерия для стабилизации. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

**Рентгеноструктурные исследования.** Набор дифракционных отражений получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture или Bruker SMART APEX II ( $\lambda\text{MoK}\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [96]. Применялась поправка на поглощение, основанная на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [97]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_2$  и  $\text{BH}$ -групп уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами  $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экв}} (U_{\text{изо}})$  соответствующего неводородного атома ( $1.5 U_{\text{изо}}$  для  $\text{CH}_3$ -групп).

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

**Анализ поверхности Хиршфельда** был выполнен с использованием программного обеспечения Crystal Explorer 17.5 [100]. Донорно-акцепторные пары визуализировали с использованием стандартного (высокого) разрешения поверхности и  $\text{dnorm}$ : поверхности отображаются в фиксированной цветовой шкале от -0.640 (красный) до 0.986 (голубой) а.е.

**Квантово-химические расчеты.** Полная оптимизация геометрии всех структур была проведена на теоретическом уровне B97-3c def2-TZVPP [101] [102] с помощью программного пакета ORCA 4.2.1 [103]. Операции

симметрии не применялись в процессе оптимизации геометрии для всех структур. Матрицы Гессе вычислялись численно для всех оптимизированных структур с целью доказательства расположения корректных минимумов на поверхностях потенциальной энергии (отсутствие мнимых частот). Метод анализа естественной популяции (NPA) был использован с помощью программы JANPA ver. 2.02 [104] [105]. Топологический анализ распределения электронной плотности с помощью квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM), разработанного Бадером [106], был проведен с помощью программы Multiwfn (версия 3.8) [107], [108]. Значения функций Фукуи всех оптимизированных структур были рассчитаны с помощью программы Multiwfn по парциальным зарядам Хиршфельда для состояний N, N+1 и N-1 на уровне теории TPSh / def2-TZVPP.

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

потенциалы в процессе изучения свойств мембраны. Перед записью потенциометрических измерений мембрана промывалась дистиллированной водой.

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



## 2.1 Метод определения коэффициентов селективности ионоселективных электродов

Из литературы известно несколько способов определения коэффициентов селективности:

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

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

Если раствор содержит только мешающий ион, то потенциал электрода может быть определен из уравнения:

$$E_2 = E^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{i,j}^{nom} a_2 \quad (\text{II})$$

При условии  $a_1 = a_2$ , получаем:

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

(25<sup>0</sup>C,  $E_2$  и  $E_1$  в мВ)

2. Если концентрации раствора, содержащего ион  $i$ , и раствора, содержащего ион  $j$ , выбраны так, что  $E_1 = E_2$ , то уравнения I и II дают [110]:

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

Этот метод применялся довольно редко.

3. Согласно Пунгору [111] измерения с использованием только раствора 1 и 2, как принято в первом и втором методах, не дают истинного значения коэффициента селективности, поскольку условия измерения заданы плохо (есть вероятность, что на поверхности электрода остаются ионы из раствора 1 во время измерения раствора 2). Поэтому авторы рекомендуют определять  $K_{i,j}^{nom}$  из зависимости электродного потенциала ионоселективной мембраны от логарифма концентрации  $C_i$  иона  $i$  в присутствии иона  $j$ , концентрация которого постоянна (прямой метод), либо при постоянной  $C_i$  и изменении  $C_j$  (косвенный метод). Кривая в координатах  $E - \lg C_i$  или  $\lg C_j$  имеет два линейных участка, точка пересечения которых дает значение  $C_i$ /или  $C_j$ . В этой точке отношение  $C_i/C_j$  дает  $K_{i,j}^{nom}$  (рис. 8).

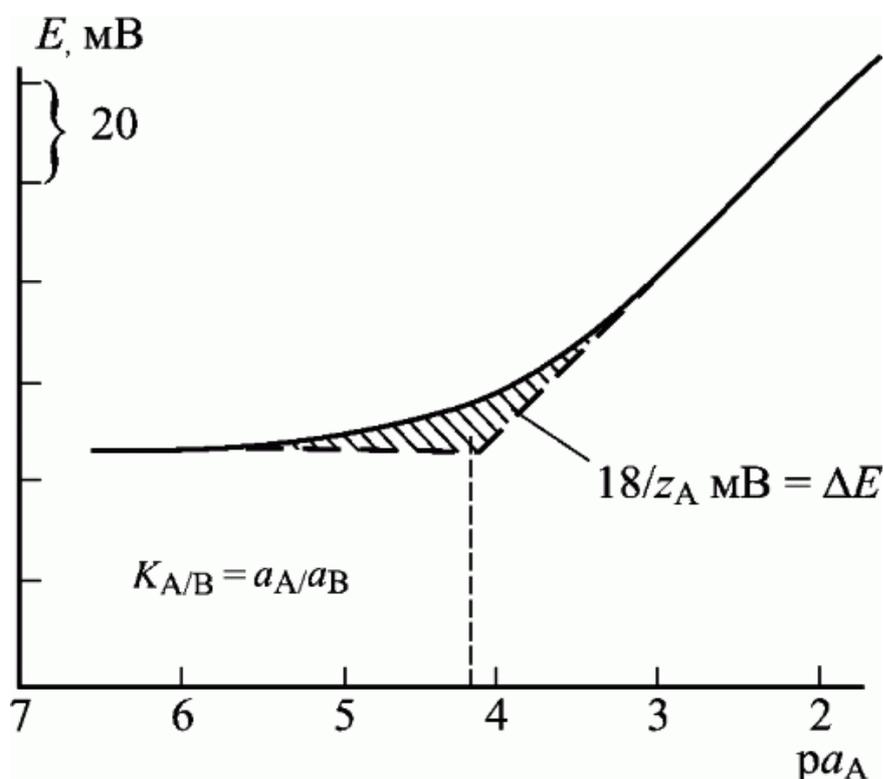


Рис. 38. Графическая иллюстрация определения коэффициента селективности при закреплённой концентрации влияющего иона:  $\Delta E = (59,16/z) \lg 2 = 18/z$

В настоящей работе был использован прямой метод определения коэффициента селективности. С этой целью готовились растворы с различным соотношением ионов  $i$  и  $j$ , при этом концентрация  $C_j$

поддерживалась постоянной ( $C_j = \text{const}$ ). Концентрация  $i$ - иона менялась в интервале  $10^{-2}$  м –  $10^{-7}$  м. По данным изменения потенциала исследуемого электрода строился график зависимости  $E - \lg a_i$  (рис. 8) и отсюда находили коэффициент селективности электрода  $K_{i,j}^{\text{nom}}$ .

### 2.1.1 Метод определения нижнего предела обнаружения ионоселективных электродов

Одной из важнейших характеристик ионоселективного электрода является предел обнаружения анализируемого иона в растворе. Предел обнаружения жидкого ионоселективного электрода зависит от коэффициента распределения иона между водным раствором и фазой мембраны, а также от концентрации ионообменника в мембране. Кроме того, на предел обнаружения иона могут оказывать влияние чистота реагентов, наличие в растворе комплексообразователей и т.п.

Различают статистический и нестатистический пределы обнаружения. В настоящей работе предел обнаружения иона был определен согласно рекомендациям IUPAC (нестатистический предел обнаружения). Согласно этим рекомендациям, предел обнаружения ионоселективного электрода находится из зависимости его потенциала от логарифма концентрации анализируемого иона (рис. 9). Линейный участок зависимости  $E = F(\lg C_i)$  экстраполируется до пересечения с прямой ЭДС электрода в чистом растворе. Точка пересечения  $c'$  дает предел обнаружения иона данным электродом (рис. 39).

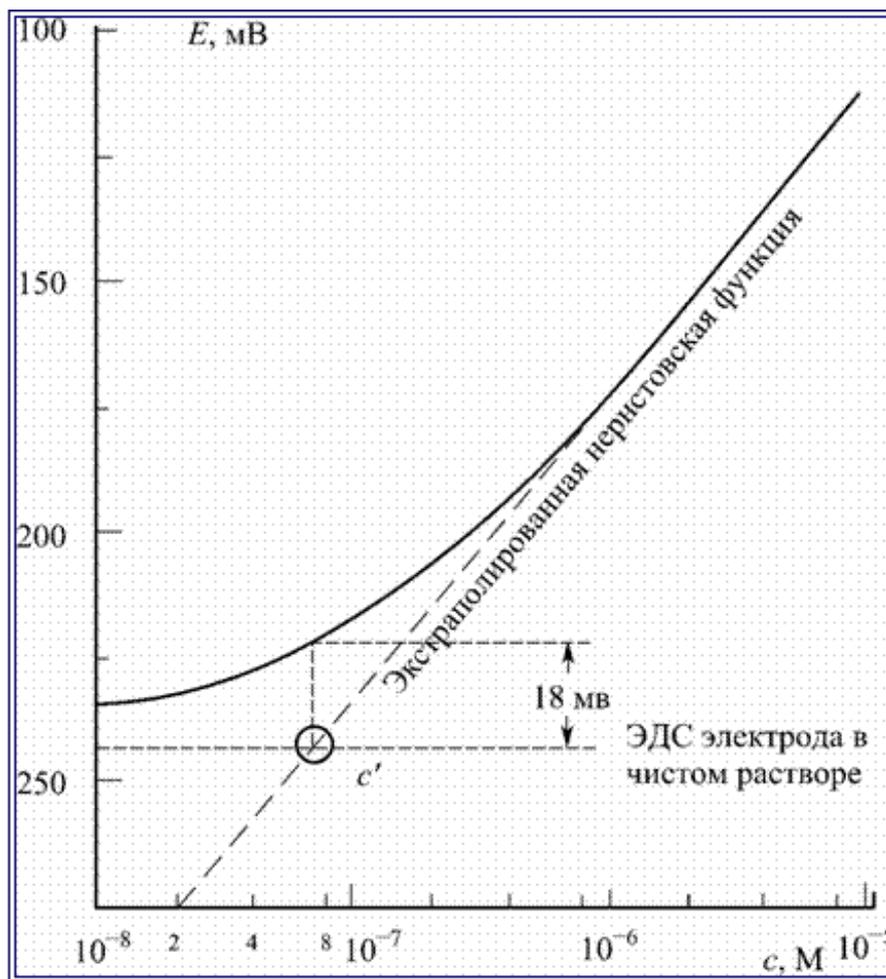


Рис. 39. Графический способ определения фоновой концентрации электрода.

## 2.2 Синтез и очистка исходных веществ

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

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

3-пропионитрил (Aldrich, ≥98%), 1-бромбутан (Aldrich, 99%), бензил бромид (Aldrich, 98%), аллил бромид (Aldrich, 97%), 2-бромацетамид (Aldrich, 98%), гидроксид тетрабутиламмония (Aldrich, 40 масс.% в H<sub>2</sub>O), 2-

бромпропан (Aldrich, 99%), 1-бромпропан (Aldrich, 99%), 1-бромоктан (Aldrich, 98%), 1-бромдодекан (Aldrich, 97%), 1-бромоктодекан (Aldrich, 97%), карбонат цезия (Aldrich,  $\geq 99\%$ ), лидокаина гидрохлорид (Aldrich,  $\geq 97\%$ ), прокаина гидрохлорид (Aldrich,  $\geq 97\%$ ) были куплены в Sigma-Aldrich. Все остальные реагенты и растворители коммерчески доступны и были использованы без предварительной очистки.

### 2.3 Синтез целевых соединений

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

**(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]** (200 мг, 315 мкмоль) и карбонат цезия (51 мг, 157.5 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 26.2 мкл 3-бромпропилнитрила (42.2 мг, 315 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 89.5%.

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

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

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

<sup>13</sup>C-ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 118.3 (CN), 59.3 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 37.9 (SC), 24.3 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 20.3 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), 15.8 (CCN), 13.8 (n-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>).

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

**(n-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)<sub>2</sub>]** (200 мг, 400 мкмоль) растворяли в 3 мл этанола и добавляли 105 мкл водного 40% раствора **(n-Bu<sub>4</sub>N)OH**

(400 мкмоль) и обрабатывали на УЗ ванне 40 мин, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 94.2%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{35}H_{85}N_3B_{10}S_1$  (%): C, 61.08; H, 12.45; N, 6.11; S, 4.66. Найдено (%): C, 60.89; H, 12.37; N, 6.03; S, 4.48.

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): -1.7 (д, 1В), -4.0 (д, 1В), -17.0 (с, 1В), -25.9 (д, 4В), -28.7 (д, 2В), -30.0 (д, 1В).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.10 (м, 16H,  $n-Bu_4N^+$ ), 2.57 (м, 2H,  $SCH_2$ ), 2.39 (м, 2H,  $CH_2CN$ ), 1.61 (м, 16H,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.37 (м, 16H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.97 (т, 24H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 118.3 ( $\underline{CN}$ ), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 31.2 ( $\underline{SC}$ ), 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 21.1 ( $\underline{CCN}$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.8 ( $n-Bu_4N^+$ ).

### ( $n-Bu_4N$ )[2- $B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)Bu$ ] (3)

( $n-Bu_4N$ ) $_2$ [2- $B_{10}H_9SCH_2CH_2CN$ ] (200 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 31.3 мкл 1-бромбутана (40.0 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 91.7%.

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

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

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.07 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.94 (м, 10H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{SCH}_2\text{-Bu}$ ), 1.60 (м, 10H,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-Bu}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.36 (м, 10H,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{-Bu}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.96 (м, 15H,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{-Bu}$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 118.3 ( $\underline{\text{CN}}$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 42.6 ( $\underline{\text{C1-Bu}}$ ), 37.2 ( $\underline{\text{SC}}$ ), 28.6 ( $\underline{\text{C2-Bu}}$ ) 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 22.2 ( $\underline{\text{C3-Bu}}$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 15.9 ( $\underline{\text{CCN}}$ ), 13.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\underline{\text{C4-Bu}}$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Bz}$ ] (4)**

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ] (200 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 34.5 мкл бензил бромида (50.0 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 90.5%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{B}_{10}\text{S}_1$  (%): C, 58.16; H, 10.51; N, 5.22; S, 5.97. Найдено (%): C, 57.98; H, 10.57; N, 5.16; S, 5.69.

$^{11}\text{B}$ -{1H}-ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.7 (д, 1B), -4.5 (д, 1B), -17.8 (с, 1B), -26.3 (д, 5B), -30.1 (д, 2B).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.38, 7.25, 7.10 (м, 5H Ph), 4.20 (д, 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 3.83 (д, 1H,  $\text{SCH}_2\text{Ph}$ ), 3.08 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.82 (м, 4H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 1.60 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.36 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.97 (т, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 130.7 130.0 129.7 (Ph), 118.3 ( $\underline{\text{CN}}$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 48.3 ( $\underline{\text{CH}_2\text{Ph}}$ ), 36.8 ( $\underline{\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}}$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 15.8 ( $\underline{\text{CH}_2\text{CN}}$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ ] (5)**

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ] (200 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 27.6 мкл 2-бромацетамида

(44.2 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 91.5%.

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

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

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.59 (с, 1Н,  $NH_2$ ), 6.04 (с, 1Н,  $NH_2$ ), 3.57 (м, 2Н,  $SCH_2CO$ ), 3.09 (м, 8Н,  $n-Bu_4N^+$ ), 3.00 (м, 4Н,  $SCH_2CH_2CN$ ), 1.60 (м, 8Н,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.36 (м, 8Н,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.96 (т, 12Н,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9Н,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.1 ( $\underline{CO}$ ), 118.3 ( $\underline{CN}$ ), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 47.0 ( $SCH_2CO$ ), 38.9 ( $SCH_2CH_2CN$ ), 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 15.9 ( $\underline{CH_2CN}$ ), 13.7 ( $n-Bu_4N^+$ ).

#### **(*n*-Bu<sub>4</sub>N)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>S(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN)CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>] (6)**

(*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN] (200 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 25.2 мкл аллилбромида (35.2 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 87.6%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{22}H_{54}N_2B_{10}S_1$  (%): С, 54.27; Н, 11.18; N, 5.76; S, 6.59. Найдено (%): С, 54.04; Н, 11.24; N, 5.73; S, 6.35.

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

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

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

#### **( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $_2$ [2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBu}$ ] (7)**

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Bu}$ ] (200 мг, 398 мкмоль) растворяли в 3 мл этанола и добавляли 104.5 мкл водного 40% раствора ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )OH (398 мкмоль) и обрабатывали на УЗ ванне 40 мин, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход 96.4%.**

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

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

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.11 (м, 16H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.09 (м, 2H,  $\text{SC1H}_2\text{-Bu}$ ), 1.61 (м, 18H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{C2H}_2\text{-Bu}$ ), 1.37 (м, 18H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{C3H}_2\text{-Bu}$ ), 0.97 (т, 24H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.82 (т, 3H,  $\text{C4H}_3\text{-Bu}$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 37.2 ( $\text{SC1-Bu}$ ), 28.6 ( $\text{C2-Bu}$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 22.2 ( $\text{C3-Bu}$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 15.9 ( $\text{C4-Bu}$ ), 13.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

#### **( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $_2$ [2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBz}$ ] (8)**

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{Bz}$ ] (214 мг, 398 мкмоль) растворяли в 3 мл этанола и добавляли 104.5 мкл водного 40% раствора ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )OH**

(398 мкмоль) и обрабатывали на УЗ ванне 40 мин, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 95.5%.

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

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

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

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

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

**( $n-Bu_4N$ )**[2- $B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2CONH_2$ ] (200 мг, 398 мкмоль) растворяли в 3 мл этанола и добавляли 104.5 мкл водного 40% раствора ( **$n-Bu_4N$** )OH (398 мкмоль) и обрабатывали на УЗ ванне 40 мин, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 94.3%.

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

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

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

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

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

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ] (194 мг, 398 мкмоль) растворяли в 3 мл этанола и добавляли 104.5 мкл водного 40% раствора ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )OH (398 мкмоль) и обрабатывали на УЗ ванне 40 мин, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 91.1%.

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

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

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

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

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

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $_2$ [2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBu}$ ] (131 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 34.5 мкл бензил бромид (50.0 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °C в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка.

Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 89.9%.

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

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

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.34 (м, 5H Ph), 4.09 (д, 1H,  $SC\bar{H}_2Ph$ ), 3.74 (д, 1H,  $SC\bar{H}_2Ph$ ), 3.08 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 2.89 (м, 2H,  $SC1\bar{H}_2-Bu$ ), 1.60 (м, 10H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C2\bar{H}_2-Bu$ ), 1.36 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ) 1.18 (м, 2H,  $C3\bar{H}_2-Bu$ ) 0.97 (т, 12H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.73 (т, 3H,  $C4\bar{H}_3-Bu$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 134.2 130.7, 129.8, 129.3 (Ph), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 48.0 ( $SC\bar{H}_2Ph$ ) 41.9, ( $SC1-Bu$ ), 28.8 ( $C2-Bu$ ), 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 22.0 ( $C3-Bu$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.8 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.5 ( $C4-Bu$ ).

