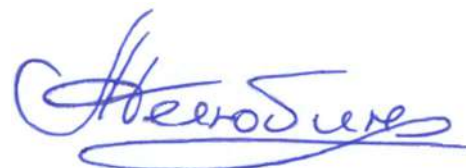


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Нелюбин Алексей Владимирович

**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ  
КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА  
С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ НИТРИЛИЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

1.4.1 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:

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

Жданов Андрей Петрович, к.х.н.

Москва – 2022

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	9
1.1 Процессы получения замещенных производных <i>клозо</i> -додекаборатного аниона .....	10
1.2 Процессы функционализации координированных нитрилов.....	23
1.2.1 Координационные соединения переходных металлов с органическими нитрилами .....	24
1.2.2 Синтез и реакционная способность нитрилиевых производных кластерных анионов бора .....	28
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	50
2.1 Физико-химические методы исследования .....	51
2.2 Синтез и очистка исходных веществ .....	53
2.3. Синтез нитрилиевых производных <i>клозо</i> -додекаборатного аниона.....	54
2.4 Взаимодействие нитрилиевых производных с <i>N</i> -нуклеофилами .....	57
2.4.1 Взаимодействие с аммиаком.....	57
2.4.2 Взаимодействие с аминокислотами .....	60
2.4.3 Взаимодействие с эфирами аминокислот.....	65
2.4.4 Пептидный синтез.....	68
2.4.5 Взаимодействие с первичными аминами .....	70
2.4.6 Взаимодействие с вторичными аминами .....	79
2.5 Взаимодействие нитрилиевых производных с <i>O</i> -нуклеофилами .....	84
2.5.1 Взаимодействие с водой.....	84
2.5.2 Взаимодействие с первичными спиртами .....	86
2.5.3 Взаимодействие с вторичными спиртами .....	90
2.6 Взаимодействие нитрилиевых производных с <i>C</i> -нуклеофилами .....	92
2.6.1 Взаимодействие с илидами фосфора .....	92
2.6.2 Взаимодействие с ацетилацетоном .....	94

2.7 Восстановление нитрилиевых производных.....	96
2.7.1 Восстановление гидразингидратом.....	96
2.7.2 Восстановление алюмогидридом лития .....	96
2.8 Получение натриевых солей для биологических испытаний.....	99
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	105
3.1 Синтез нитрилиевых производных <i>клозо</i> -декаборатного аниона.....	106
3.2 Изучение реакционной способности нитрилиевых производных по отношению к <i>N</i> -нуклеофилам .....	111
3.2.1 Взаимодействие с первичными аминами .....	111
3.2.2 Взаимодействие с вторичными аминами .....	116
3.2.3 Реакции с аминокислотами и их производными .....	120
3.3 Взаимодействие с <i>O</i> -нуклеофилами.....	122
3.3.1 Взаимодействие со спиртами.....	122
3.3.2 Гидролиз нитрилиевых производных .....	125
3.4 Взаимодействие с <i>C</i> -нуклеофилами .....	129
3.5 Восстановление <i>экзо</i> -полиэдрического нитрилиевого заместителя.....	132
3.5.1 Взаимодействие с гидразин гидратом .....	132
3.5.2 Взаимодействие с алюмогидридом лития .....	133
3.6 Исследование биологической активности.....	135
3.6.1 Определение цитотоксичности методом <i>MTT</i> .....	135
3.6.2 Определение констант связывания с белками плазмы .....	137
ВЫВОДЫ .....	140
Список цитируемой литературы.....	142
Приложение 1. Таблица кристаллографических данных.....	154

## ВВЕДЕНИЕ

*Клозо-боратные* анионы  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n= 10, 12$ ) являются одними из наиболее интересных представителей кластерных структур бора. Важнейшей особенностью, обуславливающей широкий спектр свойств, является их пространственно-ароматический характер [1]. Структурные особенности и химическое поведение данных веществ позволяет им прочно занять свое место на стыке неорганической, элементарорганической и органической химии. Они используются для синтеза новых лигандов в химии координационных соединений [2–6], в качестве катализаторов [7,8], твердых электролитов [9,10], высокоэнергичных веществ [11–15], но главной областью применения производных кластерных анионов бора является  $^{10}B$ -НЗТ [16–21]. Производное *клозо-додекаборатного* аниона  $Na_2[B_{12}H_{11}SH]$  (борокапнат натрия, BSH) является одним из двух важнейших препаратов, используемых в клинических исследованиях для борнейтронозахватной (БНЗТ) терапии. Главными недостатками данного препарата является достаточно высокая токсичность и малая селективность накопления в опухолевых клетках, что ограничивает его применение несмотря на значительное количество атомов бора в его молекуле.

Для повышения селективности доставки и снижения токсичности агентов для БНЗТ необходимо создание новых препаратов с заданными свойствами. Для решения данной проблемы необходима разработка современных и простых методов функционализации *клозо-додекаборатного* аниона, в том числе протекающих в мягких условиях и позволяющих вводить лабильные биологически активные векторные группы без образования побочных продуктов и разрушения их структуры. Таким образом, все вышеуказанные преимущества определяют **актуальность** настоящего исследования.

На примере *клозо-декаборатного* аниона было показано, что процесс нуклеофильного присоединения к нитрилевым производным позволяет получать конъюгаты кластерных анионов бора с большим числом различных классов

соединений. Данные реакции протекают в мягких условиях и характеризуются простотой синтетических операций.

До недавнего времени считалось, что нитрильные производные *клозо*-додекаборатного аниона не могут быть выделены в свободном виде из-за их высокой реакционной способности.

Сравнение реакционной способности нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона и бис(1,2-дикарболлида)кобальта показывает, что данные производные достаточно устойчивы по отношению к процессам гидролиза. Можно сделать вывод, что для получения аналогичных производных *клозо*-додекаборатного аниона ключевую роль играет правильный выбор условий проведения реакции и выбор электрофильного индуктора.

Таким образом, **целью данной работы** стала разработка методов синтеза и изучение свойств производных *клозо*-додекаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими нитрильными заместителями.

Для достижения этих целей необходимо решить ряд **задач**:

- разработать методы синтеза нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона вида  $[B_{12}H_{11}N\equiv CR]^-$ ; (R= Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr);
- изучить процессы нуклеофильного присоединения *N*-нуклеофилов к активированной нитрильной группе на примере первичных, вторичных аминов и биологически активных соединений на примере аминокислот и их сложных эфиров;
- изучить реакционную способность производных аминокислот и их эфиров в условиях пептидного синтеза;
- изучить процесс гидролиза нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона;
- исследовать реакции присоединения *O*-нуклеофилов к кратной связи нитрильных производных на примере спиртов и фенолов;
- изучить взаимодействие нитрильных производных с различными типами *C*-нуклеофилов;

- исследовать процессы восстановления нитрильных производных;
- изучить физико-химические свойства всех полученных производных, их состав и структуру.

**Научная новизна работы.** Впервые предложены методы получения производных *клозо*-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  с *экзо*-полиэдрическими нитрильными заместителями  $[B_{12}H_{11}N\equiv CR]^-$ ; (R= Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr) в индивидуальном виде. Изучена реакционная способность данных соединений в условиях реакций нуклеофильного присоединения *N*-, *O*-, *C*-нуклеофилов к связи  $C\equiv N$  нитрильного заместителя. Выявлена стерео- и региоселективность процессов нуклеофильного присоединения. Получен ряд борилированных амидинов на основе биологически активных соединений, таких как аминокислоты и олигопептиды. Проведен сравнительный анализ реакционной способности полученных нитрильных производных с аналогичными функциональными производными других кластерных анионов бора, выявлен ряд отличительных особенностей и ограничений. Получено более 80 новых соединений имидазольного, имидазного, амидинового, амидного и иминного типа. Для 23 соединений установлена кристаллическая структура методом РСА монокристаллов. Для ряда синтезированных производных изучена первичная биологическая активность методами *MTT* и связывания с белками плазмы.

**Практическая значимость.** Разработаны методы получения перспективных предшественников для создания борсодержащих соединений с потенциальной фармакологической активностью – нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона  $[B_{12}H_{11}NCR]^-$  (R= Me, Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>i</sup>Pr) в препаративно значимых количествах. Показано что данные реакции протекают в мягких условиях, с высокими выходами и характеризуются простотой синтетических операций.

Создана и реализована группа новых подходов для направленного синтеза производных *клозо*-додекаборатного аниона с заданными свойствами, включающая ряд регио- и стереоселективных процессов. Методами *MTT* и

связывания с белками плазмы было установлено, что изученные соединения проявляют меньшую цитотоксичность, чем используемые в клинической практике препараты сравнения, а также демонстрируют селективное поглощение опухолевыми клетками и таким образом являются перспективными для дальнейших исследований в качестве агентов для БНЗТ.

**На защиту выносятся следующие положения:**

- новые методы получения производных *клозо*-додекаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими нитрилевыми заместителями;
- новые методы синтеза борилированных амидинов на основе взаимодействия нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона с первичными и вторичными аминами. Получение борилированных амидинов методами пептидного синтеза.
- новые методы синтеза борилированных имидатов, иминолов, и амидов на основе присоединения *O*-нуклеофилов к нитрилевым производным *клозо*-додекаборатного аниона;
- взаимодействие нитрилевых производных аниона  $[B_{12}H_{11}NCR]^-$  ( $R = Me, Et, {}^nPr, {}^iPr$ ) с *C*-нуклеофилами на примере илидов фосфора и карбанионов, как новый синтетический путь получения борилированных иминов;
- разработка селективных методов получения моноалкиламмоний-*клозо*-додекаборатов и аммоний-*клозо*-додекаборатного аниона путем восстановления нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона.

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

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2019; X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2020; XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2021; V Молодежная школа-

конференция Физико-химические методы в химии координационных соединений, Туапсе 2021; XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2022.

**Публикации.** Основные результаты диссертации были опубликованы в 4 статьях в специализированных рецензируемых журналах из перечня научных изданий, рекомендуемых Учёным советом ИОНХ РАН, а также в 4 тезисах докладов на вышеуказанных научных конференциях.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения совокупности современных высокоточных физико-химических методов анализа и исследования, взаимодополняющих полученные сведения.



**ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

## 1.1 Процессы получения замещенных производных

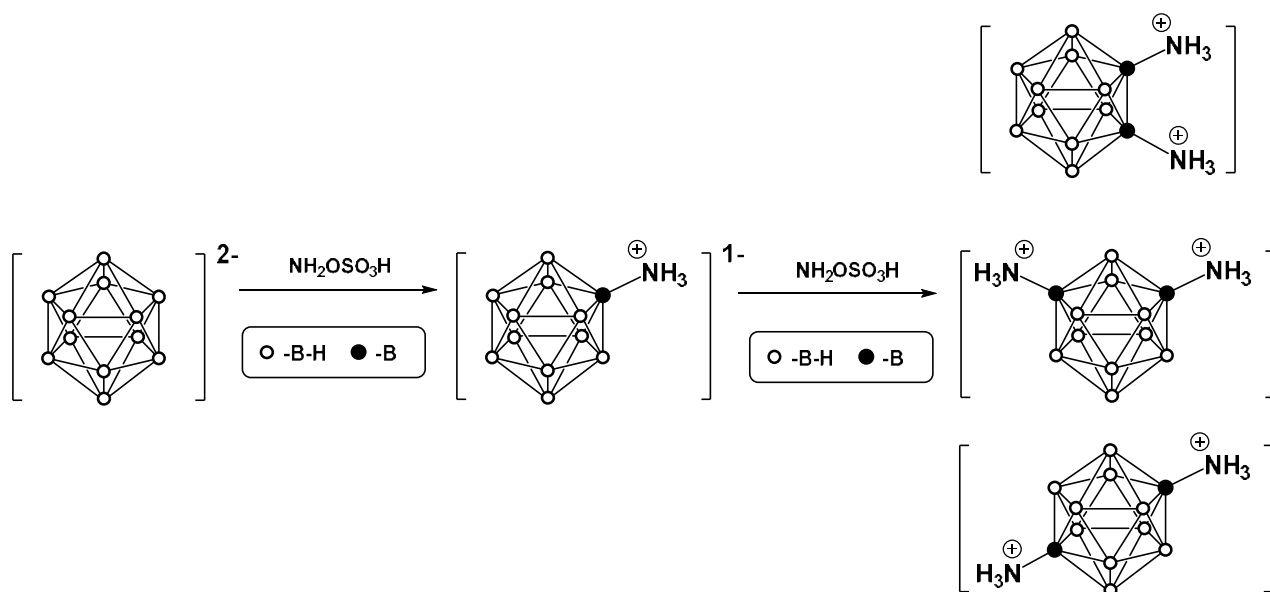
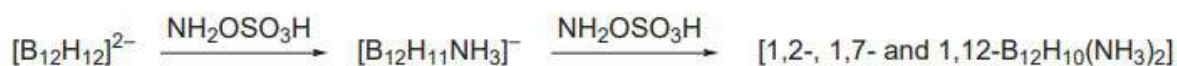
### *клозо-додекаборатного аниона*

Одно из центральных мест в химии бора занимают высшие кластерные анионы бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ). Их анионный характер позволяет синтезировать соединения с различными заданными свойствами путем простой замены катионов [11–15] и получением различных координационных соединений [22–25], в которых кластерные анионы могут выступать в роли как внешнесферных, так и внутрисферных лигандов. Дальнейшее расширение спектра свойств получаемых продуктов может быть достигнуто путем замещения атомов водорода с сохранением борного остова.

Благодаря пространственно-ароматической структуре *клозо-додекаборатного аниона*, он может вступать в реакции замещения *экзо-полиэдрических* атомов водорода с сохранением борного остова. На процесс протекания данных процессов существенное влияние оказывают природа реагентов и условия проведения реакций. В общем случае *клозо-додекаборатный анион* может вступать в реакции, протекающие по радикальному механизму (реакции галогенирования) или по механизму электрофильного замещения. Данные реакции протекают в относительно жестких условиях и с малой степенью селективности. В результате данных реакций обычно образуется смесь большого числа продуктов различной степени замещения и изомерного состава. Отдельно следует выделить реакции электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (EINS) и *инсо-* замещения. Данные реакции обладают четко выраженной ступенчатостью и протекают в более мягких условиях.

Дальнейшим развитием методов получения замещенных кластерных анионов бора стал подход, при котором процесс модификации затрагивает не борный остов, а предварительно введенный заместитель. К такому типу реакций относятся реакции раскрытия циклических оксониевых заместителей, алкилирование групп  $-SH$ ,  $-OH$ ,  $-NH$ , присоединение к кратным связям, методы пептидного синтеза.

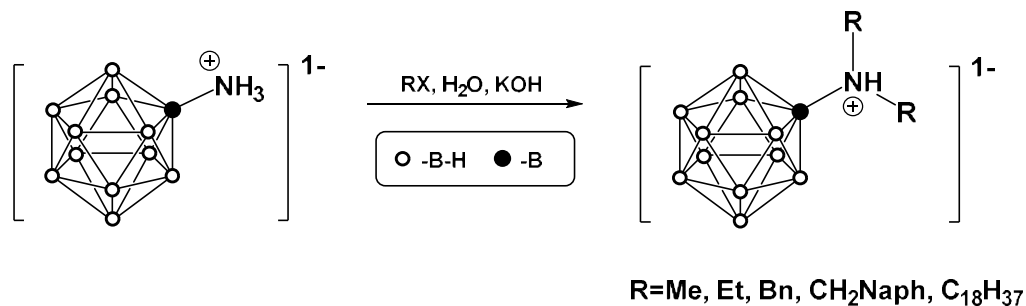
Центральное место в химии производных *клозо*-додекаборатного аниона со связью В-N занимает аммоний-*клозо*-додекаборат. До недавнего времени единственным способом его получения являлась реакция *клозо*-додекаборатного аниона с *O*-гидроксиламин-сульфоновой кислотой.



Данная реакция протекает по механизму электрофильного замещения и характеризуется образованием смеси продуктов моно- и дизамещения, которые в свою очередь представлены тремя изомерами с различным положением аммонийных групп [26]. Моно-аммоний-*клозо*-додекаборат в виде натриевой соли также был исследован в качестве соединения для БНЗТ. Как было показано в исследованиях цитотоксичности, аммоний-*клозо*-додекаборат натрия не оказывает ингибирующего действия на клеточные линии как здоровых, так и опухолевых тканей в концентрациях до 1 мМ [27]. Аммоний-*клозо*-додекаборат может выступать исходным строительным блоком для дальнейшего получения замещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона. Одной из ключевых особенностей аммоний-*клозо*-додекаборатного аниона является его высокая основность, связанная с сильными электронодонорными свойствами кластера, в результате чего атом азота в замещенном продукте протонирован. Аминогруппа может быть

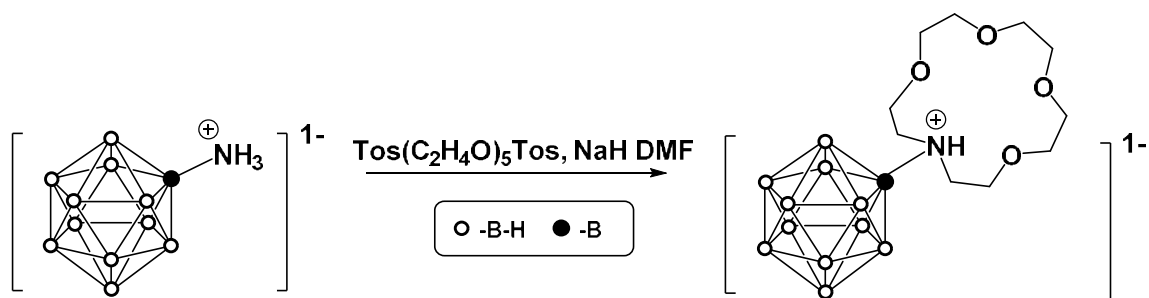
легко депротонирована при использовании различных оснований, таких как гидроксиды щелочных металлов, гидрид натрия и в дальнейшем подвергаться алкилированию алкил- и ацилгалогенидами, альдегидами, карбодиимидами.

Исторически первыми были изучены реакции алкилирования аммоний-*клозо*-додекаборатного аниона [28–30].

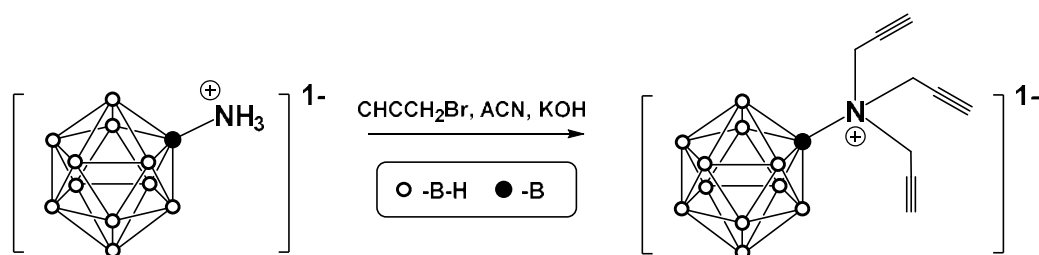


Данные реакции в зависимости от природы используемых оснований могут проходить как в водно-органических средах при использовании в качестве оснований солей щелочных металлов, так и в безводных органических растворителях с использованием в качестве основания гидрида натрия. Данные реакции характеризуются малой селективностью и приводят к образованию смеси продуктов различной степени замещения.

При использовании в качестве алкилирующих агентов соединений с коротким алкильным заместителем возможно получение продуктов с максимальной степенью замещения. При использовании алкилирующих агентов, содержащих объемные заместители, степень замещения лимитируется стерическими факторами: так в случае реакции с бензилхлоридом реакция останавливается на стадии образования дибензиламмоний-*клозо*-додекаборатного аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHBn}_2]^-$ . В дальнейшем данные производные могут быть превращены в триалкиламмоний-*клозо*-додекабораты путем введения дополнительной метильной группы. При использовании алкилирующих агентов, содержащих два электрофильных реакционных центра, возможно получение циклических производных, таких как производные краун-эфиров.

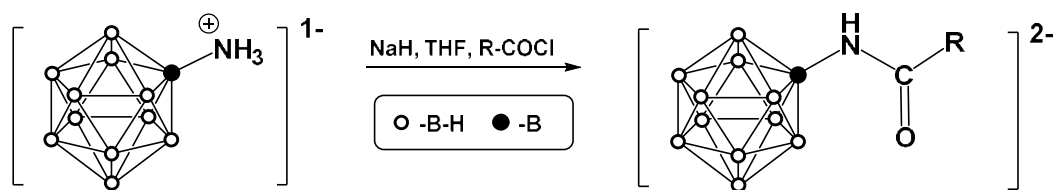


При использовании в качестве алкилирующего агента пропаргилбромида может быть получен трехзамещенный аммоний-*клозо*-додекаборат, содержащий терминальные алкиновые фрагменты, которые в свою очередь могут быть легко модифицированы в реакциях клик-присоединения.



Данный подход открывает доступ к получению широкого спектра веществ методами классической органической химии в мягких условиях, в том числе и с биологически активными высоколабильными соединениями, которые могут подвергаться деструкции в условиях реакции алкилирования или ацилирования [27].

При использовании в качестве ацилирующих агентов хлорангидридов карбоновых кислот наблюдается образование продуктов амидной структуры [31–33].



Долгое время считалось, что в реакцию ацилирования вступают лишь производные ароматических кислот [34], однако в 2018 году был получен продукт ацилирования на основе хлорангидрида уксусной кислоты [35].

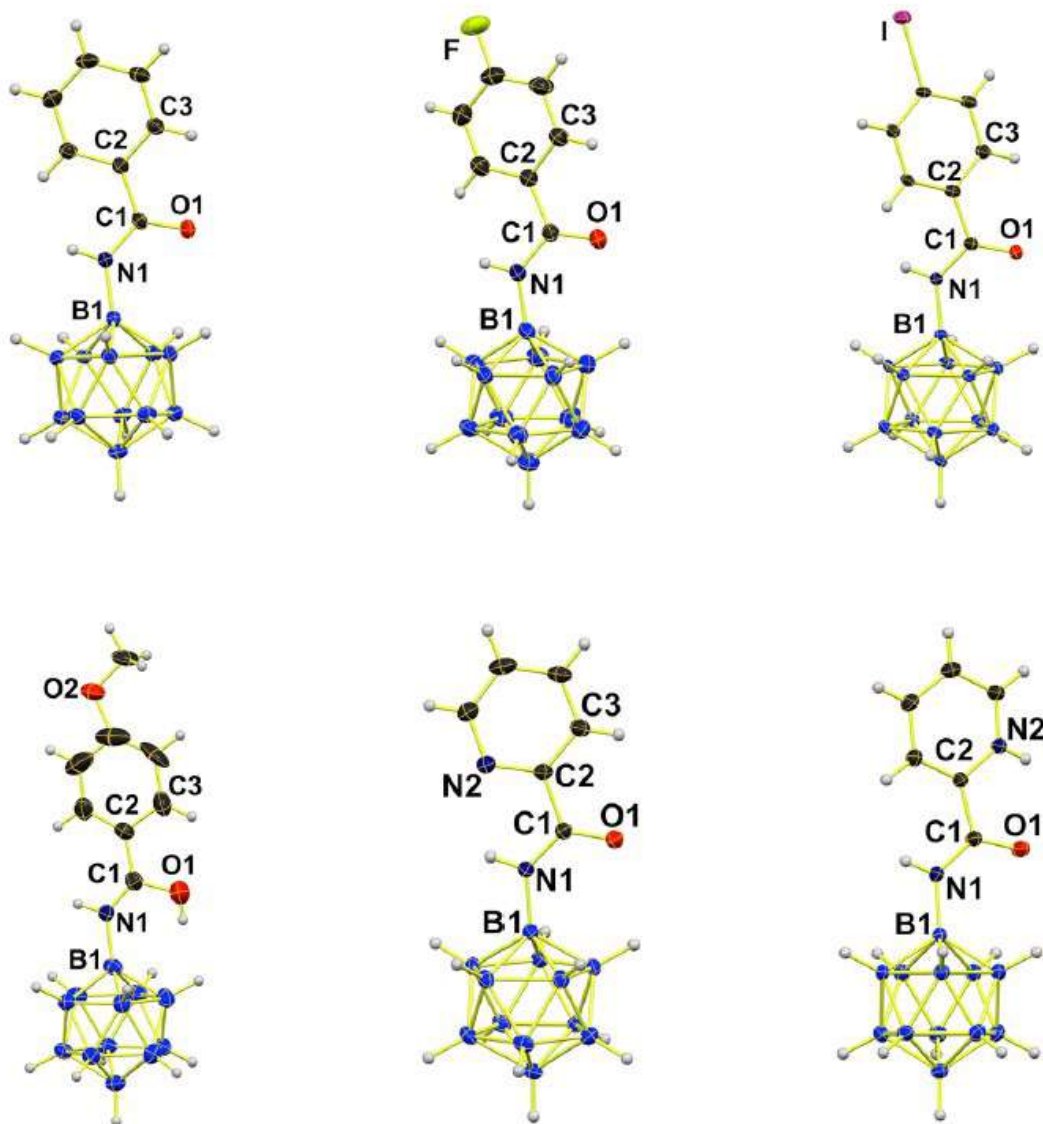
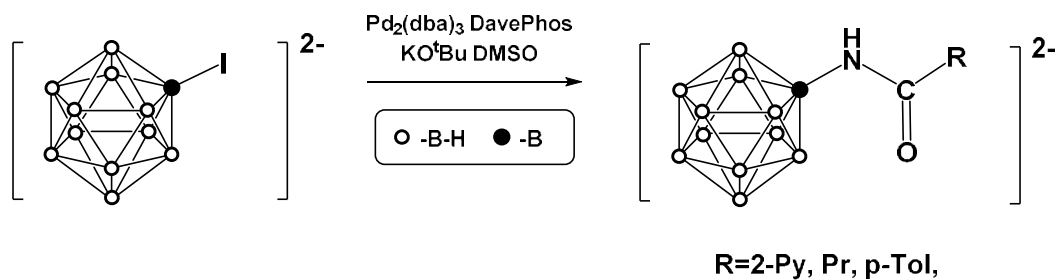
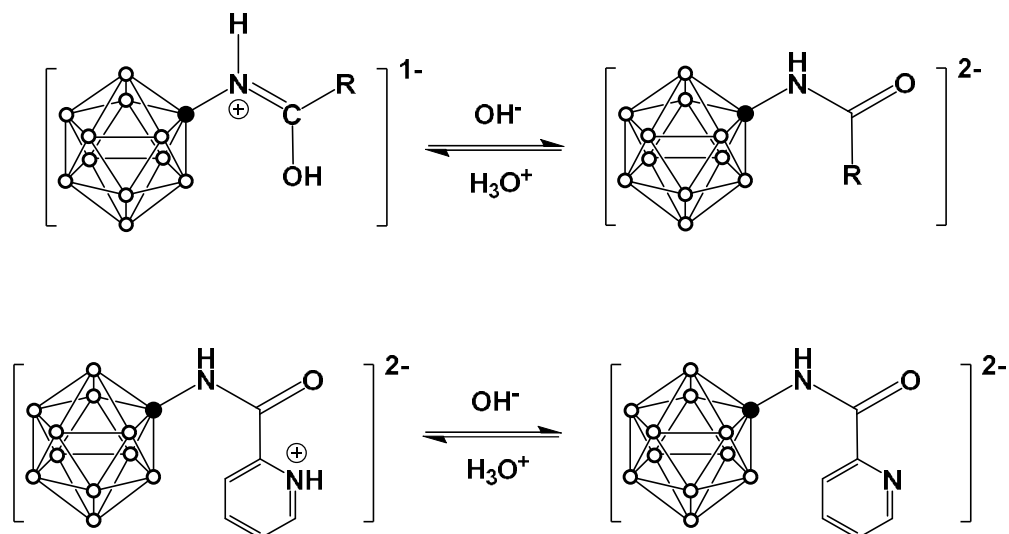


Рисунок 1 – Структуры анионов  $[B_{12}H_{11}NC(O)R]^-$  где R= Ph, 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-I-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Py

В работе [36] производные амидной структуры были получены методом кросс-сочетания по реакции Бухвальда-Хартвига при микроволновом облучении.



Было показано, что полученные борилированные амиды могут быть обратимо превращены в соответствующие иминолы простой обработкой кислотами.



При исследовании продукта  $(Et_3NH)[B_{12}H_{11}NHC(O)(2-Py)]$  было установлено, что протонирование происходит по атому азота пиридинового цикла, это указывает на его большую основность, по сравнению с атомом азота амидного фрагмента.

Обработка амидных производных иодфенилдиацетатом в безводном метаноле приводит к образованию дизамещенного циклического продукта дибороксазольной структуры [35,37]. Альтернативным методом получения данных производных является обработка борилированных амидов солями серебра в растворе ацетонитрила при нагревании [38].

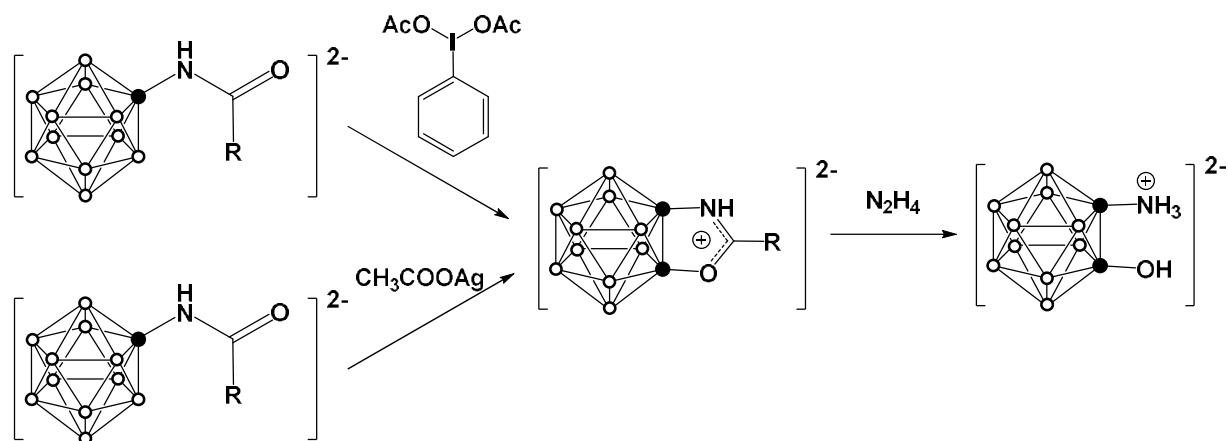




Рисунок 2 – Строение производного бороксазольной структуры по данным РСА

Для ряда полученных производных была изучена антимикробная активность по отношению к антибиотикорезистентным штаммам *Neisseria gonorrhoeae*, *Staphylococcus aureus*, *Enterococcus faecalis* [35]. Ряд полученных производных показал высокую эффективность против *N. gonorrhoeae*. Был синтезирован ряд аналогов изученных бороксазолов, в которых кластерный анион был заменен на фенильный, ксилильный, нафтильный или мезитильный радикал. Сравнение эффективности данных аналогов показало, что замена кластера на углеводородный радикал существенно снижает антимикробную активность. Авторами была изучена зависимость структура-МИК. Данные результаты открывают путь к созданию антимикробных препаратов узкого спектра действия, широко востребованных для лечения опасных инфекционных заболеваний, вызванных высокорезистентными возбудителями.

Производные бороксазолов могут быть легко превращены в дизамещенный продукт  $[B_{12}H_{10}NH_3OH]^-$  путем обработки полученных бороксазолов гидразин-гидратом.

При обработке борилированных ароматических амидов пентафторбензоилхлоридом наблюдается активация карбонильной группы,



которая может взаимодействовать с органическими аминами с образованием соответствующих амидинов [39].

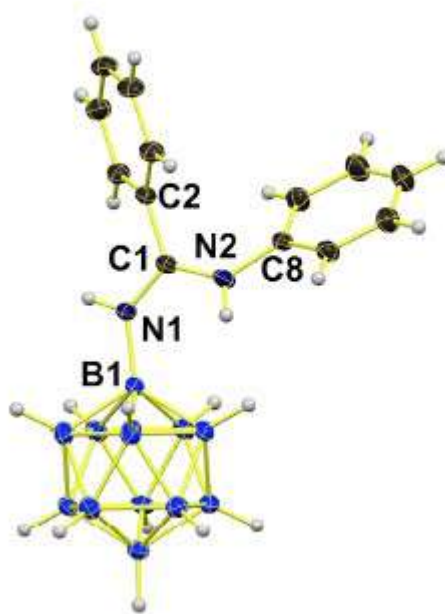
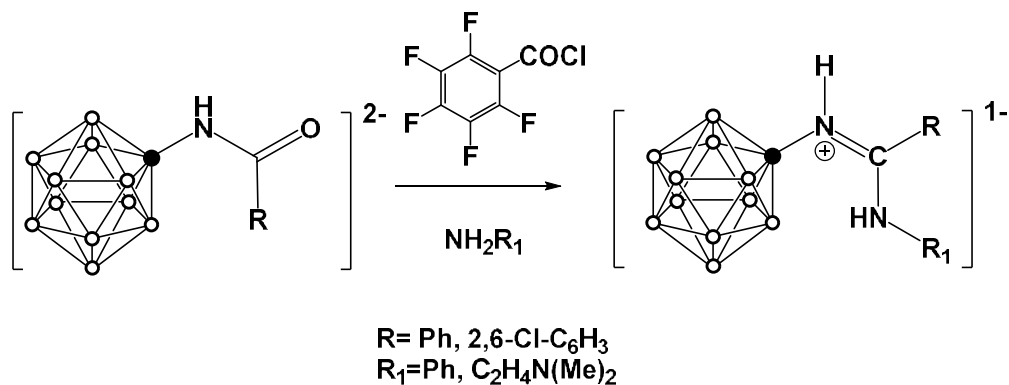
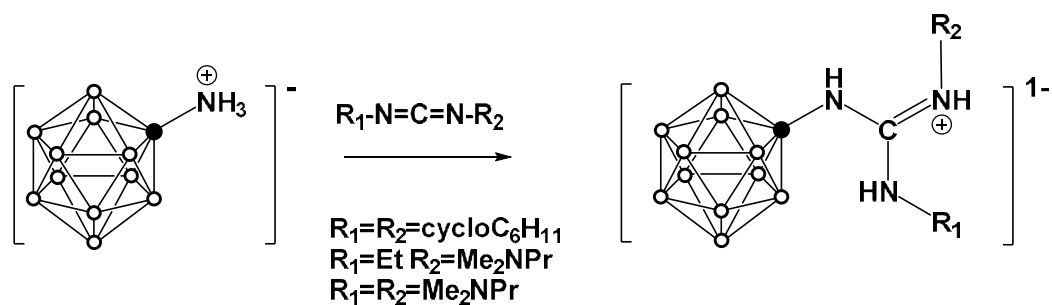
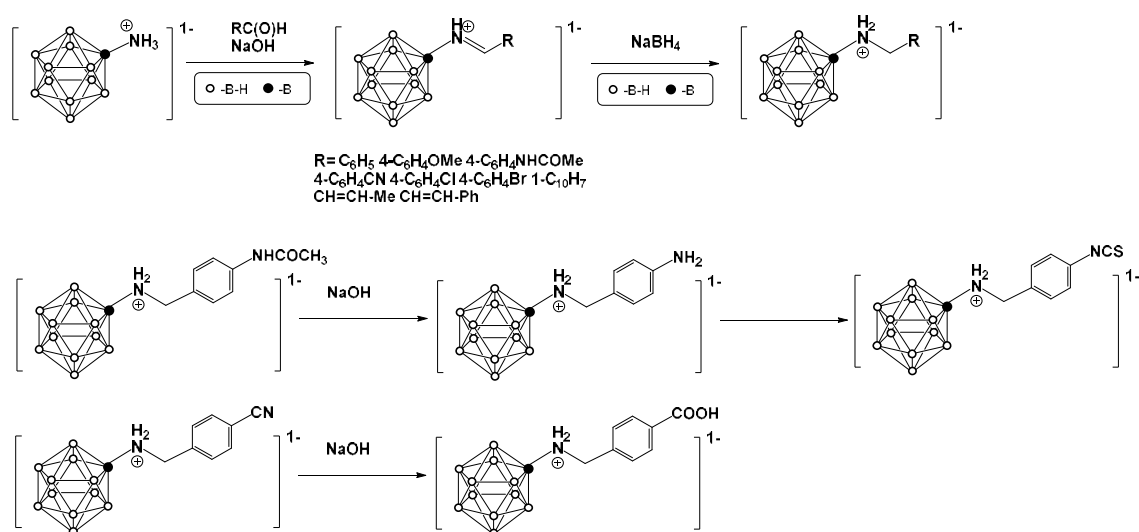


Рисунок 3 –Строение аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC(NHPh)Ph}]^-$

Борилированные гуанидины могут быть получены при обработке аммонийно-клатратного додекабората дициклогексилкарбодиимидом или 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимидом [34]. Данные соединения в водных растворах со значениями pH близким к физиологическим обладают нейтральным зарядом, и таким образом представляют интерес для исследования в качестве агентов для БНЗТ.