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

( $n-Bu_4N$ ) $_2$ [2- $B_{10}H_9SBu$ ] (131 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 27.6 мкл 2-бромацетамида (44.2 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 91.7%.

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

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

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.46 (с, 1H,  $N\bar{H}_2$ ), 5.90 (с, 1H,  $N\bar{H}_2$ ), 3.45 (м, 2H,  $SC\bar{H}_2CO$ ), 3.08 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 2.81 (м, 2H,  $SC1\bar{H}_2-Bu$ ), 1.60 (м, 10H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C2\bar{H}_2-Bu$ ), 1.36 (м, 10H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C3\bar{H}_2-Bu$ ), 0.97 (т, 15H,  $n-Bu_4N^+$ ,  $C4\bar{H}_3-Bu$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.5 ( $\underline{\text{C}}\text{O}$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 46.5 ( $\underline{\text{S}}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CO}$ ), 43.4 ( $\underline{\text{S}}\underline{\text{C}}1\text{-Bu}$ ), 28.6 ( $\underline{\text{C}}2\text{-Bu}$ ) 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 22.2 ( $\underline{\text{C}}3\text{-Bu}$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\underline{\text{C}}4\text{-Bu}$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bu})\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ] (13)**

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBu}$ ] (131 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 25.2 мкл аллилбромида (35.2 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 87.4%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{23}\text{H}_{59}\text{NB}_{10}\text{S}_1$  (%): С, 56.39; Н, 12.14; N, 2.86; S, 6.54. Найдено (%): С, 56.17; Н, 12.17; N, 2.83; S, 6.37.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.5 (д, 1В), -5.1 (д, 1В), -18.4 (с, 1В), -27.5 (д, 5В), -30.7 (д, 2В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 5.92 (м, 1H,  $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 5.30 (м, 2H,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ ), 3.42 (м, 2H,  $\underline{\text{S}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{CHCH}_2$ ), 3.11 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.63 (м, 2H,  $\underline{\text{S}}\underline{\text{C}}1\underline{\text{H}}_2\text{-Bu}$ ), 1.61 (м, 10H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\underline{\text{C}}2\underline{\text{H}}_2\text{-Bu}$ ), 1.37 (м, 10H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\underline{\text{C}}3\underline{\text{H}}_2\text{-Bu}$ ), 0.97 (т, 15H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\underline{\text{C}}4\underline{\text{H}}_3\text{-Bu}$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 130.3 ( $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 122.6 ( $\text{CH}=\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ ), 59.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 45.1 ( $\underline{\text{S}}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{CHCH}_2$ ), 40.8 ( $\underline{\text{S}}\underline{\text{C}}1\text{-Bu}$ ), 28.8 ( $\underline{\text{C}}2\text{-Bu}$ ) 24.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 22.2 ( $\underline{\text{C}}3\text{-Bu}$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\underline{\text{C}}4\text{-Bu}$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bz})\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ] (14)**

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBz}$ ] (141 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 27.6 мкл 2-бромацетамида (44.2 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка.

Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 90.8%.

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

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

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.40 (м, 5H, Ph), 6.32 (с, 1H,  $NH_2$ ), 5.79 (с, 1H,  $NH_2$ ), 4.13 (д, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 4.01 (д, 1H,  $SCH_2Ph$ ), 3.44 (м, 2H,  $SCH_2CO$ ), 3.07 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.60 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.36 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.96 (т, 12H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}C$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.1 ( $\underline{CO}$ ), 133.6 131.2, 129.6 (Ph), 59.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 48.6 ( $SCH_2Ph$ ), 46.6 ( $SCH_2CO$ ), 24.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 20.3 ( $n-Bu_4N^+$ ), 13.8 ( $n-Bu_4N^+$ ).

#### ( $n-Bu_4N$ )[2- $B_{10}H_9S(Bz)CH_2CHCH_2$ ] (15)

( $n-Bu_4N$ )<sub>2</sub>[2- $B_{10}H_9SBz$ ] (141 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 25.2 мкл аллилбромид (35.2 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °C в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 88.5%.

CHNS-анализ, вычислено для  $C_{26}H_{57}NB_{10}S_1$  (%): C, 59.60; H, 10.97; N, 2.67; S, 6.12. Найдено (%): C, 59.37; H, 11.06; N, 2.62; S, 5.89.

$^{11}B$ -{1H}-ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 2.7 (д, 1B), -4.3 (д, 1B), -17.4 (с, 1B), -26.5 (д, 5B), -30.0 (д, 2B).

$^1H$ -ЯМР ( $CD_3CN$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.33 (м, 5H Ph), 5.79 (м, 1H,  $CH=CH_2$ ), 5.21 (м, 2H,  $CH=CH_2$ ), 3.91 (д, 2H,  $SCH_2Ph$ ), 3.41 (м, 2H,  $SCH_2CHCH_2$ ), 3.08 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.60 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 1.36 (м, 8H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.96 (т, 12H,  $n-Bu_4N^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $B_{10}H_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 130.7, 130.2, 129.8, 129.3 ( $\text{Ph}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ), 122.8 ( $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 59.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 46.6 ( $\underline{\text{S}}\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 45.1 ( $\underline{\text{S}}\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 24.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

**( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ] (16)**

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $_2$ [2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CHCH}_2$ ] (126 мг, 291 мкмоль) помещали в колбу на 25 мл и приливали 4 мл ацетонитрила и 27.6 мкл 2-бромацетамида (44.2 мг, 291 мкмоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 часов при постоянном перемешивании, затем отгоняли растворитель на роторном испарителе, добавляли 10 мл дистиллированной воды и 10 мл гексана и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 86.3%.

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{21}\text{H}_{54}\text{NB}_{10}\text{S}_1\text{O}_1$  (%): С, 51.39; Н, 11.09; N, 5.71; S, 6.53. Найдено (%): С, 51.10; Н, 11.05; N, 5.64; S, 6.79.

$^{11}\text{B}$ -{1H}-ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.9 (д, 1В), -5.2 (д, 1В), -18.8 (с, 1В), -27.3 (д, 5В), -30.2 (д, 2В).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 6.38 (с, 1H,  $\underline{\text{N}}\text{H}_2$ ), 5.92 (с, 2H,  $\underline{\text{N}}\text{H}_2$ ,  $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ), 5.32 (м, 2H,  $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 3.61 (м, 2H,  $\underline{\text{S}}\text{CH}_2\text{CO}$ ), 3.39 (м, 2H,  $\underline{\text{S}}\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 3.08 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.60 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.34 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.97 (т, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.5 ( $\underline{\text{C}}\text{O}$ ), 130.3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$ ), 122.6 ( $\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 59.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 46.5 ( $\underline{\text{S}}\text{CH}_2\text{CO}$ ), 45.1 ( $\underline{\text{S}}\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 24.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 20.3 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.8 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ).

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

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ ) $_2$ [2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}$ ] (200 мг, 315 мкмоль) и карбонат цезия (25 мг, 157.5 мкмоль) помещали в 25 мл колбу; добавляли ацетонитрил (4 мл), дистиллированную воду (1 мл) и 2-пропил бромид (37.8 мкл, 46.5 мг, 378 мкмоль). Реакционную смесь нагревали до 40 °С в атмосфере аргона на протяжении двух часов при постоянном перемешивании. Затем отгоняли

растворитель на роторном испарителе и добавляли дистиллированную воду (10 мл) и обрабатывали на УЗ ванне до образования хлопьевидного осадка. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали 2x10 мл дистиллированной воды и 2x10 мл диэтилового эфира. Выход: 89.5%.

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

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

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

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

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

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

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

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

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.39 (м, 2H, CH), 3.14 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.66 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.43 (м, 20H,  $\text{CH}_3$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.03 (т, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.14 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.72 (дт, 4H  $J_1 = 7.15$ ,  $J_2 = 2.02$ , SCHAHB), 1.65 (м, 12H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.41 (м, 12H,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,

$n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.01 (м, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.95 (т, 6H,  $J = 7.15$ ,  $\text{C}_4\text{H}_3$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.13 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.69 (дт, 4H  $J_1 = 7.15$ ,  $J_2 = 2.02$ , SCHАНВ), 1.64 (м, 12H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.40 (м, 12H,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.31 (м, 32H,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{-C}_{11}\text{H}_2$ ), 1.00 (т, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.92 (т, 6H,  $J_1 = 7.15$ ,  $\text{CH}_3$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 58.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 41.5 ( $\text{SCH}_2$ ), 31.7 (C2), 29.4, 29.3, 29.1, 28.6, 28.1, 25.9, 22.4 (C3-C11), 23.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 19.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.4 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 12.8 (C12).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2985, 2870, 2477, 1473, 1430, 1382, 1360, 1255, 1135, 1071, 990, 875.

### ( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2$ ] (23)

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

CHNS-анализ, вычислено для  $\text{C}_{52}\text{H}_{119}\text{NB}_{10}\text{S}$  (%): C, 69.49; H, 13.35; N, 1.56; S, 3.57. Найдено (%): C, 69.37; H, 13.47; N, 1.42; S, 3.46.

$^{11}\text{B}$ - $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.4 (д, 1B), -2.2 (д, 1B), -15.4 (с, 1B), -25.3 (д, 5B), -28.3 (д, 2B).

$^1\text{H}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 3.14 (м, 8H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 2.72 (дт, 4H  $J_1 = 7.89$ ,  $J_2 = 2.02$ , SCHАНВ), 2.29 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ) 1.66 (м, 12H,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.41 (м, 12H,  $\text{C}_3\text{H}_2$ ,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 1.29 (м, 56H,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{-C}_{17}\text{H}_2$ ), 1.01 (т, 12H,  $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 0.94 (т, 6H,  $J_1 = 7.15$ ,  $\text{C}_{18}\text{H}_3$ ), 0.60–2.10 (м, 9H,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ).

$^{13}\text{C}$ -ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.): 58.9 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 41.5 (C1), 30.8 (C2), 28.9, 27.9, 27.2, 26.5, 25.2, 22.7 (C3-C17), 24.1 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 19.7 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.5 ( $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ ), 13.0 (C18).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2962, 2918, 2850, 2484, 1635, 1470, 1419, 1381, 1329, 1268, 1152, 1108, 1065, 1031, 994, 947, 883, 829, 801, 535, 613, 541.

### Cs[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2$ ] (24)

( $n\text{-Bu}_4\text{N}$ )[2- $\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2$ ] (557 мг, 706 мкмоль) и карбонат цезия (115 мг, 353 мкмоль) помещали в колбу объемом 25 мл и растворяли в ДМФА (5 мл). Добавляли 1-октадецил бромид (718 мкл, 706 мг, 2,12 ммоль). Раствор нагревали до 90 °С в атмосфере аргона в течение 3 ч при постоянном

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

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

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 3.4 (д, 1В), -3.0 (д, 1В), -15.6 (с, 1В), -25.5 (д, 5В), -28.2 (д, 2В).

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

$^{13}C$ -ЯМР (DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 41.4 (C<sub>1</sub>), 31.6 (C<sub>2</sub>), 28.9, 28.2, 27.8, 27.1, 25.2, 22.3 (C<sub>3</sub>-C<sub>17</sub>), 13.0 (C<sub>18</sub>).

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

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

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

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

$^{11}B$ - $\{^1H\}$ -ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 3,3 (д, 1В), -3,2 (д, 1В), -15,7 (с, 1В), -25,2 (д, 5В), -28,2 (д, 2В).

$^1H$ -ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 9,93 (с, 1H, NHCO), 9,49 (с, 1H, NH<sub>2</sub>Et), 7,11 (с, 3H, Ph), 4,17 (с, 2H, C(O)CH<sub>2</sub>), 3,21 (кв, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,59 (м,

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

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

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

### Глава 3. Обсуждение результатов

Основное направление работы посвящено не только разработке методики синтеза несимметричных и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, но и изучению параметров мембран на основе новых электрод-активных компонентов при определении лекарственных веществ. В рамках работы методика получения производных для сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона была подобрана с поправкой на исключительные свойства и реакционную способность *клозо*-декаборатного аниона. Методы получения несимметричных и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, в частности синтез  $R_1, R_2$ -сульфанил-*клозо*-додекаборатного  $[B_{12}H_{11}SR_1R_2]^-$  и моно-сульфанил-*клозо*-додекаборатного  $[B_{12}H_{11}SR]^-$  анионов, не только оптимизированы, но и улучшены условия для увеличения выхода целевых соединений, а именно сульфониевых несимметричных  $[2-B_{10}H_9SR_1R_2]^-$  и моно-замещенных  $[2-B_{10}H_9SR]^{2-}$ . Для этого был использован метод  $\beta$ -элиминирования пропионитрильной группы производных *клозо*-декабората в присутствии оснований, с образованием соответствующих моно-*S*-замещенных производных и акрилонитрила. Полученные анионы в сочетании с различными катионами были использованы для получения мембран. Описана методика включения ассоциатов с кластерными анионами в полимерную матрицу. Определены электроаналитические параметры полученных сенсоров, приведены результаты измерений и потенциметрические функции.

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

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

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

Таблица 1. Заместители в соединениях **1-16**

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

Реакции алкилирования аниона [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> первичными бромалканами в соотношении 1:2 приводят к образованию ди-*S,S*-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с хорошими выходами. При обработке щелочью сульфониевого производного с пропионитрильной группой происходит элиминирование данной группы, что делает возможным как селективное получение моно-*S*-замещенных производных, так и несимметричных ди-*S,S*-замещенных производных (рис. 40).



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

В спектрах  $^{11}B$ -ЯМР (рис. 41) для монозамещенных производных наблюдаются характерные отличия в расположении и интенсивности сигналов. Сигналы, исходящие от апикальных вершин, показывают расхождение порядка 2–3 м.д. Это свидетельствует о чувствительности положения этих сигналов к изменениям в молекулярной структуре, вызванным замещением. У *ипсо*-атома бора наблюдается смещение в направлении слабого поля, достигающее значений порядка –15 до –16 м.д., что может быть связано с изменениями в локальной электронной плотности или конфигурации вокруг данного атома.

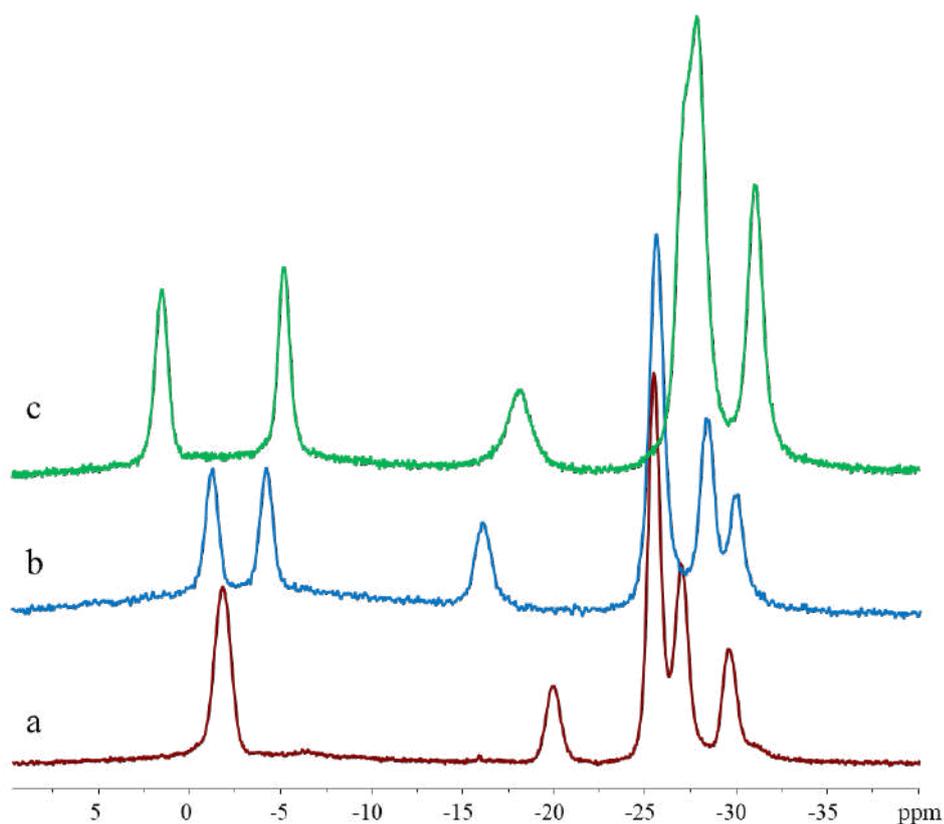


Рис. 41.  $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ -ЯМР спектры анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  (a),  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$  (b) и  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SRR}']$  (c)

Оставшиеся экваториальные атомы бора демонстрируют сигналы, распределяющиеся в соответствии с интегральным соотношением 4:2:1. Это распределение сигналов аналогично тому, что наблюдается в исходном анионе  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ , что указывает на сохранение аналогичных структурных характеристик в этих зонах кластера, несмотря на замещение.

В случае несимметричных ди-*S,S*-замещенных производных, наблюдается более значительное расхождение сигналов от апикальных вершин, которое составляет 6–8 м.д. Такое большее отклонение может указывать на более значительные структурные изменения или воздействия на эти атомы, которые неравномерно распределяют химическое окружение.

Кроме того, сигнал от ипсо-атома бора, в случае ди-*S,S*-замещенных производных, фиксируется в диапазоне от –17 до –18.5 м.д., демонстрируя большее смещение в область слабого поля по сравнению с монозамещенными производными. Это может происходить из-за двойного

эффекта замещения, оказывающего более выраженное влияние на электронную среду рядом с *ipso*-атомом.

Что касается сигналов от экваториальных атомов бора, то в указанном типе производных они распределяются с новым интегральным соотношением 5:2, что отличает их от монозамещенных производных. Это изменение может быть индикатором перестройки внутри кластера или влияния на баланс интенсивности сигналов между этими конкретными атомами в результате дополнительного замещения.

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

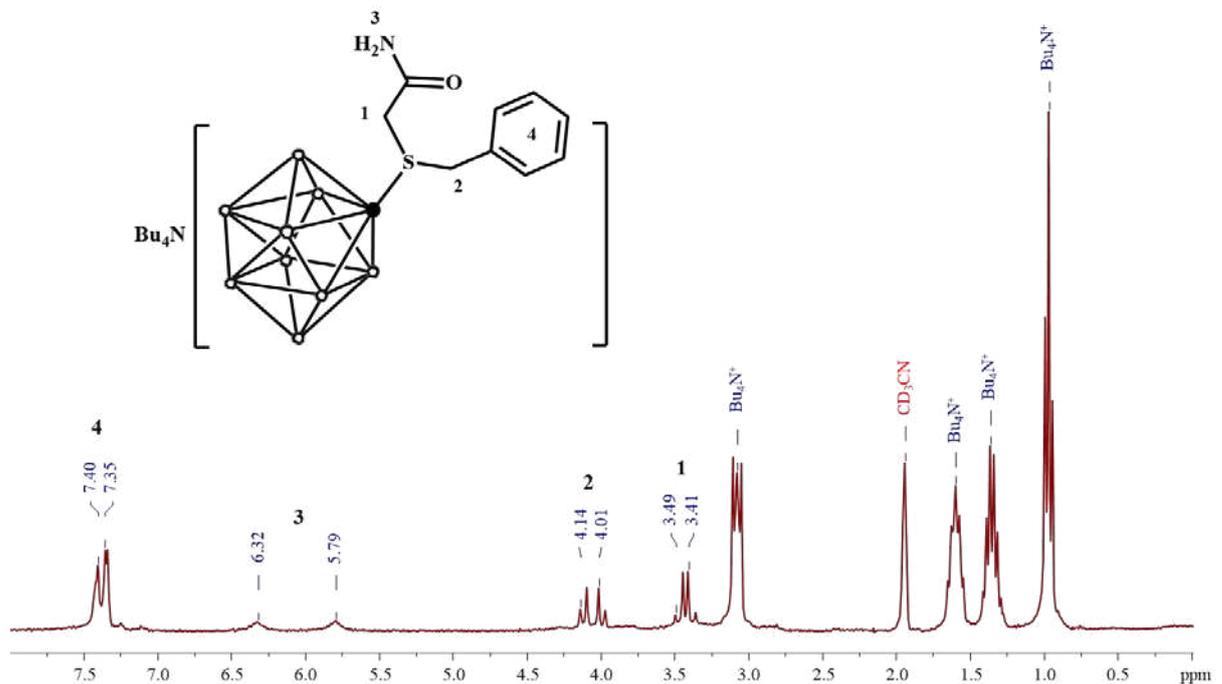


Рис. 42.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр соединения  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bz})\text{CH}_2\text{CONH}_2]$

**14.**

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

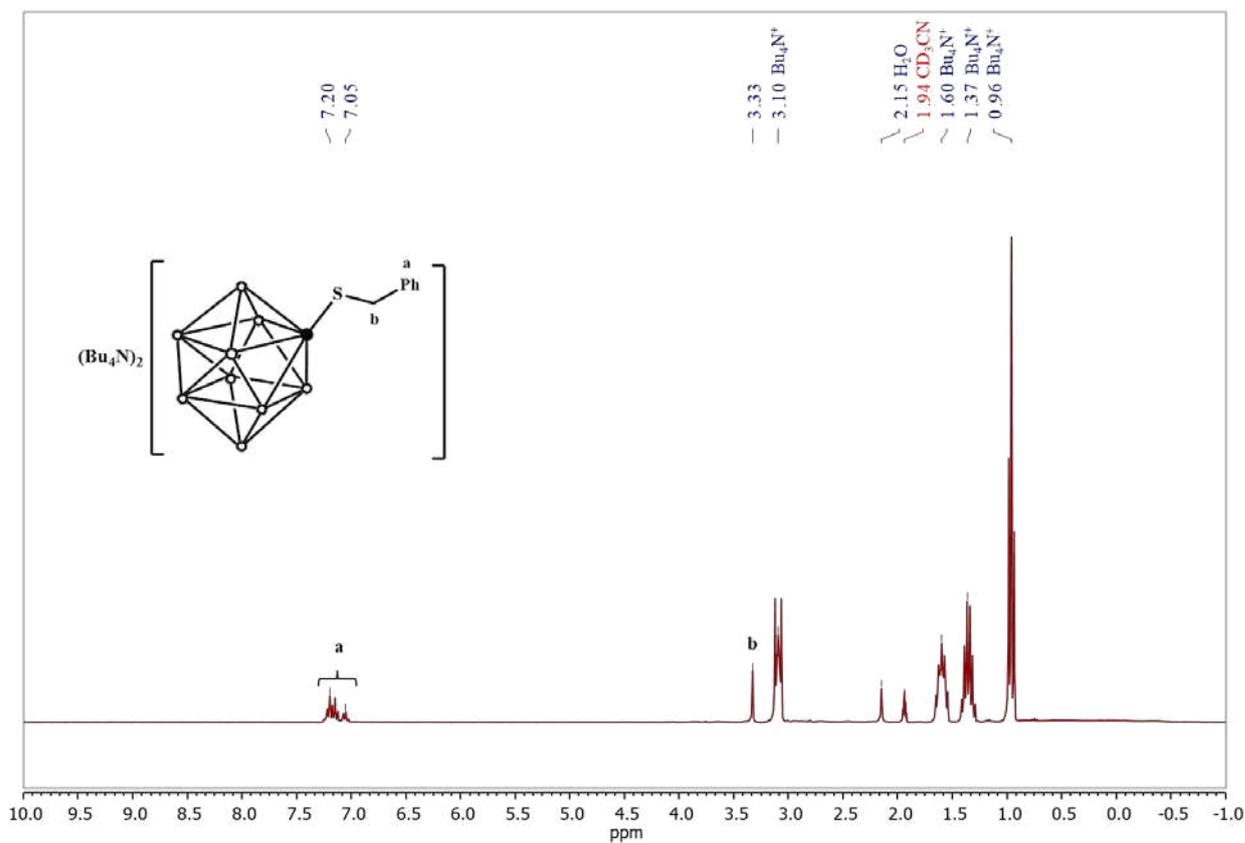


Рис. 43.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр соединения  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SBz}]$  **8**.

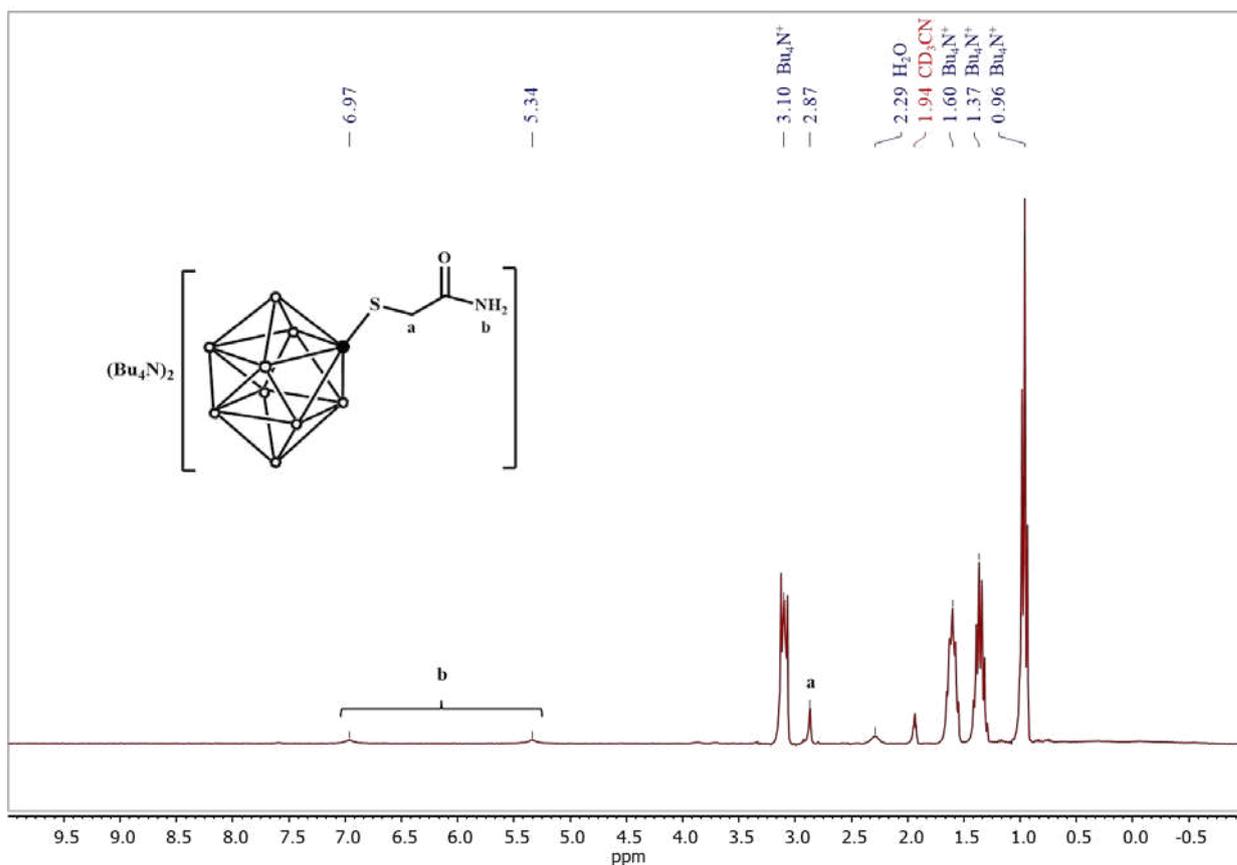


Рис. 44.  $^1\text{H-NMR}$  спектр соединения  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CONH}_2]$  9.

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

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

Несмотря на многочисленные попытки оптимизировать реакционные параметры (варьирование температуры, продолжительности процесса, природы растворителя и катализаторов), достичь селективного образования исключительно моно-*S*-замещенного производного не представилось возможным. Многофакторный анализ реакционных условий не выявил

комбинации параметров, способной обеспечить хемоселективность в пользу монозамещенного продукта.

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

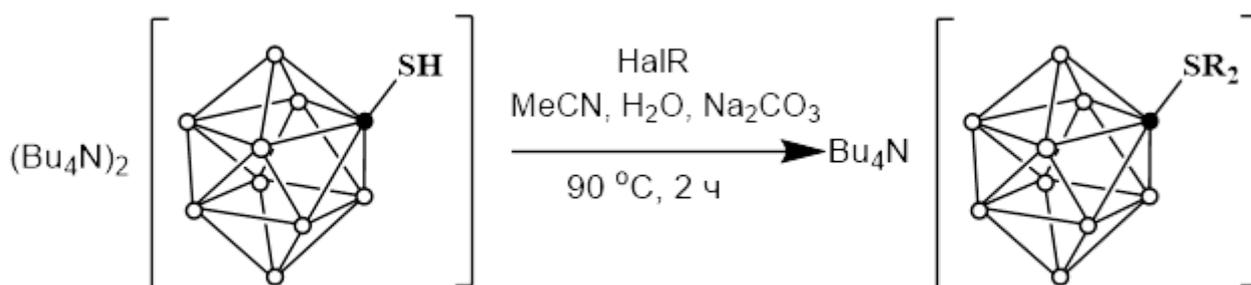


Рис. 45. Схема получения симметричных ди-*S,S*-сульфониевых производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ .

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

Катион	Заместитель	Катион	Заместитель
<b>18</b> $(n-Bu_4N)^+$	-i-Pr	<b>22</b> $(n-Bu_4N)^+$	-n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
<b>19</b> $(n-Bu_4N)^+$	-n-Pr	<b>23</b> $(n-Bu_4N)^+$	-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
<b>20</b> $(n-Bu_4N)^+$	-n-Bu	<b>24</b> Cs <sup>+</sup>	-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>
<b>21</b> $(n-Bu_4N)^+$	-n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	<b>25</b> LidH <sup>+</sup>	-n-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>

Из анализа спектров  $^{11}\text{B}$ -ЯМР синтезированных соединений была извлечена базовая информация о протекании процессов алкилирования. Спектры демонстрируют значительное сходство, поскольку вариации заместителя R в полученных производных  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^{2-}$  оказывают минимальное воздействие на химические сдвиги в спектрах  $^{11}\text{B}$ -ЯМР, с отклонениями не более  $\pm 1$  м.д.

Анализ спектральных данных демонстрирует интересные закономерности в химических сдвигах атомов бора в различных производных клозо-декаборатного аниона. При сравнении моно-S-замещенного продукта  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$  с анионом  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  наблюдается сдвиг сигнала ипсо-атома бора примерно на 2 м.д. в сильное поле (19.2 м.д.). Противоположная тенденция прослеживается в анионе  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$ , где сигнал ипсо-атома бора смещается в слабое поле на аналогичное значение (15.0-15.6 м.д.), указывая на снижение электронной плотности. Характерной особенностью S-дизамещенных производных является значительное расхождение сигналов неэквивалентных апикальных вершин B1 и B10 на 6-8 м.д., которые регистрируются в области 3 м.д.

В  $^{11}\text{B}$ -ЯМР спектрах химические сдвиги практически не зависят от типа заместителя R в синтезированных соединениях  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^{2-}$ . Как показано на рисунке 46, сигналы наблюдаются в диапазонах от -2.5 до -4 м.д. и около 3.5-5 м.д. Интересно, что для аниона  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  соответствующий сигнал идентичных атомов смещен и регистрируется при значении 0.5 м.д.

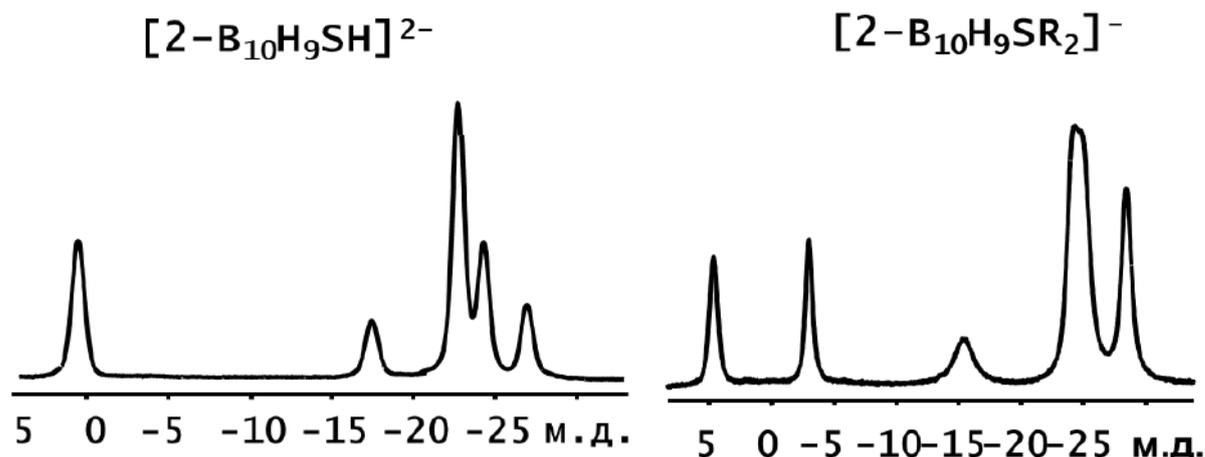


Рис. 46.  $^{11}\text{B}$ -ЯМР спектры анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  и  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$

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

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

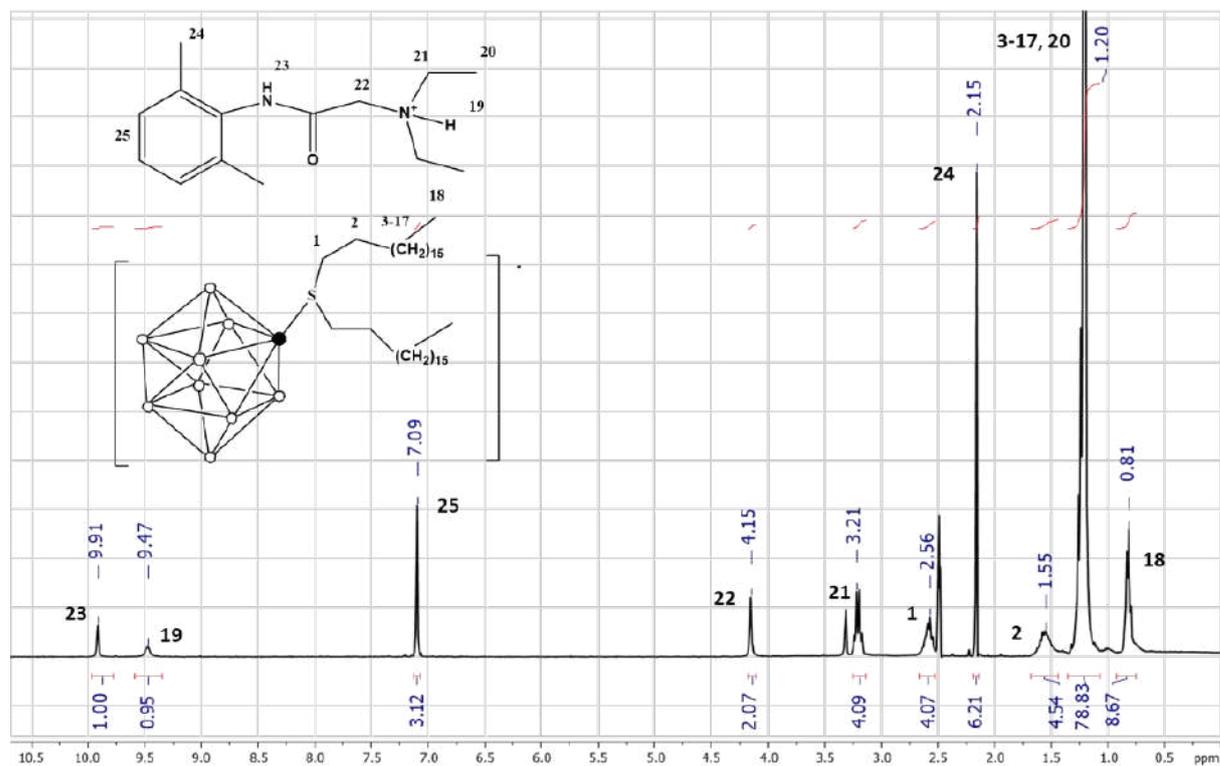


Рис. 47.  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр  $[\text{LidH}][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$