Аналогично реакциям органических аминов депротонированная форма аммоний-кклозо-додекаборатного аниона вступает в реакции с альдегидами [40].



Полученные имины могут быть в дальнейшем модифицированы с использованием стандартных подходов органической химии. Так, на первом этапе полученные производные подвергались восстановлению боргидридом натрия до соответствующих монозамещенных аммоний-кклозо-додекаборатов.

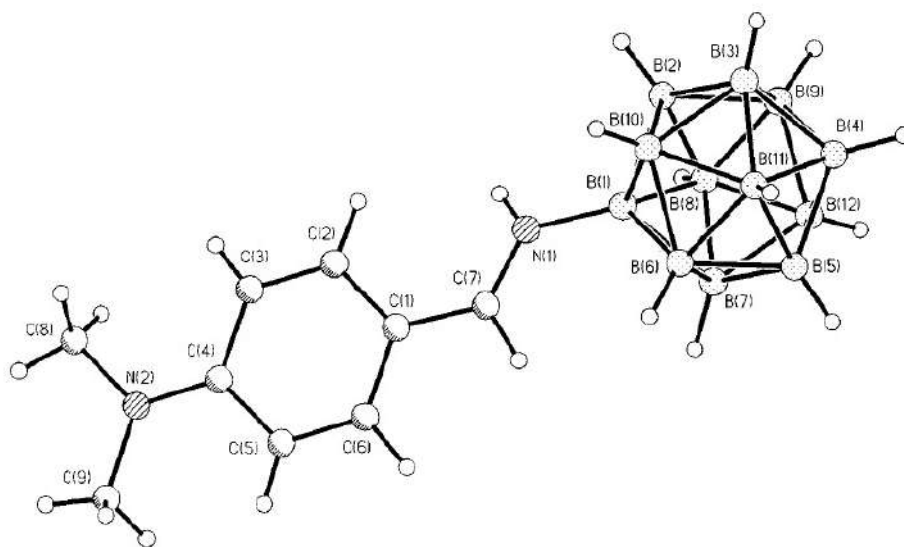
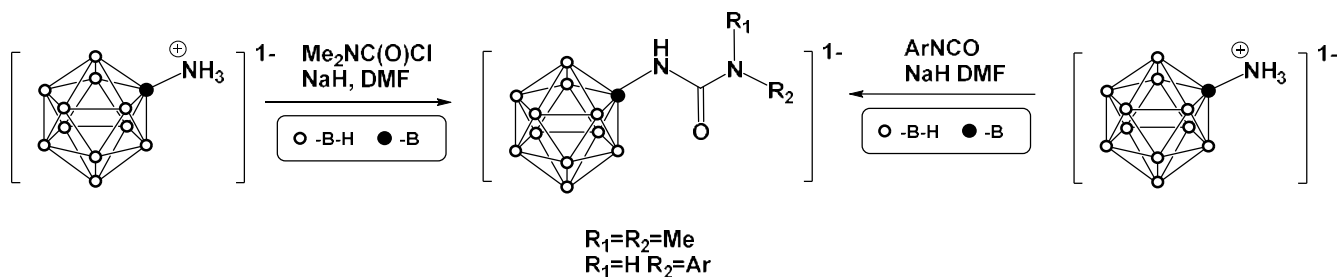


Рисунок 4 – Кристаллическая структура  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{NMe}_2]^-$

Удаление защитных групп позволило получать карбоксильные или иные группы для дальнейшей модификации и исследования биологической активности.

Борирированные мочевины впервые были получены в 2016 году при ацилировании аммоний-кклозо-додекаборатного аниона диметилкарбомаилхлоридом в присутствии гидроксида натрия. Аналогично данные продукты могут быть синтезированы из коммерчески доступных изоцианатов.



Изоцианаты являются важными промежуточными продуктами органического синтеза, которые используются в производстве широкого спектра важных промышленных продуктов. Впервые производные додекаборанизоцианата были получены в 1989 году обработкой  $[B_{12}H_{11}(CO)]^-$  азидом натрия [41].

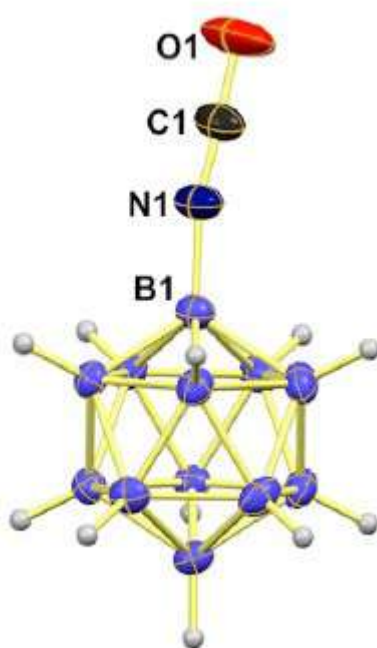
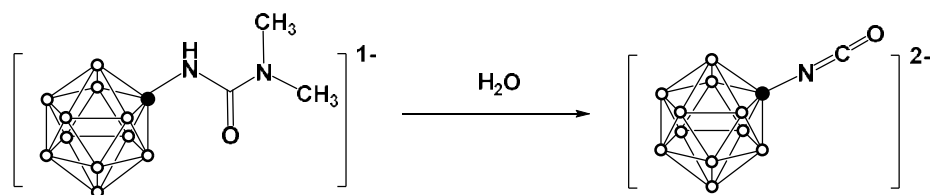


Рисунок 5 – Структура аниона  $[B_{12}H_{11}NCO]^-$  по данным РСА

Данная реакция характеризуется сложностью получения исходного карбоксильного производного *κ*озо-додекаборатного аниона.



Удобным методом получения изоцианатного производного является термическое разложение производного N,N-диметилмочевины. При гидролизе в водном растворе изоцианатное производное получено с относительно малым выходом [39].

Было установлено, что данные производные могут образовывать комплексы с переходными металлами, которые активируют связи В-Н и позволяют получать тризамещенные продукты со связями В-N, В-O, В-C [42].

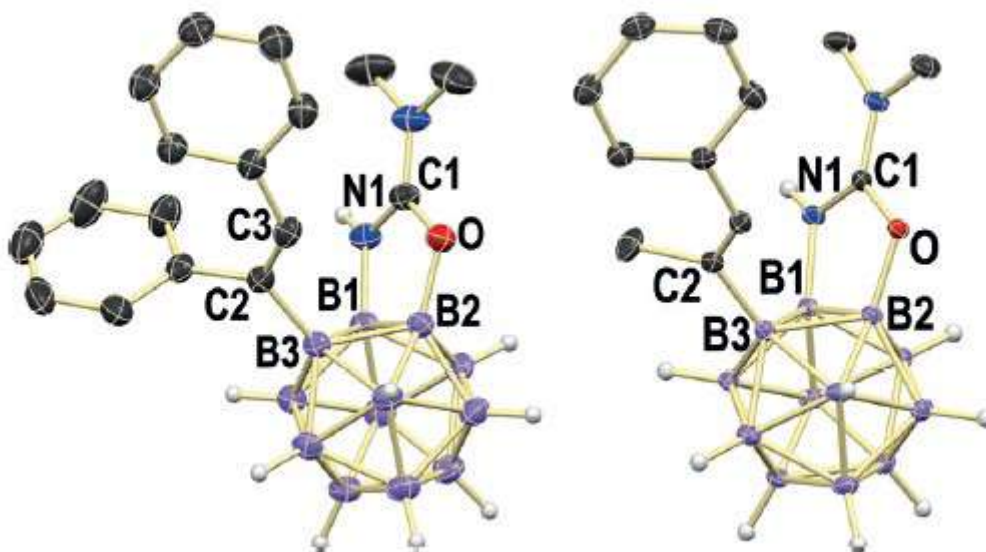
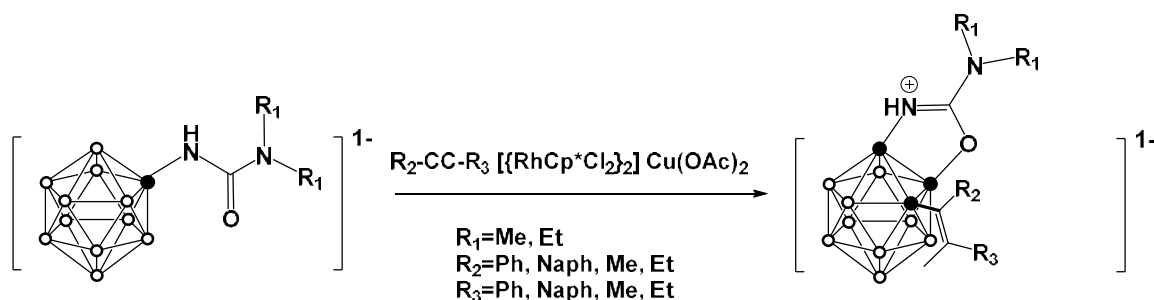
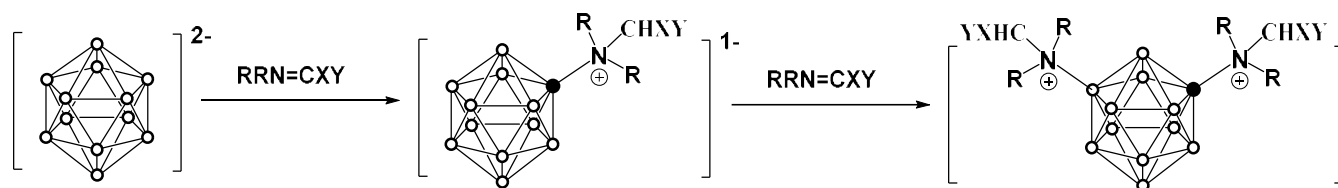


Рисунок 6 – Строение ряда тризамещенных *κ*озо-додекаборатов

Еще одним подходом к созданию связей В-N является взаимодействие *клозо*-додекаборатного аниона с реагентами Вильсмейера [43].



Соли иминия являются электрофилами и могут вступать в реакции с *клозо*-додекаборатным анионом с образованием продуктов со связями В-С и В-N. Сравнение реакционной способности анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  показывает, что *клозо*-додекаборатный анион обладает меньшей реакционной способностью, а также с солями иминия образует только продукты со связью В-N. В результате реакции образуются смеси продуктов с преобладанием дизамещенных производных.

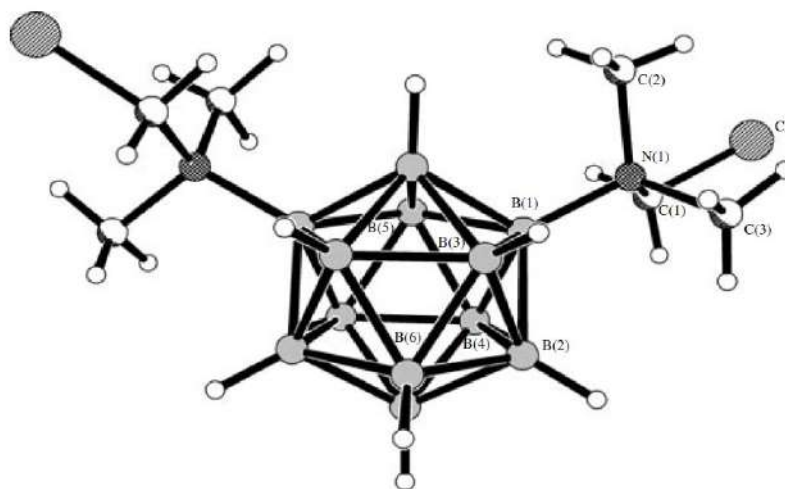
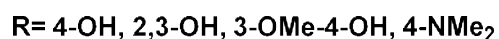
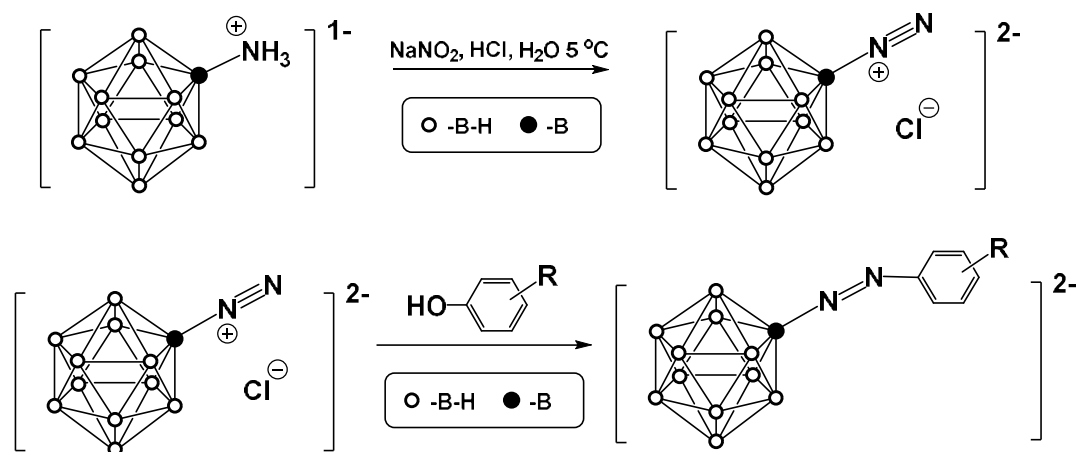


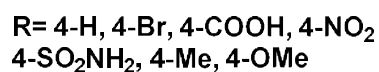
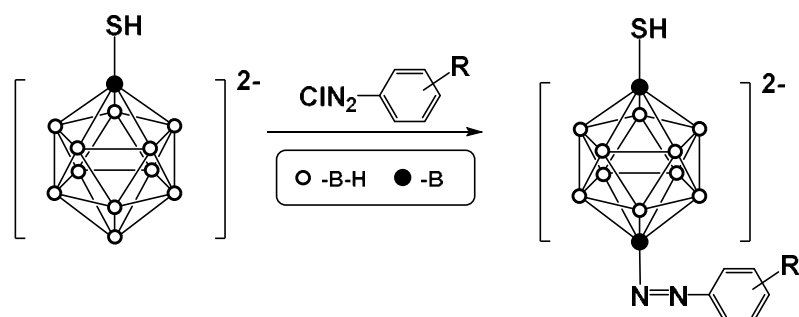
Рисунок 7 – Строение аниона  $1,7-B_{12}H_{10}\{NMe_2(CH_2Cl)\}_2$  по данным РСА

В органической химии реакции азосочетания применяются для синтеза ароматических производных, в том числе азокрасителей.



Реакция диазотирования аммонийно-*клозо*-додекаборатного аниона протекает аналогично органическим соединениям. Реакции с фенолами дают целевые продукты с выходами 40-90%, низкий выход продуктов связан с процессом восстановительного деазотирования кластерного аниона [44].

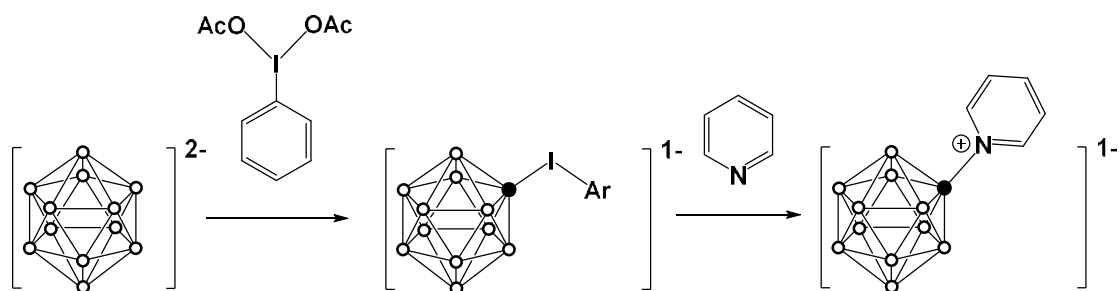
Альтернативным методом синтеза азопроизводных является взаимодействие производных *клозо*-додекаборатного аниона с солями диазония.



При использовании метода прямого сочетания было установлено, что на выход целевых продуктов влияет pH раствора и природа заместителей в солях арилдиазония. Соли арилдиазония с электроноакцепторными заместителями, такими как нитро- и сульфогруппа, дают более высокие выходы целевого продукта, чем фенилдиазоний, тогда как соли арилдиазония с электронодонорными заместителями, такими как метил или метокси, дают более низкие выходы. При использовании в качестве субстрата гидроксид-*клозо*-додекабората реакция не приводит к образованию азопродуктов.

Реакция азосочетания BSH с солью бензильдиазония продемонстрировала высокую эффективность при исследовании распределения в модельных клеточных линиях.

Иным методом получения производных *клозо*-додекаборатного аниона со связью B-N является нуклеофильное замещение арилиодониевых производных [45,46].



Данный метод не нашел широкого распространения для синтеза замещенных *клозо*-додекаборатов в связи с малой селективностью процесса образования иодониевых производных и их высокой лабильностью. Это приводит к тому, что в растворах подобные соединения подвергаются гидролизу или образуют устойчивые комплексы с растворителем или примесями.

Обзор методов синтеза производных *клозо*-додекаборатного аниона показывает, что основная часть подходов базируется на модификации аммонийно-*клозо*-додекаборатного аниона различными электрофильными агентами и последующей модификацией уже введенного фрагмента.

## 1.2 Процессы функционализации координированных нитрилов

Органические нитрилы RCN являются важными прекурсорами для получения различных ценных органических соединений, таких как амиды, амидины, N-гетероциклы и др. [47–50]. Основным подходом к функционализации этого класса соединений является нуклеофильное присоединение к нитрильной группе CN [51–53]. Однако существенной проблемой данной реакции является высокий активационный барьер. Для решения данной проблемы было предложено использовать различные методы активации циано-группы [54,55]. Первым возможным методом активации нитрилов является использование нитрилов с

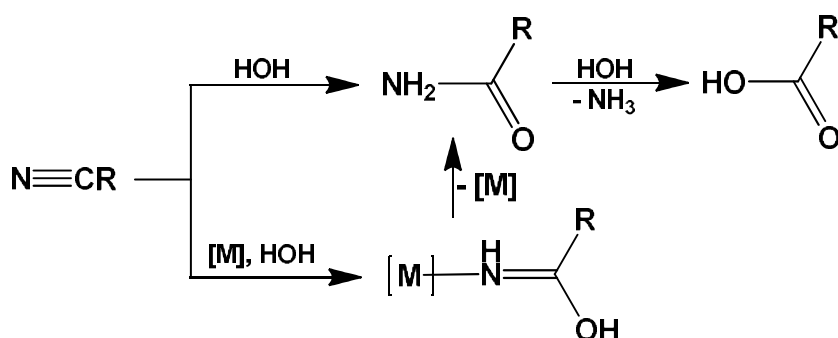
электроакцепторными заместителями. Альтернативный подход основан на активации цианогруппы путем координации к атомам переходных металлов [56–62].

Нитрильные производные кластерных анионов бора также содержат активированную цианогруппу и могут рассматриваться как аналоги комплексных соединений переходных металлов.

### 1.2.1 Координационные соединения переходных металлов с органическими нитрилами

В работе [63] был проведен сравнительный анализ активности нитрильных комплексов переходных металлов, и *κ*-декаборатного аниона. Установлено, что ближайшим аналогом *κ*-боратных анионов являются нитрильные комплексы Pt(IV). Сравнение свойств комплексов платины в различных степенях окисления показывает, что с повышением степени окисления металла увеличивается активность нитрильных лигандов по отношению к процессам нуклеофильного присоединения.

Координация нитрилов к металлам существенно повышает их реакционную способность в условиях процессов гидролиза.



Данные реакции могут протекать в мягких условиях и могут быть легко остановлены на стадии образования соответствующих амидов [57,64–66]. Образование продуктов амидной структуры связано с возможностью получаемых амидных лигандов вступать в координацию в виде различных таутомерных форм. На процесс протекания реакции гидролиза влияет природа используемого металла и его степень окисления. Выявление зависимостей между положением металла



в периодической таблице и активности его комплексов в целом не поддается простому анализу из-за большого числа факторов, влияющих на данный процесс [64]. Сравнение металлов возможно только внутри одной группы периодической системы. Так, в работе [67] было показано, что в ряду  $\text{Co(III)} > \text{Rh(III)} > \text{Ir(III)}$  скорость гидролиза снижается вместе с увеличением ионного радиуса. Аналогичные результаты были получены и для комплексов Pd/Pt(II). Также на скорость гидролиза, как уже было отмечено выше, влияет степень окисления металлоцентра. Несмотря на увеличение скорости гидролиза нитрилов при комплексообразовании, на скорость данной реакции также влияет природа заместителя. На примере комплексов кобальта с замещенными производными бензонитрила в работе [68] изучено влияние заместителя в фенильном кольце. Установлено, что процесс гидролиза в данных комплексах подчиняется зависимости схожей с корреляцией Гаммета.

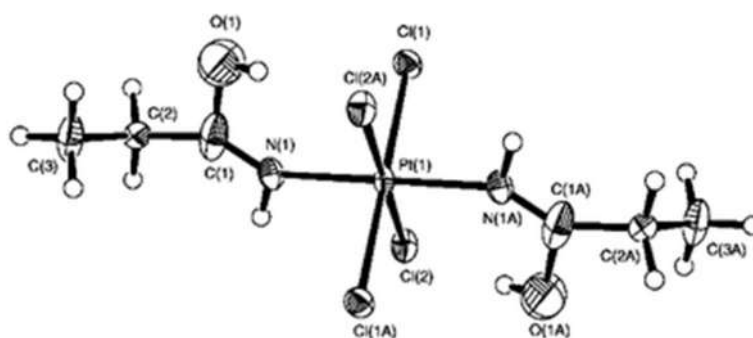
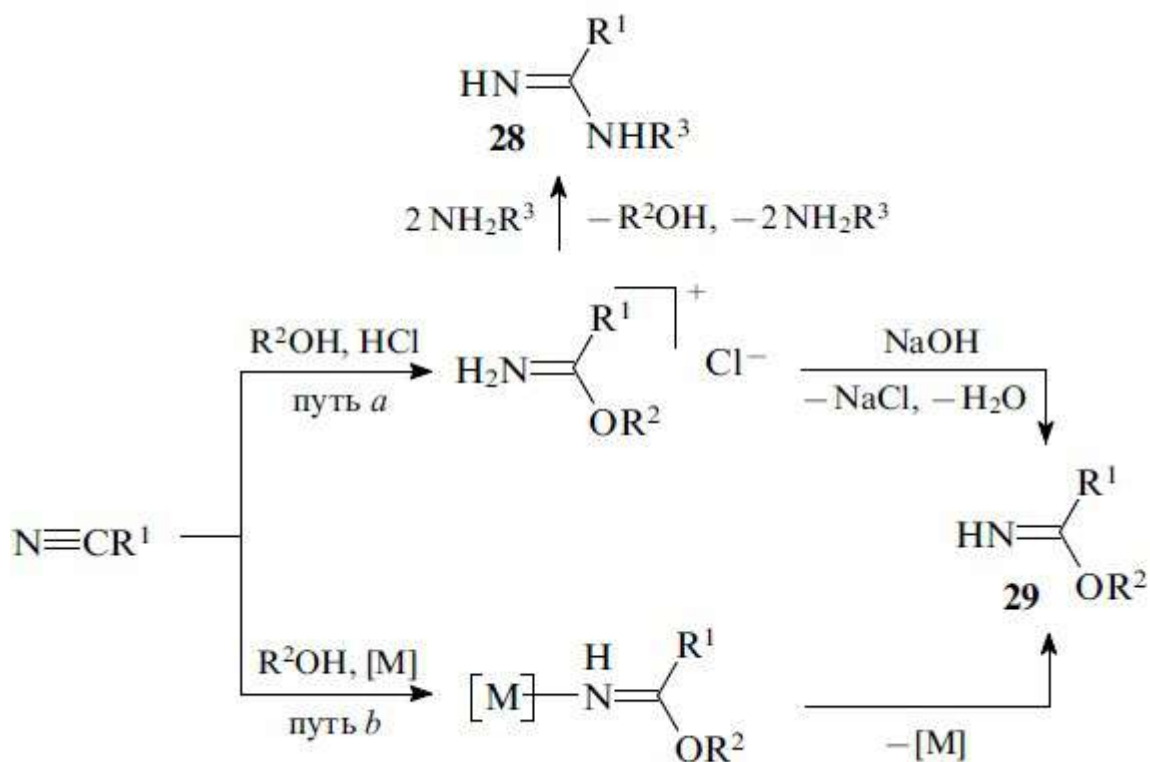


Рисунок 8 – Структура комплекса  $\text{trans-[PtCl}_4\{\text{Z-N(H)C(OH)Et}\}_2]$   
по данным [69]

Свободные нитрилы вступают в реакцию со спиртами в присутствии хлороводорода в реакции Пиннера с образованием амидинов или имидатов.



Координированные нитрилы под действием спиртов превращаются в соответствующие имидаты, которые дополнительно координируются к центральному атому и не вступают в дальнейшие реакции гидролиза.

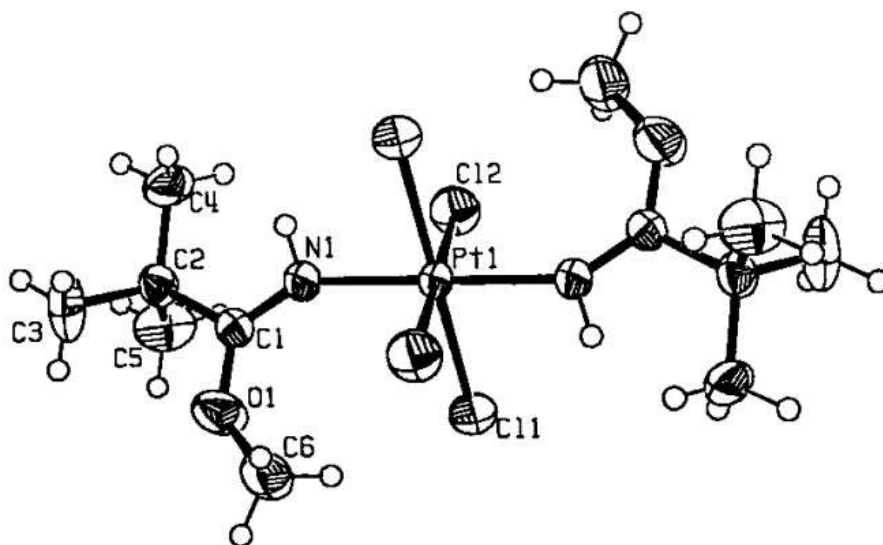


Рисунок 9 – Строение комплекса  $[\text{PtCl}_4\{\text{Z-NH}=\text{C}(\text{OMe})^t\text{Bu}\}_2]$  по данным [70]

Одной из ключевых особенностей данного типа реакций, по сравнению с процессом гидролиза координированных нитрилов, является повышенное влияние степени окисления центрального атома на процесс протекания реакции. Так, процессы присоединения спиртов к нитрилевым комплексам Pt(II) протекают только в присутствии эквимольных количеств основных реагентов для повышения нуклеофильности используемых спиртов, в то время как процесс присоединения к комплексам Pt(IV) протекает в мягких условиях и не требует применения оснований.

При проведении реакции в безводных условиях образующийся имидат может быть вытеснен другими лигандами, такими как 1,2-бис (дифенилфосфино)этан, и может сам выступать в качестве *N*-нуклеофила.

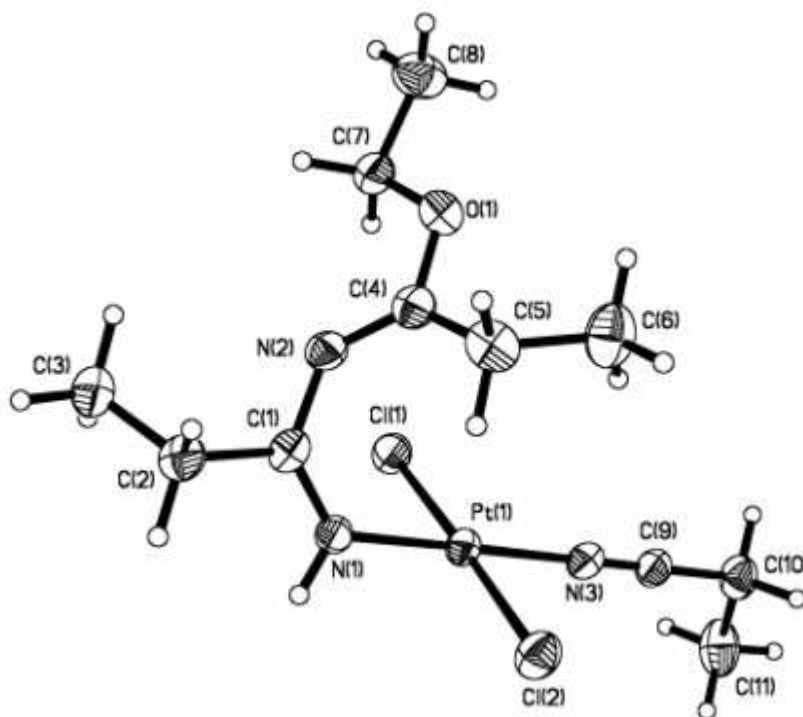


Рисунок 10 – Строение комплекса  $[PtCl_2(EtCN)\{NH=C(Et)N=C(Et)OEt\}]$   
по данным [71]

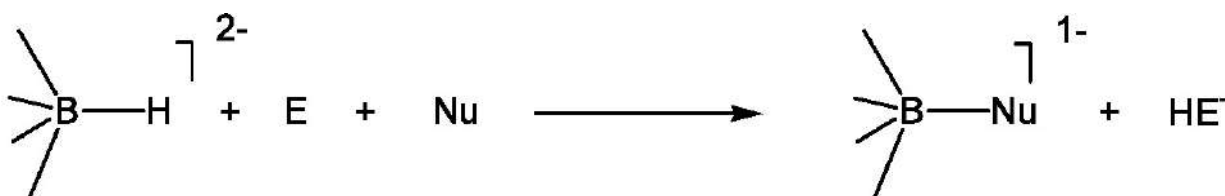
В качестве других *N*-нуклеофилов часто могут выступать различные амины. Реакции первичных и вторичных аминов с нитрилевыми производными также зависит от степени окисления металла, но в отличие от спиртов процесс присоединения первичных аминов вполне успешно протекает уже при комнатной

температуре [72]. В большинстве случаев стереохимия полученных продуктов зависит от возможности внутримолекулярной стабилизации получаемых амидиновых фрагментов. Свой вклад в строение целевых комплексов вносят стерические факторы. В качестве побочных продуктов данных реакций зачастую наблюдается процесс замещения катионов на исходные амины [73].

### 1.2.2 Синтез и реакционная способность нитрилиевых производных кластерных анионов бора

Нитрилиевые производные являются важными соединениями в химии кластерных анионов бора. Данные производные содержат активированную связь  $N\equiv C$ , которая может вступать в реакцию с различными нуклеофильными реагентами с образованием новых связей C-N, C-O и др.

Процесс получения нитрилиевых производных *клозо*-боратных анионов протекает по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, где в качестве индуктора выступают различные кислоты Льюиса.



На первой стадии процесса образуется комплекс общего вида: кластерный анион-индуктор. На второй стадии происходит элиминирование атома водорода и присоединение нуклеофила, в роли которого выступает молекула нитрила. Наиболее распространенными индукторами являются сильные протонные кислоты (кислоты Бренстеда), такие как трифторуксусная, трифторметансульфоновая, соляная, серная. Наличие атомов бора с координационным числом 5 в молекулах *клозо*-декаборатного аниона стабилизирует комплекс кластер-протон и позволяет получить протонированный анион  $[B_{10}H_{11}]^-$  в свободном виде, а также использовать его в дальнейших

реакциях с различными нитрилами. *Клозо*-додекаборатный анион содержит только атомы бора с координационными числами 6, и его протонированная форма существует в виде неустойчивого интермедиата и не может быть выделена в свободном виде, что накладывает ряд ограничений на процесс получения его нитрилевых производных. Таким образом, предложенная ранее в нашей лаборатории методика получения нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона оказалась непригодна для синтеза аналогичных типов продуктов аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ .