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

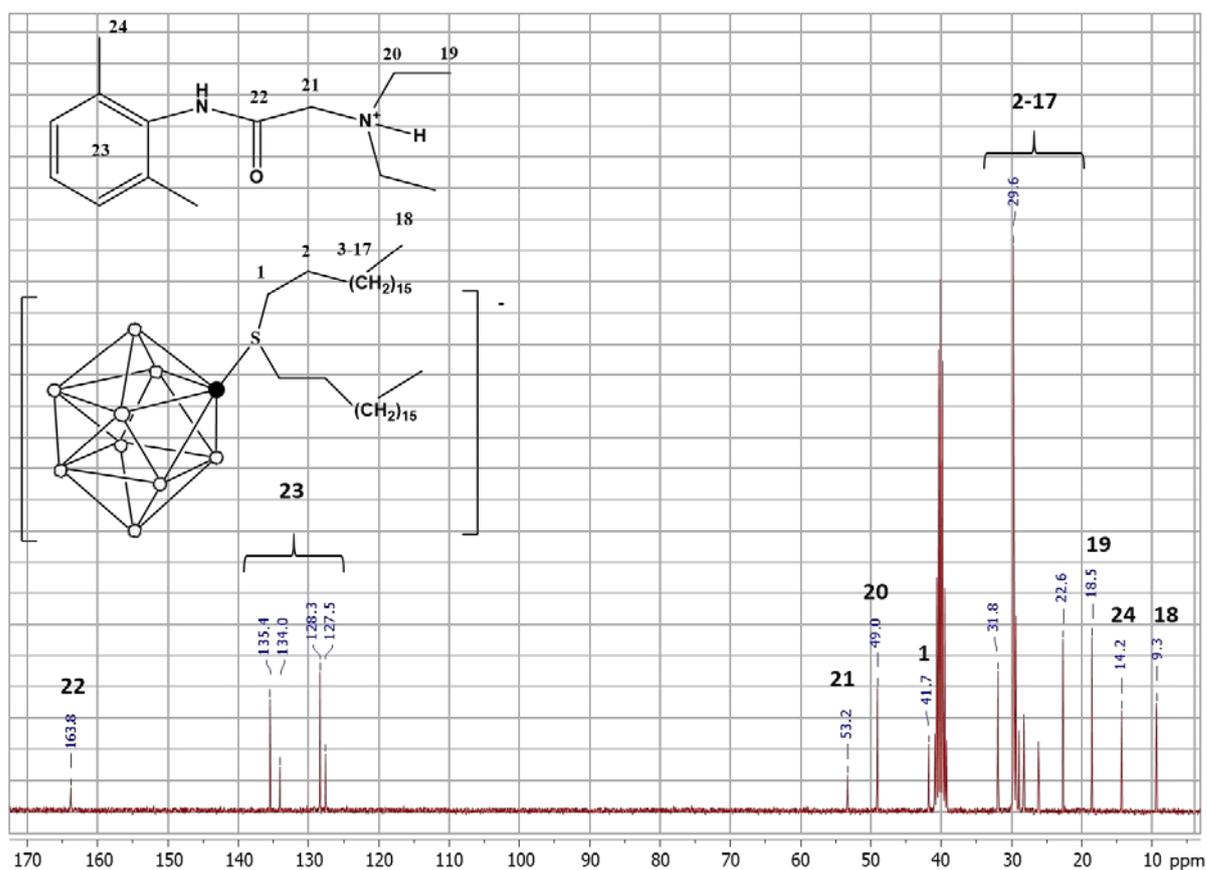


Рис. 48.  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектр  $[\text{LidH}][\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$

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

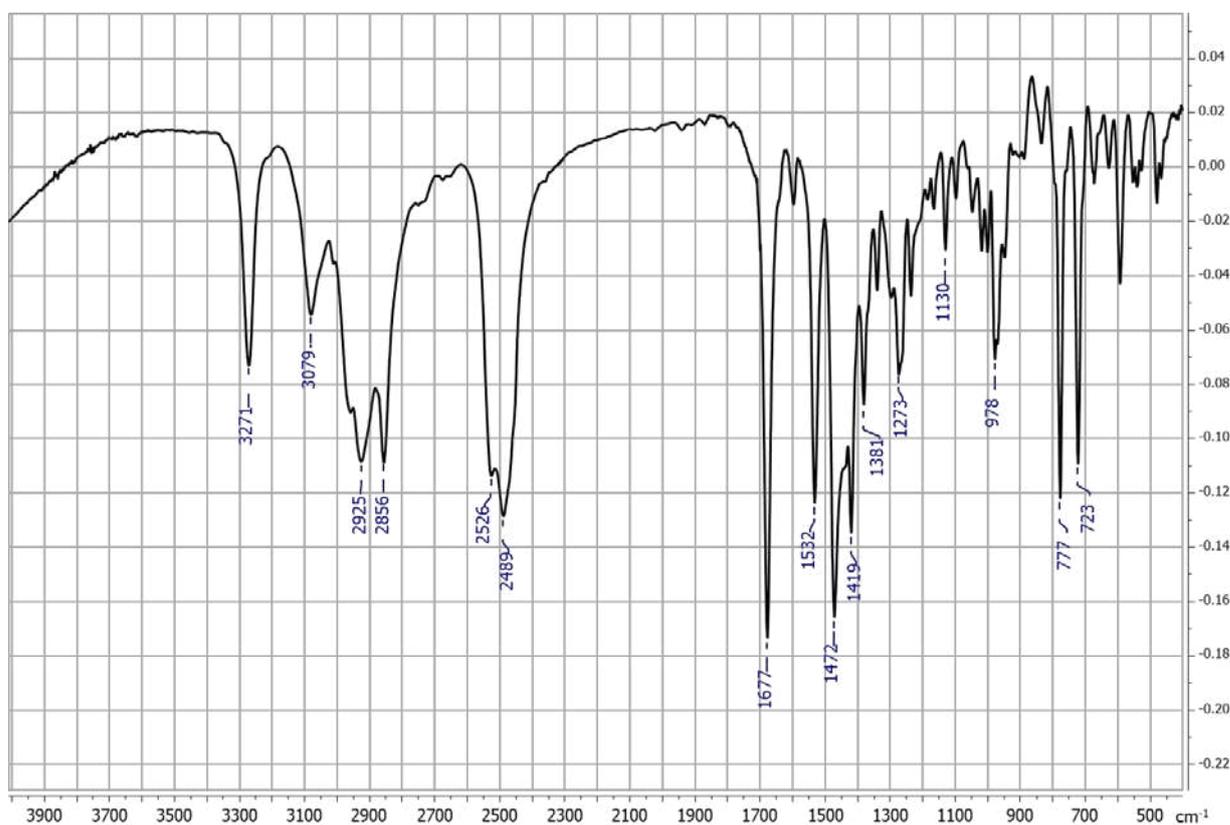


Рис. 49. ИК спектр  $[LidH][B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$

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

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

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

что требует присутствия двух катионов для достижения нейтральности всей структуры.

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

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

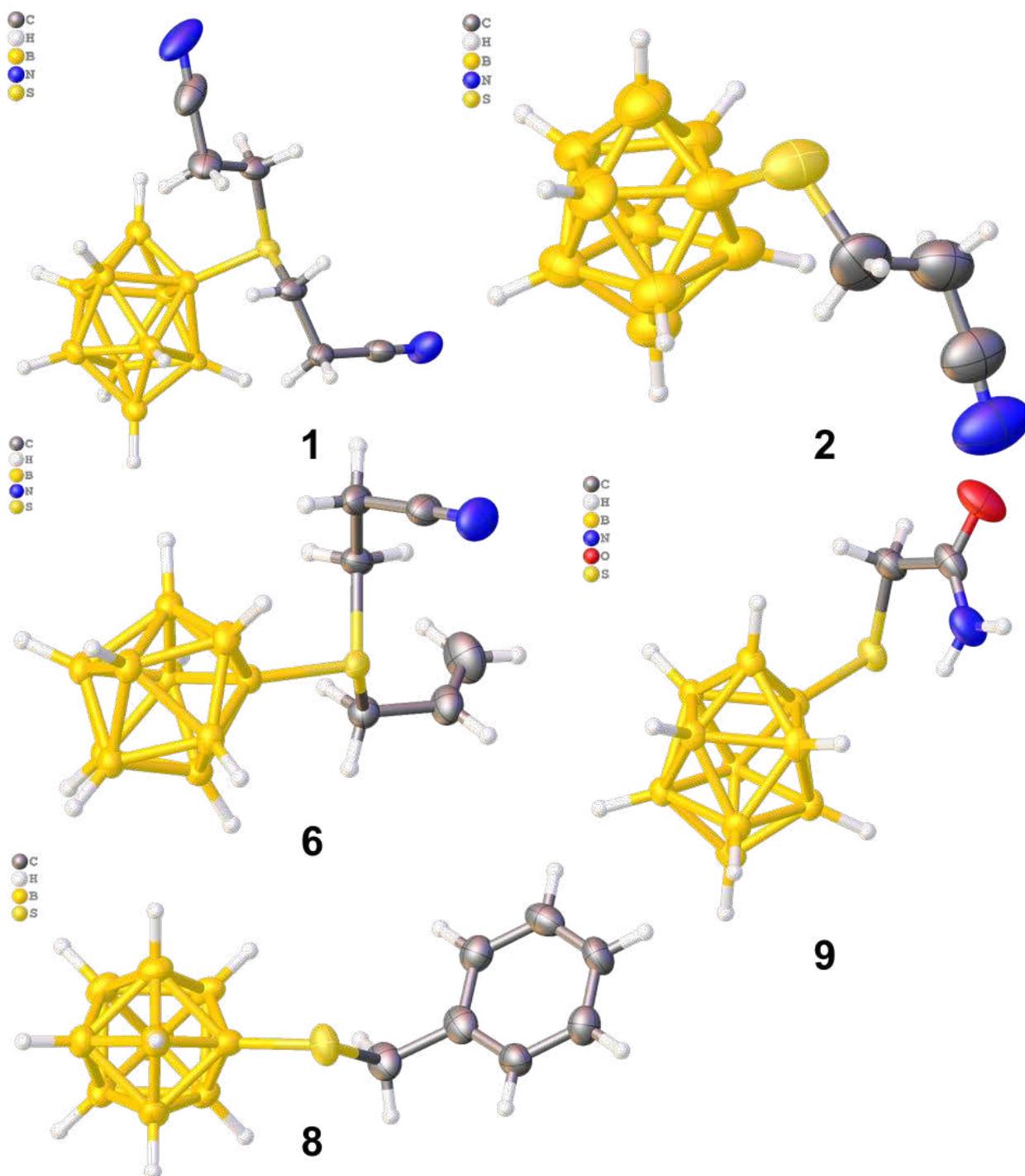


Рис. 50. Структура анионов в соединениях 1, 2, 6, 8 и 9

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

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

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

В кристалле **1** анионы  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]^-$  располагаются между слоями катионов  $(\text{Bc}_4)\text{N}^+$ , таким образом, что анионы образуют зигзагообразные цепочки за счет образования слабых  $\text{CH}\dots\text{HB}(\text{B})$  и  $\text{CH}\dots\text{N}$  между анионами (рис. 51). Эти контакты на поверхности Хиршфельда аниона показаны в виде красных пятен и пунктирных линий. Наиболее сильные контакты борный остов образует с  $\alpha$ -метиленовой группой экзо-полиэдрического заместителя. Расстояния  $\text{H}\dots\text{H}$  составляет 2.215 Å, а  $\text{H}\dots\text{B}$  2.625 Å, длина контакта  $\text{CH}\dots\text{N}$  2.437 Å. На  $\text{H}\dots\text{H}$  контакты приходится 74.1% поверхности аниона, а на  $\text{H}\dots\text{N}/\text{N}\dots\text{H}$  19.1%.

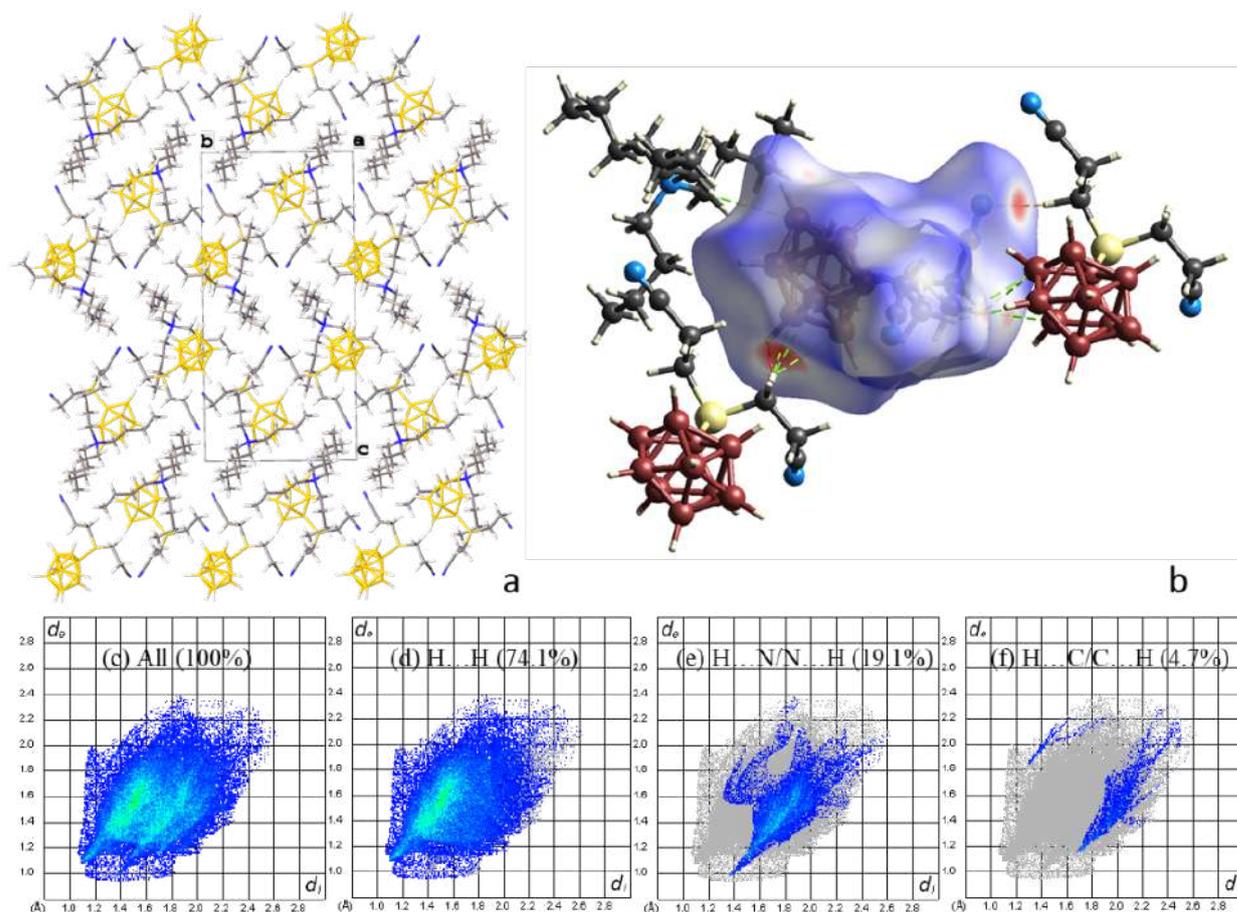


Рис. 51. (а) Диаграмма упаковки, (б)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]^-$  для соединения **1**, (с) полный двумерный фингерпринтер для **1** вместе с графиком, очерченным (д)  $H...H$ , (е) контакты  $H...N/N...H$  и (ф) контакты  $H...C/C...H$ .

В кристалле соединения **2** анионы  $[2-B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$  расположены в каналах, образованных катионами  $Ph_4P^+$ , которые расположены парами в шахматном порядке. (рис. 52). Катионы связаны с анионами большим количеством  $BH...H$ ,  $B...H$ ,  $N...H$  и  $S...H$  контактов. На контакты  $H...H$  приходится 74.7% поверхности аниона, на  $N...H/H...N$  и  $S...H/H...S$  по 10.6% и 6.1%, соответственно.

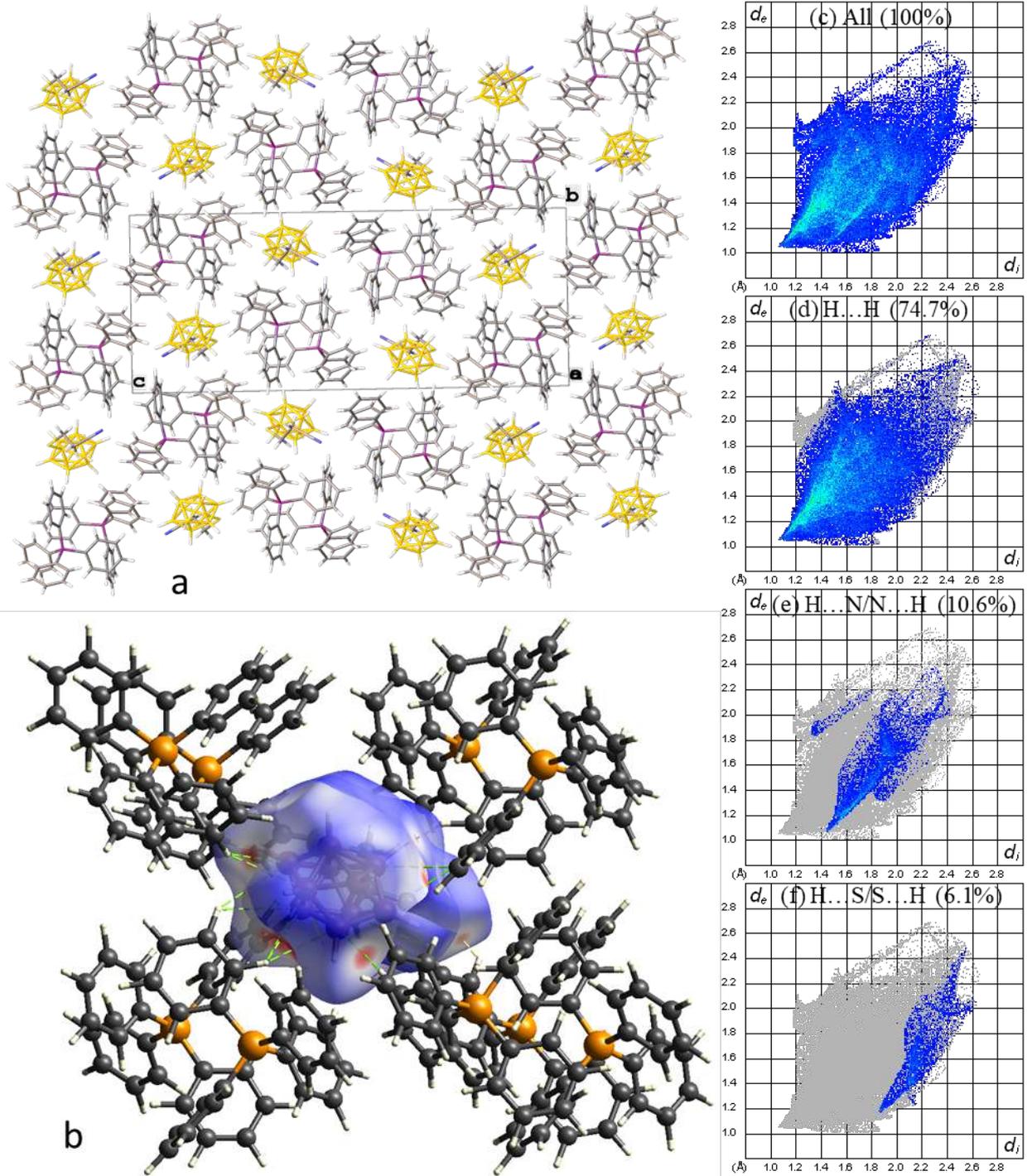


Рис. 52. (a) Диаграмма упаковки, (b)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]^{2-}$  для соединения **12**, (c) полный фингерпринт в двух измерениях соединения **2**, вместе с отображением взаимодействий (e) H...H, (e) H...N/N...H и (f) H...S/S...H.

В кристалле **6** связанные в цепочки CH...NB и CH...B контактами анионы  $[2-B_{10}H_9S(CH_2CH=CH_2)(CH_2CH_2CN)]^-$  находятся в окружении из шести катионов  $Bu_4N^+$ , с которыми связаны аналогичными слабыми

взаимодействиями и  $\text{CH}\dots\text{N}$  контактами (рис. 53). Наиболее сильные взаимодействия образуются между борным остовом и  $\alpha$ -метиленовыми группами экзо-полиэдрического заместителя. На контакты  $\text{H}\dots\text{H}$  приходится 84.7% поверхности аниона, на  $\text{N}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{N}$  и  $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$  по 9.2% и 3.1%, соответственно

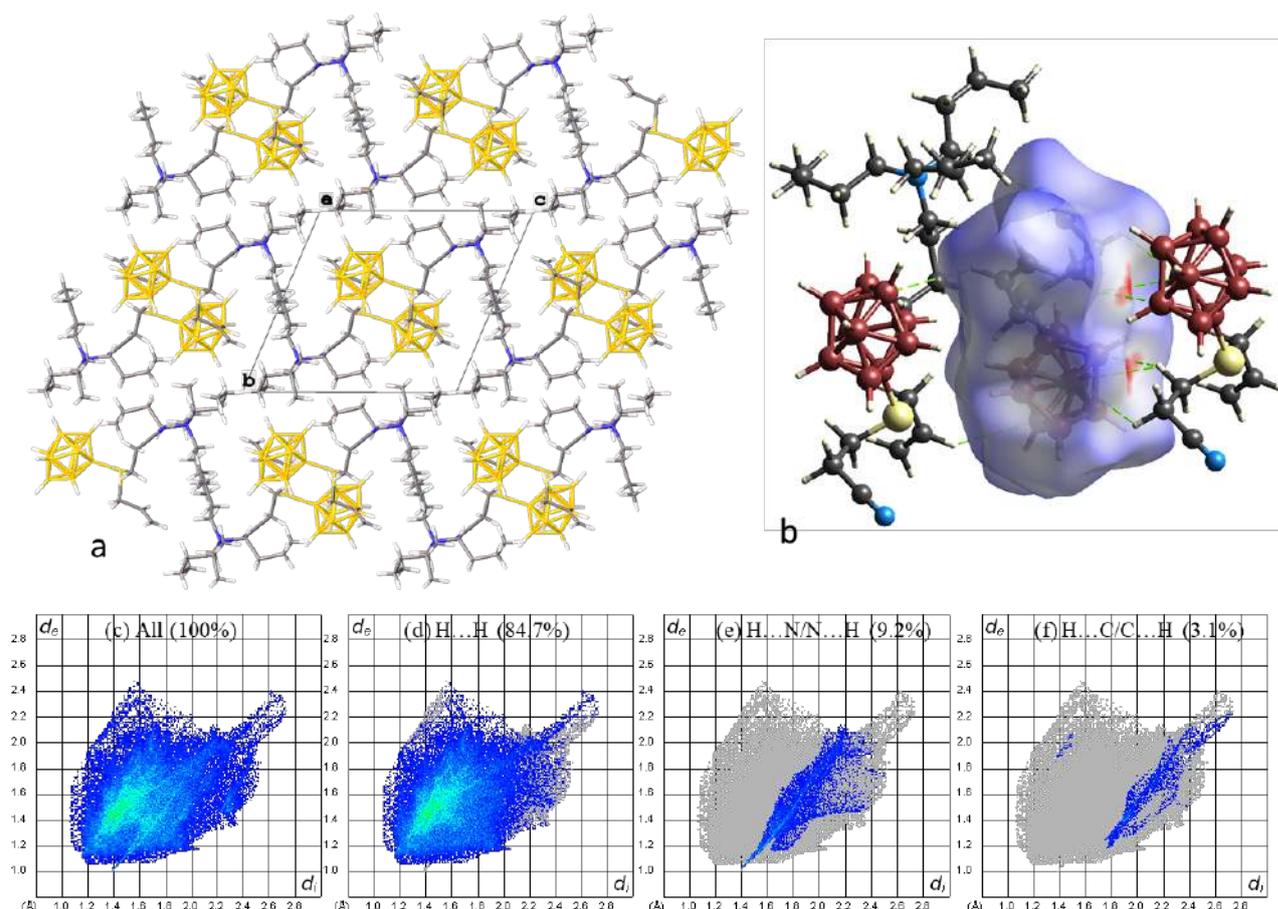


Рис. 53. (a) Диаграмма упаковки, (b)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})]^-$  для соединения **6**, (c) полный фингерпринт в двух измерениях соединения **6**, вместе с отображением взаимодействий (e)  $\text{H}\dots\text{H}$ , (e)  $\text{H}\dots\text{N}/\text{N}\dots\text{H}$  и (f)  $\text{H}\dots\text{C}/\text{C}\dots\text{H}$ .

В кристалле соединения **8** образуются катионно-анионные слои из анионов  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{Ph}]^{2-}$  и катионов  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ . Анионы располагаются последовательно друг за другом и связаны друг с другом  $\text{CH}\dots\text{NB}(\text{B})$  контактами между борным остовом соседней молекулы и фенильной группой экзо-полиэдрического заместителя. Аналогично вышеописанным

соединениям борный остов образует  $\text{CH}\dots\text{NB}(\text{V})$  контакты с катионами  $\text{Ph}_4\text{P}^+$ , которые показаны на поверхности Хиршфелда аниона (рис. 54) в виде красных пятен. Сольватная молекула ацетонитрила связана  $\text{CH}\dots\text{S}$  контактом с анионом.

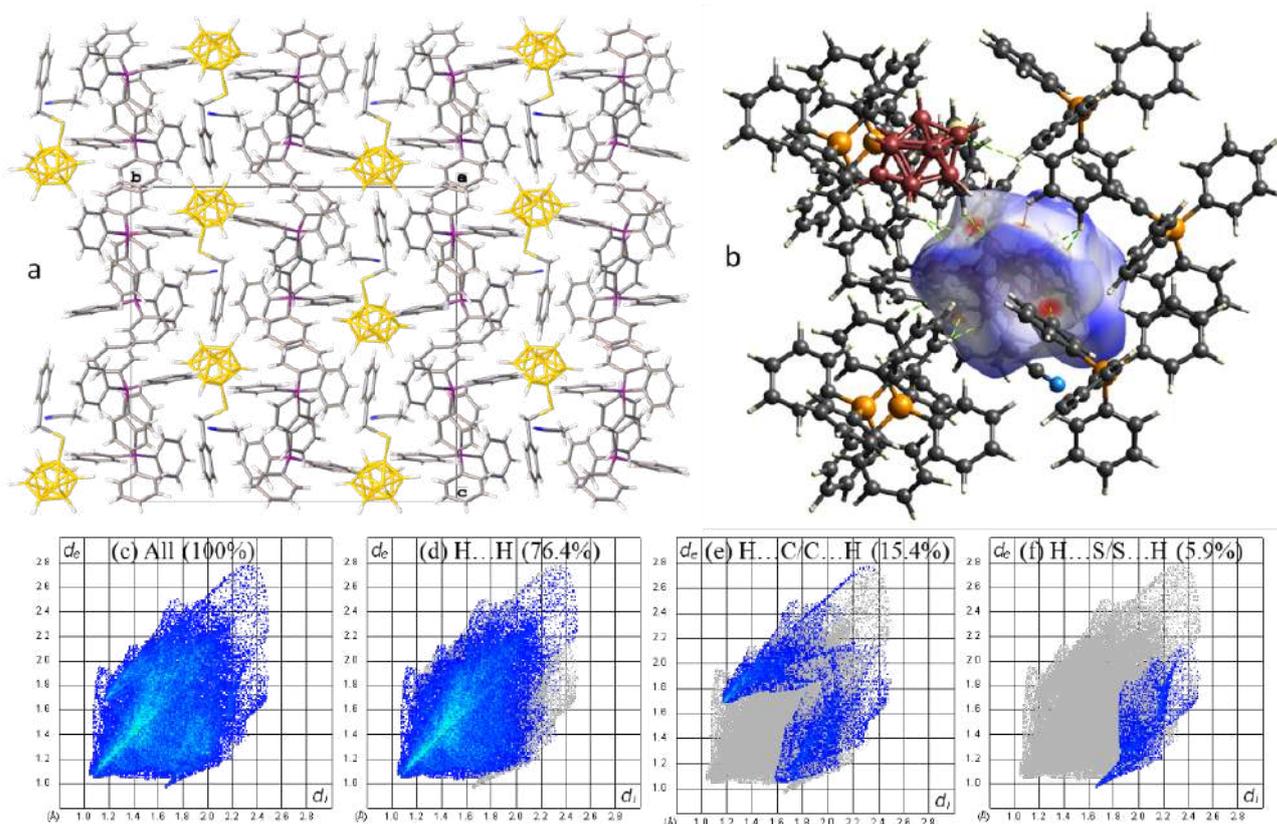


Рис. 54. (а) Диаграмма упаковки, (б)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})]^-$  для соединения **8**, (с) полный фингерпринт в двух измерениях соединения **6**, вместе с отображением взаимодействий (е)  $\text{H}\dots\text{H}$ , (е)  $\text{H}\dots\text{N}/\text{N}\dots\text{H}$  и (ф)  $\text{H}\dots\text{S}/\text{S}\dots\text{H}$ .

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

СН...НВ(В) контакты и NH...О водородные связи на поверхности Хиршфелда выделены красным цветом. Темно-синяя часть поверхности Хиршфелда показывает пустоты.

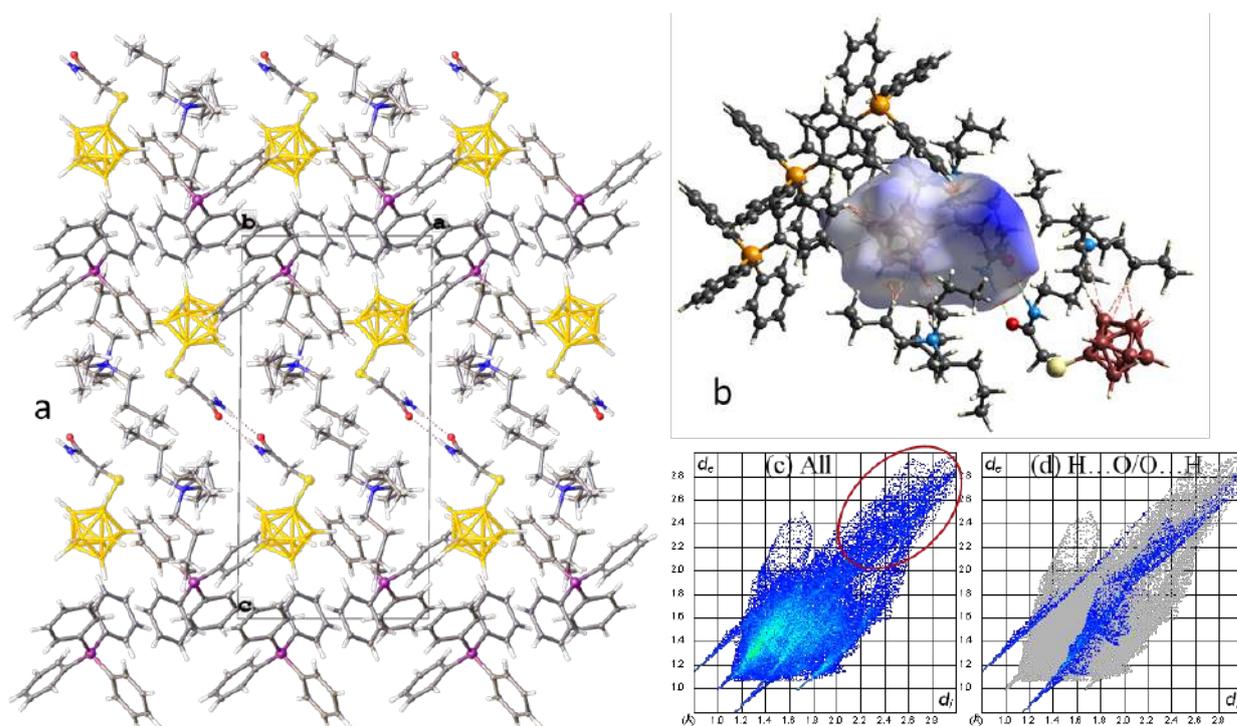


Рис. 55. (а) Диаграмма упаковки, (b)  $d_{\text{норм}}$  поверхность аниона  $[B_{10}H_9SCH_2CONH_2]^{2-}$  для соединения **9**, (c) полный отпечаток в двух измерениях соединения **9**, вместе с отображением взаимодействий (d) Н...О/О...Н.

### 3.4 Определение структурных параметров полученных соединений методом DFT

Анионы  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ , а также их соответствующие моно-S-замещенные производные обладают интересными структурными характеристиками, которые можно рассмотреть подробнее, анализируя индекс делокализации (ИД) и локальную плотность энергии ( $H_e(r)$ ) в критических точках связей. В критических точках (3; -1) для связей В-S изначально наблюдается ИД, который составляет примерно 1. Это является важным показателем того, что делокализация электронной плотности в этих системах на этом уровне очень стабильна. Локальная плотность энергии

$H_e(r)$  для исходных анионов  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  составляет  $-0.122$  и  $-0.125$  а.е. соответственно, что указывает на общую энергоэффективность этих соединений. Однако стоит отметить, что в моно-*S*-замещенных производных этих анионов наблюдается повышение значения  $H_e(r)$  примерно на  $0.01$  а.е., что может свидетельствовать о некоторой увеличенной энергоёмкости или взаимодействии между частями молекулы при замещении.

При переходе к ди-*S,S*-замещенным производным картина меняется, — здесь индекс делокализации падает до  $0.9$ , что говорит о некотором снижении делокализации электронной плотности в структурах таких производных. Параллельно этому  $H_e(r)$  в данных производных падает до  $-0.120$  а.е. Такое изменение может свидетельствовать как о структурных перестройках в молекулах, так и об изменении в их энергодинамических характеристиках, что требует более детального изучения для понимания причин этих изменений.

Что касается критических точек связей S–C в моно-*S*-замещенных производных, заметим, что здесь ИД превышает единицу и варьируется в пределах  $1.18$ – $1.21$ . Это значение намного выше, чем в незамещенных анионах, и может отражать повышенную степень электронного делокализованного взаимодействия в данных системах. В случае дизамещенных производных значения индекса делокализации также высоки, но немного ниже и находятся в диапазоне от  $1.12$  до  $1.15$ , что все еще демонстрирует значительную степень делокализации. Локальная плотность энергии  $H_e(r)$  в обоих типах замещенных производных варьируется в диапазоне от  $-0.12$  до  $-0.13$  а.е., оставаясь в пределах, которые сопоставимы с аналогичными значениями соответствующих незамещенных анионов, что еще раз подтверждает, что сами химические связи в этих системах располагают к стабильности. Все данные подробно представлены в таблицах

4 и 5, которые предоставляют детализированный анализ структурных преобразований и энергетических характеристик исследований.

Таблица 4. Отдельные топологические параметры функции  $\rho(r)$  связи В–S для анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  и некоторых моно- и дизамещенных производных.

	$d_1, \text{Å}$	$d_2, \text{Å}$	$\rho(r),$ $e \text{ Å}^{-3}$	$\nabla^2\rho(r),$ $e \text{ Å}^{-5}$	$H_e(r),$ а.у.	$V_e(r),$ а.у.	$\epsilon_{\text{вср}}$	ИД
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$	0.578	1.316	0.127	-0.201	-0.122	-0.17	0.143	1.019
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SBu}]^{2-}$	0.570	1.298	0.135	-0.22	-0.133	-0.186	0.12	1.011
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{Ph}]^{2-}$	0.567	1.297	0.135	-0.223	-0.133	-0.174	0.140	1.017
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CHCH}_2]^{2-}$	0.568	1.301	0.134	-0.221	-0.132	-0.174	0.126	1.010
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}]^{2-}$	0.567	1.302	0.133	-0.221	-0.131	-0.167	0.133	1.010
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]^{2-}$	0.568	1.302	0.134	-0.221	-0.132	-0.17	0.129	1.006
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bu})(\text{CH}_2\text{Ph})]^-$	0.556	1.333	0.124	-0.221	-0.118	-0.06	0.208	0.88
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})]^-$	0.550	1.325	0.126	-0.230	-0.120	-0.034	0.246	0.900
$[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]^-$	0.552	1.331	0.124	-0.227	-0.118	-0.036	0.209	0.880
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$	0.580	1.311	0.129	-0.201	-0.125	-0.192	0.017	1.002
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SBu}]^{2-}$	0.579	1.300	0.134	-0.209	-0.131	-0.213	0.023	0.988
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{Ph}]^{2-}$	0.578	1.302	0.134	-0.209	-0.131	-0.208	0.019	0.982
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{CHCH}_2]^{2-}$	0.579	1.303	0.133	-0.208	-0.13	-0.207	0.019	0.982
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}]^{2-}$	0.576	1.306	0.132	-0.209	-0.129	-0.196	0.019	0.978
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}_2]^{2-}$	0.577	1.307	0.132	-0.208	-0.129	-0.197	0.021	0.971
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{Bu})(\text{CH}_2\text{Ph})]^-$	0.559	1.334	0.124	-0.217	-0.118	-0.077	0.009	0.877
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)$ $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})]^-$	0.557	1.335	0.123	-0.218	-0.117	-0.063	0.014	0.876
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2]^-$	0.558	1.341	0.122	-0.215	-0.115	-0.059	0.012	0.869

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

Таблица 5. Отдельные топологические параметры функции  $\rho(r)$  связи В–S для анионов  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  и некоторых моно- и дизамещенных производных

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

<sup>a</sup> $d_1$  — расстояние от атома В до ОЦП,  $d_2$  — расстояние от атома S до ОЦП;  $\rho(r_{\text{bcp}})$  — ЭД в ОЦП;  $\nabla^2\rho(r_{\text{bcp}})$  — соответствующий лапласиан;  $H_e(r)$  — локальная плотность энергии;  $V_e(r)$  — плотность потенциальной энергии;  $\varepsilon_{\text{bcp}}$

— эллиптичность связи [ $\epsilon_{\text{ср}} = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ ;  $\lambda_1 > \lambda_2$ ]; ДИ — индекс делокализации.