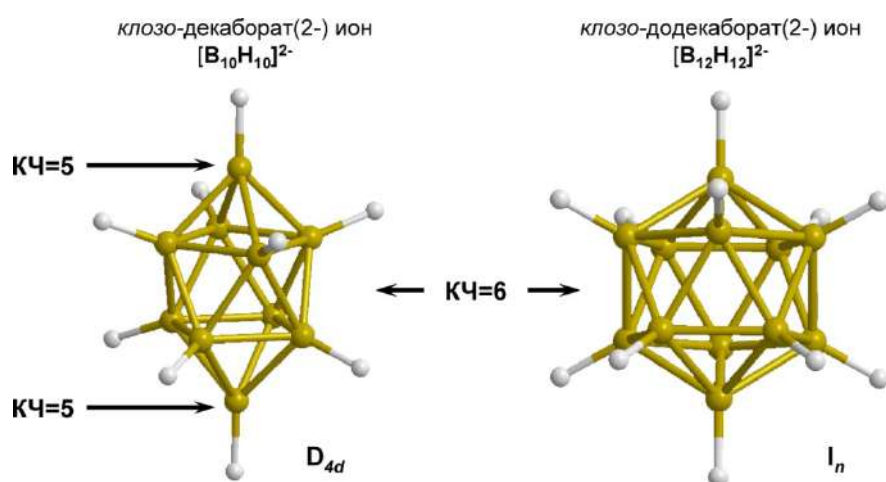
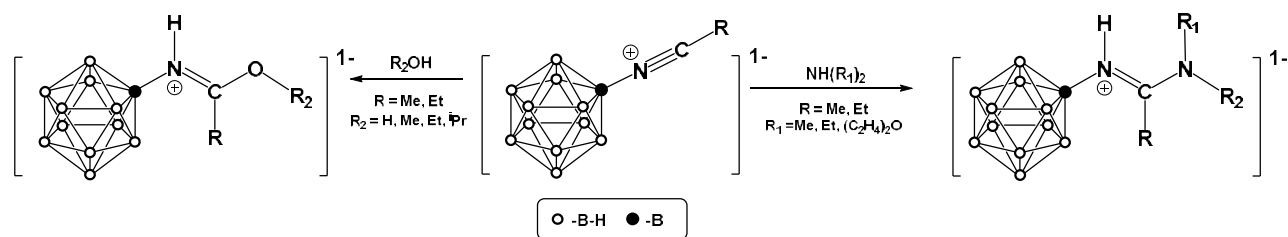


Рисунок 11 – Строение анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  и  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$

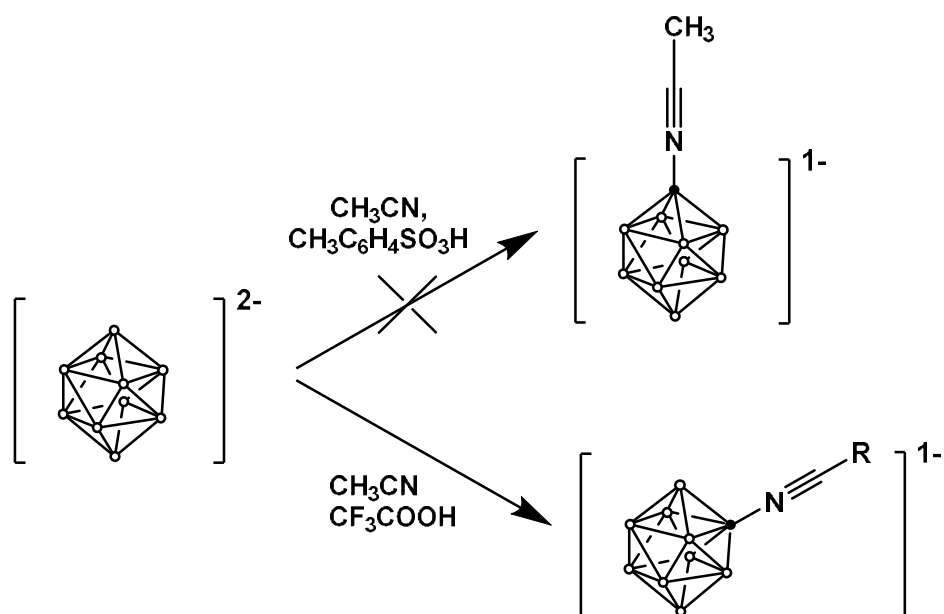
До недавнего времени считалось невозможным получение нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона ввиду их крайне высокой реакционной способности и, как следствие, малой гидролитической устойчивости. Впервые продукт амидной структуры  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NC}(\text{O})\text{CH}_3]^{2-}$  как конечный продукт гидролиза ацетонитрильного производного *клозо*-додекаборатного аниона был получен при электрохимической димеризации *клозо*-додекаборатного аниона [74]. В дальнейшем данный продукт был получен при обработке  $\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  в присутствии  $\text{FeCl}_3$ . Так как основной целью в данном случае являлось получение монохлорпроизводных *клозо*-додекаборатного аниона, то выход нитрилевых производных и, соответственно, их амидов был низким.

В работе [38] были получены нитрильные производные *клозо*-додекаборатного аниона и изучена их реакционная способность по отношению к вторичным аминам, воде, спиртам.



Дальнейшее развитие данного направления было связано с использованием амидов *клозо*-додекаборатного аниона в качестве лигандов в химии редкоземельных металлов. Подбор условий показал, что оптимальной с точки зрения выхода целевых амидов является реакция *клозо*-додекаборатного аниона с соответствующими нитрилами в присутствии *p*-толуолсульфоновой кислоты [75].

В отличие от *клозо*-додекаборатного аниона нитрильные производные *клозо*-декаборатного аниона впервые выделены и получены в 1965 году. В качестве электрофильного индуктора была использована *p*-толуолсульфоновая кислота [76].

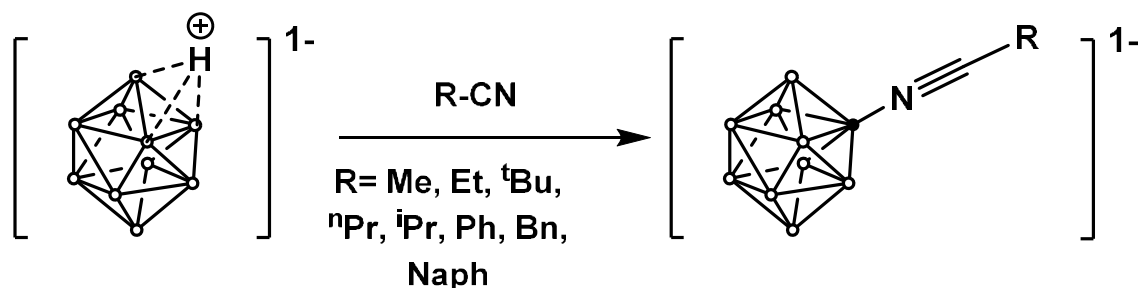


Первоначально авторы ошибочно предположили образование изомера апикальнозамещенного изомера  $[1\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCCH}_3]$ , однако в дальнейшем было

показано, что данная реакция протекает селективно с образованием продукта с экваториальным положением нитрилевого заместителя.

Экваториальное расположение заместителя в производном ацетонитрила было подтверждено рентгеноструктурным анализом. Дальнейшее развитие методов получения нитрилевых производных было сосредоточено на выборе наиболее подходящего электрофильного индуктора. Было установлено, что при взаимодействии четвертичных аммониевых и фосфониевых солей *κ*-декаборатного аниона с сильными протонными кислотами, такими как трифторуксусная кислота, может быть получена протонированная форма ундекагидро-*κ*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  [77,78]. Данный продукт представляет собой комплекс *κ*-додекабораный анион-индуктор в соотношении 1:1 и может быть выделен из кислотных растворов в свободном виде.

Ундекагидро-*κ*-декаборатный анион может относительно легко вступать в реакции с различными нитрилами.

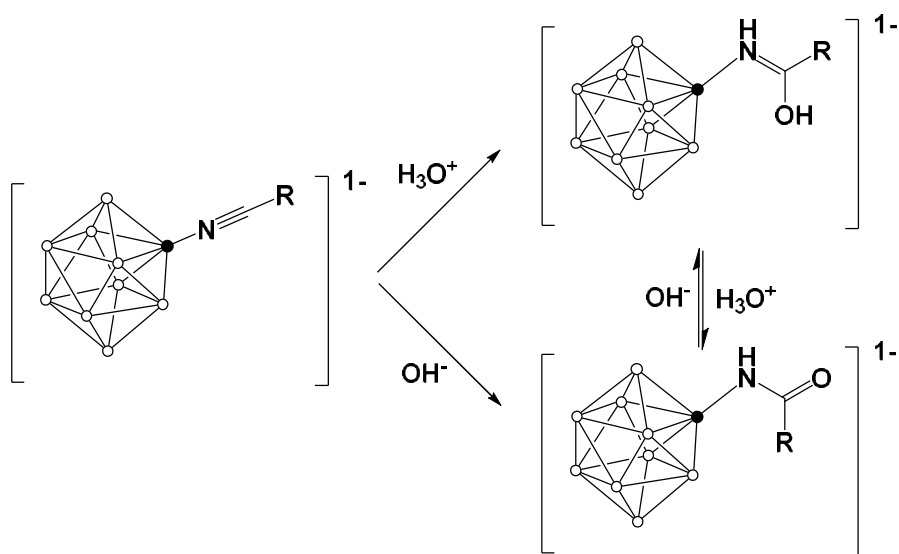


Данная реакция может протекать как в растворе жидких нитрилов, так и в инертных растворителях, таких как дихлорметан, при взаимодействии с твердыми нитрилами. На скорость протекания процесса замещения существенное влияние оказывает температура реакции. Так, при температуре кипения ацетонитрила ( $t_{кип}=80\text{ }^{\circ}C$ ) реакция полностью завершается за два часа, в то время как в растворах дихлорметана ( $t_{кип}=40\text{ }^{\circ}C$ ) реакция протекает свыше 100 часов.

Подбор условий синтеза позволяет получать нитрилевые производные *κ*-декаборатного аниона [79,80]. Ключевой особенностью процессов протекающих по EINS механизму является ярко выраженная ступенчатость. Введение первого нитрилевого заместителя понижает общий заряд молекулы,

что в свою очередь значительно снижает ее реакционную способность. Впервые динитрильное производное было получено при обработке *κ*-додекаборатного аниона газообразным хлороводородом в растворе бензонитрила [80]. Бензонитрил был выбран благодаря своей высокой температуре кипения. Так, введение первого заместителя наблюдается при температуре порядка 100 °С. Проведение реакции при температуре 200 °С позволяет получить дизамещенное производное. Использование хлороводорода в качестве электрофильного индуктора негативно сказывается на выходе целевых продуктов из-за протекания побочных реакций присоединения к нитрильному производному. Для снижения температуры процесса было предложено использование более сильных кислот в качестве электрофильных индукторов. При использовании трифторметансульфоновой кислоты 2,7(6)-Бис(этилидинаммоний)-*κ*-додекаборат может быть получен с выходом более 80% [79].

Нитрильные производные *κ*-додекаборатного аниона могут легко вступать в реакции нуклеофильного присоединения с различными *N*-, *O*-, *C*- нуклеофилами. Процесс гидролиза нитрильных производных играет наибольшую роль в химии нитрильных производных *κ*-додекаборатного аниона.



При гидролизе нитрильных производных образуются соответствующие иминолы. Данная реакция протекает как в водных растворах, так и при



длительном хранении нитрильных производных за счет атмосферной влажности[81].

Иминолы существуют в равновесии с продуктом амидной структуры. Впервые структура борилированных иминолов и амидов была исследована в 1989 году [82]. Было показано, что иминольный и амидный фрагменты в данных молекулах плоские, а длины связей N-C и C-O укорочены по сравнению с длинами соответствующих одинарных связей, что указывает на наличие в молекулах данных соединений сопряжения. При переходе из одной формы в другую наблюдается изменение конфигурации заместителя. Так, иминольная форма существует в виде *Z*-изомера за счет внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия между атомом водорода гидроксильной группы и одним из гидридов кластера.

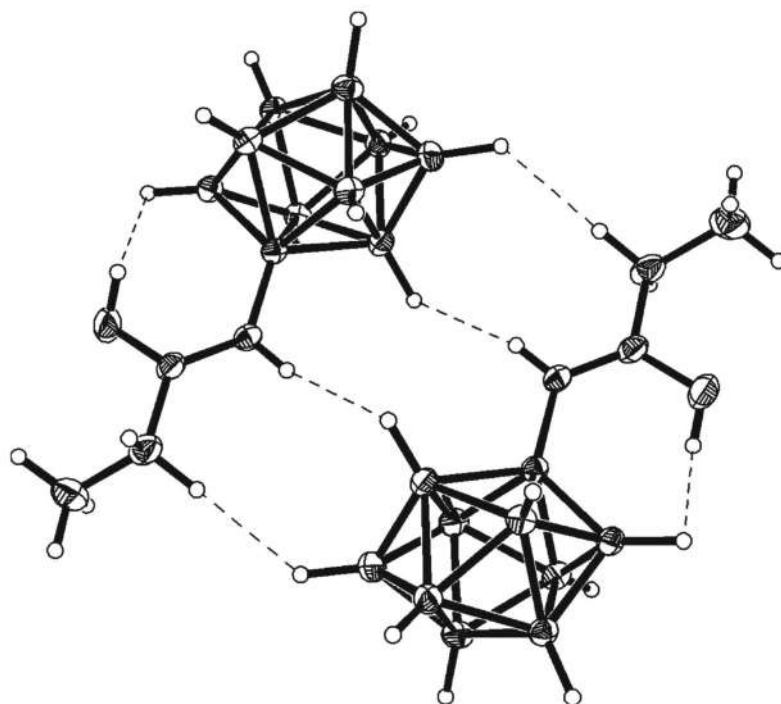
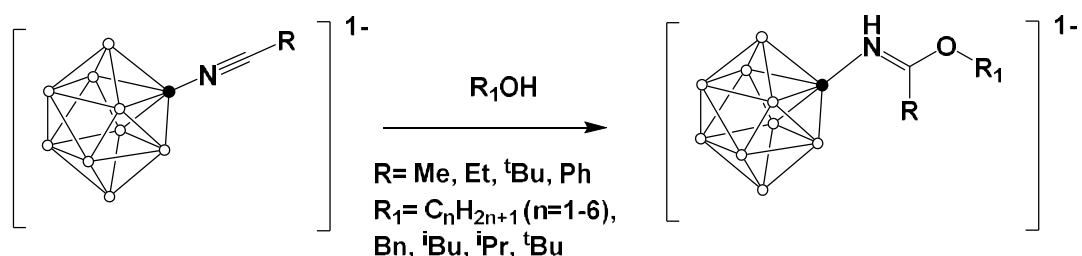


Рисунок 12 – Кристаллическая структура  $[B_{10}H_9NHC(OH)Et]^-$

Следующим типом *O*-нуклеофилов являются спирты. Реакция со спиртами требует тщательной подготовки исходных соединений, так как остаточное содержание воды может приводить к образованию соответствующих иминолов [83,84]. Реакция хорошо протекает с первичными спиртами, в то время как выход

производных вторичных и третичных спиртов значительно меньше. Авторы делают вывод, что на процесс присоединения влияет нуклеофильность исходных соединений. Электрофильные свойства исходных нитрильных производных также влияют на процесс присоединения. Так, в случае производных ацето- и пропионитрила реакция протекает без затруднений. В случае производного пивалонитрила, благодаря донорному эффекту метильных групп, снижены электрофильные свойства атома углерода. Целевые продукты могут быть получены при использовании каталитических количеств основания (гидрида натрия) для повышения нуклеофильности спиртов.



Данная реакция протекает с высокой степенью селективности. Увеличение концентрации нуклеофилов, времени, температуры реакции не приводит к присоединению второй молекулы спирта. Строение полученных продуктов было установлено методами РСА.

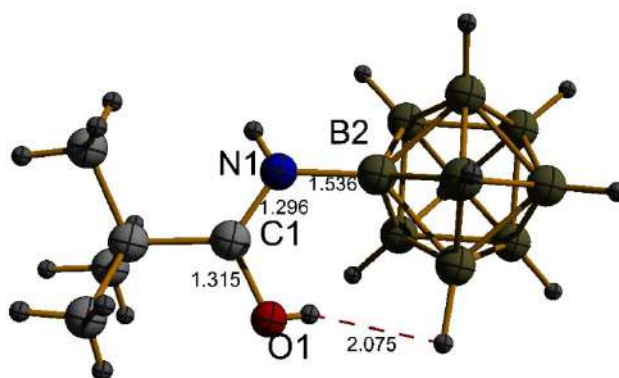
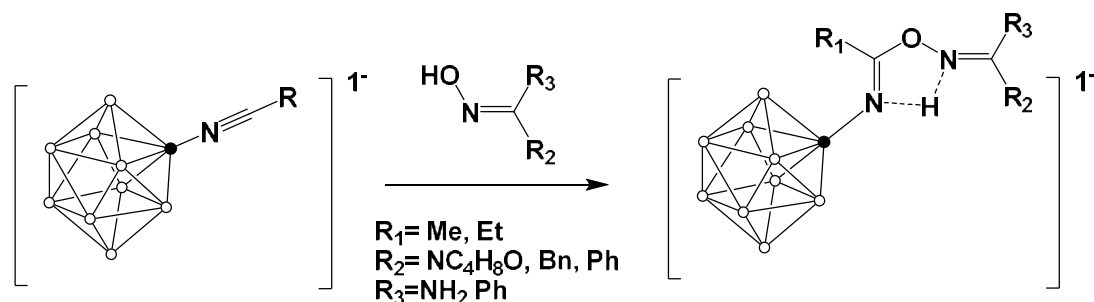


Рисунок 13 – Кристаллическая структура аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{OH})^t\text{Bu}]^-$

Анализ кристаллических структур показал, что целевые имидаты образуют продукты только с *E*-конфигурацией заместителей при двойной связи, которая обеспечивает наименьшие стерические затруднения в условиях отсутствия

возможности стабилизации благодаря внутримолекулярным водородным связям [85].

В органической химии достаточно широко изучены реакции присоединения оксимов к различным нитрилам, и показано, что данные реакции протекают только для нитрилов с сильно акцепторными заместителями. Активация нитрильной группы в нитрилиевых производных *клозо*-декаборатного аниона позволяет им вступать в реакции с гидросигуанидинами, амидоксимами, кетоксимами [86–88].



Данные реакции протекают при комнатной температуре в среде обычных органических растворителей и характеризуются высокими выходами. Данные соединения, в отличие от уже рассмотренных иминолов и имидатов, склонны к гидролизу в обводненных органических растворителях. Об их относительно малой устойчивости также говорит разложение целевых продуктов при попытке их выделения с применением методов колоночной хроматографии.

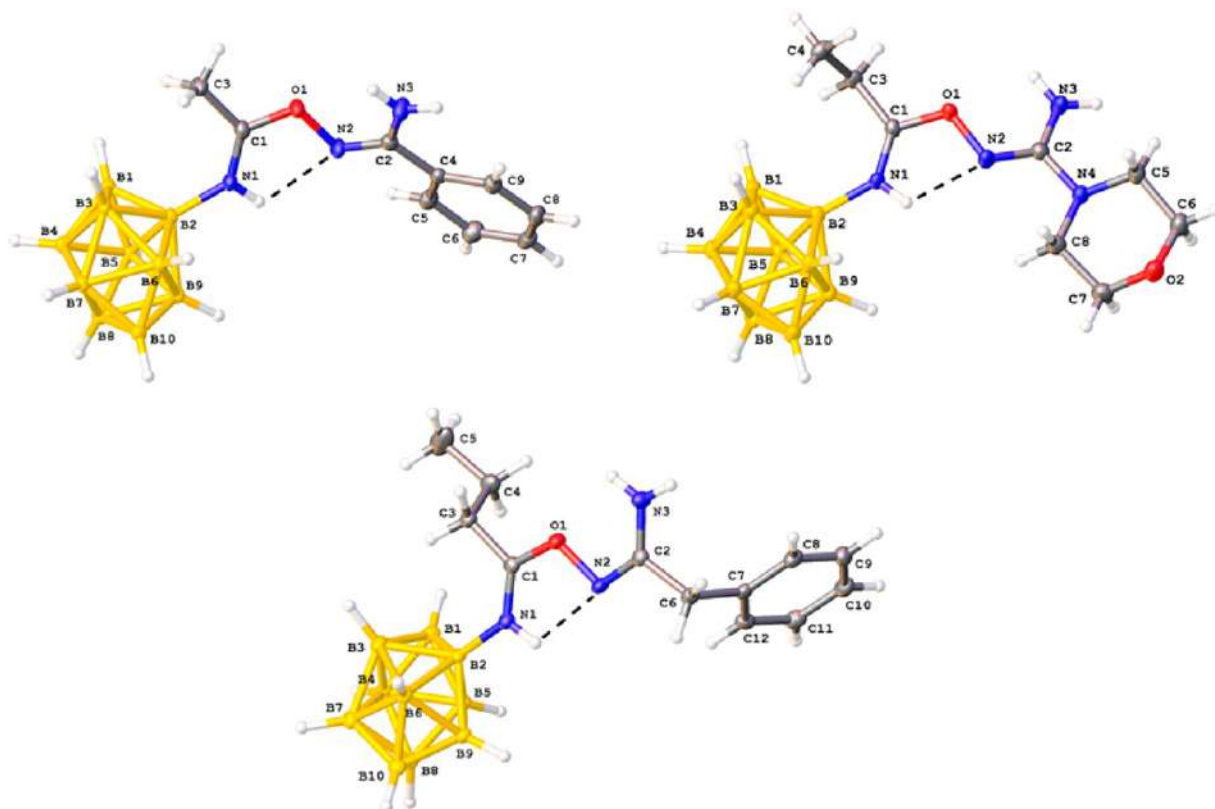
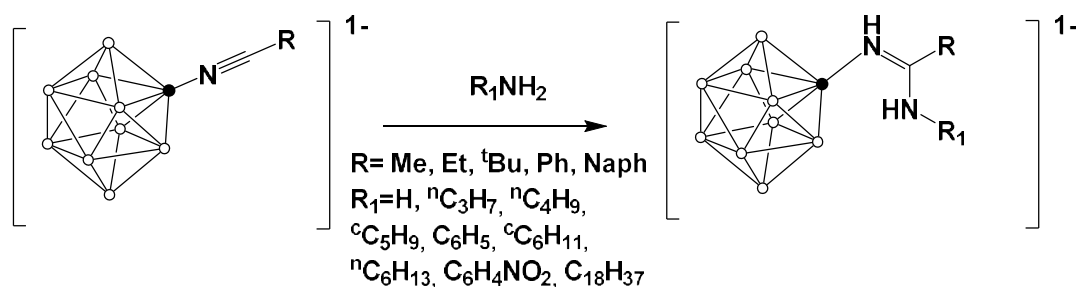


Рисунок 14 – Кристаллические структуры анионов  $[B_{10}H_9NHC(ON=C(NH_2)R)R^1]^-$   
 где  $R = Ph, Bn, C_4H_8NO, R^1 = Me, Et, ^n C_3H_7$

Для полученных производных была изучена кинетическая зависимость реакций нуклеофильного присоединения. Было установлено, что реакции нуклеофильного присоединения оксимов соответствует псевдопервому порядку [87].

Другим важным классом нуклеофилов являются *N*-нуклеофилы. Нитрильные производные показывают значительную реакционную способность по отношению к различным ароматическим и алифатическим аминам [89–92].



Аналогично реакциям спиртов, на процесс присоединения оказывает влияние нуклеофильность аминов. Амины с алифатическими заместителями или незамещенные ароматические амины дают продукт присоединения уже при комнатной температуре за десятки минут. Ароматические амины с сильными электроноакцепторными заместителями требуют нагрева реакционной смеси или значительного увеличения времени реакции. При проведении реакции с аммиаком в водно-спиртовой среде было установлено, что присутствие в реакционной массе большого количества *O*-нуклеофильных частиц не приводит к образованию амидного или имидатного продуктов. Методами рентгеноструктурного анализа была установлена стереоселективность процесса образования борилированных амидинов. Показано, что все полученные продукты имеют *Z*-конфигурацию амидного фрагмента, стабилизированную внутримолекулярным протон-гидридным взаимодействием.

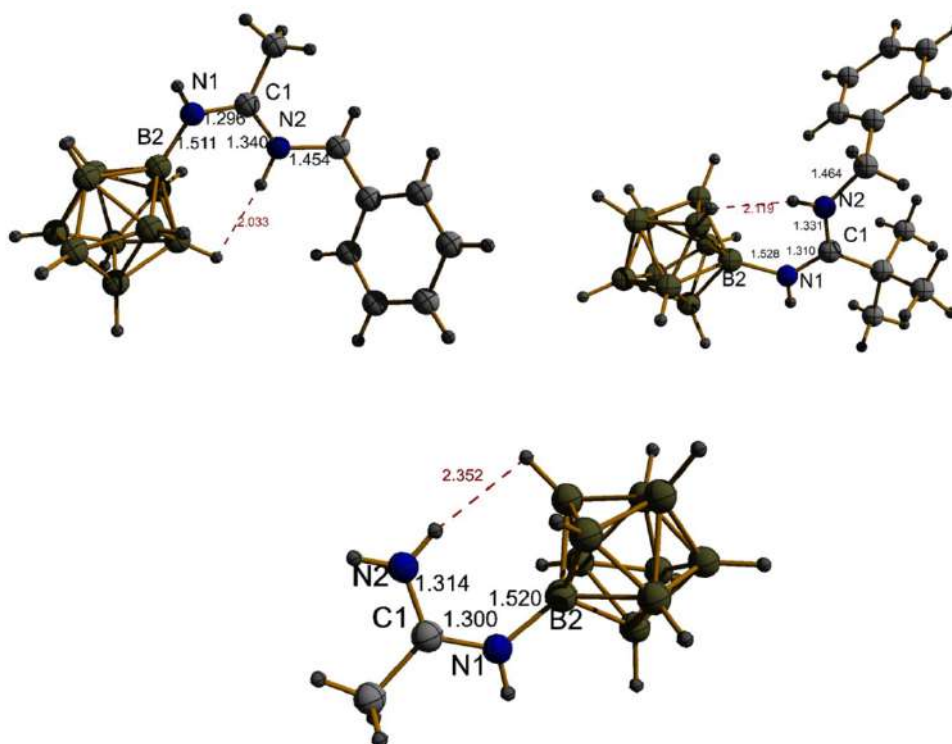


Рисунок 15 – Кристаллические структуры анионов  $[B_{10}H_9NHC(NHR)R^1]^-$

где  $R = H, Bn, R^1 = Me, Et, ^tBu$

Для ряда борилированных амидинов была изучена кинетика связывания с различными белками [92]. Было показано, что данные производные могут обратимо связываться с транспортными белками альбуминами и значительно хуже связываются с другими соединениями, которые могут присутствовать в крови человека. Установлена зависимость данного процесса от внешних факторов среды и структуры исследуемых соединений. Данные результаты показывают направления для дальнейшего дизайна агентов с потенциальной биологической активностью для БНЗТ. В работе [93] были синтезированы конъюгаты нитрилевого производного с диэтиламиномалятом и изучены реакции образования комплексообразования с  $Hf^{4+}$  для получения препаратов для комбинированной ФЗТ-БНЗТ.

Одними из важнейших типов биологически активных соединений являются аминокислоты и пептиды. В ряде работ были изучены процесс присоединения свободных аминокислот и их сложных эфиров к нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона [94–96].

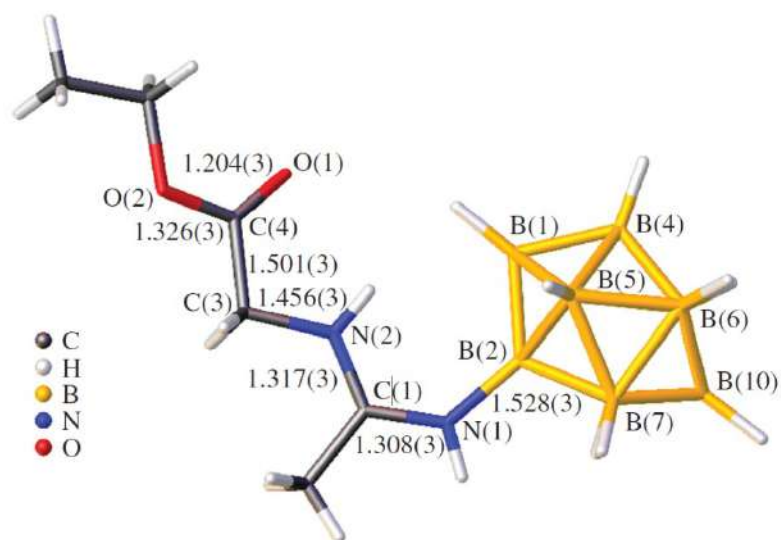
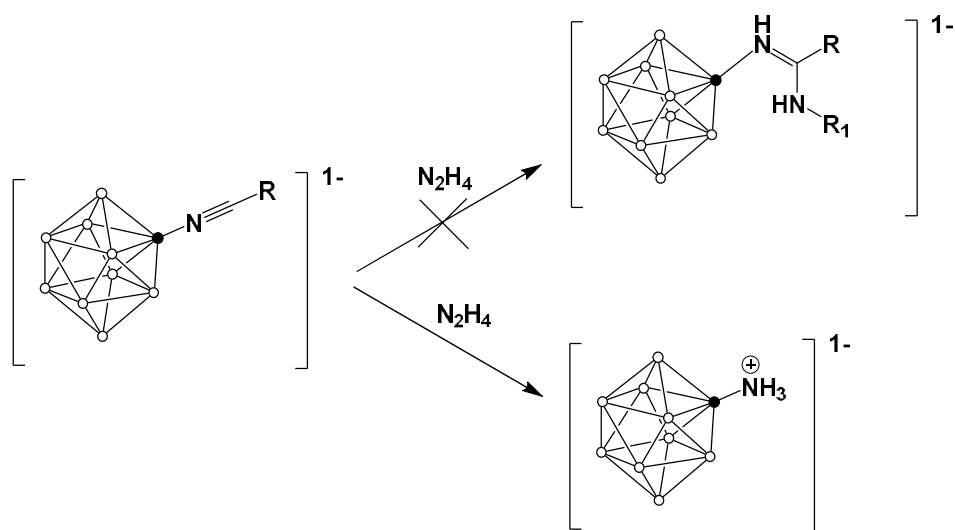


Рисунок 16 – Структура аниона  $[B_{10}H_9NHC(NHCH_2COOEt)CH_3]^-$

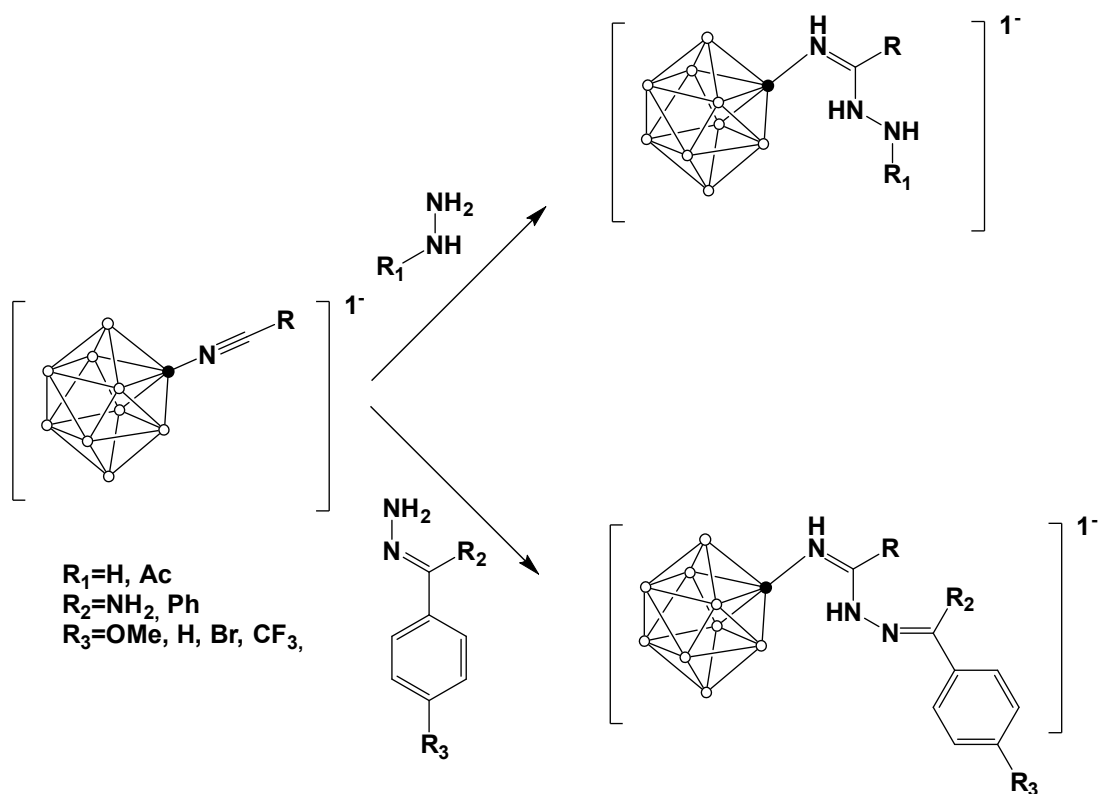
Синтез конъюгатов со свободными аминокислотами требует специфических условий синтеза, и выход целевых производных существенно снижен из-за образования побочных продуктов. Был предложен альтернативный путь к

получению таких производных, основанный на нуклеофильном присоединении С-защищенных аминокислот с последующим селективным гидролизом сложноэфирных связей. Данный подход позволяет получать производные со свободной карбоксильной группой для непосредственного изучения их свойств, а также для дальнейшей модификации с применением методов пептидного синтеза. Таким образом, могут быть синтезированы производные, содержащие в своем составе помимо транспортной группы флуоресцентные метки для комплексного изучения свойств получаемых производных при применении их в качестве агентов для БНЗТ.

При взаимодействии нитрильных производных с гидразином вместо ожидаемого продукта присоединения гидразина наблюдается разрушение нитрильного фрагмента с образованием аммоний-κлозо-декабората.



Реакция с гидразингидратом требует особых синтетических протоколов [97]. Реакция успешно протекает при использовании раствора гидразина в тетрагидрофуране (ТГФ) при пониженной температуре. Замещенные амидразоны могут легко вступать в реакции с нитрильными производными.



В отличие от прочих реакций нуклеофильного присоединения, реакции с данным типом нуклеофилов приводят к образованию смеси *Z/E* изомеров. Аналогично продуктам присоединения оксимов и незамещенного гидразина, получаемые продукты являются неустойчивыми и могут разлагаться в растворах, содержащих следовые количества воды.

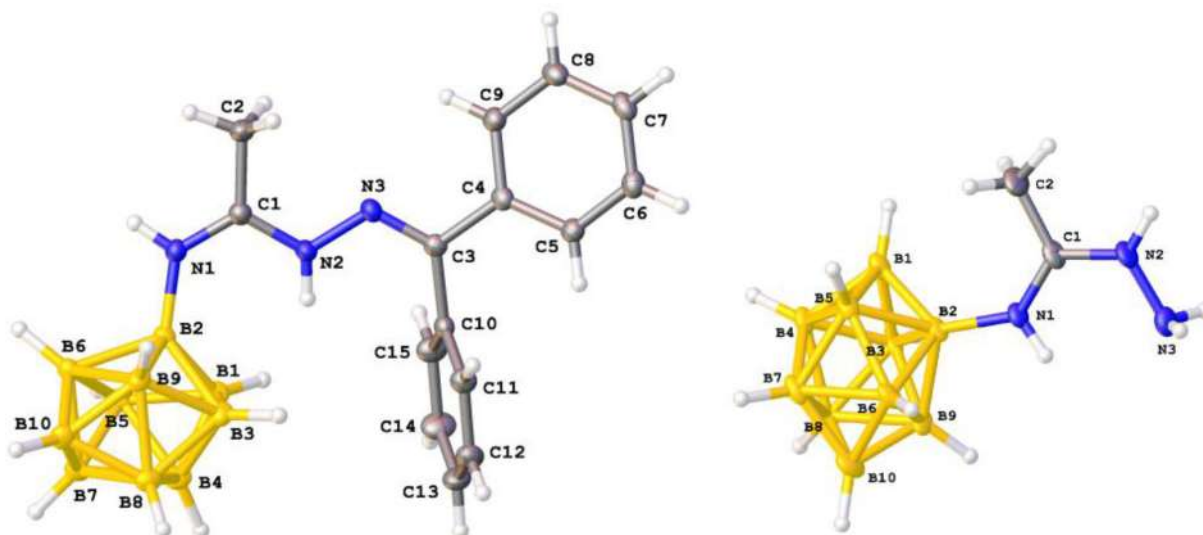
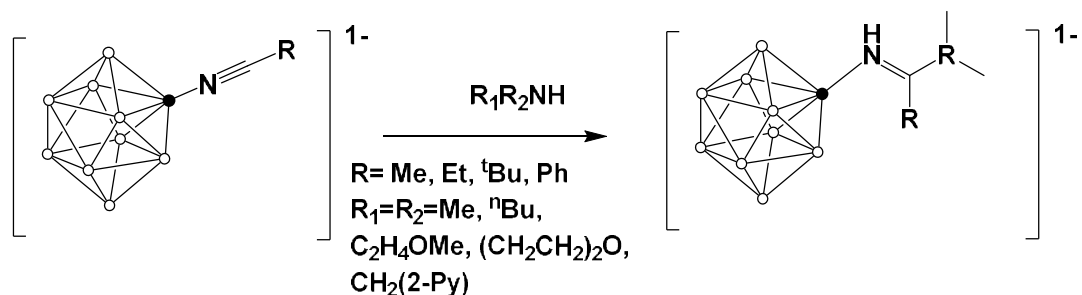


Рисунок 17 – Структуры анионов  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{NHNH}_2)\text{CH}_3]^-$  и  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{NHN}=\text{CPh}_2)\text{CH}_3]^-$

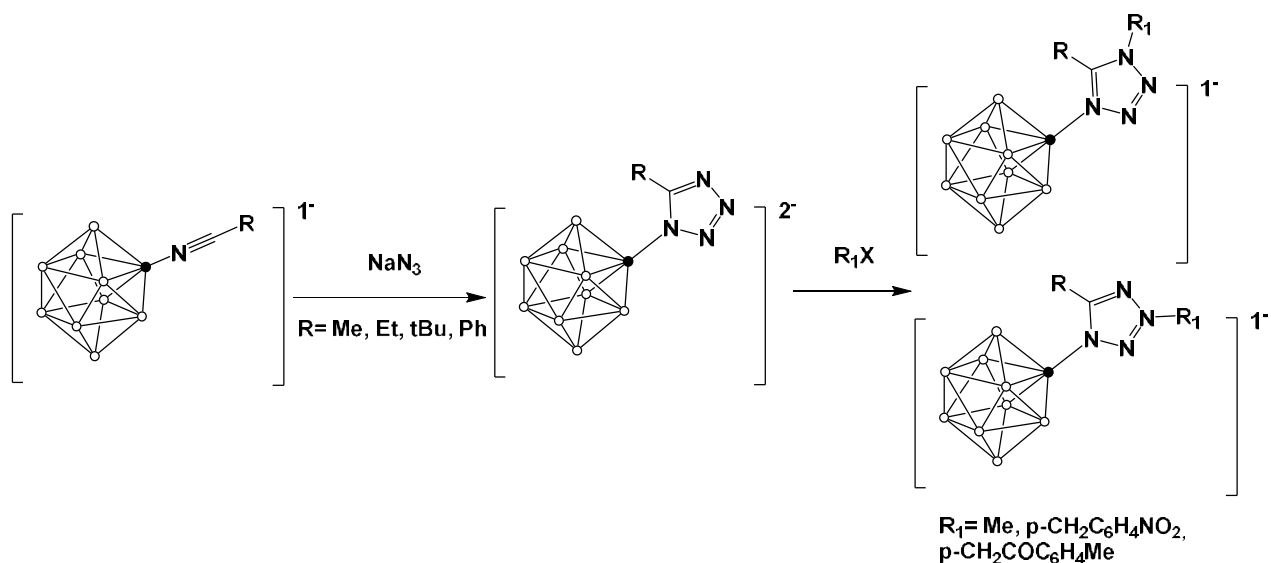


Вторичные амины проявляют реакционную способность схожую с первичными аминами.



Единственным отличием процесса присоединения вторичных аминов является стереоселективность данного процесса. Отсутствие в конечном продукте атома водорода, связанного с азотом аминогруппы, приводит к образованию продукта *E*-конфигурации.

Известно, что нитрилы могут вступать в реакции 1,3-циклоприсоединения с азидами с образованием соответствующих тетразолов [98–100]. На примере нитрильных комплексов с переходными металлами было показано, что данные соединения вступают в реакции образования тетразолов в гораздо более мягких условиях, чем не координированные нитрилы [101,102]. В работе [103] авторы изучили процесс образования борилированных тетразолов и их дальнейшего алкилирования.



При использовании азида натрия скорость реакции лимитируется лишь скоростью растворения азида натрия в органических растворителях. Использование органических азидов не приводит к образованию целевых

тетразолов даже при повышенных температурах. Однако введение еще одного заместителя в тетразольный цикл возможно при его алкилировании различными алкилбромидами или алкилиодидами. В результате образуется смесь 1,4,5 и 1,3,5 замещенных продуктов, соотношение которых лимитируется стерическими факторами.

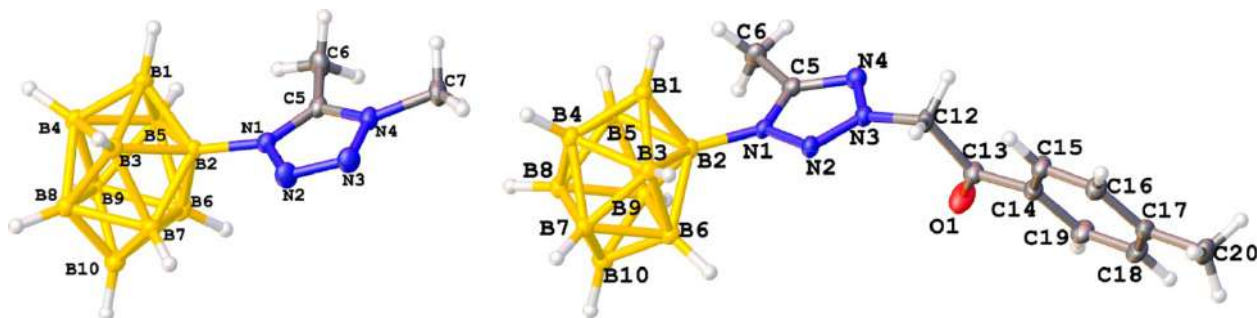
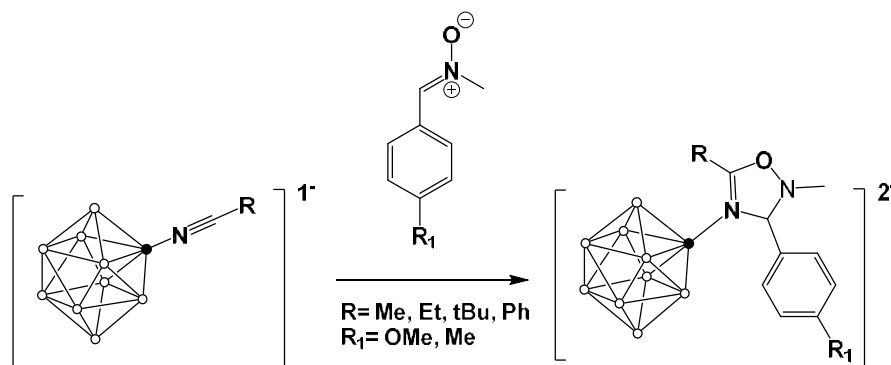


Рисунок 18 – Строение ряда продуктов тетразольной структуры по данным РСА по данным [104]

Реакции 1,3-циклоприсоединения также были изучены на примере нитронов.



Образующиеся продукты проявляют относительно высокую реакционную способность по отношению к реакциям гидролиза. Также данная реакция чувствительна к стерическому влиянию нитрилевого заместителя, что выражается в меньшей скорости реакции с производными с  $R = \text{tBu}$  и  $\text{Ph}$ .

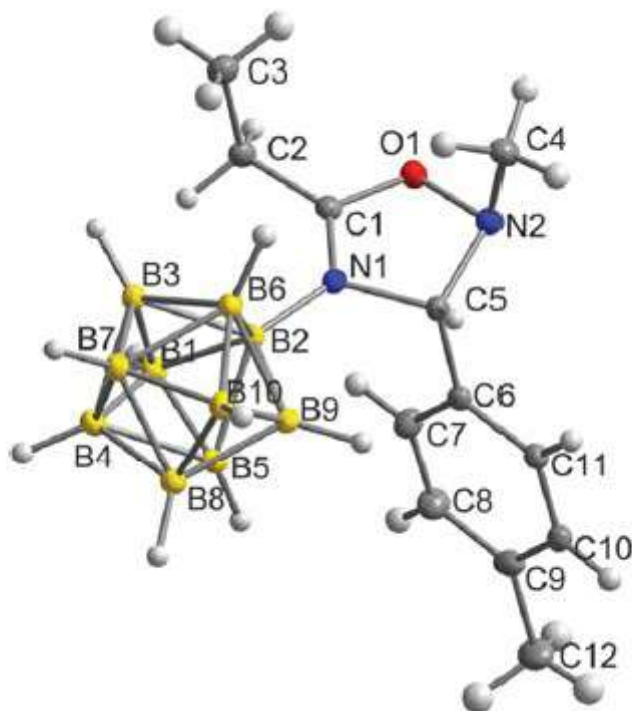
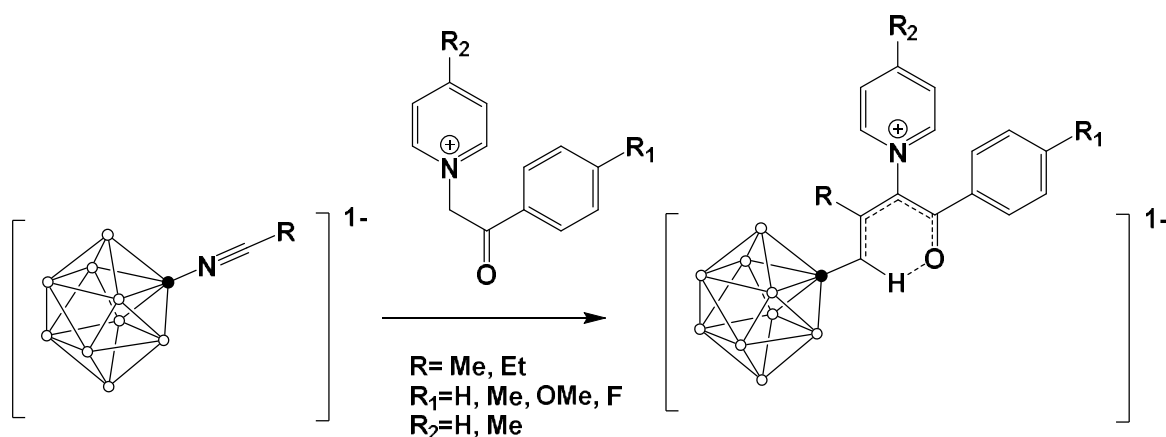


Рисунок 19 – Структура продукта 1,3-циклоприсоединения нитрона к нитрилиевому производному *клозо*-декаборатного аниона по данным [105]

Высокая реакционная способность нитрилиевых производных в реакциях циклоприсоединения, результатом которых являются тетразолы и оксадиазолы, было предложено использовать для создания имидазолиевых систем на основе присоединения азометинилидов. Вопреки ожиданиям было обнаружено, что обработка нитрилиевых производных азометин-илидами протекает высокоселективно как нуклеофильное присоединение, а не циклоприсоединение, что приводит к образованию новой углерод-углеродной связи и образованию енаминкетонов.



Данная реакция представляет собой первый пример присоединения любых *C*-нуклеофилов к нитрилевым производным *κ*ОЗО-декаборатного аниона.

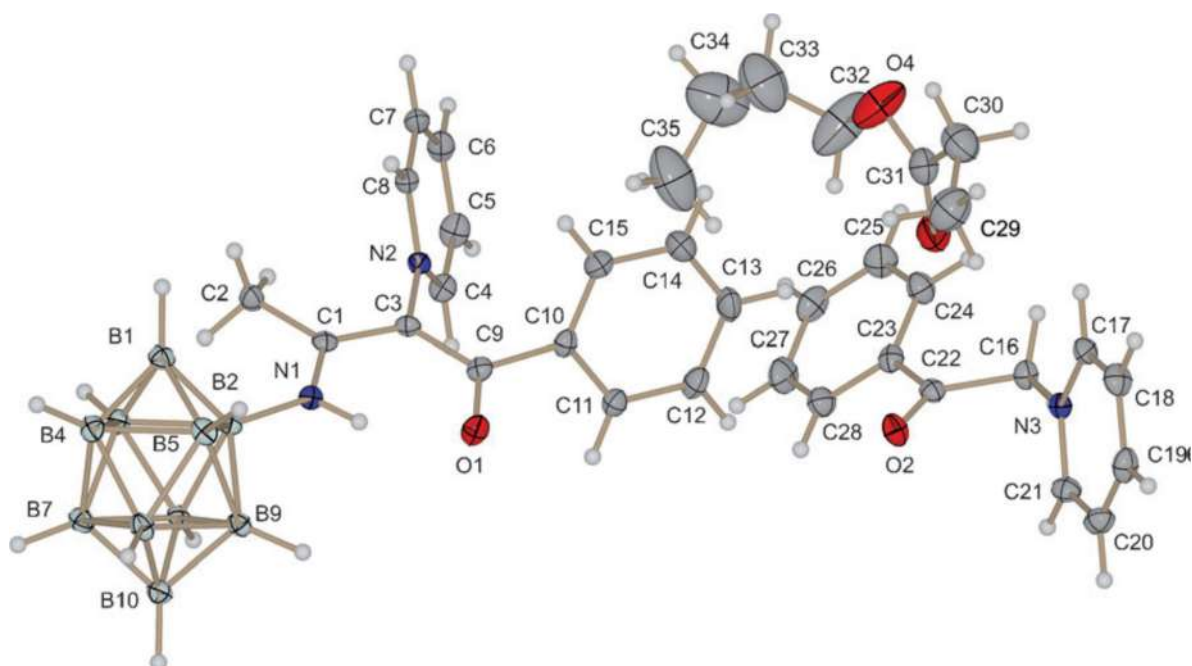
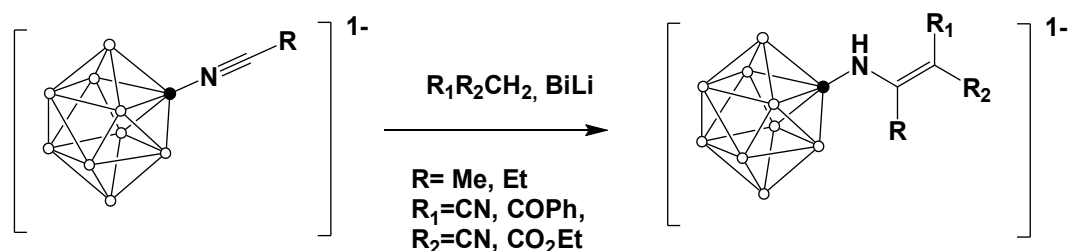


Рисунок 20 – Строение продукта присоединения азиометиниля к аниону  $[B_{10}H_9NCCCH_3]^-$

Следующим типом *C*-нуклеофилов, которые могут вступать в реакции нуклеофильного присоединения, являются соединения с активированной метиленовой группой. В работе [106] в качестве источников стабилизированных карбанионов были использованы малонитрил, бензоилацетонитрил и этилбензоилацетат, которые давали соответствующие карбанионы *in situ* при обработке бутиллитием.



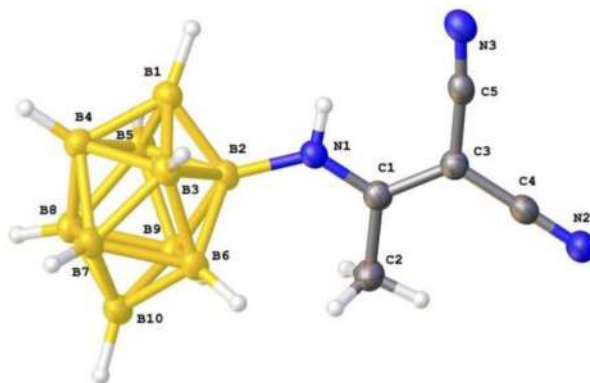
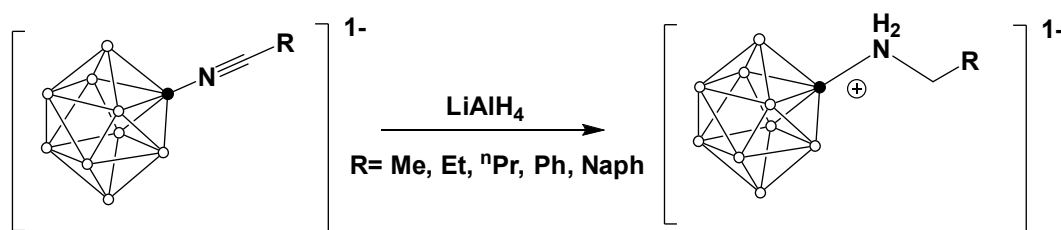


Рисунок 21– Кристаллическая структура аниона  $[B_{10}H_9NHC(CN)_2CH_3]^-$

Данная реакция протекает при комнатной температуре с выходами близкими к количественным. Образование продуктов, содержащих концевые нитрильные и сложноэфирные группы, дает широкий простор для дальнейшей модификации полученных производных методами органической химии или пептидного синтеза для получения новых соединений для БНЗТ.

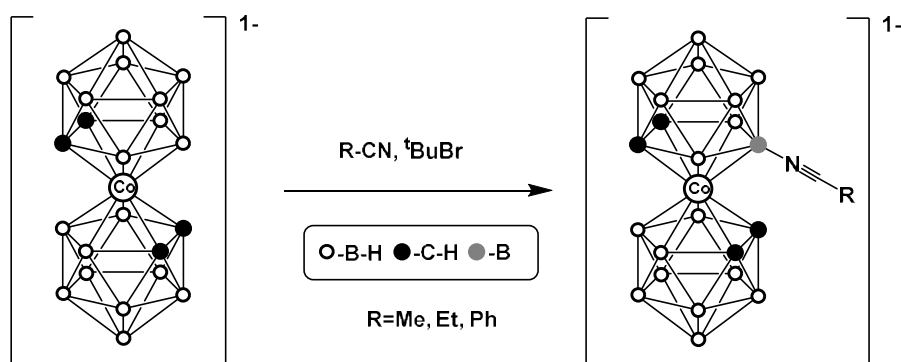
Нитрильные производные *клозо*-декаборатного аниона могут быть восстановлены до соответствующих *N*-алкиламмоний-*клозо*-декаборатов.



Реакция протекает в среде ТГФ, и наилучшие результаты достигаются при трехкратном избытке восстанавливающего агента. Низкая растворимость тетрабутиламмониевых солей нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона в ТГФ требует проведения данной реакции при повышенной температуре.

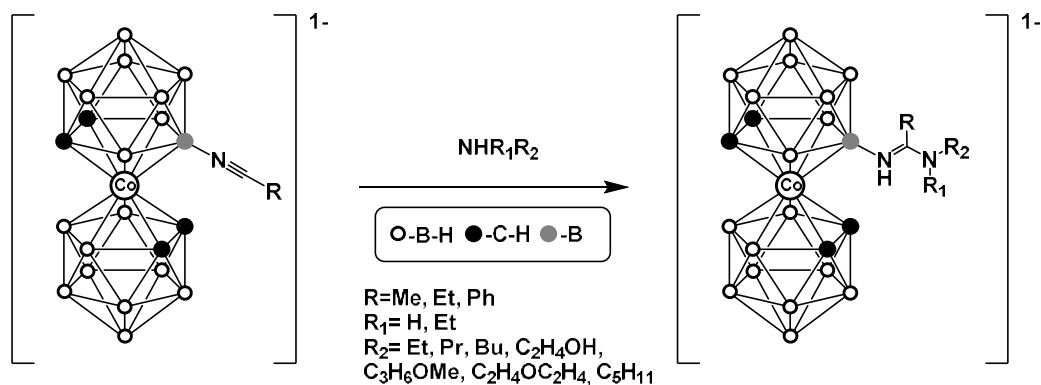
Еще одним важным представителем *клозо*-боратных анионов является анион бис(1,2-дикарболлид)кобальта(III)  $[(1,2-C_2B_9H_{11})_2Co(III)]^-$ . Он занимает уникальное положение среди всех известных металлокарборанов. Это связано с его близким сходством с металлоценами, ионным характером, низкой нуклеофильностью, высокой термической, химической и радиолитической

стабильностью. Замещённые производные бис(1,2-дикарболлида) кобальта используются для получения эффективных экстрагентов для лантаноидов и актиноидов [107,108] в различных медицинских исследованиях [109–114]. Процесс получения нитрильных производных бис(1,2-дикарболлида) кобальта существенно отличается от аналогичного процесса для *клозо*-декаборатного аниона. Основным отличием является использование в качестве электрофильных индукторов *трет*-бутилбромида. Использование в качестве индукторов  $\text{Et}_2\text{O}^*\text{BF}_4$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ , трифторметансульфоновой кислоты не приводит к образованию целевых продуктов.



Данные производные устойчивы в виде растворов в органических растворителях, но легко гидролизуются под действием водной щелочи с образованием соответствующих амидов [115]. Аналогично уже рассмотренным *клозо*-боратным анионам продукты гидролиза существуют в виде амидной и иминольной структуры, переход между которыми зависит от pH среды [116].

Реакция с первичными и вторичными аминами протекает по схеме:



В отличие от нитрильных производных, данная реакция приводит к смеси продуктов в виде *Z/E* изомеров, которые могут быть разделены

хроматографическими методами, однако в растворах они быстро переходят в равновесную смесь двух изомеров в соотношении Z/E изомеров 1,2:1-2,3:1.

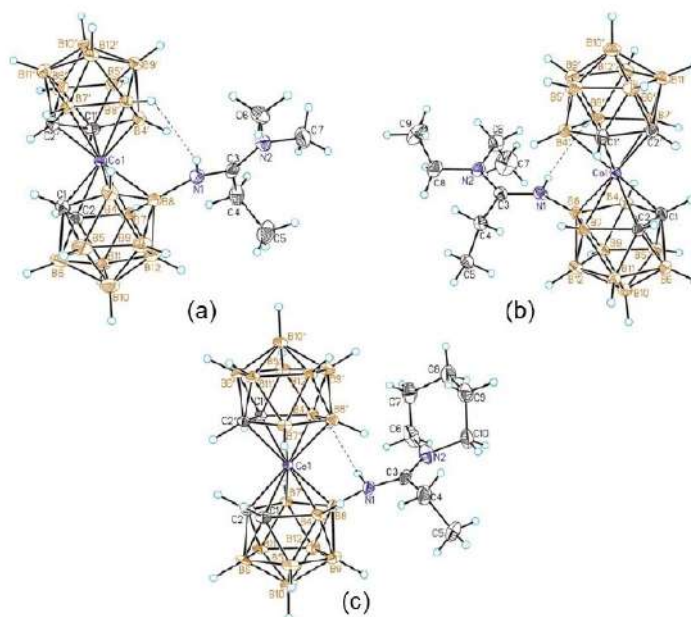
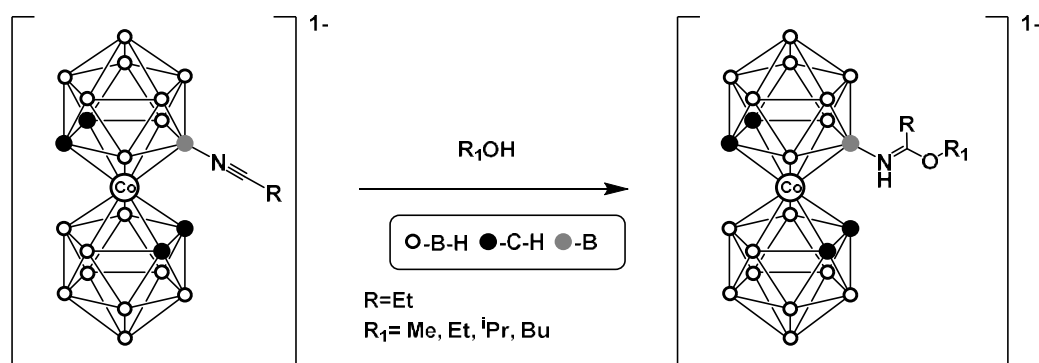


Рисунок 22 – Кристаллические структуры амидинов бис(1,2-дикарболлида) кобальта

Аналогично нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона, реакция нитрилевых производных бис(1,2-дикарболлида) кобальта с гидразингидратом в водно-спиртовых растворах приводит к образованию аммониевого производного  $[(8-NH_3)-(1,2-C_2V_9H_{10})(1',2'-C_2V_9H_{11})-3,3'-Co(III)]^-$ .

В отличие от процесса присоединения спиртов к нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона, в случае производных бис-дикарболидов реакция не требует добавления оснований для повышения их нуклеофильности, однако данный тип нуклеофилов требует проведения реакции при повышенной температуре.



В результате реакции образуется смесь E/Z изомеров, которые находятся в термодинамическом равновесии. Данные изомеры, в случае спиртов с короткоцепочечными заместителями, могут быть разделены с применением хроматографических методов и охарактеризованы методами РСА.

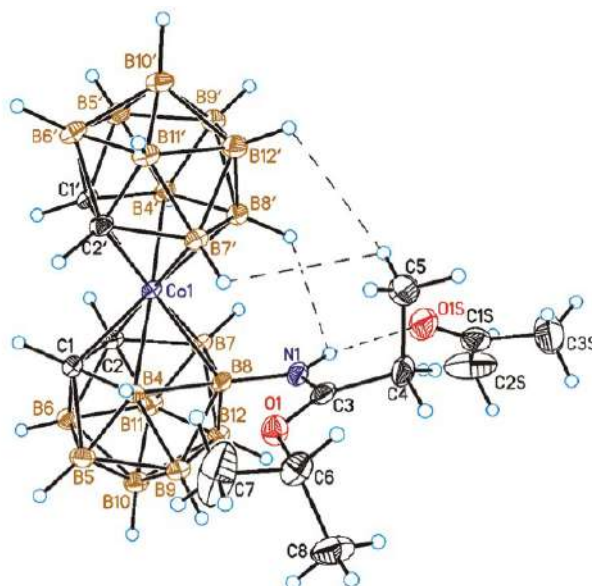
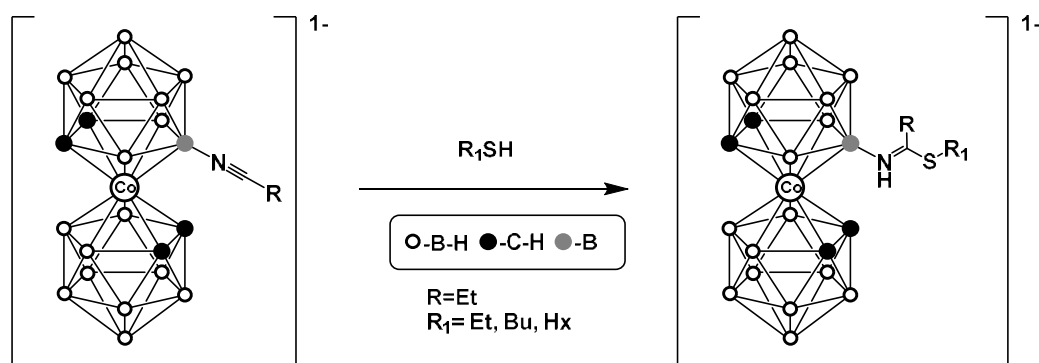


Рисунок 23 – Кристаллическая структура аниона  $[(8-\text{NHC}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_5)-(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})(1',2'\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})-3,3'\text{-Co(III)}]^-$

Процессы присоединения S- нуклеофилов не изучены для нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона, но известно несколько работ о получении таких продуктов на основе бис(1,2-дикарболлида) кобальта.





Реакции с тиолами протекают быстрее, чем с аналогичными спиртами и не требуют повышенной температуры. Так же, как и для производных спиртов и аминов, в результате реакции наблюдается образование смеси изомеров при двойной связи.

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время химия производных *клозо*-додекаборатного аниона в основном основывается на методах модификации аммонийно-*клозо*-додекаборатного аниона. Данные реакции протекают в достаточно жестких условиях, что ограничивает возможности получения производных с биологически активными фрагментами. В то же время, на примере других кластерных анионов бора показано, что химия нитрильных производных крайне обширна и интересна. Создание замещенных производных на основе процессов нуклеофильного присоединения к нитрильным производным *клозо*-додекаборатного аниона существенно расширит спектр их свойств и будет полезно при скрининге препаратов для БНЗТ.

## **ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

## 2.1 Физико-химические методы исследования

**Элементный анализ.** Содержание углерода, водорода и азота в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector «EuroEA 3000». Содержание бора определено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific).

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП «Люмекс») в области  $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $1\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде раствора в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектры** растворов исследуемых веществ в  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  или в  $\text{CD}_3\text{CN}$  записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker MSL-300 (ФРГ) на частотах 300.3, 96.32 и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

**ESI-масс-спектры** растворов исследуемых веществ в  $\text{CH}_3\text{CN}$  записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Japan). Спектры HRMS были получены в режиме прямого введения. Масс-спектры получали в диапазоне  $m/z$  от 120 до 700 Да. Напряжение детектора: 1,55 кВ. Распыляющий газ: 1,50 л/мин. Температура CDL:  $200,0\text{ }^\circ\text{C}$ . Напряжение ЭСИ: 4,50 кВ. Настройку прибора (калибровку массы и проверку чувствительности) проводили перед анализом.

**Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)** натриевых солей осуществляли на изократической ВЭЖХ системе Knauer (Детектор PDA Smartline 2800, насос Smartline 1000), на колонке Диасфер-110-C18  $250\times 4,6\text{ мм}$  в ион-парном режиме (подвижная фаза: ацетонитрил 50%; бидистиллированная вода 50%; ион-парный реагент ТВАВr 10мМ; скорость потока 0,80 мл/мин; температура разделения  $25^\circ\text{C}$ ). Детектирование осуществляли на диодно-матричном детекторе при длинах волн поглощения 210, 254 нм.

**Электронные спектры поглощения** записывали на спектрофотометре СФ-103 (Аквилон) в области 200-500 нм с разрешением 1 нм. Образцы готовили в виде раствора в буферном растворе Трис-НСl с  $\text{pH}=7,9$ .

**Спектры флуоресценции** записывали на флуоресцентном спектрофотометре «Флуорат-02 Панорама» (Люмэкс, Санкт-Петербург, Россия) в кварцевой кювете (1 см x 1 см). Для изучения процесса связывания записывали спектры флуоресценции анализируемого раствора белка с концентрацией 0,2 мг/мл в 0,05 М водном буферном растворе трис-HCl с pH 7,9 и после последовательного добавления растворов исследуемых веществ в трис-HCl с pH 7,9. Флуоресценцию возбуждали на длине волны 280 нм, а значение ее интенсивности регистрировали при тах исследуемого белка. Эксперименты по тушению флуоресценции проводили при комнатной температуре. Концентрацию амидинов изменяли от 0, 5, 10, 15, 25 до 50 М.

**Рентгеноструктурный анализ.** Рентгенодифракционный эксперименты выполнены к.х.н. А.С. Кубасовым в Центре коллективного пользования (ЦКП) ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD ( $\lambda$ MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ - $\phi$ -сканирование) и Bruker D8 Venture и д.х.н. М.С. Григорьевым в Центре коллективного использования физических методов исследований Института им. Фрумкина РАН на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK $\alpha$ ).

В эксперименте, проведенном в ИОНХ РАН, структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы катионов и атомы бора уточнены в анизотропном приближении. Неводородные атомы растворителя и экзополлиэдрического заместителя аниона уточнены в изотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели наездника с тепловыми параметрами  $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экв}}$  ( $U_{\text{изо}}$ ) соответствующего неводородного атома ( $1.5U_{\text{изо}}$  для  $\text{CH}_3$ -групп).