### 3.4.1 Расчет атомных зарядов методом NPA

Заряды атомов В и Н аналогичны с ранее приводимыми расчётами для производных *клозо*-декаборатного аниона [112]. Заряды на атоме серы, вычисленные методом NPA, в анионах  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  составляют -0.26, а на SH протонах -0.14 и -0.15, соответственно. Заряды на атоме серы в моно-*S*-замещенных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона примерно на 0.1-0.2 больше, чем в исходных анионах, и увеличиваются с ростом акцепторной силы заместителя с -0.01 в анионе  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SBu}]^{2-}$  до 0.02 в  $[\text{2-B}_{12}\text{H}_{11}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}]^{2-}$ . В рассчитанных сульфониевых производных аналогичное значение лежит в диапазоне 0.72-0.74. Заряды на протонах  $\alpha$ -метиленовых групп в ди-*S,S*-замещенных производных примерно на 0.03 выше, чем в их монозамещенных аналогах, а заряды на  $\beta$ -протонах пропионитрильных групп выше примерно на 0.02 как для *клозо*-декаборатного, так и для *клозо*-додекаборатного анионов.

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

Были рассчитаны значения функции Фукуи для нуклеофильных реакций атома серы в анионах  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  и их моно-*S*-замещенных производных, используя подход Хиршфельда (табл. 6), который показал хорошие результаты для *клозо*-боратов [2]. Как видно из полученных данных, склонность к реакциям нуклеофильного присоединения по атому серы в анионе  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  наименьшая и возрастает более чем в пять раз в монозамещенных производных, чем и можно объяснить, невозможность их прямого получения из сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона. В анионах  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SR}]^{2-}$  функция Фукуи имеет один порядок и примерно в 1.1–1.6 раза больше, чем в соединениях  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$ . Данные различия объясняют тот факт, что реакции алкилирования анионов  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$ ,

$[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SR]^{2-}$  протекают при комнатной температуре [29], в отличие от аналогичных реакций с анионом  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ , где требуется повышение температуры до 70–90°C [113].

Таблица 6. Величины функций Фукуи, основанные на атомных зарядах Хиршфельда в анионах  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$  и некоторых моно- и дизамещенных производных по атому серы.

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

### 3.5 Потенциометрические мембраны

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2]$  (21),  $(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})_2]$  (22),  $(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  (23) были изготовлены ион-селективные мембраны одинакового состава (табл. 7), в качестве полимерной матрицы использовался поливинил хлорид (ПВХ) – 28,8 % мас., в качестве пластификатора – дибутилфталат (ДБФ) – 70 % мас.

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

ЭАК (% мас )	Угловой наклон (S), мВ	Предел обнаружения, М
$(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bu})\text{Bz}]$	$46.6 \pm 0.3$	$5 \times 10^{-6}$
$(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bu})\text{CH}_2\text{CONH}_2]$	$44.8 \pm 0.4$	$5 \times 10^{-6}$
$(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{Bz})\text{CH}_2\text{CONH}_2]$	$45.7 \pm 0.3$	$5 \times 10^{-6}$
$(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-Bu})_2]$	$46.3 \pm 0.3$	$5 \times 10^{-6}$
$(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_8\text{H}_{17})_2]$	$49.7 \pm 0.3$	$9 \times 10^{-7}$
$(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})_2]$	$52.4 \pm 0.2$	$6 \times 10^{-7}$
$(\text{n-Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$	$55.2 \pm 0.2$	$2 \times 10^{-7}$

Мембраны с **11**, **12**, **14**, **20** в качестве активного компонента обладают схожим угловым наклоном потенциометрической функции, из чего следует, что функциональные группы не так сильно влияют на электродные параметры, как липофильность активного компонента. Мембраны с **21**, **22** демонстрируют лучший последовательно увеличивающейся угловой наклон потенциометрической функции. Однако, наилучшие параметры показала мембрана с **23** в качестве активного компонента, поэтому для дальнейших исследований выбраны ионные ассоциаты с анионом  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$ .

### 3.7.3 Сравнение электродных параметров боратных активных компонентов и $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$ .

Бор-содержащие активные компоненты играют важную роль в развитии ион-селективных мембран благодаря своим уникальным химическим свойствам, которые позволяют создавать высокоэффективные системы для

разделения и селекции ионов. Они используются во многих видах технологий, включая аналитическую химию, водоочистку и электрохимические процессы. Бор обладает необычной химической природой, которая позволяет ему формировать стабильные комплексы с разными анионами. Одним из распространенных типов бор-содержащих соединений являются бороновые кислоты и их производные, которые способны вступать в реакции комплексообразования.

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

Самыми распространенными бор-содержащими электрод-активными компонентами являются производные тетрафенилбората ( $\text{Ph}_4\text{B}^-$ ), которые повсеместно используются при получении ион-селективных мембран. Для сравнения электродных параметров мембран с  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$  в качестве активного компонента и классических бор-содержащих активных компонентов были изготовлены сенсоры одинакового состава (табл. 8), в качестве полимерной матрицы использовался поливинил хлорид (ПВХ) – 28,8 % мас., в качестве пластификатора – дибутилфталат (ДБФ) – 70 % мас.

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

ЭАК (% мас )	Угловой наклон (S), мВ	Предел обнаружения, М
тетрафенилборат	$46.8 \pm 0.5$	$5 \times 10^{-6}$
тетраakis(4-хлорфенил)борат	$48.7 \pm 0.4$	$1 \times 10^{-6}$
тетраakis(3,5- бис(трифторметил)фенил)борат	$50.6 \pm 0.3$	$8 \times 10^{-7}$

$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{12}\text{H}_{25})_2]^-$	$52.4 \pm 0.2$	$6 \times 10^{-7}$
$[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$	$55.2 \pm 0.2$	$2 \times 10^{-7}$

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

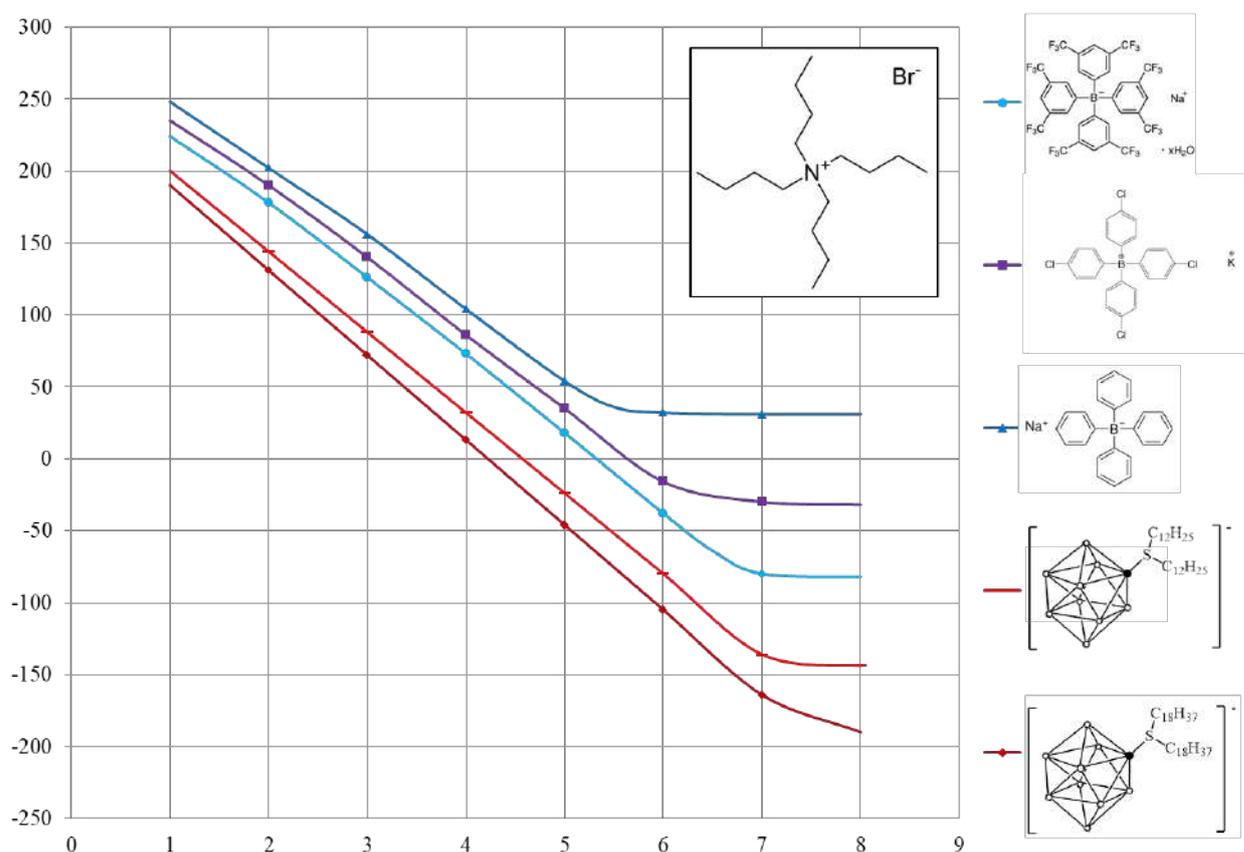


Рис. 56. Зависимость электродной функции мембран от электрод-активного компонента при определении ТБА<sup>+</sup>

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

селективных сенсоров.

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

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

Таблица 9. Зависимость электроаналитических параметров электрода от содержания активного компонента в ионоселективной мембране.

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

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

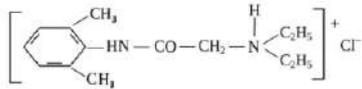
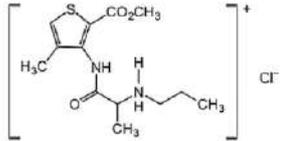
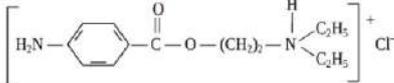
соотношение состава компонентов сенсора является оптимальным и будет использовано в дальнейших экспериментах.

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

Местные анестетики (МА) — препараты, обратимо блокирующие проведение электрических импульсов по нервным волокнам. Эти препараты всегда использовались в качестве основных компонентов клинической анестезии и все чаще используются для лечения острой и хронической боли новыми и инновационными способами [114–116]. Почти все клинически применимые МА представляют собой органические амины, состоящие из липофильного ароматического кольца, промежуточной сложноэфирной или амидной связи (длиной 6–9 Å) и третичного амина. Тип промежуточной связи важен, поскольку он влияет на метаболизм, продолжительность и аллергический потенциал. Ароматическая часть молекулы МА обычно определяет степень ее липофильности, а аминная часть связана с ее гидрофильностью. В соответствии с их химической структурой МА подразделяются на две «родственные связи» группы: аминоэфирные анестетики и аминоамидные анестетики (табл. 10).

Таблица 10. Молекулярные структуры типичных представителей МА

Молекулярные структуры типичных представителей МА, использованных в работе.

Тип анестезирующих препаратов	Промежуточная связь	Представитель
Аминоамидные анестетики	$\text{—NH—C(=O)—C—C—}$	Лидокаин гидрохлорид:  Артикаин гидрохлорид: 
Аминоэфирные анестетики	$\text{—C(=O)—O—C—}$	Прокаин гидрохлорид: 

В частности, прокаин (2-диэтиламиноэтил-4-аминобензоат, Pro) местноанестезирующий препарат аминоэфирного типа, впервые

синтезированный в 1905 г. [117]. Универсальным и наиболее часто используемым анестетиком аминоксидного типа является лидокаин (2-(диэтиламино)-N-(2,6-диметилфенил)ацетамид, Lid), открытый в 1946 г. [118]. Эти препараты всегда использовались в качестве основных компонентов клинической анестезии и все чаще используются для лечения острой и хронической боли новыми и инновационными способами. Недавно было показано, что Lid проявляет цитопротекторные свойства, а его инфузия у пациентов с COVID-19 может снижать образование нейтрофильных внеклеточных ловушек (NET) и модулировать тяжесть заболевания [119]. В настоящее время известно большое количество препаратов амидного ряда, обладающих свойствами местной анестезии [120]. Например, артикаин (метил-4-метил-3-[2-(пропиламино)-пропаноиламино]-тиофен-2-карбоксилат, Art) является наиболее популярным стоматологическим местным анестетиком во многих европейских странах [121]. В то же время МА обладают как системной, так и местной токсичностью [122]. Они могут вызывать некоторые побочные негативные эффекты, такие как сердечнососудистые и аллергические реакции, способные даже вызвать анафилактический шок, дерматит и крапивницу, жжение и покалывание, что стало большой проблемой [123].

Поскольку системная токсичность, приписываемая МА, зависит от дозы, необходимы надежные аналитические методы для их точного количественного определения в фармацевтических препаратах и биологических жидкостях. На сегодняшний день в литературе описаны различные аналитические методы определения МА. Наиболее распространенными методами, применяемыми для этих целей, являются ВЭЖХ в сочетании с различными методами детектирования [124–126]. ЖХ-МС также используется для анализа анестетиков в нескольких матрицах образцов [127]. В настоящее время много усилий уделяется электрохимическим методам, которые являются недорогими и быстрыми, что делает их предпочтительными методами обнаружения МА [128,129].

Некоторые из этих методов используют потенциометрические датчики ионов [130,131]. В отличие от большинства описанных методов, применимых для измерения общей концентрации МА, потенциометрические датчики позволяют селективно обнаруживать катионы местных анестетиков. Это свойство представляется очень важным, поскольку МА существуют в организме в двух формах: незаряженной (отвечающей за быстрое проникновение через клеточную мембрану) и ионизированной (наиболее активной).

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

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

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

Другим очень важным параметром, который следует учитывать для достижения наилучших характеристик ионных сенсоров, является природа пластификатора (растворителя-посредника), используемого в составе мембраны. Пластификатор обеспечивает подвижность мембранообразующих соединений, диэлектрические и механические свойства полимерной мембраны. При выборе пластификатора основное внимание уделялось не только липофильности, но и его диэлектрической проницаемости. Результаты, полученные при изучении влияния пластификатора на потенциометрический отклик по отношению к  $\text{LiH}^+$ - и  $\text{ProH}^+$ -ионам, представлены на рис. 57 и в таблице 11.

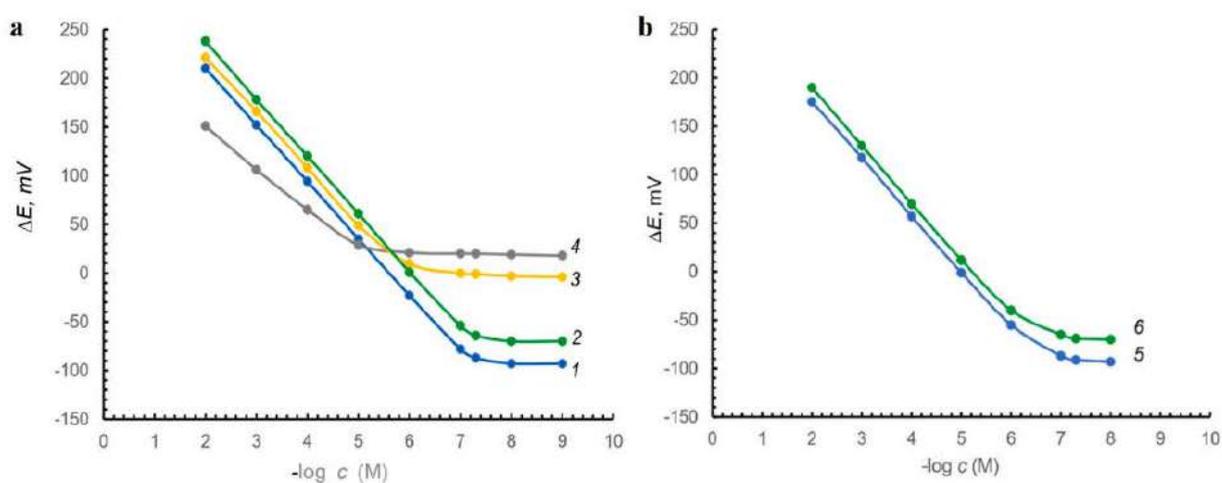


Рис 57. Кривые потенциального отклика, полученные с ПВХ-мембранными сенсорами на основе  $\text{LidH}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  (а) и  $\text{ProH}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  (б) в различных пластификаторах: ДБФ (электроды I,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

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

Активный компонент	Пластификатор	Первичный ион	Уравнение	Диапазон линейности
$\text{LidH}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$	ДБФ	$\text{LidH}^+$	$\Delta E = 57.3 \log c + 322.9$ ( $R^2 = 0.9997$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$

	ББПА		$\Delta E = 57.7 \log c + 349.5$ ( $R^2 = 0.9999$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
	ТЭГФ		$\Delta E = 56.0 \log c + 335.1$ ( $R^2 = 0.9991$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
	о-НФОЭ		$\Delta E = 40.6 \log c + 229.7$ ( $R^2 = 0.9981$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
ProH[B <sub>10</sub> H <sub>9</sub> S(C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ]	ДБФ	ProH <sup>+</sup>	$\Delta E = 57.9 \log c + 290.5$ ( $R^2 = 0.9996$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$
	ББПА		$\Delta E = 57.8 \log c + 303.7$ ( $R^2 = 0.9992$ )	$10^{-2} - 10^{-7}$

Видно, что наилучшие результаты продемонстрировали сенсоры на основе мембран ПВХ-матрицы, ароматический ДБФ ( $\epsilon_r = 6,4$ ) и алифатический ББПА ( $\epsilon_r = 5,3$ ). Напротив, датчики, изготовленные с использованием более полярных пластификаторов, таких как ТЭГФ ( $\epsilon_r = 9,9$ ) и о-НФОЭ ( $\epsilon_r = 21,0$ ), показали суб-Нернстовский наклон и худшие значения нижнего предела обнаружения по сравнению с описанными выше. Полученные результаты можно объяснить следующим образом. В основном константа ассоциации ( $K_{асс}$ ) ионно-парных комплексов описывается уравнением Игена-Денисона-Рамзи-Фуосса ( $T = 293 \text{ K}$ ) [134] в виде:

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

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

анестетик) в мембранной фазе, образованной ДБФ или ББПА, выше, чем в ТЭГФ или о-НФОЭ.