При сборе и обработке массива отражений использовались программы APEX2, SAINT и SADABS. Структура расшифрована и уточнена с помощью программ комплекса OLEX2.

В эксперименте, проведенном в ЦКП ИФХЭ РАН, по всем данным были уточнены параметры элементарной ячейки. Структура была решена прямым

методом и уточненным полноматричным методом наименьших квадратов по F2 для всех данных в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода кластера локализованы по разностной карте Фурье и уточнены с изотропным температурным коэффициентом, равные 1,2 Ueq (В). Атомы водорода органической части структуры были помещены в геометрически рассчитанные положения с изотропными температурными коэффициентами равными: 1,2 Uэкв. (С) для групп CH<sub>2</sub> и 1,5 Ueq (С) для групп CH<sub>3</sub>. Абсолютные структуры не определялись. Координаты атомов депонированы в Кембриджском кристаллографическом Центре обработки данных. Изображения созданы с помощью пакета OLEX2 [117]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

Тетрафенилфосфониевые соли для РСА были получены добавлением эквимольного количества PPh<sub>4</sub>Cl к соответствующим производным в минимальном количестве ацетонитрила.

## 2.2 Синтез и очистка исходных веществ

**Растворители и коммерчески доступные реагенты** марок ХЧ и ОСЧ использовали без дополнительной очистки.

**Трифторуксусная кислота** марки ХЧ перегоняли при атмосферном давлении в атмосфере аргона ( $t_{\text{кип}} = 72\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). [118].

**Ацетат натрия** сушили в вакууме при 130 °С в течение 5 часов.

**Додекагидро-клозо-додекаборат(2-) тетрабутиламмония (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]**  
Растворяли 34,6 г (Et<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] (0,1 моль) в 400 мл дистиллированной воды, при перемешивании добавляли раствор 10 г (0,25 моль) NaOH в 100 мл дистиллированной воды. Реакционный раствор упаривали до объема 100 мл. Растворяли 67,5 г (0,21 моль) (Bu<sub>4</sub>N)Br в 100 мл воды. Полученные растворы сливали при перемешивании и отфильтровывали. Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору и перекристаллизовывали из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Полученный продукт сушили в вакууме.

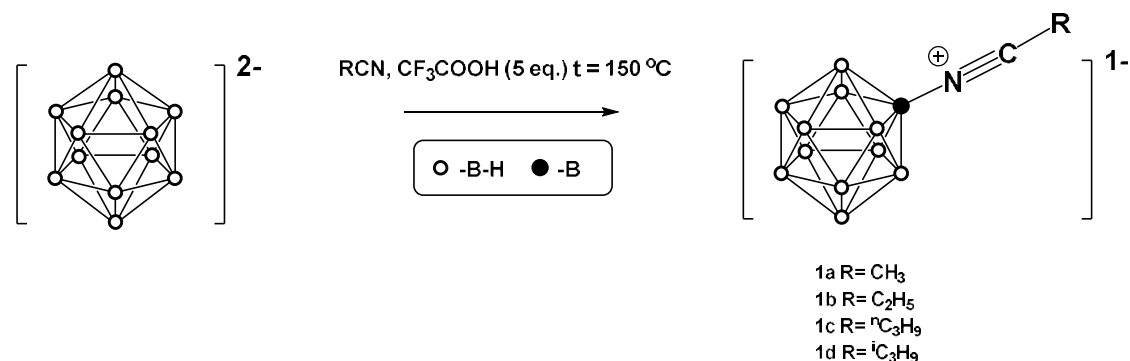
Выход (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] – 93%.

### Додекагидро-κлозо-додекаборат(2-) тетраэтиламмония (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>] – 91%.

### 2.3. Синтез нитрильных производных κлозо-додекаборатного аниона



#### (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCCH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(1a)

В стеклянный автоклав загружали 626 мг (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]; 20 мл CH<sub>3</sub>CN и 0,4 мл CF<sub>3</sub>COOH. Автоклав нагревали в масляной бане, помещенной на магнитную мешалку. Масляную баню нагревали до температуры 150°C и выдерживали 30 мин. Раствор охлаждали до комнатной температуры в течение 90 минут, затем концентрировали на роторном испарителе и добавляли 20 мл ледяной уксусной кислоты. Осадок фильтровали через стеклянный фильтр Шотта, и промывали 30 мл ледяной уксусной кислоты и 30 мл диэтилового эфира. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCCH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(1a) – 76%.

<sup>11</sup>B {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -12,4 (с, 1В, В-Н), -15,2 (с, 11В, В-Н). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, В-Н), 3,15 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12H, Bu<sub>4</sub>N), 2,61 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 108,9 (NC-CH<sub>3</sub>), 4,5 (NC-CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 2500 ν (В-Н), 2352 ν (C≡N). MS(ESI) m/z: 182,2369 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCCH<sub>3</sub>)], вычислено для {[A]-} 182.2316).

#### (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(1b)

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCC}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(1b) - 73\%$ .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -12,0 (с, 1В, В-Н), -15,2 (с, 11В, В-Н).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 2,87 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.5$  Гц), 1.30 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$   $J = 7,5$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 113,2 ( $\text{NC}-\text{CH}_3$ ), 13,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 2498  $\nu$  (В-Н), 2342  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). MS(ESI)  $m/z$ : 198,2494 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NCC}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  198,2399).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NC}^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(1c)$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NC}^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(1c) - 73\%$ .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -12,3 (с, 1В, В-Н), -15,0 (с, 11В, В-Н).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 2,87 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,0$  Гц), 1,78 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,03 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   $J = 7,4$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 113,2 ( $\text{NC}-\text{CH}_3$ ), 20,6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 18,9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13,3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 2493  $\nu$  (В-Н), 2338  $\nu$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ). MS(ESI)  $m/z$ : 210,2651 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NC}^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  210,2629).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NC}^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(1d)$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NC}^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(1d) - 69\%$ .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -12,0 (с, 1В, В-Н), -15,2 (с, 11В, В-Н).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 3,28 (гепт., 1Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $J = 7,0$  Гц), 1,38 (д, 6Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 7,0$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 115,5 ( $\text{NC}-\text{CH}_3$ ), 21,7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18,3 ( $\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ).

ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 2499 ν (B-H), 2338 ν (C≡N). MS(ESI) m/z: 210,2623 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NC<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 210,2629).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCCH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(1a)**

В стеклянный автоклав загружали 626 мг (1 ммоль) (Et<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]; 20 мл CH<sub>3</sub>CN и 0,3 мл CF<sub>3</sub>COOH. Автоклав нагревали в масляной бане, помещенной на магнитную мешалку. Масляную баню нагревали до температуры 150°C и выдерживали 90 минут. Раствор охлаждали до комнатной температуры, затем концентрировали на роторном испарителе и добавляли 20 мл тетрагидрофурана. Осадок фильтровали через стеклянный фильтр Шотта, и промывали 30 мл тетрагидрофурана и 30 мл диэтилового эфира. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCCH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(1a) – 69%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -12,1 (с, 1B, B-N), -15,2 (с, 11B, B-H). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 3,15 (8H, Et<sub>4</sub>N), 1,21 (12H, Et<sub>4</sub>N), 2,60 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 108,9 (NC-CH<sub>3</sub>), 4,5 (NC-CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 2500 ν (B-H), 2352 ν (C≡N). MS(ESI) m/z: 182,2369 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCCH<sub>3</sub>)], вычислено для {[A]-} 182.2316).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(1b)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(1b) – 67%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -12,0 (с, 1B, B-N), -15,2 (с, 11B, B-H). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 3,16 (8H, Et<sub>4</sub>N), 1,21 (12H, Et<sub>4</sub>N), 2,87 (к, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,5 Гц), 1,30 (т, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> J = 7,5 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 113,2 (NC-CH<sub>3</sub>), 13,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9,0(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 2498 ν (B-H), 2342 ν (C≡N). MS(ESI) m/z: 198,2494 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NCC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], вычислено для {[A]-} 198,2399).



**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NC<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(1c)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NC<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(1c) – 71%.

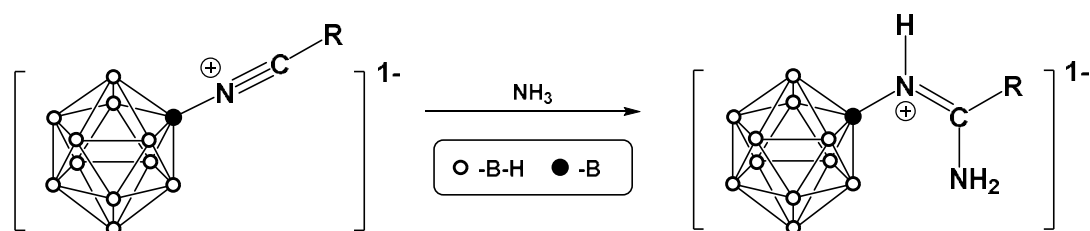
<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -12,3 (с, 1В, В-Н), -15,0 (с, 11В, В-Н). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, В-Н), 3,16 (8H, Et<sub>4</sub>N), 1,21 (12H, Et<sub>4</sub>N), 2,87 (т, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,0 Гц), 1,78 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,03(т, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> J = 7,4 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 113,2 (NC-CH<sub>3</sub>), 20,6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 2493 ν (В-Н), 2338 ν (C≡N). MS(ESI) m/z: 210,2651 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NC<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 210,2629).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NC<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(1d)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NC<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(1d) – 77%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -12,0 (с, 1В, В-Н), -15,0 (с, 11В, В-Н). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, В-Н), 3,16 (8H, Et<sub>4</sub>N), 1,21 (12H, Et<sub>4</sub>N), 3,28 (гепт., 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> J = 7,0 Гц), 1,38 (д, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 7,0 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 115,5 (NC-CH<sub>3</sub>), 21,7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18,3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 2499 ν (В-Н), 2338 ν (C≡N). MS(ESI) m/z: 210,2623 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NC<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 210,2629).

**2.4 Взаимодействие нитрильных производных с N-нуклеофилами****2.4.1 Взаимодействие с аммиаком**

2a R= CH<sub>3</sub>  
 2b R= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 2c R= <sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>  
 2d R= <sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(2a)**

Растворили 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a) в 5 мл ТГФ. К раствору приливали 5 мл раствора аммиака в ТГФ. Раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 минут, полученный продукт отфильтровывали и сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(2a) – 94%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -6,9 (с, 1В, В-Н), -15,9 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,2 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 7,62 (с, 1Н, NH=C-NH<sub>2</sub>), 6,63 (с, 2Н, NH=C-NH<sub>2</sub>), 2,04 (с, 3Н, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 165,4 (NH=C), 20,1 (NH=C-CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3245, 3298, 3346, 3433, 3365 ν (N-H), 2480 ν (B-H), 1663 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 199,2581 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)], вычислено для {[A]-} 199,2362).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(2b)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(2b) – 89%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -5,9 (с, 1В, В-Н), -15,0 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,3 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 7,66 (с, 1Н, NH=C-NH<sub>2</sub>), 6,63 (с, 2Н, NH=C-NH<sub>2</sub>), 2,19 (к, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,64 Гц), 1,00 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> J = 7,64 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 170,0 (NH=C), 27,7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10,5(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3238, 3292, 3348, 3367, 3439 ν (N-H), 2476 ν (B-H), 1658 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 215,2680 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], вычислено для {[A]-} 215,2677).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(2c)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(2c) – 95%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,4 (с, 1В, В-Н), -15,4 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,7 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 7,93 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 6,16 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 5,85 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 2,35 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,65$  Гц), 1,67 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,04 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 168,0 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 37,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 12,9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3491, 3434, 3345, 3290, 3239, 3180  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1659  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 229,2849 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}_2)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  229,2836).

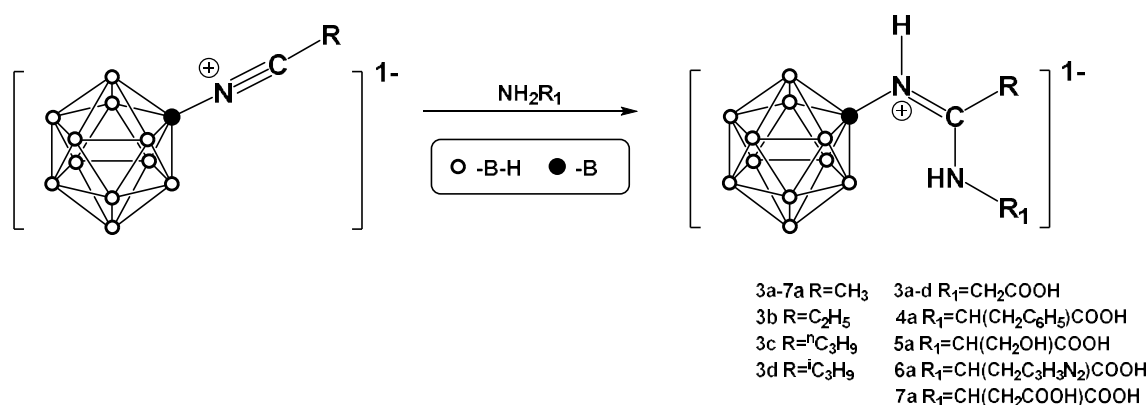
**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}_2)^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(2\text{d})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}_2)^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(2\text{d})$  – 91%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,3 (с, 1В, В-Н), -15,4 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,8 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 7,91 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 6,13 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 5,86 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 2,6 (гепт., 1Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $J = 6,97$  Гц), 1,26 (д, 6Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,95$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 172,4 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 34,4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19,4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3496, 3433, 3344, 3289, 3234  $\nu$  (N-H), 2490  $\nu$  (B-H), 1659  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 229,2872 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}_2)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  229,2836).

## 2.4.2 Взаимодействие с аминокислотами

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(3a)**

В колбу помещали 0,424 г (1 ммоль) **(Bu<sub>4</sub>N)(1a)**; 0,016 г (0,15 ммоль) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0,3 г (4 ммоль) глицина; 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0,5N соляной кислотой до pH=2 и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на ротационном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход **(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(3a)** – 54%.

<sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -6,7 (с, 1В, В-N), -15,6 (с, 11В, В-Н(B2-12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, В-Н), 3,15 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12H, Bu<sub>4</sub>N), 8,09 (с, 1H, NH=C-NH), 6,60 (с, 1H, NH=C-NH), 3,94 (д, 2H, CH<sub>2</sub>COOH, J = 5,49 Гц), 1,92 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 170,6 (CH<sub>2</sub>C=O), 164,7 (NH=C), 45,7(CH<sub>2</sub>COOH), 20,4 (NH=C-CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3534 ν (O-H), 3418, 3314, 3249 ν (N-H), 2490 ν (B-H), 1746 (C=O), 1641 (C=N). MS(ESI) m/z: 259,2565 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)CH<sub>3</sub>)], вычислено для {[A]-} 259,2579).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(3b)**

Получали по аналогичной методике.

Выход **(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(3b)** – 49%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,7 (с, 1В, В-Н), -15,6 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,30 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\underline{\text{NH}}$ ), 6,15 (с, 1Н,  $\underline{\text{NH}}=\text{C}-\text{NH}$ ), 4,14 (д, 2Н,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ),  $J = 5,73$  Гц), 2,39 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,4$  Гц), 1,16 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,47$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 169,3 ( $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{O}}\text{OH}$ ), 168,2 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 44,4 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 25,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9,1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3552  $\nu$  (О-Н), 3418, 3331, 3256  $\nu$  (N-Н), 2490  $\nu$  (В-Н), 1746 (C=O), 1645 (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 273,2747 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})\text{C}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  273,2738).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(3\text{c})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(3\text{c})$  – 55%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,7 (с, 1В, В-Н), -15,6 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,26 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\underline{\text{NH}}$ ), 6,03 (с, 1Н,  $\underline{\text{NH}}=\text{C}-\text{NH}$ ), 4,07 (д, 2Н,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J = 5,54$  Гц), 2,30 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,57$  Гц), 1,60 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0,97 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 170,2 ( $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{O}}\text{OH}$ ), 167,0 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 45,1 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 33,9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3545  $\nu$  (О-Н), 3419, 3326, 3255  $\nu$  (N-Н), 2490  $\nu$  (В-Н), 1748 (C=O), 1645 (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 287,2901 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  287,2896).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(3\text{d})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(3\text{d})$  – 61%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,3 (с, 1В, В-Н), -15,4 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -16,8 (с, 1В, В-Н (В2-11)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,27 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\underline{\text{NH}}$ ), 5,97 (с,

1H,  $\underline{\text{N}}\text{H}=\text{C}-\text{NH}$ ), 4,13 (д, 2H,  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ )<sub>2</sub>, J = 5,7 Гц), 2,82 (гепт., 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$  J = 6,9 Гц), 1,21 (д, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ , J = 5,3 Гц). <sup>13</sup>C {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 171,5 (CH<sub>2</sub> $\underline{\text{C}}$ OOH), 170,7 (NH= $\underline{\text{C}}$ ), 44,5( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ ), 29,2 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 19,0 (CH( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ )<sub>2</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3548 ν (O-H), 3418, 3314, 3249 ν (N-H), 2490 ν (B-H), 1746 (C=O), 1641 (C=N). MS(ESI) m/z: 287,2914 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 287,2896).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOH)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(4a)**

В колбу помещали 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a); 0,016 г (0,15 ммоль) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 0,660 г (4 ммоль) фенилаланина; 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0,5N соляной кислотой до pH=2 и экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на роторном испарителе. Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOH)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(4a) – 66%.

Альтернативный метод. Растворяли 0,450 г (0,75 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(9a) в 4 мл метанола и добавляли 4 мл 0,2N раствора NaOH. Реакционную массу перемешивали 2 часа при комнатной температуре, подкисляли 0,5N соляной кислотой до pH=2 и упаривали на роторном испарителе. Полученный остаток экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Полученный продукт сушили в вакууме. Выход – 96%.

<sup>1</sup>B {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -6,8 (с, 1B, B-N), -15,5 (с, 11B, B-H(B2-12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 3,15 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12H, Bu<sub>4</sub>N), 8,25 (с, 1H, NH=C-NH), 7,38–7,25 (м, 5H CHCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,56 (с, 1H,  $\underline{\text{N}}\text{H}=\text{C}-\text{NH}$ ), 4,36 (тд, 1H  $\underline{\text{C}}\text{HCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  J = 9,7, 4,1 Гц), 3,27 (дд, 1H,  $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$  J = 13,7, 4,2 Гц), 2,93 (дд, 1H,  $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$  J = 13,7, 9,7 Гц), 1,57 (с, 3H, NH=C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). <sup>13</sup>C {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 171,9 (CH $\underline{\text{C}}$ OOH), 165,2 (NH=C), 137,3, 130,9, 129,6, 128,0 (CH<sub>2</sub> $\underline{\text{C}}$ H<sub>5</sub>), 55,1 ( $\underline{\text{C}}\text{HCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 40,3(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 45,7( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOH}$ ), 18,9 (NH=C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3506 ν (O-H), 3405, 3310, 3254 ν (N-H), 2490 ν (B-H), 1739

$\nu$  (C=O), 1644  $\nu$  (C=N). MS(ESI) m/z: 257,2641 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  257,2636).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH})\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(5\text{a})$**

В колбу помещали 0,424 г (1 ммоль)  **$(\text{Bu}_4\text{N})(1\text{a})$** ; 0,016 г (0,15 ммоль)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 0,42 г (4 ммоль) серина; 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0,5Н соляной кислотой до pH=2 и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH})\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(5\text{a})$  – 54%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,9 (с, 1В, В-N), -15,7 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,16 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 6,49 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 5,37 (с, 1Н,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4,13(м, 1Н,  $\text{CHCOOH}$ ), 3,68 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1,95 (с, 3Н, С- $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 171,9 ( $\text{CHCOOH}$ ), 165,5 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 63,8 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 59,7( $\text{CHCOOH}$ ), 19,8 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). 3526  $\nu$  (O-H), 3406, 3321, 3256  $\nu$  (N-H), 2490  $\nu$  (В-Н), 1743  $\nu$  (C=O), 1645  $\nu$  (C=N).MS(ESI) m/z: 287,27631 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  287,2741).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{COOH})\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(6\text{a})$**

В колбу помещали 0,424 г (1 ммоль)  **$(\text{Bu}_4\text{N})(1\text{a})$** ; 0,160 г (0,15 ммоль)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 0,62 г (4 ммоль) гистидина; 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0,5Н соляной кислотой до pH=2 и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{COOH})\text{CH}_3)]$   $(\text{Bu}_4\text{N})(6a)$  – 63%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,9 (с, 1В, В-Н), -15,7 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,31, 7,42 (протоны имидазольного цикла), 8,05 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 6,61 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 4,44(м, 1Н,  $\text{CHCOOH}$ ), 3,15(с, 1Н,  $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ ), 1,98 (с, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 174,7 ( $\text{CHCOOH}$ ), 165,1 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 135,0, 129,0, 119,8 (атомы углерода имидазольного цикла), 57,1( $\text{CHCOOH}$ ), 29,9 ( $\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2$ ), 19,5 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3526  $\nu$  (О-Н), 3412, 3300, 3260  $\nu$  (N-Н), 2491  $\nu$  (В-Н), 1742  $\nu$  (C=O), 1637  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 337,3001 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{COOH})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  337,3010).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{COOH})\text{CH}_3)]$   $(\text{Bu}_4\text{N})(7a)$**

В колбу помещали 0,424 г (1 ммоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})(1a)$ ; 0,320 г (3 ммоль)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 0,53 г (4 ммоль) аспарагиновой кислоты; 7 мл этилового спирта и 7 мл дистиллированной воды. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры раствор подкисляли 0,5Н соляной кислотой до pH=2 и экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Органическую фазу осушали фильтрацией через безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

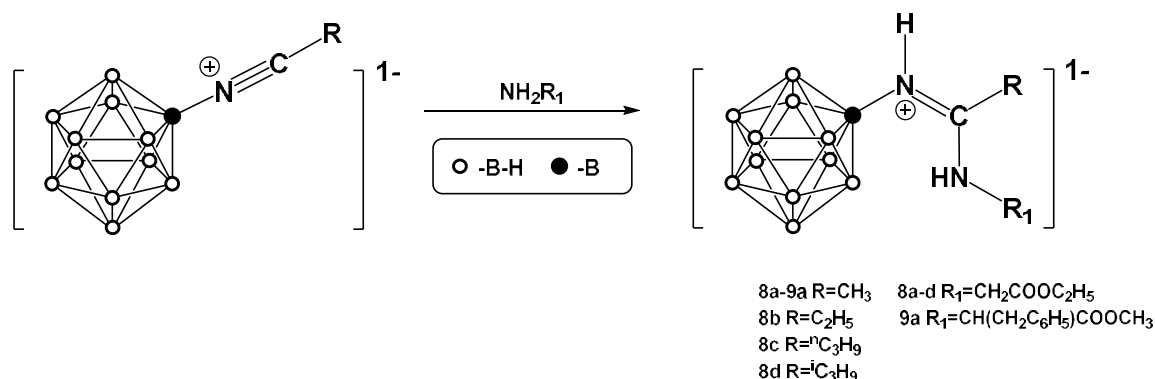
Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{COOH})\text{CH}_3)]$   $(\text{Bu}_4\text{N})(7a)$  – 70%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -7,0 (с, 1В, В-Н), -15,7 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,05 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 6,61 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 3,94 (м, 1Н,  $\text{CHCOOH}$ ), 2,72 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 2,0 (с, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 171,8 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 170,6 ( $\text{CHCOOH}$ ), 165,5 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 53,4 ( $\text{CHCOOH}$ ), 45,7( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ), 19,4 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3524  $\nu$  (О-Н), 3411, 3312, 3253  $\nu$  (N-Н), 2494  $\nu$



(B-H), 1750  $\nu$  (C=O), 1646  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 315,2703 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{COOH})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  315,2691).

### 2.4.3 Взаимодействие с эфирами аминокислот



#### (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(8a)

Суспендировали 0,7 г (5 ммоль) NGlyOEt·HCl в 10 мл ТГФ и прибавляли 0,48 г (4 ммоль) 4-диметиламинопиридина в 5 мл ТГФ. Суспензию интенсивно перемешивали в течение 1 часа, декантировали и приливали к раствору 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a) в 5 мл ТГФ. Раствор перемешивали при комнатной температуре и в течение 1 часа добавляли 5 мл 1Н соляной кислоты, затем упаривали на роторном испарителе. Остаток экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Продукт перекристаллизовывали из этилового спирта. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(8a) – 93%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -6,2 (с, 1В, В-Н), -15,2 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,5 (с, 1В, В-Н (B12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, В-Н), 3,15 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8H, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12H, Bu<sub>4</sub>N), 8,38 (с, 1H, NH=C-NH), 6,27 (с, 1H, NH=C-NH), 4,25 (к, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,2Гц), 4,02 (д, 2H, CH<sub>2</sub>COOH, J = 6,04 Гц), 2,1 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1,35 (т, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,14Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 168,4 (CH<sub>2</sub>COOEt), 165,2 (NH=C), 66,2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45,7(CH<sub>2</sub>COOH), 20,0 (NH=C-CH<sub>3</sub>), 13,9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3373, 3324, 3265  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1744  $\nu$  (C=O), 1650  $\nu$

(C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 285,2959 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(NHCH_2COOC_2H_5)CH_3)]$ , вычислено для  $\{[A]-\}$  285,2949).

**$(Bu_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(NHCH_2COOC_2H_5)C_2H_5)] (Bu_4N)(8b)$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(NHCH_2COOC_2H_5)C_2H_5)] (Bu_4N)(8b)$  – 87%.

$^{11}B\{H\}$  ЯМР ( $CD_2Cl_2$ , м.д.): -6,9 (с, 1В, В-Н), -15,7 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,0 (с, 1В, В-Н (B12)).  $^1H$  ЯМР ( $CD_2Cl_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $Bu_4N$ ), 1,61 (8Н,  $Bu_4N$ ), 1,45 (8Н,  $Bu_4N$ ), 1,01 (12Н,  $Bu_4N$ ), 8,41 (с, 1Н,  $NH=C-NH$ ), 6,23 (с, 1Н,  $NH=C-NH$ ), 4,29 (к, 2Н,  $OCH_2CH_3$ ,  $J = 7,15$  Гц), 4,07 (д, 2Н,  $CH_2COOH$ ),  $J = 5,98$  Гц), 2,36 (к, 2Н,  $CH_2CH_3$ ,  $J = 7,49$  Гц), 1,35 (т, 3Н,  $OCH_2CH_3$ ,  $J = 7,15$  Гц), 1.16 (т, 3Н,  $CH_2CH_3$ ,  $J = 7,27$  Гц).  $^{13}C\{H\}$  ЯМР ( $CD_2Cl_2$ , м.д.): 59,4 ( $Bu_4N$ ), 24,4 ( $Bu_4N$ ), 20,2 ( $Bu_4N$ ), 13,9 ( $Bu_4N$ ), 168,1 ( $CH_2COOEt$ ), 167,7 ( $NH=C$ ), 62,2 ( $OCH_2CH_3$ ), 44,4 ( $CH_2COOH$ ), 25,1 ( $CH_2CH_3$ ), 13,9 ( $OCH_2CH_3$ ), 9,1( $CH_2CH_3$ ). ИК( $CH_2Cl_2, cm^{-1}$ ): 3420, 3329, 3261  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (В-Н), 1746  $\nu$  (C=O), 1645  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 299,3110 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(NHCH_2COOC_2H_5)C_2H_5)]$ , вычислено для  $\{[A]-\}$  299,3105).

**$(Bu_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(NHCH_2COOC_2H_5)^nC_3H_7)] (Bu_4N)(8c)$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(Bu_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(NHCH_2COOC_2H_5)^nC_3H_7)] (Bu_4N)(8c)$  – 89%.

$^{11}B\{H\}$  ЯМР ( $CD_2Cl_2$ , м.д.): -6,9 (с, 1В, В-Н), -15,7 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,0 (с, 1В, В-Н (B12)).  $^1H$  ЯМР ( $CD_2Cl_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $Bu_4N$ ), 1,61 (8Н,  $Bu_4N$ ), 1,45 (8Н,  $Bu_4N$ ), 1,01 (12Н,  $Bu_4N$ ), 8,4 (с, 1Н,  $NH=C-NH$ ), 6,24 (с, 1Н,  $NH=C-NH$ ), 4,29 (к, 2Н,  $OCH_2CH_3$ ,  $J = 7,06$  Гц), 4,08 (д, 2Н,  $CH_2COOEt$ ,  $J = 5,96$  Гц), 2,28 (т, 2Н,  $CH_2CH_2CH_3$ ,  $J = 7,65$  Гц), 1,62 (м, 2Н,  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1,35 (т, 3Н,  $OCH_2CH_3$ ,  $J = 7,07$  Гц), 1,0 (т, 3Н,  $CH_2CH_2CH_3$ ).  $^{13}C\{H\}$  ЯМР ( $CD_2Cl_2$ , м.д.): 59,4 ( $Bu_4N$ ), 24,4 ( $Bu_4N$ ), 20,2 ( $Bu_4N$ ), 13,9 ( $Bu_4N$ ), 167,7 ( $CH_2COOH$ ), 167,2 ( $NH=C$ ), 62,2 ( $OCH_2CH_3$ ), 44,6 ( $CH_2COOH$ ), 33,7 ( $CH_2CH_2CH_3$ ), 19,0 ( $CH_2CH_2CH_3$ ), 13,9

(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3412, 3327, 3255 ν (N-H), 2488 ν (B-H), 1746 ν (C=O), 1645 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 313,3269 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 313,3262).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(8d)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(8d) – 93%.

<sup>11</sup>B {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -6,5 (с, 1В, В-Н), -15,4 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -16,7 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 8,35 (с, 1Н, NH=C-NH), 6,09 (с, 1Н, NH=C-NH), 4,29 (к, 2Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,17Гц), 4,11 (д, 2Н, CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>, J = 5,97 Гц), 2,71 (гепт., 1Н, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> J = 6,97 Гц), 1,34 (т, 3Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,13Гц), 1,22 (д, 6Н, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6,86 Гц). <sup>13</sup>C {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 171,7 (CH<sub>2</sub>COOEt), 167,7 (NH=C), 66,2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 44,1(CH<sub>2</sub>COOH), 29,1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18,9 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 13,9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3416, 3312, 3246 ν (N-H), 2489 ν (B-H), 1749 ν (C=O), 1644 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 313,3245 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 313,3262).

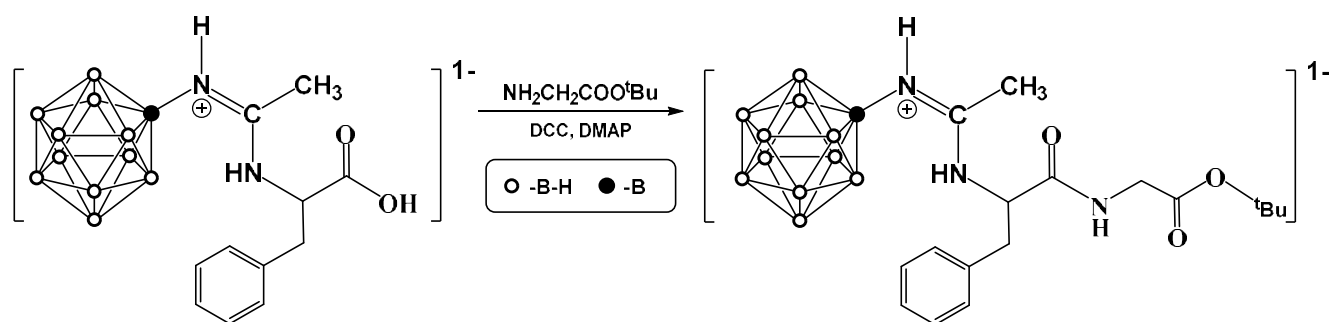
**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(9a)**

Суспендировали 1,08 г (5 ммоль) HPheOMe·HCl в 10 мл ТГФ и прибавляли 0,48 г (4 ммоль) 4-диметиламинопиридина в 5 мл ТГФ. Суспензию интенсивно перемешивали в течение 1 часа и приливали к раствору 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a) в 5 мл ТГФ. Раствор перемешивали при комнатной температуре и в течение 1 часа добавляли 5 мл 1Н соляной кислоты, затем упаривали на ротаторном испарителе. Остаток экстрагировали CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Продукт перекристаллизовывали из этилового спирта. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH(CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COOCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(9a) – 90%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.):  $-6,8$  (с, 1В, В(1)),  $-15,5$  (с, 12В, В(2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.):  $2,5-0,0$  (м, 11H, В-H),  $3,15$  (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $1,61$  (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $1,45$  (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $1,01$  (12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $8,25$  (д, 1H,  $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ ),  $7,38-7,25$  (м, 5H,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6,56$  (с, 1H,  $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ ),  $4,36$  (тд, 1H,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 9,7$ ,  $4,1$  Гц),  $3,78$  (с, 3H,  $\text{OCH}_3$ ),  $3,27$  (дд, 1H,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 13,7$ ,  $4,2$  Гц),  $2,93$  (дд, 1H,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 13,7$ ,  $9,7$  Гц),  $1,57$  (с, 3H,  $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.):  $59,4$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $24,4$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $20,2$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $13,9$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $171,9$  ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $165,2$  ( $\text{C}=\text{NH}$ ),  $137,3$ ,  $130,9$ ,  $129,6$ ,  $128,0$  ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $55,1$  ( $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $52,4$  ( $\text{COOCH}_3$ ),  $40,3$  ( $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $18,9$  ( $\text{CH}_3-\text{C}=\text{NH}$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ):  $3404$ ,  $3306$ ,  $3251$   $\nu$  (N-H),  $2489$   $\nu$  (B-H),  $1743$   $\nu$  (C=O),  $1645$   $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ :  $361,3255$  (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOCH}_3)\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$   $361,3262$ ).

#### 2.4.4 Пептидный синтез



#### $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COONHCH}_2\text{COO}^t\text{Bu})\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(10\text{a})$

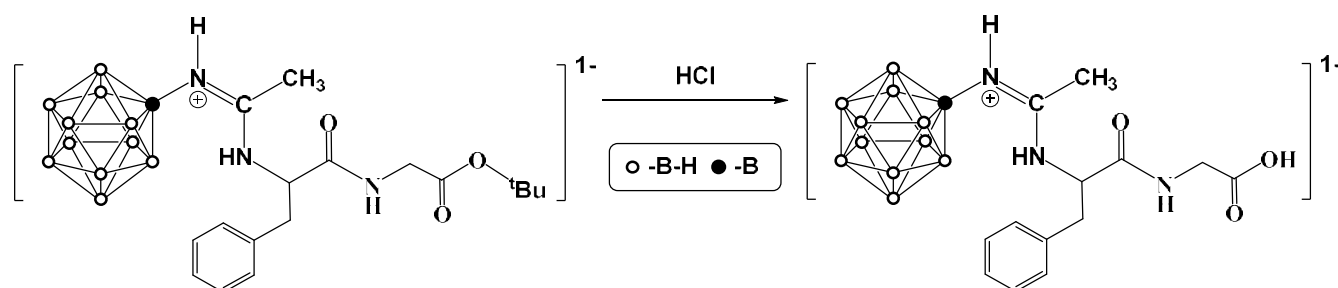
Суспендировали  $0,417$  г ( $3$  ммоль)  $\text{HGlyOEt}\cdot\text{HCl}$  в  $10$  мл ТГФ и прибавляли  $0,25$  г ( $2$  ммоль)  $4$ -диметиламинопиридина в  $5$  мл ТГФ. Суспензию интенсивно перемешивали в течение  $1$  часа и декантировали. Растворяли в  $10$  мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   $0,59$  г ( $1$  ммоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})(4\text{a})$ ;  $0,23$  г ( $1,1$  ммоль)  $N,N'$ -дициклогексилкарбодимида;  $0,122$  г  $4$ -диметиламинопиридина. Полученные растворы сливали и перемешивали при комнатной температуре в течение  $3$  часов. После завершения реакции отфильтровывали полученный осадок. Фильтрат экстрагировали  $5$  мл ( $0,1$  н.) раствора соляной кислоты и промывали дистиллированной водой. Органический слой сушили над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и упаривали на ротонном испарителе.

Полученный продукт очищали с помощью препаративной ВЭЖХ в системе хлороформ-ТГФ в соотношении 4:1. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COONHCH}_2\text{COO}^t\text{Bu})\text{CH}_3)]$   $(\text{Bu}_4\text{N})(10\text{a})$  – 76%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): –6,8 (с, 1В, В(1)), –15,5 (с, 12В, В(2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,32 (д, 1Н,  $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ ), 7,39–7,25 (м, 5Н,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,60 (с, 1Н,  $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ ), 4,27 (тд, 1Н,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 9,6, 4,4$  Гц), 3,83 (дд, 2Н,  $\text{NHCH}_2$   $J = 5,8, 2,2$  Гц), 3,17 (дд, 1Н,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 13,6, 4,4$  Гц), 2,93 (дд, 1Н,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 13,7, 9,7$  Гц), 1,57 (с, 3Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1,45 (с, 9Н,  $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 170,5 ( $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ), 169,4 ( $\text{CONH}$ ), 165,1 ( $\text{C}=\text{NH}$ ), 137,3, 130,9, 129, 6, 128,0, 126,4 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 82,4, ( $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ), 60,0 ( $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 42,7 ( $\text{NH}-\text{CH}_2$ ), 40,8, ( $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 28,2 ( $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ), 19,9 ( $\text{CH}_3-\text{C}=\text{NH}$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3406, 3360, 3306, 3256  $\nu$  (N-H), 2490  $\nu$  (B-H), 1740  $\nu$  (C=O), 1688 ( $\nu$  C=N), 1641  $\nu$  (C=N). MS(ESI) m/z: 476,3873 (найдено для  $[\text{A}]^-$  476,3895).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COONHCH}_2\text{COOH})\text{CH}_3)]$   $(\text{Bu}_4\text{N})(11\text{a})$**



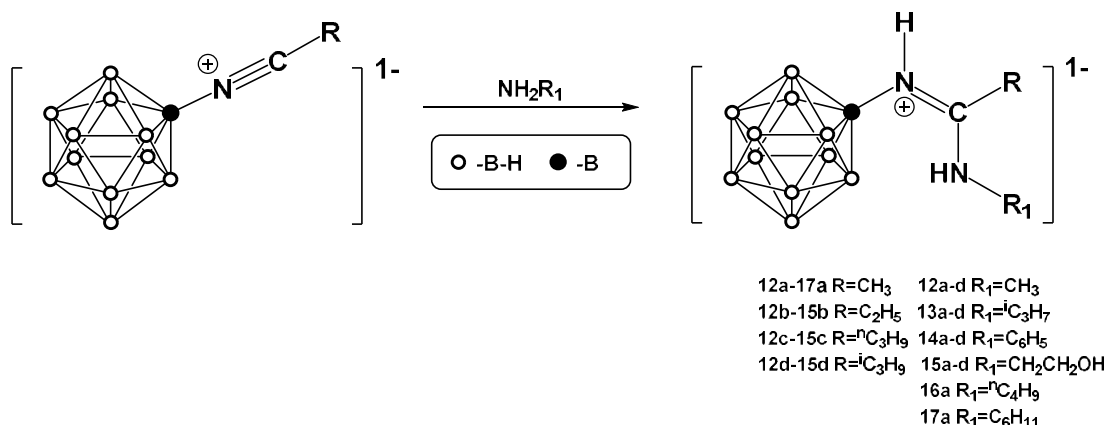
Растворили 0,314 г (0,5 ммоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})(10\text{a})$  в 10 мл ацетонитрила. К полученному раствору при интенсивном перемешивании приливали 10 мл концентрированной соляной кислоты и кипятили в течение 8 часов. Отфильтровывали полученный осадок и концентрировали на роторном

испарителе. Полученную эмульсию экстрагировали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Полученный экстракт упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COONHCH}_2\text{COOH})\text{CH}_3)]$   
 $(\text{Bu}_4\text{N})(11\text{a}) - 85\%$

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.):  $-6,7$  (с, 1В, В(1)),  $-15,4$  (с, 12В, В(2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.):  $2,5-0,0$  (м, 11H, В-Н),  $3,15$  (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $1,61$  (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $1,45$  (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $1,01$  (12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $8,29$  (д, 1H,  $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ ),  $7,40-7,19$  (м, 5H,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $6,62$  (с, 1H,  $\text{NH}-\text{C}=\text{NH}$ ),  $4,33$  (тд, 1H,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 9,6, 4,4$  Гц),  $3,83$  (дд, 2H,  $\text{NHCH}_2$   $J = 5,8, 2,2$  Гц),  $3,17$  (дд, 1H,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 13,6, 4,4$  Гц),  $2,93$  (дд, 1H,  $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$   $J = 13,7, 9,7$  Гц),  $1,57$  (с, 3H,  $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.):  $59,4$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $24,4$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $20,2$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $13,9$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ),  $171,8$  ( $\text{COOH}$ ),  $170,8$  ( $\text{CONH}$ ),  $165,2$  ( $\text{C}=\text{NH}$ ),  $137,2, 130,9, 129,5, 129,5, 128,0$  ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $59,8$  ( $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $41,7$  ( $\text{NH}-\text{CH}_2$ ),  $40,8$ , ( $\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $19,9$  ( $\text{CH}_3-\text{C}=\text{NH}$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ):  $3503 \nu$  (О-Н),  $3404, 3356, 3308, 3243 \nu$  (N-Н),  $2490 \nu$  (В-Н),  $1717 \nu$  (C=O),  $1682 \nu$  (C=N),  $1643 \nu$  (C=N). MS(ESI) m/z: 420,3253 (найдено для  $[\text{A}]^-$ )  
 $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{COONHCH}_2\text{COOH})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{\text{[A]}-\}$   
 420,3269).

#### 2.4.5 Взаимодействие с первичными аминами



$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3)]$  ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )(12a)

Помещали в колбу  $0,424$  г (1 ммоль) ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )(1a);  $5$  мл спирта и  $5$  мл 30% водного раствора  $\text{NH}_2\text{Me}$ . Раствор кипятили с обратным холодильником в течение

1 часа. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры отфильтровывали выпавшие кристаллы целевого продукта. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(12\text{a})$  – 84%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,7 (с, 1В, В-Н), -15,4 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,9 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,02 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 6,02 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 2,98 (д, 3Н,  $\text{NH}-\text{CH}_3$ ,  $J = 5,15$  Гц), 2,09 (с, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 164,9 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 29,9 ( $\text{NH}-\text{CH}_3$ ), 19,6 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3404, 3342, 3275  $\nu$  (N-H), 2489  $\nu$  (В-Н), 1652  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 213,2755 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  213,2738).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(12\text{b})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(12\text{b})$  – 78%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,5 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,9 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,11 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 5,95 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 2,96 (д, 3Н,  $\text{NH}-\text{CH}_3$ ,  $J = 5,16$  Гц), 2,39 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,40$  Гц), 1,22 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,50$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 168,1 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 29,3 ( $\text{NH}-\text{CH}_3$ ), 24,9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9,1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3404, 3328, 3267  $\nu$  (N-H), 2487  $\nu$  (В-Н), 1649  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 227,2899 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  227,2894).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(12\text{c})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(12\text{c})$  – 91%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,9 (с, 1В, В-Н), -15,7 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -17,2 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 7,98 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 5,91 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 2,98 (д, 3Н,  $\text{NH}-\text{CH}_3$ ,  $J = 5,19$  Гц), 2,3 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,74$  Гц), 1,6 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0,99 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 167,6 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 33,5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 29,4 ( $\text{NH}-\text{CH}_3$ ), 18,9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3401, 3336, 3267  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1649  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 241,3058 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  241,3051).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(12\text{d})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(12\text{d})$  – 87%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,4 (с, 1В, В-Н), -15,4 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -16,8 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 7,99 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 5,84 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$ ), 3,01 (д, 3Н,  $\text{NH}-\text{CH}_3$ ,  $J = 5,26$  Гц), 2,86 (гепт., 1Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $J = 5,84$  Гц), 1,22 (д, 6Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,89$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 171,7 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 29,0 ( $\text{NH}-\text{CH}_3$ ), 28,4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18,6 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3411, 3385, 3263  $\nu$  (N-H), 2489  $\nu$  (B-H), 1655  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 241,3054 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_3)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  241,3051).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(13\text{a})$**

Растворяли 0,424 г (1 ммоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})(1\text{a})$ ; 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и прибавляли 0,18 г (3 ммоль) изопропиламина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут и экстрагировали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Органическую фазу осушали фильтрованием через безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.



Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(13\text{a})$  – 89%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,8 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,8 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,05 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 5,88 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 3,71 (м, 3Н,  $\text{NH}-\text{CH}$ ), 2,1 (с, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1,31(д, 6Н,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,46$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 162,6 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 46,6( $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 23,9 ( $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 19,4 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3419, 3354, 3319, 3254  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (В-Н), 1643  $\nu$  (C=N). MS(ESI) m/z: 241,3068 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  241,3061).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(13\text{b})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(13\text{b})$  – 82%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,6 (с, 1В, В-Н), -15,6 (с, 11В, В-Н(B2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,01 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 5,80 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 3,71 (м, 3Н,  $\text{NH}-\text{CH}$ ), 2,41 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,52$  Гц), 1,31(д, 6Н,  $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,41$  Гц), 1,21 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,40$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 166,0 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 45,7( $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 24,7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 23,4 ( $\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 10,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3429, 3312, 3245  $\nu$  (N-H), 2485  $\nu$  (В-Н), 1639  $\nu$  (C=N). MS(ESI) m/z: 255,3219 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  255,3207).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(13\text{c})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(13\text{c})$  – 88%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,7 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,8 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 7,99 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 5,77 (с,

1H,  $\underline{\text{NH}}=\text{C}-\text{NH}$ ), 3,74 (м, 3H,  $\text{NH}-\underline{\text{CH}}$ ), 2,29 (т, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,54$  Гц), 1,61 (м, 2H,  $\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$ ), 1,29 (д, 6H,  $\text{NHCH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ,  $J = 6,43$  Гц), 0,99 (т, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{CH}}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 165,4 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 46,0( $\text{NH}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 33,5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 23,2 ( $\text{NHCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 19,8 ( $\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ ), 13,1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3401, 3314, 3246  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1640  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 269,3372 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  269,3364).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(13\text{d})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(13\text{d}) - 82\%$ .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,4 (с, 1B, B-N), -15,4 (с, 10B, B-H(B2-11)), -16,9 (с, 1B, B-H (B12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 3,15 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,01 (с, 1H,  $\text{NH}=\text{C}-\underline{\text{NH}}$ ), 5,73 (с, 1H,  $\underline{\text{NH}}=\text{C}-\text{NH}$ ), 3,83 (м, 3H,  $\text{NH}-\underline{\text{CH}}$ ), 2,84 (м, 1H,  $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,33(д, 6H,  $\text{NHCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ,  $J = 6,28$  Гц), 1,23 (д, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ,  $J = 6,99$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 169,9 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 45,4 ( $\text{NH}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 28,5 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 23,4 ( $\text{NHCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 19,4 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3421, 3309, 3239  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1635  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 269,3375 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NH}^i\text{C}_3\text{H}_7)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  269,3364).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(14\text{a})$**

Растворяли 0,424 г (1 ммоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})(1\text{a})$ , 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и прибавляли 0,279 г (3 ммоль) анилина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут и экстрагировали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Органическую фазу осушали фильтрованием через безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3)] (\text{Bu}_4\text{N})(14\text{a}) - 87\%$ .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,3 (с, 1В, В-Н), -15,3 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,5 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 9,84 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 7,6–7,1 (м, 5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,43 (с, Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 2,08 (с, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 163,9 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 135,9, 129,6, 127,9, 125,9 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 20,3 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3413, 3280, 3236, 3219  $\nu$  (N-H), 2485  $\nu$  (B-H), 1635  $\nu$  (C=N), 1594  $\nu$  (C=C). MS(ESI) m/z: 275,2894 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  275,2900).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(14\text{b})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(14\text{b})$  – 92%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -7,2 (с, 1В, В-Н), -16,0 (с, 11В, В-Н(B2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 9,84 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 7,5–7,1 (м, 5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,43 (с, Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 2,38 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,15$  Гц), 1,11 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$   $J = 7,52$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 167,7 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 135,5, 129,7, 128,2, 126,7 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 25,3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 9,8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3406, 3292, 3242, 3226  $\nu$  (N-H), 2489  $\nu$  (B-H), 1638  $\nu$  (C=N), 1597  $\nu$  (C=C). MS(ESI) m/z: 289,3105 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  289,3048).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(14\text{c})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(14\text{c})$  – 93%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,4(с, 1В, В-Н), -15,2 (с, 11В, В-Н(B2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 9,86 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 7,5–7,2 (м, 5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,31 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 2,32 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,7$  Гц), 1,62 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0,9 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   $J = 6,35$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4

(Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 166,7 (NH=C), 135,6, 129,7, 128,2, 126,5 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 33,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3410, 3293, 3241 ν (N-H), 2488 ν (B-H), 1637 ν (C=N), 1595 ν (C=C). MS(ESI) m/z: 303,3207 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 303,3208).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(14d)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(14d) – 81%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -6,3 (с, 1В, В-Н), -15,3 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -16,5 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 9,76 (с, 1Н, NH=C-NH), 7,6–7,1 (м, 5Н, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,21 (с, 1Н, NH=C-NH), 2,87 (гепт., 1Н, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> J = 6,9 Гц), 1,56 (д, 6Н, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6,9 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 171,7 (NH=C), 135,3, 129,7, 128,2, 126,8 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 28,7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19,3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3412, 3280, 3236, 3219 ν (N-H), 2485 ν (B-H), 1635 ν (C=N), 1595 ν (C=C). MS(ESI) m/z: 303,3208 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 303,3208).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(15a)**

Растворяли 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a), 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и прибавляли 0,183 г (3 ммоль) этаноламина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут и экстрагировали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Органическую фазу осушали фильтрованием через безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(15a) – 82%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -6,7 (с, 1В, В-Н), -15,4 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -16,7 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 8,22 (с, 1Н, NH=C-NH), 6,05 (с,

1H,  $\underline{\text{NH}}=\text{C}-\underline{\text{NH}}$ ), 3,82 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  J = 5,11 Гц), 3,45(к, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$  J = 5,48 Гц), 2,14 (с, 3H, C- $\underline{\text{CH}}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 164,8 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 61,1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 46,0 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 20,0 ( $\text{NH}=\text{C}-\underline{\text{CH}}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3527  $\nu$  (O-H), 3403, 3323, 3265  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1649  $\nu$  (C=N). MS(ESI) m/z: 243,2857 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  243,2843).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(15\text{c})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(15\text{c})$  – 91%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,8 (с, 1B, B-N), -15,6 (с, 11B, B-H(B2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 3,15 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,13 (с, 1H,  $\text{NH}=\text{C}-\underline{\text{NH}}$ ), 5,91 (с, 1H,  $\underline{\text{NH}}=\text{C}-\underline{\text{NH}}$ ), 3,77 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  J = 5,25 Гц), 3,42(к, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$  J = 5,59 Гц), 2,39 (т, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , J = 7,72 Гц), 1,66 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,01 (т, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 167,3 ( $\text{NH}=\underline{\text{C}}$ ), 61,1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 45,5 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 33,8 ( $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3526  $\nu$  (O-H), 3408, 3324, 3255  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1643  $\nu$  (C=N). MS(ESI) m/z: 271,3172 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]-\}$  271,3156).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(15\text{d})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(15\text{d})$  – 87%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,6 (с, 1B, B-N), -15,6 (с, 10B, B-H(B2-11)), -17,2 (с, 1B, B-H (B12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 3,15 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12H,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,02 (с, 1H,  $\text{NH}=\text{C}-\underline{\text{NH}}$ ), 5,83 (с, 1H,  $\underline{\text{NH}}=\text{C}-\underline{\text{NH}}_2$ ), 3,63 (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  J = 5,32 Гц), 3,36(к, 2H,  $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{OH}$  J = 5,57 Гц), 2,85 (гепт., 1H,  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,1 (д, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)_2$ , J = 6,93 Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 172,0 ( $\text{NH}=\underline{\text{C}}$ ),

60,8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 45,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 28,7 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18,8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3526 ν (O-H), 3418, 3319, 3249 ν (N-H), 2489 ν (B-H), 1639 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 271,3151 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 271,3156).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(16a)**

Растворяли 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a), 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и прибавляли 0,21 г (3 ммоль) бутиламина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут и экстрагировали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Органическую фазу осушали фильтрованием через безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(16a) – 91%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -6,5 (с, 1В, В-Н), -15,3 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,7 (с, 1В, В-Н (B12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 8,01 (с, 1Н, NH=C-NH), 5,91 (с, 1Н, NH=C-NH), 3,66 (дд, 2Н, NH-CH<sub>2</sub>, J = 7,1 Гц), 2,09 (с, 3Н, C-CH<sub>3</sub>), 1,64 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,43 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,95 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,3 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 164,3 (NH=C), 44,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31,8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20,2 (NH=C-CH<sub>3</sub>), 20,1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3403, 3330, 3264 ν (N-H), 2486 ν (B-H), 1647 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 255,3219 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>3</sub>)], вычислено для {[A]-} 255,3207).

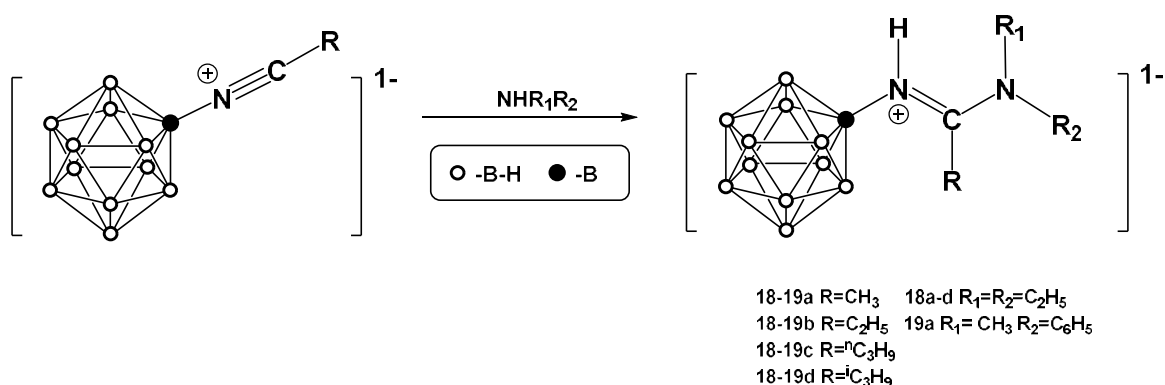
**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(17a)**

Растворяли 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a), 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и прибавляли 0,3 г (3 ммоль) циклогексиламина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут и экстрагировали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Органическую фазу осушали фильтрованием через безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHC<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(17a) – 91%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -6,6 (с, 1В, В-Н), -15,3 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,6 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 8,06 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 5,82 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{NH}$ ), 3,37 (м, 1Н,  $\text{NHCH}$ ), 2,14 (с, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1,95–1,20 (м, 10Н  $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 162,9 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 53,1 ( $\text{NHCH}$ ), 33,4 ( $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 25,1 ( $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 24,4 ( $\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ ), 19,3 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3404, 3355, 3320, 3251  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1642  $\nu$  (C=N). MS(ESI) m/z: 281,3377 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  281,3364).

#### 2.4.6 Взаимодействие с вторичными аминами



#### ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )[ $\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)\text{CH}_3)$ ] ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )(18a)

Растворили 0,424 г (1 ммоль) ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )(1a), 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и прибавляли 0,22 г (3 ммоль) диэтиламина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут и экстрагировали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Органическую фазу осушали фильтрованием через безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )[ $\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)\text{CH}_3)$ ] ( $\text{Bu}_4\text{N}$ )(18a) – 85%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,5 (с, 1В, В-Н), -15,9 (с, 5В, В-Н(B2-6)), -16,6 (с, 5В, В-Н(B7-11)), -18,7 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 5,95 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{N}$ ), 3,36 (с, 4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2,51 (с, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1,24 (т, 6Н,

$\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,2$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 163,7 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 45,8, 42,4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 15,9 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 13,2, 11,3 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3405,  $\nu$  (N-H), 2484  $\nu$  (B-H), 1607  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 255,3231 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]\}$  255,3207).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(18\text{b})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Bu}_4\text{N})(18\text{b}) - 88\%$ .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,3 (с, 1В, В-N), -15,8 (с, 5В, В-Н(В2-6)), -16,4 (с, 5В, В-Н(В7-11)), -18,7 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 5,93 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{N}$ ), 3,38 (с, 4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2,95 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,54$  Гц), 1,25 (т, 6Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,61$  Гц), 1,21 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,61$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 167,6 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 45,0, 42,0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 21,1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14,0, 11,4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 11,9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3404,  $\nu$  (N-H), 2482  $\nu$  (B-H), 1604  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 269,3372 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)\text{C}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]\}$  269,3364).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(18\text{c})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(18\text{c}) - 92\%$ .

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,5 (с, 1В, В-N), -16,0 (с, 5В, В-Н(В2-6)), -16,4 (с, 5В, В-Н(В7-11)), -18,8 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 5,93 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{N}$ ), 3,35 (с, 4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2,83 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 8,61$  Гц), 1,61 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,25 (т, 6Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,01 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 166,4 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 45,2, 42,0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 29,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14,0, 11,4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 13,4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3400,  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1605



$\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 283,3525 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  283,3520).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(18\text{d})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(18\text{d})$  – 82%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,3 (с, 1В, В-Н), -16,2 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,7 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 5,96 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{N}$ ), 4,73 (гепт., 1Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $J = 5,84$  Гц), 3,38 (с, 4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,28 (т, 6Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,43$  Гц), 1,27 (д, 6Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 170,1 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 45,2, 43,0 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 27,7 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18,8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 14,0, 11,6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3404,  $\nu$  (N-H), 2484  $\nu$  (В-Н), 1597  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 283,3518 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  283,3520).

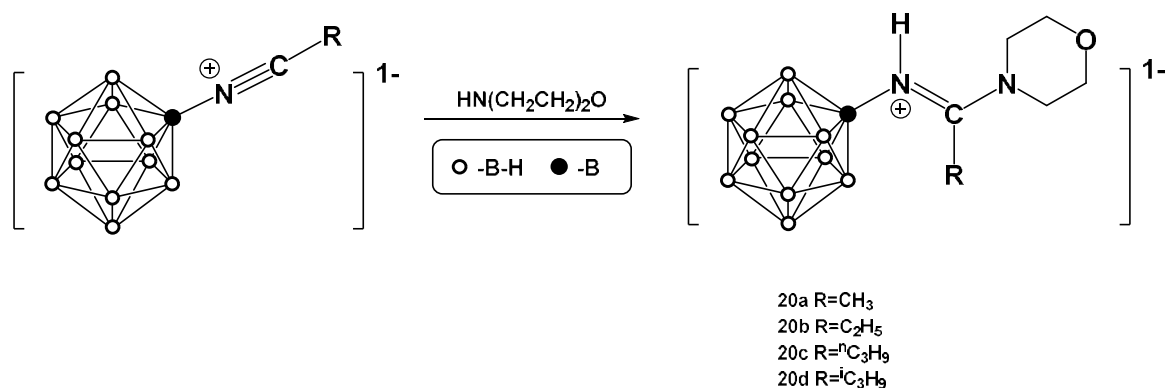
**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NC}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2)\text{CH}_3] (\text{Bu}_4\text{N})(19\text{a})$**

Растворяли 0,424 г (1 ммоль)  $(\text{Bu}_4\text{N})(1\text{a})$ , 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и прибавляли 0,32 г (3 ммоль) N-метиланилина. Реакционную массу кипятили в течение 2 часов и экстрагировали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Органическую фазу осушали фильтрованием через безводный  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и упаривали на ротонном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NC}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2)\text{CH}_3] (\text{Bu}_4\text{N})(19\text{a})$  – 85%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,5 (с, 1В, В-Н), -16,0 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,2 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,43 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 7,6-7,1 (м, 5Н,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,21 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{N}$ ), 3,33 (с, 3Н, C- $\text{CH}_3$ ), 2,49 (с, 3Н,  $\text{NCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 165,8 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 130,9, 129,5 126,8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 40,1 (N- $\text{CH}_3$ ), 17,1 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3392, 3348  $\nu$  (N-H), 2487

$\nu$  (B-H), 1617  $\nu$  (C=N), 1590  $\nu$  (C=C). MS(ESI)  $m/z$ : 359,3723 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{NC}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2)\text{CH}_3]$ ), вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  359,3707).



### (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(20a)

Растворили 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a), 10 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и прибавляли 0,26 г (3 ммоль) морфолина. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в течение 15 минут и экстрагировали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Органическую фазу осушали фильтрованием через безводный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO)CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(20a) – 92%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -5,6 (с, 1В, В-Н), -16,5 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,4 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 6,26 (с, 1Н, NH=C-N), 3,78 (т, 4Н, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, J = 4,66 Гц), 3,44 (с, 4Н, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2,57 (с, 3Н, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 164,9 (NH=C), 65,6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 45,4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 16,3 (NH=C-CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3393,  $\nu$  (N-H), 2492  $\nu$  (B-H), 1609  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 269,3003 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO})\text{CH}_3)]$ ), вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  269,3000).

### (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(20b)

Получали по аналогичной методике.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NO)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(20b) – 88%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,9 (с, 1В, В-Н), -16,4 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,7 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 6,2 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{N}$ ), 3,79 (т, 4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 4,91$  Гц), 3,41 (с, 4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,07 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,95$  Гц), 1,19 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,51$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 168,8 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 65,8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 46,9, 43,8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 21,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 11,5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3389,  $\nu$  (N-H), 2487  $\nu$  (В-Н), 1605  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 283,3164 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO})\text{C}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{\text{[A]-}\}$  283,3156).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO})^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(20\text{c})$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO})^n\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(20\text{c})$  – 83%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,6 (с, 1В, В-Н), -16,2 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,4 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 6,16 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{N}$ ), 3,77 (т, 4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 4,9$  Гц), 3,4 (с, 4Н,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2,94 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 8,19$  Гц), 1,59 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1,0 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 167,6 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 65,8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 47,0, 43,6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 29,2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20,6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13,4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3388,  $\nu$  (N-H), 2489  $\nu$  (В-Н), 1604  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 297,3323 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{\text{[A]-}\}$  297,3313).

**$(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO})^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(20\text{d})$**

Получали по аналогичной методике.

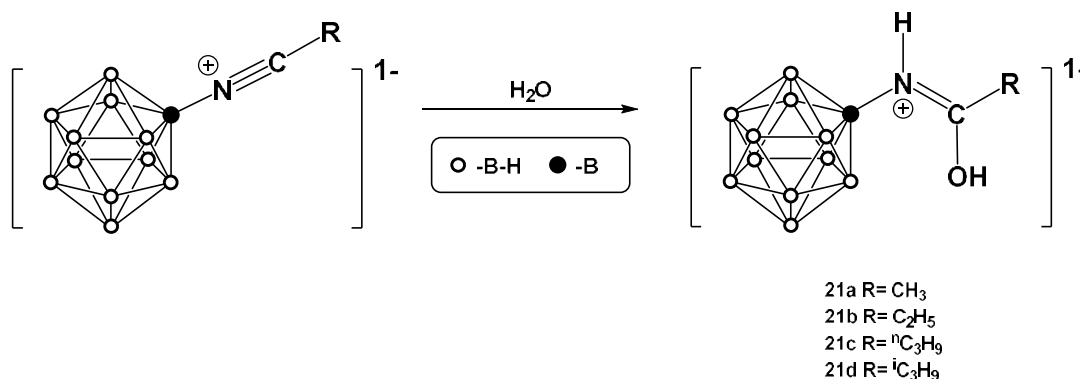
Выход  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO})^i\text{C}_3\text{H}_7)] (\text{Bu}_4\text{N})(20\text{d})$  – 88%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,3 (с, 1В, В-Н), -16,2 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,7 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,61 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,45 (8Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 1,01 (12Н,  $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 6,21(с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{N}$ ), 4,8 (гепт., 1Н,

$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$   $J = 5,8$  Гц), 3,78 (т, 4H,  $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ ,  $J = 4,93$  Гц), 3,45 (т, 4H,  $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ ,  $J = 4,91$  Гц), 1,3 (д, 6H,  $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ,  $J = 7,37$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 59,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 24,4 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 20,2 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 13,9 ( $\text{Bu}_4\text{N}$ ), 171,8 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 65,8 ( $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ ), 46,4 ( $\text{NCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ ), 27,3 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 18,3 ( $\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3385,  $\nu$  (N-H), 2489  $\nu$  (B-H), 1598  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 297,3312 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NO})^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  297,3313).

## 2.5 Взаимодействие нитрильных производных с *O*-нуклеофилами

### 2.5.1 Взаимодействие с водой



#### (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)CH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(21a)

Растворили 0,312 г (1 ммоль) (Et<sub>4</sub>N)(1a) в 5 мл ацетонитрила и 5 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакцию массу концентрировали на роторном испарителе до объема 2 мл и отфильтровывали полученный продукт. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)CH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(21a) – 91%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): -8,2 (с, 1B, B-N), -15,3, -16,0 (с, 11B, B-H(B2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 3,17 (8H, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12H, Et<sub>4</sub>N), 10,7 (с, 1H, OH), 8,52 (т, 1H, NH=C), 2,18 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 176,3 (NH=C), 20,1 (NH=C- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3323, 3291, 3245  $\nu$  (N-H), 2492  $\nu$  (B-H), 1653  $\nu$  (C=N). MS(ESI)

$m/z$ : 200,2421 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(OH)CH_3)]$ , вычислено для  $\{[A]-\}$  200,2423).

**$(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)C_2H_5)] (Et_4N)(21b)$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)C_2H_5)] (Et_4N)(21b)$  – 91%.

$^{11}B\{H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): -8,1 (с, 1В, В-Н), -15,1, -15,8 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $Et_4N$ ), 1,22 (12Н,  $Et_4N$ ), 10,8 (с, 1Н, ОН), 8,4 (т, 1Н,  $NH=C$ ), 2,47 (к, 2Н,  $\underline{CH_2}CH_3$ ,  $J = 7,57$  Гц), 1,16 (т, 3Н,  $\underline{CH_2}CH_3$ ,  $J = 7,54$  Гц).  $^{13}C\{H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): 53,1 ( $Et_4N$ ), 7,7 ( $Et_4N$ ), 179,1 ( $NH=C$ ), 27,7 ( $\underline{CH_2}CH_3$ ), 9,84 ( $\underline{CH_2}CH_3$ ). ИК( $CH_2Cl_2, cm^{-1}$ ): 3328, 3271  $\nu$  (N-H), 2495  $\nu$  (В-Н), 1653  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 214,2573 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(OH)C_2H_5)]$ , вычислено для  $\{[A]-\}$  214,2578).

**$(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)^n C_3H_7)] (Et_4N)(21c)$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)^n C_3H_7)] (Et_4N)(21c)$  – 96%.

$^{11}B\{H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): -8,1 (с, 1В, В-Н), -15,0, -15,8 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $Et_4N$ ), 1,22 (12Н,  $Et_4N$ ), 10,8 (с, 1Н, ОН), 8,46 (т, 1Н,  $NH=C$ ), 2,42 (т, 2Н,  $\underline{CH_2}CH_2CH_3$ ,  $J = 7,33$  Гц), 1,65 (м, 2Н,  $\underline{CH_2}CH_2CH_3$ ), 0,92 (т, 3Н,  $\underline{CH_2}CH_2CH_3$ ,  $J = 7,40$ ).  $^{13}C\{H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): 53,1 ( $Et_4N$ ), 7,7 ( $Et_4N$ ), 178,9 ( $NH=C$ ), 35,8 ( $\underline{CH_2}CH_2CH_3$ ), 19,8 ( $\underline{CH_2}CH_2CH_3$ ), 13,2 ( $\underline{CH_2}CH_2CH_3$ ). ИК( $CH_2Cl_2, cm^{-1}$ ): 3302, 3279  $\nu$  (N-H), 2496  $\nu$  (В-Н), 1653  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 228,2740 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(OH)^n C_3H_7)]$ , вычислено для  $\{[A]-\}$  228,2734).