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

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

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

Мешающий ион	$\log K^{\text{pot}}_{\text{LAN}^+ / j}$			
	$\text{LiH}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$		$\text{PrOH}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$	
	ДБФ (Электрод I)	ББПА (Электрод II)	ДБФ Электрод V)	ББПА (Электрод VI)
$\text{Li}^+$	-4.09	-3.84	-3.42	-3.12
$\text{Na}^+$	-.349	-3.62	-3.26	-3.06
$\text{K}^+$	-3.88	-3.51	-2.93	-3.04
$\text{Rb}^+$	3.92	-4.00	-3.17	-3.12
$\text{Cs}^+$	-4.01	-4.19	-3.89	-3.92
$\text{Ca}^{2+}$	-4.52	-4.88	-3.82	-3.85
$\text{Sr}^{2+}$	-4.79	-4.85	-3.92	-3.79
$\text{Ba}^{2+}$	-5.15	-4.58	-3.97	-3.68
$\text{NH}_4^+$	-3.01	-2.82	-2.74	-2.69
Глицин	-3.47	-3.24	-2.83	-2.72
Валин	-3.41	-3.48	-2.79	-2.84
$\beta$ -Аланин	-3.55	-3.72	-2.92	-3.05
L,D-Тирозин	-3.17	-3.23	-2.54	-2.41

Мочевина	-4.03	-4.15	-3.16	-3.21
Фруктоза	-4.38	-4.77	-3.68	-3.85
Глюкоза	-4.39	-4.82	-3.70	-3.89
Сахароза	-4.42	-5.05	-3.75	-4.11
ProH <sup>+</sup>	-1.40	-1.22	-	-
LidH <sup>+</sup>	-	-	-0.07	-0.13
ArtH <sup>+</sup>	-	-	0.23	0.17

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

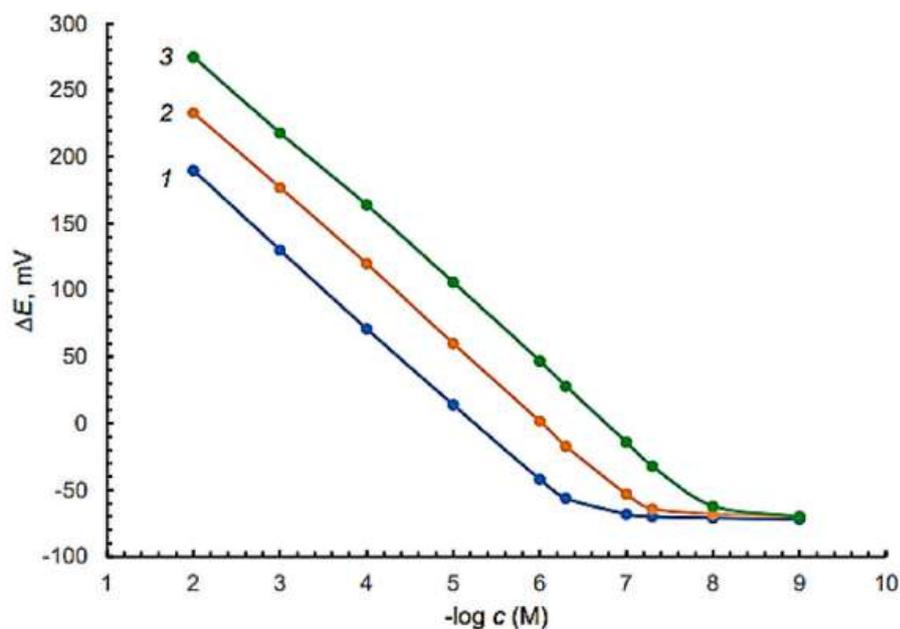


Рис. 58. Потенциометрические кривые отклика, полученные при прямом потенциометрическом детектировании Pro-HCl (1), Lid-HCl (2) и Art-HCl (3) с использованием электрода VI в их чистых растворах (0,1 М ацетатный буфер, pH 4,67).

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

Параметр	Аналит		
	Прокаин	Лидокаин	Артикаин
Наклон, мВ/дек	59.0 ± 0.3	59.6 ± 0.7	59.4 ± 0.5
Верхний предел, мВ	328 ± 2	328 ± 3	409 ± 2
Коэффициент корреляции, R <sup>2</sup>	0.9998	0.9997	0.9996
Диапазон линейности, М	5×10 <sup>-7</sup> –1×10 <sup>-2</sup>	7×10 <sup>-8</sup> –1×10 <sup>-2</sup>	4×10 <sup>-8</sup> –1×10 <sup>-2</sup>
Предел обнаружения, М	1×10 <sup>-7</sup>	2×10 <sup>-8</sup>	1×10 <sup>-8</sup>
Предел обнаружения,	0.024	0.005	0.003

мкг/мл			
Предел количественного измерения, М	$5 \times 10^{-7}$	$7 \times 10^{-8}$	$4 \times 10^{-8}$
Предел количественного измерения, мкг/мл	0.118	0.016	0.012
Время отклика, $t_{95}$	18	20	22

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

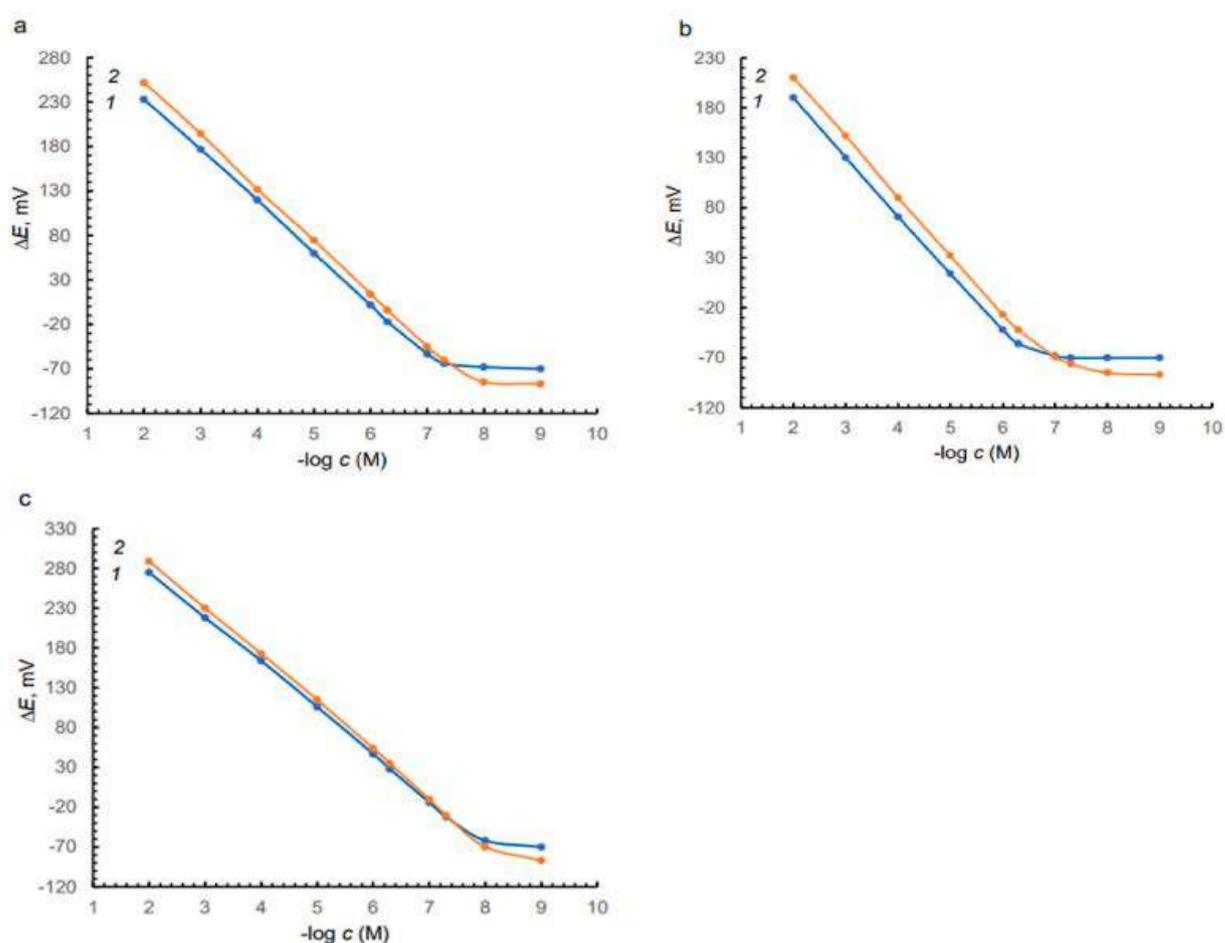


Рис. 59. Потенциометрические кривые отклика, полученные для  $ProH^+$  (a),  $LidH^+$  (b) и  $ArtH^+$  (c) с помощью  $MAN^+$ -сенсора на основе ионно-парного комплекса  $ProH[B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$  без (1) и с (2)  $(C_{12}H_{25})_4N[B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$ .

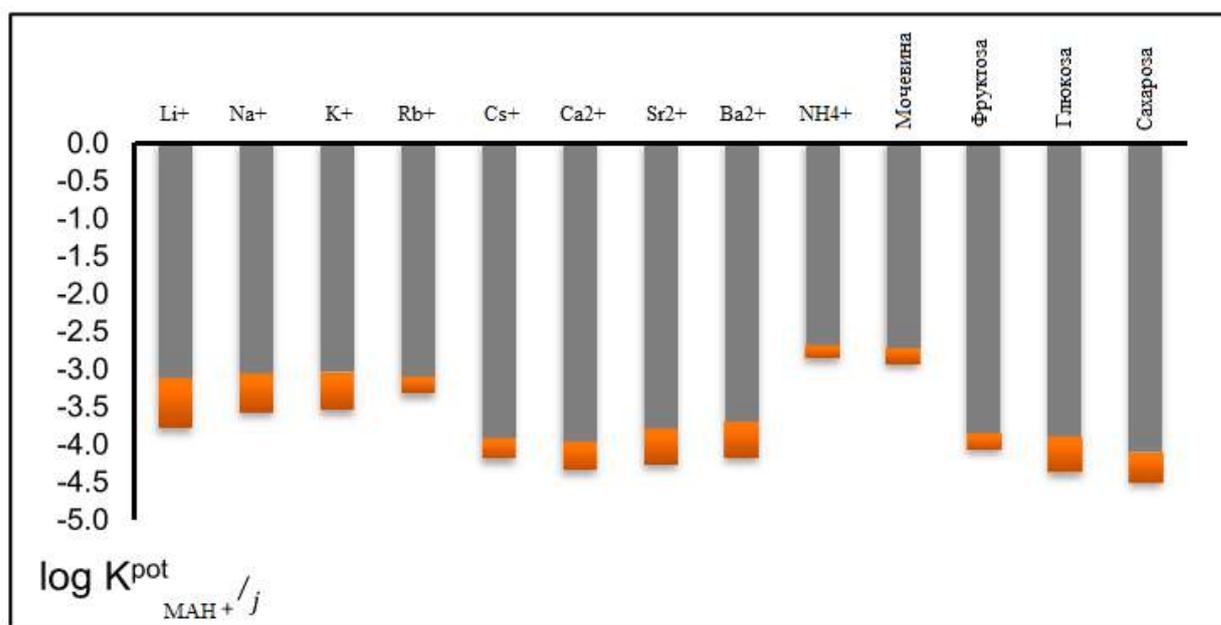


Рис. 60. Влияние введения  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  в мембранную фазу на улучшение потенциометрической селективности  $\text{MAH}^+$ -сенсора (электрод VII) по отношению к  $\text{ProH}^+$ -ионам ( $-\Delta \lg K^{\text{pot}}_{\text{MAH}^+/j}$ ).

Заметное снижение нижнего предела обнаружения и дополнительное улучшение потенциометрической селективности сенсора можно объяснить в основном модификацией состава ионита в мембране. Включение  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  и снижение концентрации  $\text{ProH}^+$  в мембранную фазу подавляло трансмембранные потоки ионов. Кроме того, добавка представляет собой согласованную несольватированную ионную ассоциацию, содержащую крупный гидрофобный анион, который, по-видимому, не участвует в ионообменных процессах на границе раздела мембрана-водный раствор.

Результаты показывают, что новый датчик имеет гораздо более низкий предел обнаружения, чем ионные датчики, ранее предложенные для обнаружения МА (табл. 11). Датчик показал хорошие характеристики при хранении и использовался в течение примерно шести месяцев (100 измерений) без значительных отклонений наклона и нижнего предела обнаружения. Потенциал в определенном контрольном растворе оставался

практически одинаковым ( $\pm 0,5$  мВ) в течение всего срока службы сенсора. Таким образом, для дальнейшего исследования был выбран разработанный сенсор на основе мембраны, содержащей смесь  $\text{ProH}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  и  $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$  (электрод VII).

### Оценка рабочего диапазона pH

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

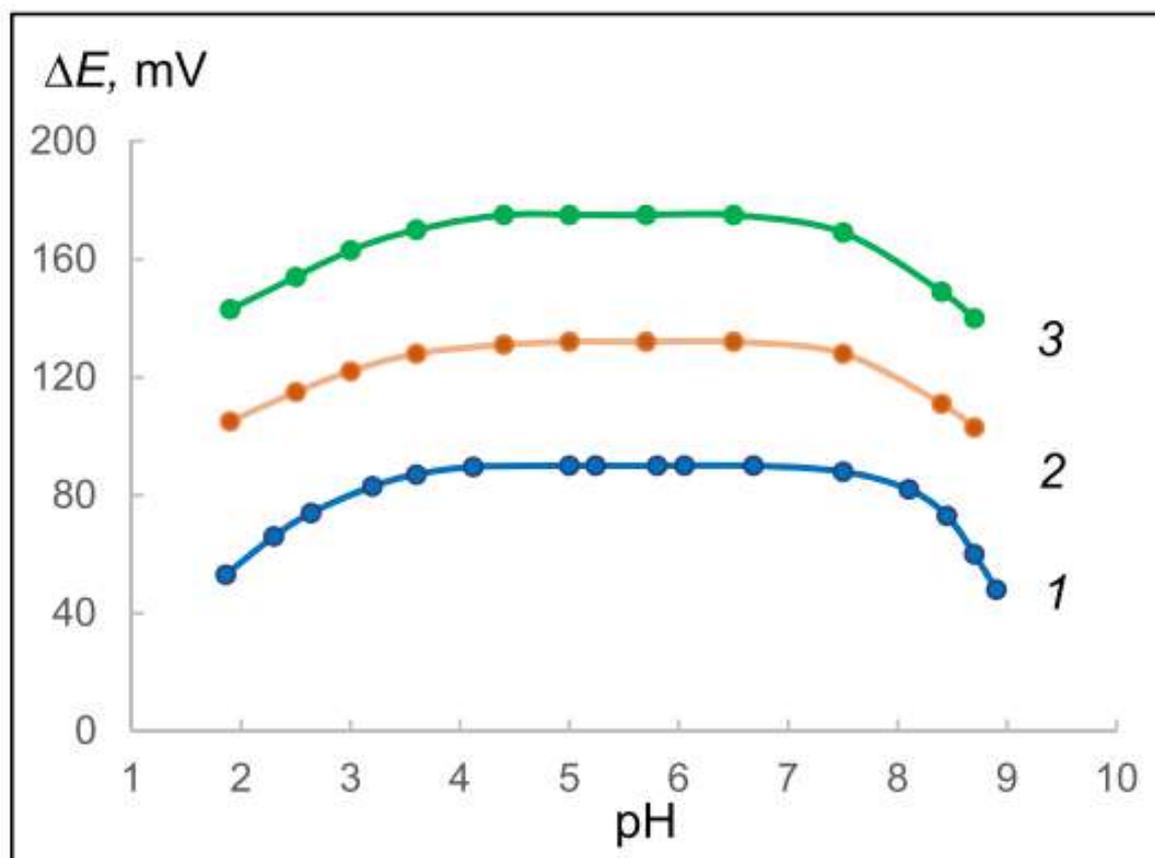
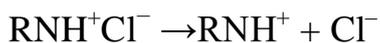


Рис. 61. Влияние pH исследуемого раствора ( $1.0 \times 10^{-4}$  М МА·HCl) на потенциальный отклик разработанного  $\text{MAH}^+$ -сенсора (электрод VII) на  $\text{ProH}^+$  (1),  $\text{LidH}^+$  (2) и  $\text{ArtH}^+$  (3).

Полученные профили потенциал–pH показали, что значения потенциала были достаточно постоянными в диапазоне pH 3.6–7.4, 3.6–7.5 и 3.7–8.2 для

ионов LidH<sup>+</sup>-, ArtH<sup>+</sup>- и ProH<sup>+</sup>- соответственно. Как при более высоких, так и при более низких значениях pH отображаемые потенциалы уменьшались. Этот эффект можно объяснить тем, что соли местных анестетиков ионизируются в растворах с образованием катиона четвертичного амина, находящегося в равновесии с непротонированной (свободное основание) формой:



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

### Оценка метода

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

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

Аналит	Концентрация МА·НСl, $\mu\text{M}$			
	Взято	Обнаружено	Отклонение, %	$\sigma$ , % (n=6)
Pro·НСl	1.00	1.01 $\pm$ 0.04	101.0	3.19
	5.00	4.97 $\pm$ 0.09	99.4	1.50
	10.0	10.1 $\pm$ 0.2	101.0	1.60
	100.0	99.8 $\pm$ 1.6	99.8	1.24
Lid·НСl	0.50	0.49 $\pm$ 0.02	98.0	3.28
	1.00	1.01 $\pm$ 0.02	101.0	1.59
	5.00	5.04 $\pm$ 0.07	100.8	1.12
	20.00	19.8 $\pm$ 0.21	99.0	0.85
	100.0	100.5 $\pm$ 0.7	100.5	0.56
Art·НСl	0.10	0.102 $\pm$ 0.004	102.0	3.44
	0.50	0.506 $\pm$ 0.017	101.2	2.69
	2.00	1.99 $\pm$ 0.04	99.5	1.62
	10.00	10.03 $\pm$ 0.16	100.3	1.28
	50.00	49.90 $\pm$ 0.47	99.8	0.76
	100.0	100.50 $\pm$ 0.8	100.5	0.64

### Анализ реальных образцов

Разработанный потенциметрический метод был успешно применен для определения выделенных МА в двух типах реальных образцов методом стандартной добавки, при котором к исследуемому раствору ЛС добавляли фиксированные объемы стандартного раствора аналита. Изменения показаний мВ регистрировали для каждого шага и использовали для расчета концентрации аналита в образце. Результаты анализа коммерческих

растворов Lid·HCl, Art·HCl или Pro·HCl приведены в табл. 15. Как видно, концентрации образцов, определенные по предлагаемому методу, близки к этикеточным значениям, а степень извлечения всех испытанных анестетиков было почти количественным.