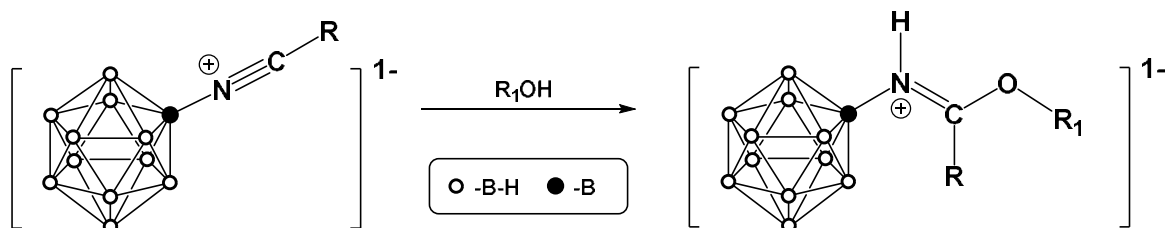
**$(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)^i C_3H_7)] (Et_4N)(21d)$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)^i C_3H_7)] (Et_4N)(21d)$  – 92%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): -8,1 (с, 1В, В-Н), -14,9, -15,8 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 1,22 (12Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 10,8 (с, 1Н, ОН), 8,33 (т, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}$ ), 2,72 (гепт., 1Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $J = 6,89$  Гц), 1,18 (д, 6Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,97$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 53,1 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,7 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 182,4 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 34,3 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18,9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3311, 3276  $\nu$  (N-H), 2498  $\nu$  (B-H), 1647  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 228,2737 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  228,2734).

### 2.5.2 Взаимодействие с первичными спиртами



22a-24a R=CH<sub>3</sub> 22a-d R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>  
 22b-24b R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 23a-c R<sub>1</sub>=<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
 22c-24c R=<sup>1</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 24a R<sub>1</sub>=CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
 22d-24d R=<sup>1</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

#### ( $\text{Et}_4\text{N}$ )[ $\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3)$ ] ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(22a)

Растворили 0,312 г (1 ммоль) ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(1a) в 10 мл абсолютного метанола. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу концентрировали на ротонном испарителе, полученный продукт отфильтровывали и сушили в вакууме.

Выход ( $\text{Et}_4\text{N}$ )[ $\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3)$ ] ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(22a) – 85%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): -5,8 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -17,0 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 1,22 (12Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,29 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}$ ), 3,91 (с, 3Н,  $\text{OCH}_3$ ), 2,58 (с, 3Н,  $\text{C}-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 53,1 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,7 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 176,5 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 56,3 ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ), 18,2 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3362, 3337  $\nu$  (N-H), 2492  $\nu$  (B-H), 1648  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 214,2597 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  214,2578).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OCH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(22b)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OCH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(22b) – 90%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -5,8 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,2 (с, 1В, В-Н (B12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12Н, Et<sub>4</sub>N), 7,07 (с, 1Н, NH=C), 3,89 (с, 3Н, OCH<sub>3</sub>), 3,06 (к, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,51 Гц), 1,19 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> J = 7,52 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 179,3 (NH=C), 55,6 (O-CH<sub>3</sub>), 24,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 10,2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3353, 3327 ν (N-H), 2492 ν (В-Н), 1637 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 228,2757 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OCH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], вычислено для {[A]-} 228,2734).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OCH<sub>3</sub>)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(22с)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OCH<sub>3</sub>)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(22с) – 85%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -6,0 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,2 (с, 1В, В-Н (B12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12Н, Et<sub>4</sub>N), 7,15 (с, 1Н, NH=C), 3,88 (с, 3Н, OCH<sub>3</sub>), 3,0 (т, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,7 Гц), 1,7 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,4 Гц), 1,0 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,40). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 178,4 (NH=C), 55,6 (O-CH<sub>3</sub>), 32,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19,9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3359 ν (N-H), 2491 ν (В-Н), 1641 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 242,2908 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OCH<sub>3</sub>)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 242,2891).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OCH<sub>3</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(22d)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OCH<sub>3</sub>)<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(22d) – 92%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -6,0 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,5 (с, 1В, В-Н (B12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12Н, Et<sub>4</sub>N), 7,06 (с, 1Н, NH=C), 4,17 (гепт., 1Н, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3,88 (с, 3Н, OCH<sub>3</sub>), 1,16 (д, 6Н, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6,85 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N),

7,7 (Et<sub>4</sub>N), 181,6 (NH=C), 55,4 (O-CH<sub>3</sub>), 29,8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19,1 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3363, 3346 ν (N-H), 2496 ν (B-H), 1637 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 242,2932 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 242,2891).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(23a)**

Растворяли 0,312 г (1 ммоль) (Et<sub>4</sub>N)(1a) в 10 мл изобутилового спирта. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу концентрировали на роторном испарителе, полученный продукт отфильтровывали и сушили в вакууме.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(23a) – 88%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -5,8 (с, 1В, В-N), -15,3 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -16,7 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12Н, Et<sub>4</sub>N), 7,49 (с, 1Н, NH=C), 3,78 (д, 2Н, OCH<sub>2</sub>, J = 6,44 Гц), 2,43 (с, 3Н, С-CH<sub>3</sub>), 1,89 (м, 1Н, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,82 (д, 2Н, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J = 6,80 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 176,7 (NH=C), 76,4 (OCH<sub>2</sub>), 28,3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18,6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 17,6 (NH=C-CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3344 ν (N-H), 2490 ν (B-H), 1646 ν (C=N). MS(ESI) m/z: 256,3030 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)CH<sub>3</sub>)], вычислено для {[A]-} 256,3047).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(23b)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(23b) – 73%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -5,7 (с, 1В, В-N), -15,2 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -16,7 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12Н, Et<sub>4</sub>N), 7,33(с, 1Н, NH=C), 3,88 (д, 2Н, OCH<sub>2</sub>, J = 6,36 Гц), 3,03 (к, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,61 Гц), 2,04 (м, 1Н, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,18 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,96 (д, 2Н, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), J = 6,72 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 179,1 (NH=C), 75,5 (OCH<sub>2</sub>), 28,3 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18,8 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 10,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3331 ν (N-H), 2492 ν (B-H), 1636 ν (C=N). MS(ESI)



$m/z$ : 270,3220 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(O^iC_4H_9)C_2H_5)]$ , вычислено для  $\{[A]-\}$  270,3204).

**$(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(O^iC_4H_9)^nC_3H_7)] (Et_4N)(23c)$**

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(O^iC_4H_9)^nC_3H_7)] (Et_4N)(23c)$  – 79%.

$^{11}B\{H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): -5,6 (с, 1В, В-Н), -15,2 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,8 (с, 1В, В-Н (B12)).  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $Et_4N$ ), 1,22 (12Н,  $Et_4N$ ), 7,34(с, 1Н,  $NH=C$ ), 3,88 (д, 2Н,  $OCH_2$ ,  $J = 6,33$  Гц), 2,97 (т, 2Н,  $\underline{CH}_2CH_2CH_3$ ,  $J = 7,72$  Гц), 2,05 (м, 1Н,  $\underline{CH}(CH_3)_2$ ), 1,65 (м, 2Н,  $CH_2\underline{CH}_2CH_3$ ,  $J = 7,61$  Гц), 0,96 (м, 3Н,  $CH_2CH_2\underline{CH}_3$ ,  $(CH(\underline{CH}_3)_2)$ ).  $^{13}C\{H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): 53,1 ( $Et_4N$ ), 7,7 ( $Et_4N$ ), 178,3 ( $NH=C$ ), 75,5 ( $OCH_2$ ), 32,8 ( $\underline{CH}_2CH_2CH_3$ ), 28,3 ( $\underline{CH}(CH_3)_2$ ), 20,2 ( $CH_2\underline{CH}_2CH_3$ ), 18,8 ( $CH(\underline{CH}_3)_2$ ), 13,7 ( $CH_2CH_2\underline{CH}_3$ ). ИК( $CH_2Cl_2, cm^{-1}$ ): 3338  $\nu$  (N-H), 2500  $\nu$  (В-Н), 1640  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 284,3379 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(O^iC_4H_9)^nC_3H_7)]$ , вычислено для  $\{[A]-\}$  284,3360).

**$(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OCH_2C_6H_5)CH_3)] (Et_4N)(24a)$**

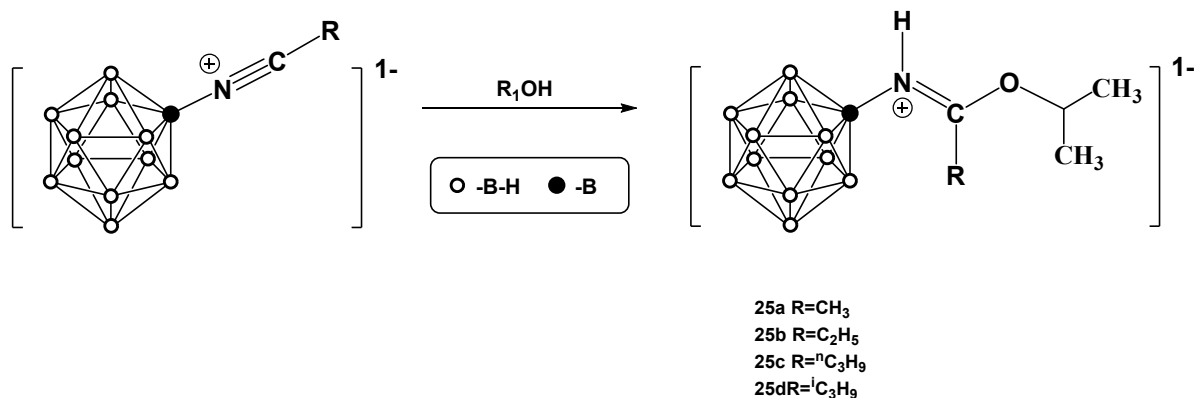
Растворяли 0,312 г (1 ммоль)  $(Et_4N)(1a)$  в 5 мл ацетонитрила и прибавляли 5 мл бензилового спирта. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакцию массу концентрировали на роторном испарителе, полученный продукт отфильтровывали и сушили в вакууме.

Выход  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OCH_2C_6H_5)CH_3)] (Et_4N)(24a)$  – 71%.

$^{11}B\{H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): -5,6 (с, 1В, В-Н), -15,3 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -16,5 (с, 1В, В-Н (B12)).  $^1H$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $Et_4N$ ), 1,22 (12Н,  $Et_4N$ ), 7,74 (с, 1Н,  $NH=C$ ), 7,6–7,2 (м, 5Н,  $C_6H_5$ ), 5,2 (с, 2Н,  $\underline{CH}_2C_6H_5$ ), 2,62 (с, 3Н, C- $\underline{CH}_3$ ).  $^{13}C\{H\}$  ЯМР ( $CD_3CN$ , м.д.): 53,1 ( $Et_4N$ ), 7,7 ( $Et_4N$ ), 176,4 ( $NH=C$ ), 134,3 129,7, 129,3, 127,6 ( $C_6H_5$ ), 72,3 ( $OCH_2$ ), 18,0 ( $NH=C-\underline{CH}_3$ ). ИК( $CH_2Cl_2, cm^{-1}$ ): 3348  $\nu$  (N-H), 2497  $\nu$  (В-Н), 1653  $\nu$  (C=N). 1603  $\nu$  (C=C). MS(ESI)

$m/z$ : 290,2888 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(OCH_2C_6H_5)CH_3)]$ , вычислено для  $\{[A]^{-}\}$  290,2891).

### 2.5.3 Взаимодействие с вторичными спиртами



#### (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(25a)

Растворили 0,312 г (1 ммоль) (Et<sub>4</sub>N)(1a) в 10 мл изопропилового спирта и добавляли 0,008 г безводного ацетата натрия. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу концентрировали на роторном испарителе и отфильтровывали полученный продукт. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(25a) – 70%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -5,9 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,1 (с, 1В, В-Н (B12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, В-Н), 3,17 (8H, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12H, Et<sub>4</sub>N), 7,17 (с, 1H, NH=C), 4,70 (геп., 1H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6,1 Гц), 2,57 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1,34 (д, 6H, O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 174,9 (NH=C), 74,8 (O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22,0 (O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18,2 (NH=C-CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3326, 3247 ν (N-H), 2491 ν (B-H), 1636 ν (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 242,2904 (найдено для  $[B_{12}H_{11}(NHC(O<sup>i</sup>C_3H_7)CH_3)]$ , вычислено для  $\{[A]^{-}\}$  242,2891).

#### (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(25b)

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(O<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(25b) – 72%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): -5,8 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -17,2 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 1,22 (12Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,00 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}$ ), 4,66 (геп., 1Н,  $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,1$  Гц), 3,00 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,54$  Гц), 1,37 (д, 6Н,  $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $J = 6,04$  Гц), 1,18 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$   $J = 7,70$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 53,1 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,7 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 177,7 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 73,6 ( $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25,1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21,6 ( $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 10,4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3346  $\nu$  (N-H), 2488  $\nu$  (B-H), 1635  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 256,3065 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_2\text{H}_5)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  256,3047).

**( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(25c)**

Получали по аналогичной методике.

Выход ( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(25c) – 85%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): -6,0 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -17,2 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 1,22 (12Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,03 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}$ ), 4,70 (геп., 1Н,  $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,1$  Гц), 2,59 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,71$  Гц), 1,66 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,71$  Гц), 1,34 (д, 6Н,  $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$   $J = 6,08$  Гц), 0,98 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,39$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 53,1 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,7 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 176,8 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 73,5 ( $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 32,8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21,6 ( $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 20,0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13,8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3344  $\nu$  (N-H), 2496  $\nu$  (B-H), 1626  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 270,3240 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  270,3204).

**( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(25d)**

Получали по аналогичной методике.

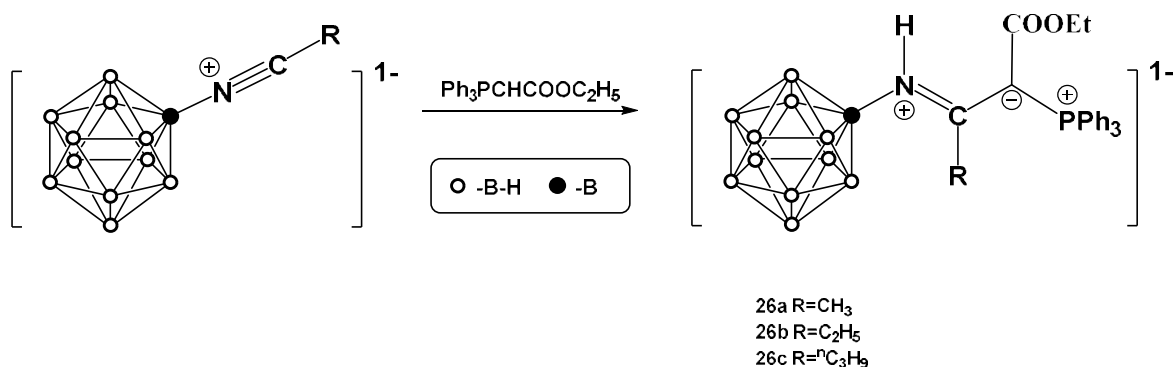
Выход ( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(25d) – 92%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): -6,0 (с, 1В, В-Н), -15,5 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -17,5 (с, 1В, В-Н (В12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 1,22 (12Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 6,97 (с, 1Н,  $\text{NH}=\text{C}$ ), 4,70 (геп., 1Н,  $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,1$  Гц), 4,13 (гепт., 1Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,34 (д, 6Н,  $\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,14 (д, 6Н,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6,85$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 53,1 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,7 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 180,0 ( $\text{NH}=\text{C}$ ), 73,0 ( $\text{O}-$

$\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ , 29,8 ( $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ ), 21,3 ( $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ), 19,3 ( $\text{C}\underline{\text{H}}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3344  $\nu$  (N-H), 2493  $\nu$  (B-H), 1628  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 270,3236 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)^i\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  270,3204).

## 2.6 Взаимодействие нитрильных производных с C-нуклеофилами

### 2.6.1 Взаимодействие с илидами фосфора



#### (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC((PPh<sub>3</sub>)CCOOEt)CH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(26a)

Растворили 0,312 г (1 ммоль) (Et<sub>4</sub>N)(1a) и 0,7 г (2 ммоль) трифенилкарбэтоксиметилефосфорана в 5 мл ацетонитрила. Реакционную массу кипятили в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу концентрировали на роторном испарителе до маслообразного состояния. Полученный продукт промывали толуолом и перекристаллизовывали из метилового спирта. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC((PPh<sub>3</sub>)CCOOEt)CH<sub>3</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(26a) – 77%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -5,4 (с, 1В, В-N), -15,8, -16,6 (с, 11В, В-Н(В2-12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, В-Н), 3,27 (8H, Et<sub>4</sub>N), 1,33 (12H, Et<sub>4</sub>N), 10,8 (с, 1H, NH=C), 7,9-7,4 (м, 15H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 3,62 (к, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,15 Гц), 1,79 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 0,5 (т, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,13 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 173,8 (CHCOOEt, <sup>PC</sup>J=16,9 Гц), 168,7 (NH=C, <sup>PC</sup>J=10,5 Гц), 133,7 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=9,6 Гц), 129,9(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=12,6 Гц), 125,4(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=92,2 Гц), 64,4 (CHCOOEt, <sup>PC</sup>J=123,4 Гц), 59,8 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23,8 (NH=C-CH<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=3,5 Гц), 13,6 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3242, 3215  $\nu$  (N-H), 2486  $\nu$  (B-H), 1734  $\nu$  (C=O), 1653  $\nu$  (C=N), 1566  $\nu$  (C=C). MS(ESI)  $m/z$ : 530,3609 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}((\text{PPh}_3)\text{CCOOEt})\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  530,3595).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC((PPh<sub>3</sub>)CCOOEt)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(26b)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC((PPh<sub>3</sub>)CCOOEt)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(26b) – 84%.

<sup>11</sup>B {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -5,4 (с, 1В, В-Н), -15,7 -16,6 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,2 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12Н, Et<sub>4</sub>N), 10,7 (с, 1Н, NH=C), 7,9-7,4 (м, 15Н, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 3,6 (к, 2Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,15 Гц), 2,28 (к, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,84 Гц), 0,7 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> J = 7,37 Гц), 0,5 (т, 3Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,14 Гц). <sup>13</sup>C {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 179,5 (CHCOOEt, <sup>PC</sup>J=16,5 Гц), 168,9 (NH=C, <sup>PC</sup>J=10,4 Гц), 133,6 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=10,0 Гц), 129,8 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=12,6 Гц), 125,9 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=92,4 Гц), 62,4 (CHCOOEt, <sup>PC</sup>J=122,6 Гц), 59,9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26,2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14,7 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3239, 3200 ν (N-H), 2488 ν (В-Н), 1740 ν (C=O), 1647 ν (C=N), 1565 (C=C). MS(ESI) m/z: 544,3775 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC((PPh<sub>3</sub>)CCOOEt)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)], вычислено для {[A]-} 544,3751).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC((PPh<sub>3</sub>)CCOOEt)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(26c)**

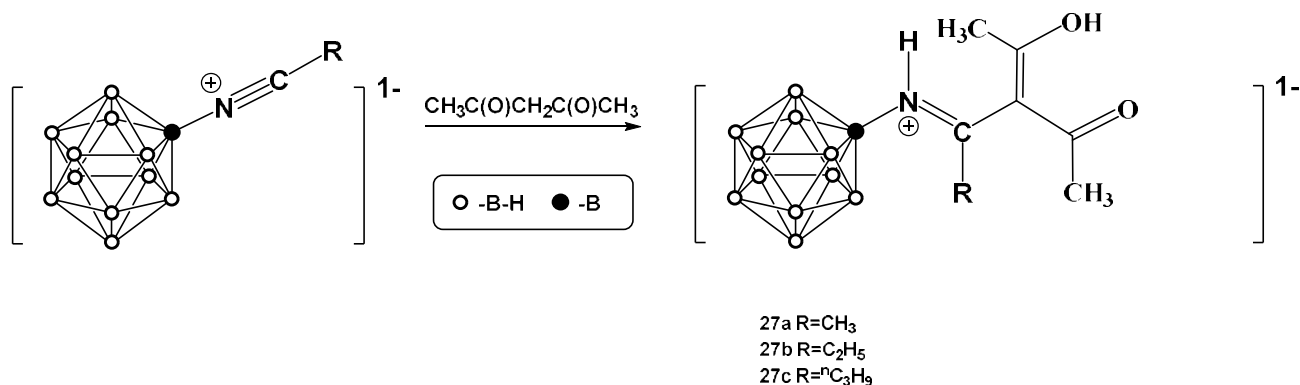
Получали по аналогичной методике.

Выход (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC((PPh<sub>3</sub>)CCOOEt)<sup>n</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Et<sub>4</sub>N)(26c) – 91%.

<sup>11</sup>B {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): -5,4 (с, 1В, В-Н), -15,7 -16,7 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -18,4 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,17 (8Н, Et<sub>4</sub>N), 1,22 (12Н, Et<sub>4</sub>N), 10,8 (с, 1Н, NH=C), 7,8-7,5 (м, 15Н, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 3,59 (к, 2Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,09 Гц), 2,16 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,84 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,44 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,14), 0,38 (т, 3Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,08 Гц). <sup>13</sup>C {H} ЯМР (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, м.д.): 53,1 (Et<sub>4</sub>N), 7,7 (Et<sub>4</sub>N), 178,4 (CHCOOEt, <sup>PC</sup>J=16,5 Гц), 169,2 (NH=C, <sup>PC</sup>J=10,5 Гц), 133,8 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=9,8 Гц), 133,6 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=3,1 Гц), 130,0 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=12,6 Гц), 126,2 (P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, <sup>PC</sup>J=92,5 Гц), 62,7 (CHCOOEt, <sup>PC</sup>J=122,7 Гц), 60,2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 34,6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23,6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13,6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3239, 3202 ν (N-H), 2487 ν (В-Н), 1646 ν (C=N), 1567 (C=C).

MS(ESI)  $m/z$ : 558,3949 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}((\text{PPh}_3)\text{CCOOEt})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  558,3908).

### 2.6.2 Взаимодействие с ацетилацетоном



#### $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3)] (\text{Et}_4\text{N})(27\text{b})$

Растворили 0,312 г (1 ммоль)  $(\text{Et}_4\text{N})(1\text{a})$  в 10 мл ацетонитрила. Добавляли 1 мл ацетилацетона и 0,008 г. безводного ацетата натрия. Реакционную массу кипятили в течение 2 часов. После охлаждения до комнатной температуры реакцию массу концентрировали на роторном испарителе до маслообразного состояния. Полученный продукт перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3)] (\text{Et}_4\text{N})(27\text{b})$  – 66%.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,6 (с, 1В, В-N), -15,8 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,27 (8Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 1,33 (12Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 10,5 (с, 1Н,  $=\text{C}-\text{OH}$ ), 9,84 (с, 1Н,  $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$ ), 2,55(с, 3Н,  $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 2,24, 2,20 (с, 6Н,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 53,1 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,7 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 190,9 ( $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$ ), 189,7 ( $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}$ ), 162,5 ( $\text{NH}=\text{CH}$ ), 110,1 ( $\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$ ), 25,2 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 21,4 ( $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3536  $\nu$  (O-H), 3253, 3200 $\nu$  (N-H), 2487  $\nu$  (B-H), 1632  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 282,2949 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3)]$ , вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  282,2840).

#### $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Et}_4\text{N})(27\text{b})$

Получали по аналогичной методике.

Выход  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)] (\text{Et}_4\text{N})(27\text{b})$  – 73%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,7 (с, 1В, В-Н), -15,3 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,27 (8Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 1,33 (12Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 9,42 (с, 1Н,  $=\text{C}-\text{OH}$ ), 9,09 (с, 1Н,  $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$ ), 2,78 (к, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,29$  Гц), 2,06 (с, 6Н,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 1,26 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,35$  Гц).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 53,1 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,7 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 190,9, 190,1 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$ ), 188,4, 186,9 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$ ), 181,8 ( $\text{NH}=\text{CH}$ ), 113,6, 109,6 ( $\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$ ), 24,5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24,9, 24,5 ( $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 9,3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3255, 3224  $\nu$  (N-H), 2492  $\nu$  (B-H), 1631  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 296,2994 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ ), вычислено для  $\{[\text{A-H}]^-\}$  296,2996).

**( $\text{Et}_4\text{N}$ )[ $\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)^n\text{C}_3\text{H}_7$ )] ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(27с)**

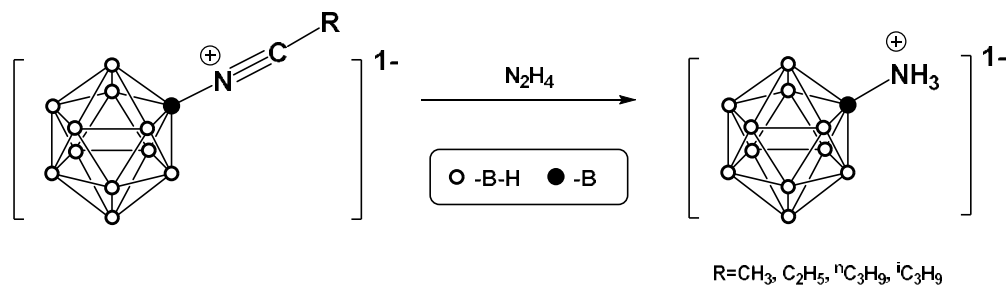
Получали по аналогичной методике.

Выход ( $\text{Et}_4\text{N}$ )[ $\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)^n\text{C}_3\text{H}_7$ )] ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(27с) – 76%.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): -5,7 (с, 1В, В-Н), -15,3 (с, 11В, В-Н(В2-12)).  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,27 (8Н,  $\text{Et}_4\text{N}$ ), 9,41 (с, 1Н,  $=\text{C}-\text{OH}$ ), 9,04(с, 1Н,  $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$ ), 2,69 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,79$  Гц), 2,07 (с, 6Н,  $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 1,67 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,18$  Гц), 1,06 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7,32$ ).  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , м.д.): 53,1 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 7,7 ( $\text{Et}_4\text{N}$ ), 191,9, ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$ ), 189,7 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$ ), 185,7 ( $\text{NH}=\text{CH}$ ), 114,3, 109,9 ( $\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$ ), 25,0, 24,7 ( $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ), 18,7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13,4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК( $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{cm}^{-1}$ ): 3311, 3250  $\nu$  (N-H), 2493  $\nu$  (B-H), 1630  $\nu$  (C=N). MS(ESI)  $m/z$ : 310,3156 (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)^n\text{C}_3\text{H}_7]$ ), вычислено для  $\{[\text{A-H}]^-\}$  310,3153).

## 2.7 Восстановление нитрильных производных

### 2.7.1 Восстановление гидразингидратом



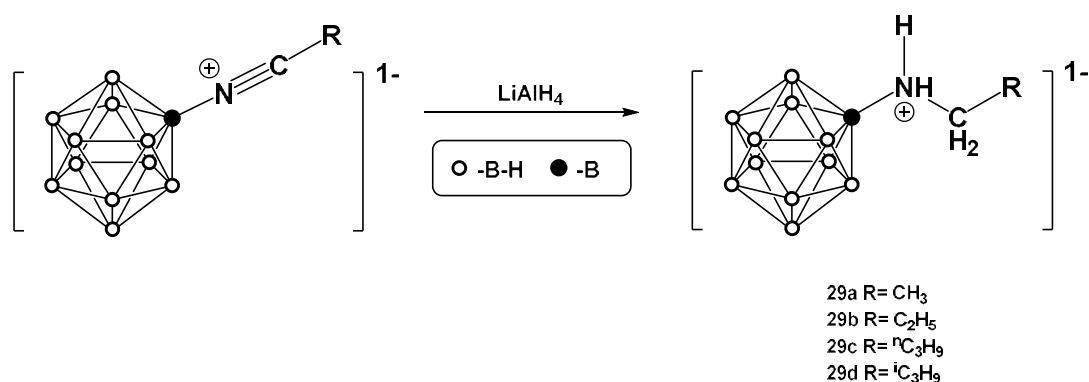
#### (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub>] (Bu<sub>4</sub>N)(28a)

Растворили 1 ммоль нитрильного производного в 10 мл гидразингидрата. Реакционную массу кипятили с обратным холодильником в течение 4 часов. После охлаждения отфильтровывали выпавшие кристаллы и последовательно промывали их охлажденным раствором 0,1 н HCl и дистиллированной водой. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub>] (Bu<sub>4</sub>N)(28a) – 84%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -7,2 (с, 1В, В-Н), -15,8 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -18,7 (с, 1В, В-Н(В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,08 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,6 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,35 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 0,97 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 4,68 (с, 3Н, NH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3318, 3288, 3223 ν(N-H), 2488 ν(B-H), MS(ESI) m/z: 158,2323 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(C(OH)CH<sub>3</sub>)C(O)CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>]), вычислено для {[A]-} 158,2316)

### 2.7.2 Восстановление алюмогидридом лития





**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(29a)**

В колбу помещали 0,38 г (10 ммоль) LiAlH<sub>4</sub> и 2 мл ТГФ. Растворили 0,424 г (1 ммоль) (Bu<sub>4</sub>N)(1a) в 5 мл ТГФ. Приливали раствор нитрилевого производного к суспензии LiAlH<sub>4</sub> и перемешивали при комнатной температуре в течение 2 часов. К реакционной массе приливали 0,1 н. HCl до прекращения выделения газа. Отфильтровывали выпавший осадок и промывали его 20 мл ацетонитрила. Фильтрат концентрировали на роторном испарителе, приливали к нему 20 мл диэтилового эфира и обрабатывали ультразвуком. Отфильтровывали образующийся осадок, промывали его диэтиловым эфиром и сушили в вакууме.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(29a) – 90%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -4,6 (с, 1В, В-Н), -15,8 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,9 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,08 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,6 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,35 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 0,96 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 4,86 (с, 2Н, NH<sub>2</sub>), 2,91 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,16 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> J = 7,26 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 44,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14,1(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3224, 3205 ν (N-H), 2491 ν (B-H). MS(ESI) m/z: 186,2650 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)], вычислено для {[A]-} 186,2629).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(29b)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(29b) – 89%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -4,6 (с, 1В, В-Н), -15,9 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,9 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 4,87 (с, 2Н, NH<sub>2</sub>), 2,83 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,58 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,88 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> J = 7,46 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 50,6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22,2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11,3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3229, 3206 ν (N-H), 2491 ν (B-H). MS(ESI) m/z: 200,2810 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)], вычислено для {[A]-} 200,2785).

**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub><sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(29c)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub><sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(29c) – 86%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -4,5 (с, 1В, В-Н), -15,8 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,9 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 4,85 (с, 2Н, NH<sub>2</sub>), 2,85 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,59 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,33 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,89 (т, 3Н, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> J = 7,36 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 48,8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20,5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14,0(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3277, 3206 ν (N-H), 2492 ν (B-H). MS(ESI) m/z: 214,2966 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub><sup>n</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)], вычислено для {[A]-} 214,2942).

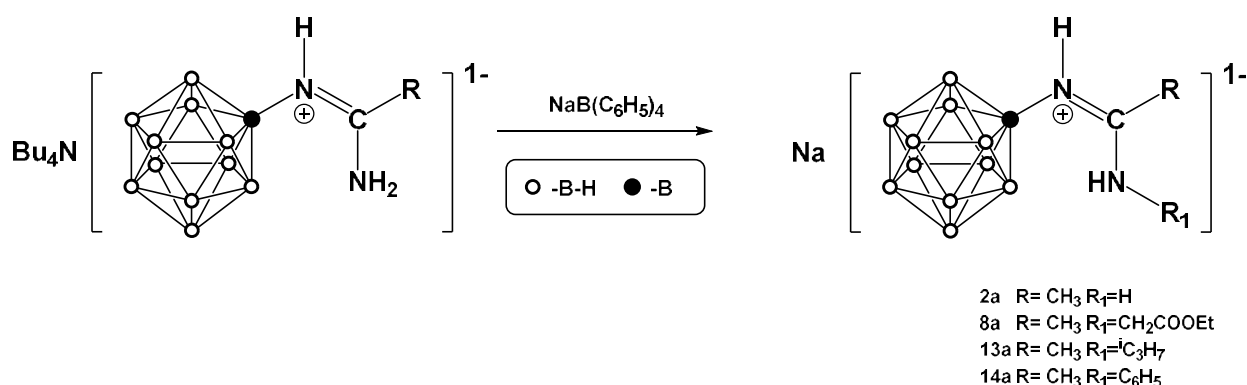
**(Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub><sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(29d)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Bu<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub><sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)] (Bu<sub>4</sub>N)(29d) – 79%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -4,4 (с, 1В, В-Н), -15,8 (с, 10В, В-Н(B2-11)), -17,9 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 3,15 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,61 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,45 (8Н, Bu<sub>4</sub>N), 1,01 (12Н, Bu<sub>4</sub>N), 4,76 (с, 2Н, NH<sub>2</sub>), 2,73 (м, 2Н, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,88 (м, 1Н, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,9 (д, 6Н, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> J = 6,7 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 59,4 (Bu<sub>4</sub>N), 24,4 (Bu<sub>4</sub>N), 20,2 (Bu<sub>4</sub>N), 13,9 (Bu<sub>4</sub>N), 56,3 (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 27,7 (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20,3, 20,1 (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). ИК(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3293, 3201 ν (N-H), 2493 ν (B-H). MS(ESI) m/z: 214,2968 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NH<sub>2</sub><sup>i</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)], вычислено для {[A]-} 214,2942).

## 2.8 Получение натриевых солей для биологических испытаний



### (Na)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Na)(2a)

Растворили 0,882 г (2 ммоль) (**Bu<sub>4</sub>N**)(**2a**) в 5 мл ацетонитрила. Готовили раствор NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 0,65 г (1,9 ммоль) в 10 мл дистиллированной воды. Растворы сливали при интенсивном перемешивании. Отфильтровывали полученный осадок и фильтрат концентрировали на роторном испарителе. Сконцентрированный раствор повторно фильтровали и упаривали на роторном испарителе до сиропообразного состояния. К полученному продукту приливали 15 мл изопропилового спирта и обрабатывали ультразвуком. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, растворяли в 10 мл бидистиллированной воды, полученный раствор упаривали на роторном испарителе. Полученный продукт сушили в вакууме.

Выход (Na)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Na)(2a) – 76%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -6,9 (с, 1В, В-Н), -15,9 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -17,2 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 7,59 (с, 1Н, NH=C-NH<sub>2</sub>), 6,62 (с, 2Н, NH=C-NH<sub>2</sub>), 2,04 (с, 3Н, С-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 165,4 (NH=C), 20,1 (NH=C-CH<sub>3</sub>).

### (Na)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Na)(8a)

Получали по аналогичной методике.