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

Образец №	Аналит	Заявлено (мг/мл)	Определено по методу (n=50)		
			Найдено, мг/мл	Отклонение, %	$\sigma$ , %
1	Lid·HCl	20.0	20.20 ± 0.30	101.0	1.19
2		20.0	19.95 ± 0.35	99.8	1.41
3		10.0	9.92 ± 0.09	99.6	0.73
4		100.0	100.5 ± 0.70	100.5	0.56
5	Pro·HCl	5.0	4.98 ± 0.09	99.7	1.45
6	Art·HCl	40.0	40.36 ± 0.62	100.9	1.24

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

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

Аналит	Добавлено ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Обнаружено ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Отклонение, %	$\sigma$ , %
Лидокаин	0.50	0.49±0.03	98.0	4.9
	1.00	0.98±0.04	98.0	3.3
	2.00	2.01±0.05	100.5	2.0
	5.00	4.97±0.07	99.2	1.1
	10.0	9.98±0.09	99.8	0.7
	20.0	20.2±0.23	101.0	0.9
Прокаин	2.00	2.03±0.07	101.5	2.8
	5.00	5.07±0.12	101.4	1.9
	10.0	10.1±0.2	99.0	1.6
	20.0	20.3±0.4	101.5	1.2
	30.0	29.7±0.5	99.4	1.4

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

## Выводы

- 1) Разработан метод направленного получения моно-*S*-замещенных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона с высокими выходами целевых продуктов. Метод является многоступенчатым и основан на  $\beta$ -элиминировании пропионитрильной группы  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  в соответствующих сульфониевых производных  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{S(R)CH}_2\text{CH}_2\text{CN}]$  под действием основания.
- 2) Получен новый класс соединений – несимметрично ди-*S,S*-замещенные производные сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ , которые имеют различные функциональные *экзо*-полиэдрические группы. Данные соединения были получены в одну стадию алкилированием моно-*S*-замещенных производных  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$  алкилгалогенидами благодаря высокой активности сульфанильного атома серы. Синтез  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_1\text{R}_2]^-$  и подобных соединений позволяет значительно модифицировать свойства кластерных соединений, раскрывая их химический потенциал для новых областей применения.
- 3) Подробно изучено строение и свойства полученных веществ, установлены структуры и определены длины связей методом РСА монокристаллов, а так же рассчитаны заряды атомов для различных соединений методом DFT. Установлено, что склонность к реакциям нуклеофильного присоединения по атому серы в анионе  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  наименьшая и возрастает более чем в пять раз в моно-замещенных производных, что и объясняет, невозможность их прямого получения из сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона.
- 4) Проведено сравнение нуклеофильных свойств для анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SR}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SR}]^{2-}$  и незамещенных  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  расчетом функции Фукуи. Определено, что нуклеофильные свойства атома серы для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SR}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]^{2-}$  заметно больше, чем в соединениях

$[B_{10}H_9SR]^{2-}$ , в то время как в анионе  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  нуклеофильность SH-группы наименьшая. Данные различия объясняют тот факт, что реакции алкилирования сульфанил-квозо-додекаборатного аниона протекают при комнатной температуре, в отличие от аналогичных реакций с сульфанил-квозо-декаборатным анионом.

- 5) Изучены потенциометрические функции для ион-селективных мембран, содержащих разные производные *квозо*-декаборатного аниона. Установлено, что на электродные параметры, прежде всего, влияет липофильность соединения. При сравнении мембран с новыми активными компонентами и мембран с традиционными бор-содержащими компонентами, выявлено, что сенсоры с кластерными *квозо*-боратными соединениями обладают лучшими потенциометрическими характеристиками.
- 6) На основе сульфониевых производных *квозо*-боратного аниона разработан ион-селективный сенсор для определения лидокаина, прокаина и артикаина в водных растворах. Полученный сенсор обладает высокой избирательностью по отношению к изучаемым ионам, пределом обнаружения до  $1 \times 10^{-8}$  М, линейным диапазоном при концентрациях  $4 \times 10^{-8}$ – $1 \times 10^{-2}$  М. Изучены эксплуатационные характеристики электрода: время отклика от 18 секунд, рабочий диапазон рН от 3.6 до 7.5, срок службы около 6 месяцев. Проведены эксперименты по определению местных анестетиков в реальных образцах и модельных растворах мочи, отклонение составило не более 1% и 2%, соответственно

## Список литературы

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

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

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

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

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

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

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

78. О.А. Мухина, И.А. Назарова, Н.В. Шведене. АЗОПРОИЗВОДНОЕ ФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ КАК АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ МЕМБРАНЫ, ОБРАТИМОЙ К САЛИЦИЛАТ-АНИОНУ // ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ. 2003. Vol. 44, № 2. P. 131–134.
79. Xu L. et al. A novel salicylate-selective electrode based on a Sn(IV) complex of salicylal-imino acid Schiff base // *Anal Bioanal Chem.* 2005. Vol. 381, № 3. P. 781–787.
80. Hassan S.S.M. et al. Determination of diclofenac in pharmaceutical preparations using a novel PVC membrane sensor // *Die Pharmazie-An International Journal of Pharmaceutical Sciences.* Avoxa-Mediengruppe Deutscher Apotheker GmbH, 2003. Vol. 58, № 1. P. 29–31.
81. Schaller Ulrich. et al. Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers // *Anal Chem.* 1994. Vol. 66, № 3. P. 391–398.
82. Егоров В.В. et al. ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ ИОНООБМЕННИКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИПОФИЛЬНЫМИ ПРОТИВОИОНАМИ: МЕХАНИЗМ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ И ПРИРОДА ЭЛЕКТРОДНОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ // *Электрохимия. Федеральное государственное бюджетное учреждение "Издательство "Наука"*, 1998. Vol. 34, № 2. P. 150–154.
83. Bakker E., Bühlmann P., Pretsch E. Polymer Membrane Ion-Selective Electrodes-What are the Limits? // *Electroanalysis.* 1999. Vol. 11, № 13. P. 915–933.
84. Sokalski T. et al. Large Improvement of the Lower Detection Limit of Ion-Selective Polymer Membrane Electrodes // *J Am Chem Soc.* 1997. Vol. 119, № 46. P. 11347–11348.
85. Ceresa A., Sokalski T., Pretsch E. Influence of key parameters on the lower detection limit and response function of solvent polymeric membrane ion-selective electrodes // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2001. Vol. 501, № 1–2. P. 70–76.
86. Qin W., Zwickl T., Pretsch E. Improved Detection Limits and Unbiased Selectivity Coefficients Obtained by Using Ion-Exchange Resins in the Inner Reference Solution of Ion-Selective Polymeric Membrane Electrodes // *Anal Chem.* 2000. Vol. 72, № 14. P. 3236–3240.

87. Morf W.E., de Rooij N.F., Pretsch E. Influence of cationic and anionic additives on the electrical properties of ionophore-based ion-selective membranes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. Vol. 581, № 2. P. 265–274.
88. Plaza S. et al. Potentiometric sensor for the measurement of Cd<sup>2+</sup> transport in yeast and plants // *Anal Biochem*. 2005. Vol. 347, № 1. P. 10–16.
89. Tompa K. et al. Ion-Selective Supported Liquid Membranes Placed under Steady-State Diffusion Control // *Anal Chem*. 2005. Vol. 77, № 23. P. 7801–7809.
90. Кулапина Е.Г., Баринова О.В. Ионоселективные электроды для определения азотсодержащих лекарственных средств // *Журн. аналит. химии*. 2001. Vol. 56, № 5. P. 518–522.
91. Kharitonov S. V. Electrochemical Response Characteristics and Analytical Application of Papaverine Ion-Selective Membrane Electrodes // *Anal Lett*. 2006. Vol. 39, № 2. P. 259–273.
92. Alizadeh N., Mehdipour R. Drug-selective electrode for ketamine determination in pharmaceutical preparations and electrochemical study of drug with BSA // *J Pharm Biomed Anal*. 2002. Vol. 30, № 3. P. 725–731.
93. Харитонов С.В. Транспортные свойства селективных мембран, обратимых к катионам азотсодержащих органических оснований: проницаемость и поток ионов // *Журнал аналитической химии. Федеральное государственное бюджетное учреждение "Российская академия наук"*, 2003. Vol. 58, № 2. P. 199–206.
94. Карандеева Н.И. et al. Влияние ионного переноса и природы матрицы на электродные характеристики ионселективных электродов обратимых к производным имидазола // *Журн. аналит. химии*. 1998. 1998. Vol. 53, № 6. P. 544.
95. Kageji T. et al. Optimal timing of neutron irradiation for boron neutron capture therapy after intravenous infusion of sodium borocaptate in patients with glioblastoma // *International Journal of Radiation Oncology\*Biography\*Physics*. 2001. Vol. 51, № 1. P. 120–130.
96. Bruker Corp. APEX3 Crystallography Software Suite. Madison, 2016.

97. Krause L. et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *J Appl Crystallogr.* 2015. Vol. 48, № 1. P. 3–10.
98. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with *SHELXL* // *Acta Crystallogr C Struct Chem.* 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
99. Dolomanov O. V. et al. *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program // *J Appl Crystallogr.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
100. Spackman P.R. et al. *CrystalExplorer* : a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // *J Appl Crystallogr.* 2021. Vol. 54, № 3. P. 1006–1011.
101. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2008. Vol. 10, № 44. P. 6615.
102. Hehre W., Ditchfield R., Pople J. Theoretical investigations on the solvation process // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56, № 25572562. P. 32.
103. Angeli C. et al. Third-order multireference perturbation theory: The *n*-electron valence state perturbation-theory approach // *J Chem Phys.* 2006. Vol. 124, № 5.
104. Nikolaienko T.Y., Bulavin L.A. Localized orbitals for optimal decomposition of molecular properties // *Int J Quantum Chem.* 2019. Vol. 119, № 3.
105. Nikolaienko T.Y., Bulavin L.A., Hovorun D.M. JANPA: An open source cross-platform implementation of the Natural Population Analysis on the Java platform // *Comput Theor Chem.* 2014. Vol. 1050. P. 15–22.
106. Bader R.F.W. *A quantum theory* // Clarendon: Oxford, UK. 1990. Vol. 556.
107. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // *J Comput Chem.* 2012. Vol. 33, № 5. P. 580–592.
108. LU T., CHEN F. ATOMIC DIPOLE MOMENT CORRECTED HIRSHFELD POPULATION METHOD // *J Theor Comput Chem.* 2012. Vol. 11, № 01. P. 163–183.
109. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды: Пер. с англ. Химия. Ленингр. отд-ние, 1979.
110. Никольский БП М.Е.А. Ионоселективные электроды. 1980.

111. Pungor E. A Practical Guide to Instrumental Analysis. CRC Press, 2020.
112. Klyukin I.N. et al. Theoretical study of closo-borate derivatives of general type  $[B_nH_{n-1}COR]^{2-}$  ( $n = 6, 10, 12$ ;  $R = H, CH_3, NH_2, OH, OCH_3$ ) – Borylated analogue of organic carbonyl compounds // Polyhedron. 2020. Vol. 187.
113. Kubasov A.S. et al. Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-closo-decaborate anion  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  // Inorganica Chim Acta. 2018. Vol. 477. P. 277–283.
114. Lirk P., Hollmann M.W., Strichartz G. The Science of Local Anesthesia: Basic Research, Clinical Application, and Future Directions // Anesth Analg. 2018. Vol. 126, № 4. P. 1381–1392.
115. Bezerra M.M. et al. A brief history behind the most used local anesthetics // Tetrahedron. 2020. Vol. 76, № 47. P. 131628.
116. Taylor A., McLeod G. Basic pharmacology of local anaesthetics // BJA Educ. 2020. Vol. 20, № 2. P. 34–41.
117. Al-Badr A.A., Tayel M.M. Procaine Hydrochloride. 1999. P. 395–458.
118. Kumar M., Chawla R., Goyal M. Topical anesthesia // J Anaesthesiol Clin Pharmacol. 2015. Vol. 31, № 4. P. 450.
119. Finnerty D.T., Buggy D.J. A novel role for lidocaine in COVID-19 patients? // Br J Anaesth. 2020. Vol. 125, № 4. P. e391–e394.
120. Decloux D., Ouanounou A. Local Anaesthesia in Dentistry: A Review // Int Dent J. 2021. Vol. 71, № 2. P. 87–95.
121. Snoeck M. Articaine: a review of its use for local and regional anesthesia // Local Reg Anesth. 2012. P. 23.
122. Sekimoto K., Tobe M., Saito S. Local anesthetic toxicity: acute and chronic management // Acute medicine & surgery. Wiley Online Library, 2017. Vol. 4, № 2. P. 152–160.
123. Becker D.E., Reed K.L. Local anesthetics: review of pharmacological considerations // Anesth Prog. 2012. Vol. 59, № 2. P. 90.
124. Baniceru M., Manda C.V., Popescu S.M. Chromatographic analysis of local anesthetics in biological samples // J Pharm Biomed Anal. 2011. Vol. 54, № 1. P. 1–12.

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

136. Strichartz G.R. et al. Fundamental Properties of Local Anesthetics. II. Measured Octanol // *Anesth Analg.* 1990. Vol. 71, № 2. P. 158–170.
137. Гордон Д.Е. Органическая химия растворов электролитов: Пер. с англ. Мир, 1979.
138. Moffat A.C. et al. Clarke's analysis of drugs and poisons. Pharmaceutical press London, 2011. Vol. 3.

## Список публикаций

1. Kubasov, A. S., **Turyshev, E. S.**, Golubev, A. V., Bykov, A. Y., Zhizhin, K. Y., & Kuznetsov, N. T. (2020). The method for synthesis of 2-sulfonium closodecaborate anions derivatives with exo-polyhedral aminogroups. *Inorganica Chimica Acta*, 507, 119589.
2. Kubasov, A. S., **Turyshev, E. S.**, Kopytin, A. V., Shpigun, L. K., Zhizhin, K. Y., & Kuznetsov, N. T. (2021). Sulfonium closohydridodecaborate anions as active components of a potentiometric membrane sensor for lidocaine hydrochloride. *Inorganica Chimica Acta*, 514, 119992.
3. Kubasov, A. S., **Turyshev, E. S.**, Novikov, I. V., Gurova, O. M., Starodubets, P. A., Golubev, A. V., ... & Kuznetsov, N. T. (2021). Theoretical and experimental comparison of the reactivity of the sulfanyl-closodecaborate and sulfanyl-closododecaborate anions and their mono-S-substituted derivatives. *Polyhedron*, 206, 115347.
4. **Turyshev, E. S.**, Kopytin, A. V., Zhizhin, K. Y., Kubasov, A. S., Shpigun, L. K., & Kuznetsov, N. T. (2022). Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor. *Talanta*, 241, 123239.
5. Zhizhin, K. Y., **Turyshev, E. S.**, Kopytin, A. V., Shpigun, L. K., Kuznetsov, N. T., Simonenko, N. P., ... & Betenev, G. I. (2022). Polymer nanocarbon materials as ion-to-electron transducers in solid-contact ion-selective electrodes. *Наносистемы: физика, химия, математика*, 13(6), 688-697.
6. Kopytin, A. V., **Turyshev, E. S.**, Madraimov, M. S., Kubasov, A. S., Zhizhin, K. Y., Shpigun, L. K., & Kuznetsov, N. T. (2023). Ion-Selective Membrane Electrode for Determination of the Octahydrotriborate Anion. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 68(1), 6-12.
7. **Turyshev, E. S.**, Kubasov, A. S., Golubev, A. V., Zhizhin, K. Y., & Kuznetsov, N. T. (2023). Potentiometric Method for Determining Biologically Non-Degradable Antimicrobial Substances. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 68(12), 1841-1847.

8. Zhizhin, K. Y., **Turyshev, E. S.**, Shpigun, L. K., Gorobtsov, P. Y., Simonenko, N. P., Simonenko, T. L., & Kuznetsov, N. T. (2024). Poly (vinyl chloride)/Nanocarbon Composites for Advanced Potentiometric Membrane Sensor Design. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(2), 1124.

9. **Е.С. Турышев** Потенциометрические датчики с углеродными наночастицами в качестве ион-электронных переносчиков XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 03–07 апреля 2023 года.

10. **Е.С. Турышев** Электрохимический метод определения неразлагаемых антимикробных веществ на основе ион-селективной мембраны Материалы Международной научно-практической конференции им. Д.И. Менделеева, посвящённой 15-летию Института промышленных технологий и инжиниринга : Сборник статей. В 3-х томах, Тюмень, 16–18 ноября 2023 года.

11. **Е.С. Турышев** Влияние природы пластификатора на электроаналитические параметры ион-селективного сенсора для определения липофильных органических катионов XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 03–07 апреля 2023 года.

12. **Е.С. Турышев** Потенциометрический анализ общих местных анестетиков с помощью нового высокочувствительного мембранного датчика XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии : ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ КОНФЕРЕНЦИИ, Москва, 05–08 апреля 2022 года.

13. **Е.С. Турышев** Сульфониевые производные *клозо*-декаборатного аниона [B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SH]<sup>2-</sup> с несимметричным строением экзо-полиэдрических заместителей XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии : Тезисы докладов конференции, Москва, 06–09 апреля 2021 года.

14. **Е.С. Турышев** Зависимость потенциометрических характеристик мембран на основе кластерных соединений бора для определения местных анестетиков от электропроводности пластификатора XXVIII Международная

Чугаевская конференция по координационной химии : Сборник тезисов XVIII Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений», V Молодежной школы-конференции «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Туапсе, 03–08 октября 2021 года.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица. П1. Данные присталлических структур некоторых соединений.

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

Таблица. III. Данные присталлических структур некоторых соединений.

Соединение	8	9
CCDC	2079746	2079747
Брутто-формула	$C_{57}H_{59}B_{10}NP_2S$	$C_{42}H_{69}B_{10}N_2OPS$
Молекулярная масса	960.15	789.12
Температура/К	150	150
Сингония	monoclinic	triclinic
Пространственная группа	$P2_1/n$	P-1
a/Å	11.2553(7)	10.6483(7)
b/Å	21.9990(17)	11.7668(7)
c/Å	21.9242(19)	20.7494(13)
$\alpha/^\circ$	90	81.562(2)
$\beta/^\circ$	102.142(3)	87.967(2)
$\gamma/^\circ$	90	72.137(2)
Объем ячейки/Å <sup>3</sup>	5307.1(7)	2447.6(3)
Z	4	2
$\rho_{calc}/cm^3$	1.202	1.071
$\mu/mm^{-1}$	0.161	0.131
F(000)	2016.0	848.0
Вид излучения	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ интервал углов/ $^\circ$	4.138 to 46.498	3.674 to 48.488
Собрано отражений	35798	31284
Число независимых отражений	7317 [ $R_{int} = 0.0875$ , $R_{sigma} = 0.0661$ ]	7752 [ $R_{int} = 0.0399$ , $R_{sigma} = 0.0402$ ]
Goof	1.032	1.059
Финальные индексы R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0547$ , $wR_2 = 0.1331$	$R_1 = 0.0986$ , $wR_2 = 0.2626$
Финальные индексы R [по всем данным]	$R_1 = 0.0894$ , $wR_2 = 0.1495$	$R_1 = 0.1166$ , $wR_2 = 0.2816$