Выход (Na)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Na)(8a) – 79%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -6,2 (с, 1В, В-Н), -15,2 (с, 10В, В-Н(В2-11)), -16,5 (с, 1В, В-Н (В12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11Н, В-Н), 8,43 (с, 1Н,

NH=C-NH), 6,31 (с, 1H, NH=C-NH), 4,3 (к, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,2Гц), 4,07 (д, 2H, CH<sub>2</sub>COOH, J = 6,04 Гц), 2,1 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1,35 (т, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7,14Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN м.д.): 168,4 (CH<sub>2</sub>COOEt), 165,2 (NH=C), 66,2 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 45,7(CH<sub>2</sub>COOH), 20,0 (NH=C-CH<sub>3</sub>), 13,9 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**(Na)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Na)(13a)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Na)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NH<sup>i</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Na)(13a) – 80%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): -6,8 (с, 1B, B-N), -15,5 (с, 10B, B-H(B2-11)), -16,8 (с, 1B, B-H (B12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 8,05 (с, 1H, NH=C-NH), 5,88 (с, 1H, NH=C-NH), 3,71 (м, 3H, NH-CH), 2,1 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>), 1,31(д, 6H, NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6,46 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 162,6 (NH=C), 46,6(NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23,9 (NHCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19,4 (NH=C-CH<sub>3</sub>).

**(Na)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Na)(14a)**

Получали по аналогичной методике.

Выход (Na)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>)] (Na)(14a) – 85%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN<sub>2</sub>, м.д.): -6,3 (с, 1B, B-N), -15,3 (с, 10B, B-H(B2-11)), -16,5 (с, 1B, B-H (B12)). <sup>1</sup>H ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 2,5–0,0 (м, 11H, B-H), 9,84 (с, 1H, NH=C-NH), 7,6–7,1 (м, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,43 (с, H, NH=C-NH), 2,08 (с, 3H, C-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР (CD<sub>3</sub>CN, м.д.): 163,9 (NH=C), 135,9, 129,6, 127,9, 125,9 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 20,3 (NH=C-CH<sub>3</sub>).

Таблица 1 – Данные элементного анализа синтезированных соединений

Вещество	C, %		H, %		N, %		B, %	
	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено
(Bu <sub>4</sub> N)(1a)	50,95	50,91	11,88	11,77	6,60	6,51	30,6	30,6

Вещество	C, %		H, %		N, %		B, %	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
(Bu <sub>4</sub> N)(1b)	52,06	52,02	11,96	11,88	6,39	6,32	29,6	29,6
(Bu <sub>4</sub> N)(1c)	53,10	53,16	12,03	11,91	6,19	6,06	28,7	28,7
(Bu <sub>4</sub> N)(1d)	53,10	53,05	12,03	12,05	6,19	6,00	28,7	28,7
(Et <sub>4</sub> N)(1a)	38,48	38,31	10,98	10,91	8,98	8,85	41,6	41,4
(Et <sub>4</sub> N)(1b)	40,51	40,53	11,13	11,04	8,59	8,57	39,8	39,6
(Et <sub>4</sub> N)(1c)	42,37	42,46	11,26	11,21	8,24	8,20	38,1	38,0
(Et <sub>4</sub> N)(1d)	40,69	40,52	10,81	10,80	11,86	11,86	36,6	36,4
(Bu <sub>4</sub> N)(2a)	48,98	48,80	12,10	11,95	9,52	9,32	29,4	29,3
(Bu <sub>4</sub> N)(2b)	50,11	50,20	12,17	12,01	9,23	9,17	28,5	28,2
(Bu <sub>4</sub> N)(2c)	51,17	51,04	12,24	12,34	8,95	8,91	27,6	27,5
(Bu <sub>4</sub> N)(2d)	52,75	52,57	12,62	12,62	6,15	6,00	28,5	28,4
(Bu <sub>4</sub> N)(3a)	48,10	47,96	11,10	11,03	8,41	8,31	26,0	26,0
(Bu <sub>4</sub> N)(3b)	49,13	48,96	11,19	11,07	8,18	8,18	25,3	25,4
(Bu <sub>4</sub> N)(3c)	50,10	50,01	11,27	11,19	7,97	7,96	24,6	24,4
(Bu <sub>4</sub> N)(3d)	50,10	50,13	11,27	11,15	7,97	7,97	24,6	24,6
(Bu <sub>4</sub> N)(4a)	55,01	55,02	10,43	10,43	7,13	6,94	22,0	22,0
(Bu <sub>4</sub> N)(5a)	47,64	47,45	10,85	10,90	7,94	7,98	24,5	24,5
(Bu <sub>4</sub> N)(6a)	49,74	49,82	10,26	10,17	12,09	11,98	22,4	22,2
(Bu <sub>4</sub> N)(7a)	47,40	47,49	10,31	10,20	7,54	7,42	23,3	23,1
(Bu <sub>4</sub> N)(8a)	50,10	50,12	11,27	11,29	7,97	7,82	24,6	24,5
(Bu <sub>4</sub> N)(8b)	51,02	50,85	11,35	11,15	7,76	7,62	24,0	24,0
(Bu <sub>4</sub> N)(8c)	51,89	51,72	11,43	11,48	7,56	7,49	23,4	23,1
(Bu <sub>4</sub> N)(8c)	51,89	51,86	11,43	11,38	7,56	7,47	23,4	23,2

Вещество	C, %		H, %		N, %		B, %	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
(Bu <sub>4</sub> N)(9a)	55,72	55,59	10,52	10,51	6,96	6,97	21,5	21,3
(Bu <sub>4</sub> N)(10a)	55,15	55,05	10,10	9,99	7,80	7,63	18,1	18,0
(Bu <sub>4</sub> N)(11a)	52,57	52,38	9,74	9,61	8,46	8,43	19,6	19,6
(Bu <sub>4</sub> N)(12a)	50,11	50,16	12,17	12,03	9,23	9,17	28,5	28,5
(Bu <sub>4</sub> N)(12b)	51,17	51,19	12,24	12,13	8,95	8,94	27,6	27,5
(Bu <sub>4</sub> N)(12c)	52,17	52,10	12,30	12,24	8,69	8,69	26,8	26,6
(Bu <sub>4</sub> N)(12d)	52,17	52,12	12,30	12,18	8,69	8,52	26,8	26,6
(Bu <sub>4</sub> N)(13a)	52,17	52,02	12,30	12,19	8,69	8,50	26,8	26,9
(Bu <sub>4</sub> N)(13b)	53,12	53,15	12,36	12,31	8,45	8,53	26,1	26,0
(Bu <sub>4</sub> N)(13c)	54,01	54,04	12,41	12,39	8,22	8,15	25,4	25,2
(Bu <sub>4</sub> N)(13d)	54,01	54,06	12,41	12,34	8,22	8,30	25,4	25,5
(Bu <sub>4</sub> N)(14a)	55,71	55,52	11,10	11,13	8,12	8,06	25,1	25,1
(Bu <sub>4</sub> N)(14b)	56,50	56,47	11,19	11,17	7,91	7,82	24,4	24,4
(Bu <sub>4</sub> N)(14c)	57,24	57,20	11,27	11,31	7,70	7,51	23,8	23,8
(Bu <sub>4</sub> N)(14d)	57,24	57,11	11,27	11,32	7,70	7,68	23,8	23,7
(Bu <sub>4</sub> N)(15a)	49,49	49,42	11,84	11,68	8,66	8,48	26,7	26,4
(Bu <sub>4</sub> N)(15c)	51,46	51,30	11,97	11,83	8,18	8,25	25,3	25,2
(Bu <sub>4</sub> N)(15d)	51,46	51,50	11,97	12,05	8,18	8,15	25,3	25,3
(Bu <sub>4</sub> N)(16a)	53,12	52,98	12,36	12,20	8,45	8,33	26,1	25,8
(Bu <sub>4</sub> N)(17a)	55,06	55,15	12,13	12,00	8,03	7,97	24,8	24,8
(Bu <sub>4</sub> N)(18a)	53,12	53,15	12,36	12,44	8,45	8,50	26,1	26,1
(Bu <sub>4</sub> N)(18b)	54,01	54,02	12,41	12,22	8,22	8,27	25,4	25,1
(Bu <sub>4</sub> N)(18c)	54,85	54,83	12,47	12,40	8,00	7,92	24,7	24,5

Вещество	C, %		H, %		N, %		B, %	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
(Bu <sub>4</sub> N)(18d)	54,85	54,95	12,47	12,46	8,00	7,89	24,7	24,5
(Bu <sub>4</sub> N)(19d)	57,96	57,83	11,35	11,40	7,51	7,46	23,2	23,1
(Bu <sub>4</sub> N)(20a)	51,66	51,62	11,63	11,55	8,22	8,16	25,4	25,3
(Bu <sub>4</sub> N)(20b)	52,57	52,38	11,70	11,66	8,00	7,88	24,7	24,8
(Bu <sub>4</sub> N)(20c)	53,43	53,27	11,77	11,86	7,79	7,74	24,0	23,7
(Bu <sub>4</sub> N)(20d)	53,43	53,42	11,77	11,67	7,79	7,67	24,0	23,9
(Et <sub>4</sub> N)(21a)	36,38	36,40	10,99	10,85	8,49	8,56	39,3	39,3
(Et <sub>4</sub> N)(21b)	38,39	38,46	11,13	11,04	8,14	8,17	37,7	37,7
(Et <sub>4</sub> N)(21c)	40,24	40,13	11,26	11,36	7,82	7,70	36,2	36,0
(Et <sub>4</sub> N)(21d)	40,24	40,10	11,26	11,30	7,82	7,65	36,2	36,1
(Et <sub>4</sub> N)(22a)	38,39	38,21	11,13	11,12	8,14	8,24	37,7	37,6
(Et <sub>4</sub> N)(22b)	40,24	40,17	11,26	11,28	7,82	7,86	36,2	36,1
(Et <sub>4</sub> N)(22c)	41,95	41,98	11,37	11,45	7,53	7,43	34,9	34,8
(Et <sub>4</sub> N)(22d)	41,95	41,95	11,37	11,35	7,53	7,60	34,9	34,8
(Et <sub>4</sub> N)(23a)	43,53	43,46	11,48	11,31	7,25	7,27	33,6	33,6
(Et <sub>4</sub> N)(23b)	45,01	44,85	11,58	11,43	7,00	7,03	32,4	32,2
(Et <sub>4</sub> N)(23c)	46,38	46,29	11,68	11,56	6,76	6,58	31,3	31,0
(Et <sub>4</sub> N)(24a)	48,58	48,56	10,07	10,01	6,67	6,75	30,9	30,6
(Et <sub>4</sub> N)(25a)	41,95	42,03	11,37	11,19	7,53	7,43	34,9	34,8
(Et <sub>4</sub> N)(25b)	43,53	43,43	11,48	11,47	7,25	7,16	33,6	33,6
(Et <sub>4</sub> N)(25c)	45,01	44,83	11,58	11,64	7,00	6,98	32,4	32,2
(Et <sub>4</sub> N)(25d)	45,01	44,81	11,58	11,51	7,00	6,95	32,4	32,2
(Et <sub>4</sub> N)(26a)	58,19	58,08	8,39	8,20	4,24	4,19	19,6	19,4

Вещество	C, %		H, %		N, %		B, %	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
(Et <sub>4</sub> N)(26b)	58,76	58,70	8,52	8,50	4,15	4,17	19,2	19,1
(Et <sub>4</sub> N)(26c)	59,31	59,28	8,64	8,46	4,07	4,07	18,8	18,6
(Et <sub>4</sub> N)(27b)	43,70	43,61	10,27	10,15	6,80	6,66	31,5	31,3
(Et <sub>4</sub> N)(27b)	45,08	44,92	10,40	10,23	6,57	6,40	30,4	30,4
(Et <sub>4</sub> N)(27c)	46,37	46,33	10,53	10,58	6,36	6,28	29,5	29,3
(Bu <sub>4</sub> N)(28a)	48,01	47,92	12,59	12,43	7,00	7,03	32,4	32,4
(Bu <sub>4</sub> N)(29a)	50,47	50,51	12,71	12,56	6,54	6,57	30,3	30,3
(Bu <sub>4</sub> N)(29b)	51,58	51,51	12,76	12,59	6,33	6,26	29,3	29,3
(Bu <sub>4</sub> N)(29c)	52,63	52,46	12,81	12,73	6,14	6,24	28,4	28,2
(Bu <sub>4</sub> N)(29d)	52,63	52,71	12,81	12,67	6,14	6,15	28,4	28,2
(Na)(2a)	10,01	9,93	7,98	7,98	11,68	11,73	54,1	54,1
(Na)(8a)	22,11	22,01	7,73	7,61	8,59	8,44	39,8	39,7
(Na)(13a)	19,13	19,09	8,03	8,13	8,92	8,95	41,3	41,1
(Na)(14a)	27,61	27,66	6,66	6,48	8,05	8,02	37,3	37,1



**ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

Основной задачей работы было создание методологии получения производных *клозо*-додекаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими нитрилевыми заместителями и изучение их реакционной способности. Первым этапом стала разработка подходов к синтезу нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона и оптимизация процесса их получения в препаративных количествах. Вторым этапом работы являлось изучение реакций присоединения *N*-, *O*-, *C*-нуклеофилов к анионам  $[B_{12}H_{11}NCR]^-$  ( $R = Me, Et, ^iPr, ^iPr$ ), а также процессов восстановления кратной связи азот-углерод нитрилевого заместителя.

### 3.1 Синтез нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона

Реакция образования нитрилевых производных протекает по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения (EINS), и одним из важнейших факторов, влияющим на выход целевых продуктов, является правильный выбор электрофильного индуктора.

Начальным этапом разработки методов синтеза нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона стал выбор наиболее подходящего электрофильного индуктора. В качестве индукторов были исследованы органические и сульфокислоты: уксусная, муравьиная, трифторуксусная, трифторметансульфоная, *пара*-толуолсульфоная и кислоты Льюиса: безводный хлорид железа (III), безводный хлорид алюминия, эфират трехфтористого бора. При использовании в качестве индукторов кислот Льюиса происходит процесс замещения и образования нитрилевых производных, однако они претерпевают дальнейшие превращения, и целевой продукт не может быть выделен в препаративно значимых количествах. При использовании в качестве индукторов органических кислот Бренстеда образуется смесь продуктов: продукт присоединения кислоты общего вида  $[B_{12}H_{11}OC(O)R]^{2-}$  и целевого нитрилевого производного. Наименьшее количество побочных продуктов образуется при использовании в качестве индуктора трифторуксусной кислоты. Было

установлено, что данная реакция чувствительна к чистоте используемой трифторуксусной кислоты, и для повышения выхода целевых продуктов необходимо использование свежеперегнанной кислоты.

Вторым этапом работы стало исследование влияния условий проведения реакции на выход целевых продуктов. Было установлено, что критически важным условием является температура реакции. При проведении реакции при температуре ниже 100 °С образования нитрилиевых производных не происходит. При повышении температуры реакции свыше 130 °С процесс образования целевых нитрилиевых производных протекает с заметной скоростью и высоким выходом.

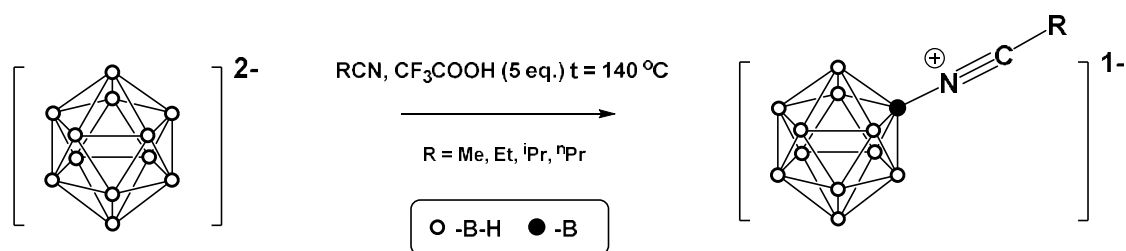
Другим важным параметром процесса является время осуществления реакции. По данным  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии было установлено, что при температуре проведения реакции свыше 140 °С полная конверсия исходного *клозо*-додекаборатного аниона происходит за полчаса. На время, требующееся для полного завершения реакции, оказывает влияние природа используемого катиона. При использовании крупных органических катионов, таких как *n*-тетрабутиламмониевый и тетрафенилфосфониевый катионы, время протекания процесса определяется только скоростью реакции замещения *экзо*-полиэдрического атома водорода. В случае калиевой или тетраметиламмониевой соли *клозо*-додекаборатного аниона процесс протекает в несколько раз дольше и лимитируется растворимостью исходной соли и образующегося нитрилиевого производного в используемом растворителе.

На состав образующихся продуктов также влияет растворитель, используемый для проведения реакции. Исходные соли *клозо*-додекаборатного аниона и получаемые нитрилиевые производные плохо растворимы в малополярных органических растворителях, таких как толуол или гексан, что делает невозможным их использование для проведения реакции. Для проведения реакции не подходят амидные, эфирные, спиртовые растворители, такие как тетрагидрофуран, диметилформамид, этанол. Данные растворители в присутствии трифторуксусной кислоты могут участвовать в конкурентных реакциях

с *κ*-додекаборатным анионом с образованием производных с *ε*-полиэдрической связью В-О. При проведении реакции в галогенированных органических растворителях, таких как хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан, наблюдается преимущественное образование хлорзамещенных продуктов.

Таким образом, для получения нитрильных производных *κ*-додекаборатного аниона возможно использование только нитрилов, которые выступают одновременно в качестве растворителя и реагента.

Реакция протекает по схеме:



Природа используемого нитрила оказывает существенное влияние на процесс образования целевых нитрильных производных. Алифатические нитрилы с неразветвленными заместителями, такие как ацетонитрил, пропониитрил, *n*-бутиронитрил, образуют целевые продукты с высокими выходами (свыше 70%). Нитрилы с разветвленными алифатическими заместителями аналогично проявляют умеренно-высокую реакционную способность, и целевые продукты могут быть получены с высокими выходами. На примере пивалонитрила было показано, что стерически затрудненные нитрилы могут вступать в реакцию с *κ*-додекаборатным анионом, однако конечный продукт является неустойчивым и легко гидролизуеться до аммоний-*κ*-додекабората  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$ . По данным  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии было установлено, что бензонитрил также вступает в реакцию, однако кроме целевого нитрильного производного наблюдается образование большого количества побочных продуктов. На данный момент продукт не удалось выделить в индивидуальном виде даже с применением ВЭЖХ методов.

Полноту протекания реакции контролировали с помощью  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных нитрильных производных наблюдается два сигнала: сигнал от замещенного атома бора в области -12,0...-12,5 м.д. и от незамещенных атомов бора В (2-12) в области -15,0...-15,2 м.д. Спектры полученных соединений не зависят от природы катиона, но дают информацию о составе полученных продуктов. Типичный вид спектра целевых нитрильных производных приведен на рисунке 24.

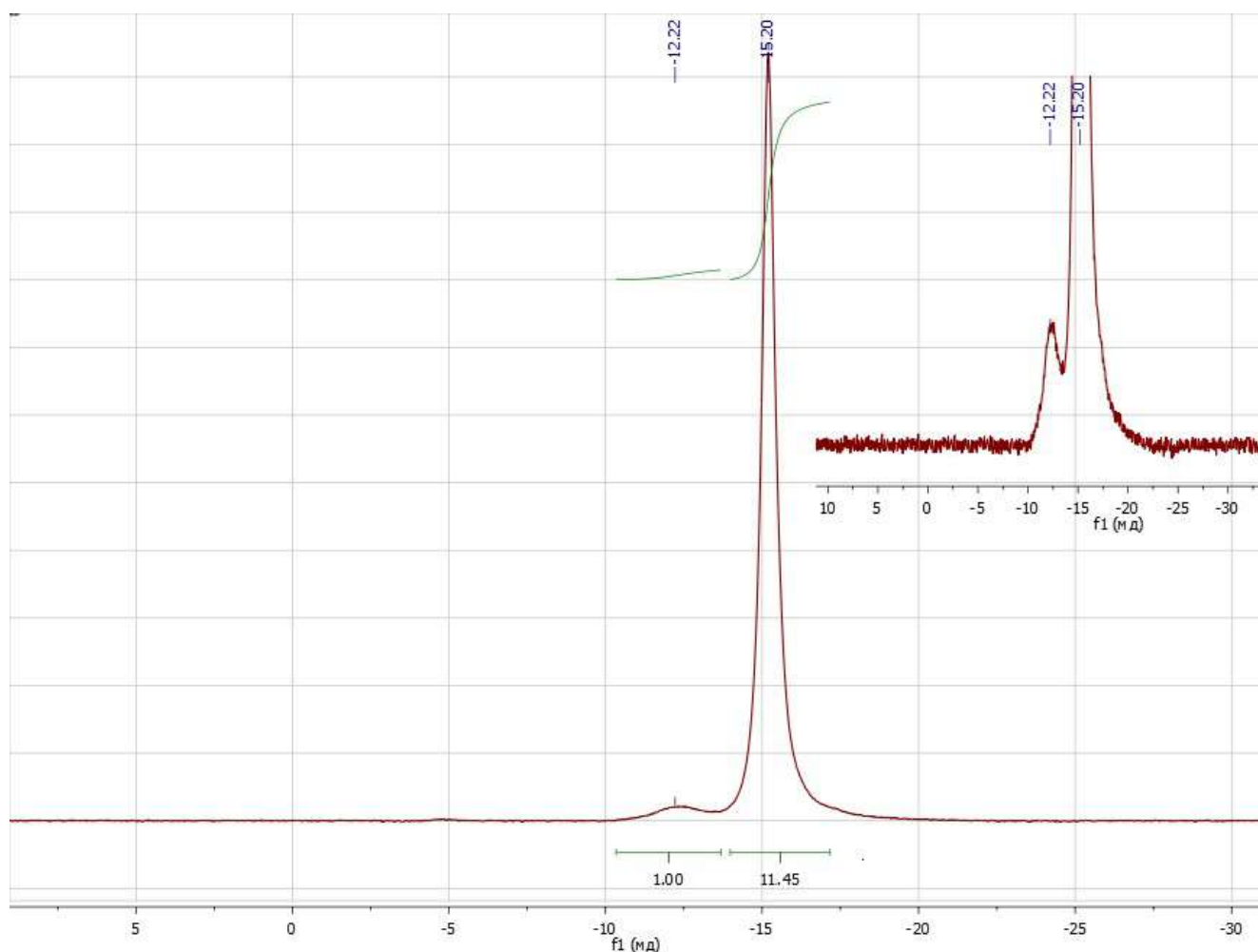


Рисунок 24 –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектр соединений  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCCN}_3]$

Полученные нитрильные производные были охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ЯМР и ИК-спектроскопии, а также ESI-HR масс-спектрометрии. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах всех полученных производных наблюдаются сигналы от катионной части и сигналы от протонов нитрильных заместителей. В спектрах

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР наблюдаются сигналы от используемого противоиона и сигналы атомов углерода нитрилевого заместителя. Сигнал от атомов углерода нитрильной группы лежит в диапазоне 114...108 м.д.

В ИК-спектрах полученных нитрилевых производных наблюдается две наиболее характерные полосы поглощения: в области  $2500\text{ см}^{-1}$   $\nu(\text{B-H})$  и  $2352\text{ см}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ).

Строение ряда производных было изучено методом РСА. Нитрилевый фрагмент во всех изученных соединениях имеет конфигурацию близкую к линейной: угол  $\text{B}(1)\text{-N}(1)\text{-C}(1)$  лежит в диапазоне  $1,5\text{-}6,0^\circ$ . Длина связей  $\text{B}(1)\text{-N}(1)$  лежит в диапазоне  $1,514\text{ \AA}$  и незначительно отличается от длин связей в продуктах присоединения. Длины связей  $\text{N}(1)\equiv\text{C}(1)$  составляют порядка  $1,135\text{ \AA}$ , что характерно для тройной связи в нитрилах

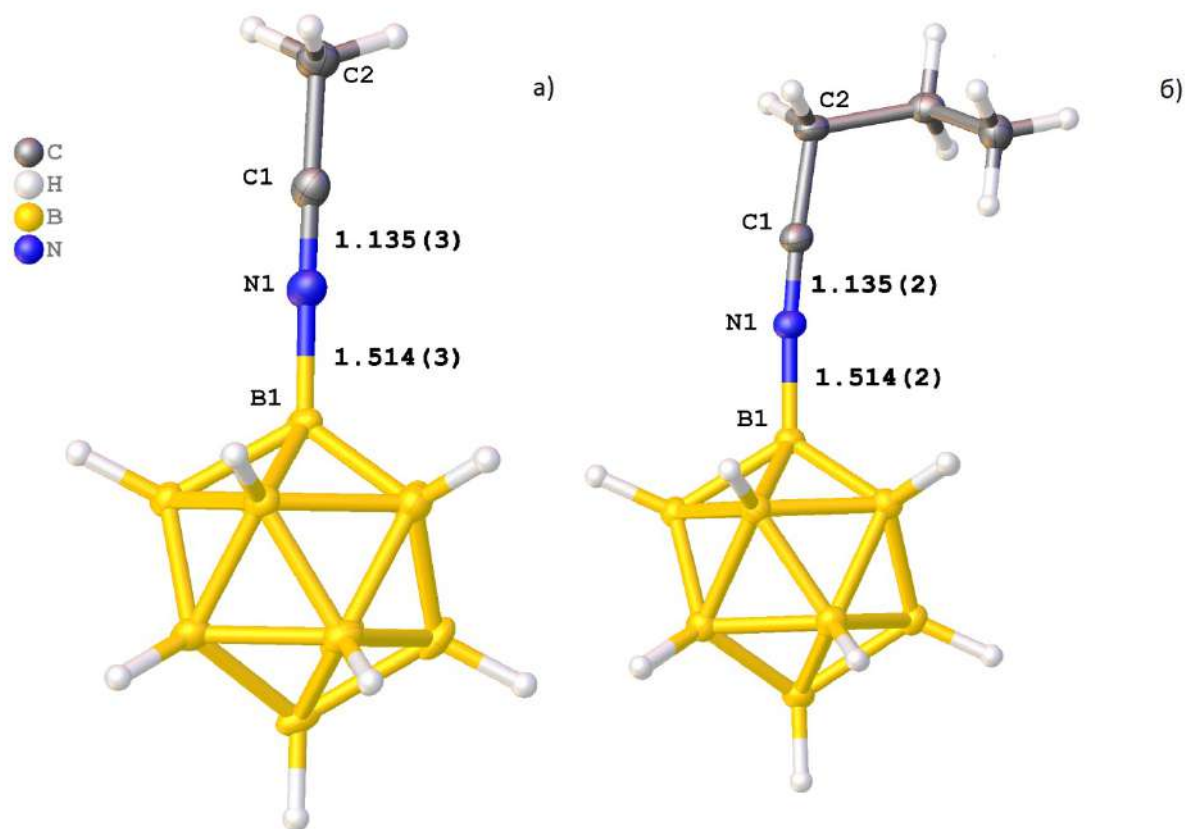


Рисунок 25 – Строение анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCCH}_3]^-$  (а),  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NC}^i\text{C}_3\text{H}_7]^-$  (б) по данным РСА

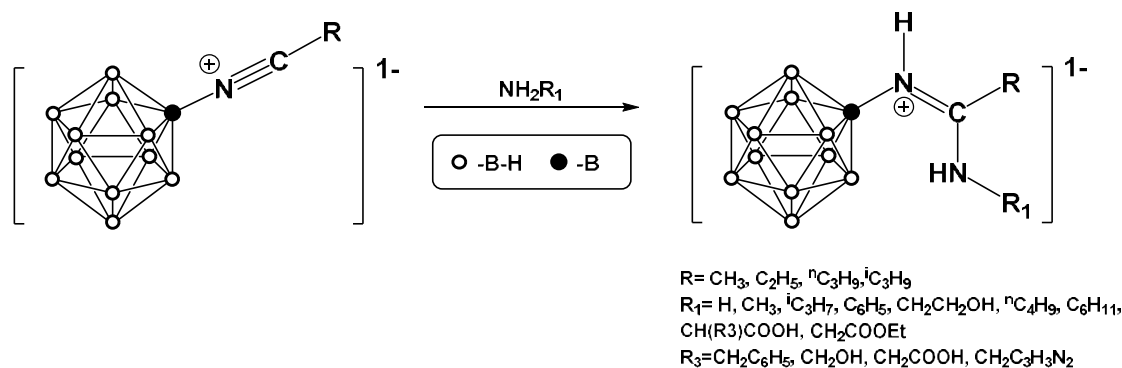
Таким образом, в ходе первого этапа был разработан и оптимизирован метод получения производных *клозо*-додекаборатного аниона. Было показано, что на состав получаемых продуктов оказывает значительное влияние температура процесса и природа используемых растворителей и электрофильных индукторов.

### 3.2 Изучение реакционной способности нитрильных производных по отношению к *N*-нуклеофилам

#### 3.2.1 Взаимодействие с первичными аминами

Известно, что нитрильные производные *клозо*-додекаборатного аниона проявляют высокую реакционную способность по отношению к аминам, поэтому на следующем этапе были изучены процессы присоединения первичных и вторичных аминов к нитрильным производным *клозо*-додекаборатного аниона.

Для исследования влияния природы аминов на процесс реакции присоединения были выбраны амины различной структуры. Начальным этапом исследования стало изучение реакций присоединения первичных аминов к нитрильным производным *клозо*-додекаборатного аниона. Реакция присоединения первичных аминов протекает по следующей схеме:



Было установлено, что процесс присоединения аминов к нитрильным производным *клозо*-додекаборатного аниона легко протекает при комнатной температуре в среде органических растворителей, таких как ацетонитрил, дихлорметан или ТГФ. При проведении реакции с использованием большого избытка аминов (свыше 3 мольных эквивалентов) может протекать процесс образования побочных продуктов амидной структуры из-за присутствия

в исходных аминах и растворителях следовых количеств воды. Данная проблема может быть решена либо качественной подготовкой всех исходных соединений и растворителей, либо снижением избытка амина.

При взаимодействии нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона с бифункциональным нуклеофилом, таким как моноэтаноламин, электрофильная атака нитрильной группы осуществляется только по аминогруппе моноэтаноламина, о чем свидетельствуют ИК и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры полученных продуктов. Таким образом, на примере взаимодействия бифункциональных нуклеофилов и процесса получения производных аминокислот, при котором в реакционной массе присутствует значительное количество *O*-нуклеофилов, было показано, что основное влияние на состав конечных продуктов оказывает нуклеофильность реакционного центра.

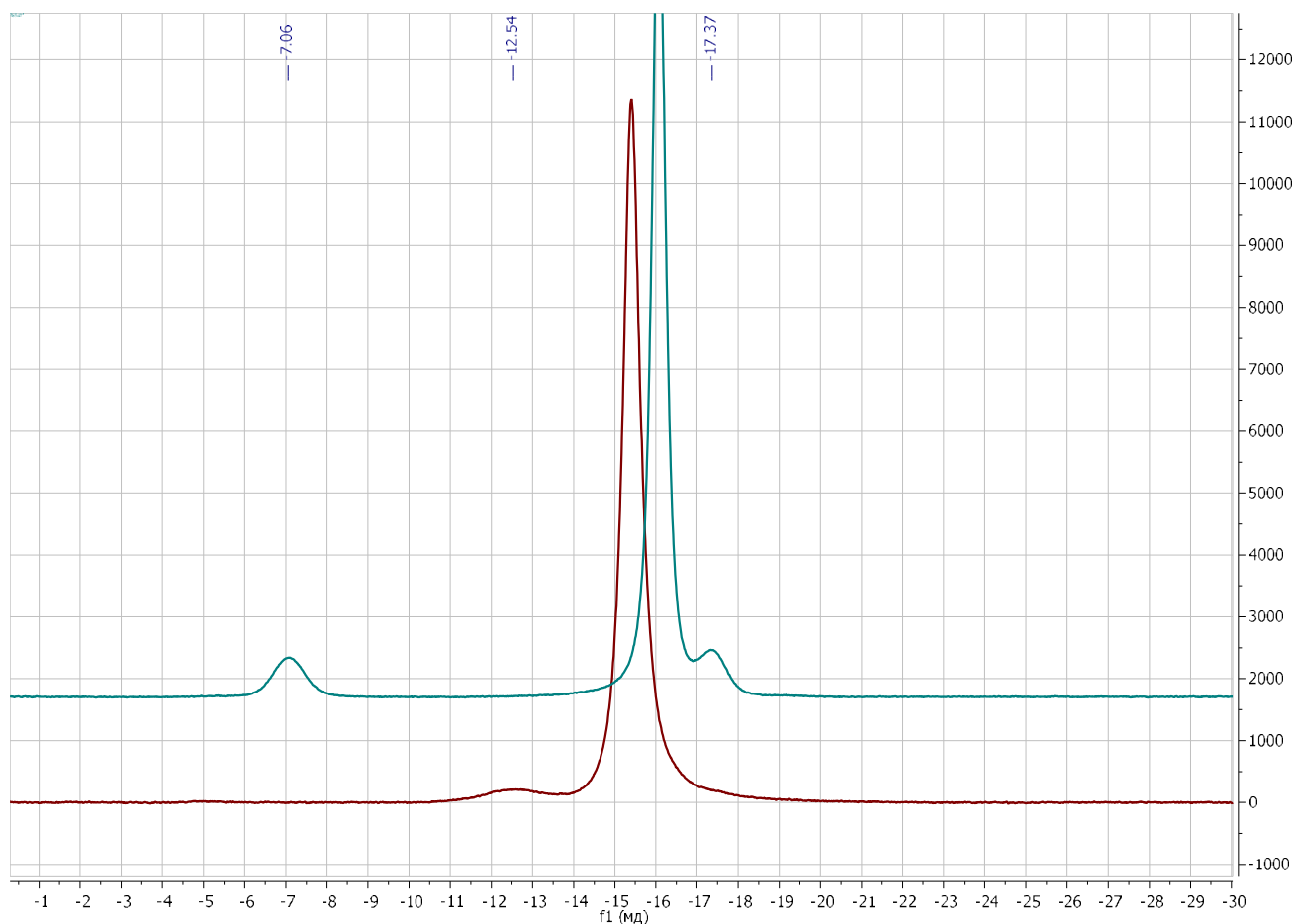


Рисунок 26 –  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР-спектр соединений  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]$  и  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCCH}_3]$



Полноту реакции контролировали с помощью  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных амидинов сигнал от замещенного атома бора смещается в область слабого поля и наблюдается в области  $-6,3\dots-7,3$  м.д. Столь заметное смещение замещенного атома бора однозначно указывает на исчезновение тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  и образование двойной связи  $\text{C}=\text{N}$ . Сигналы от незамещенных атомов бора лежат в области  $-15,5\dots-18,5$  м.д. Полученные амидины охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и методами ESI-HR масс-спектрометрии.

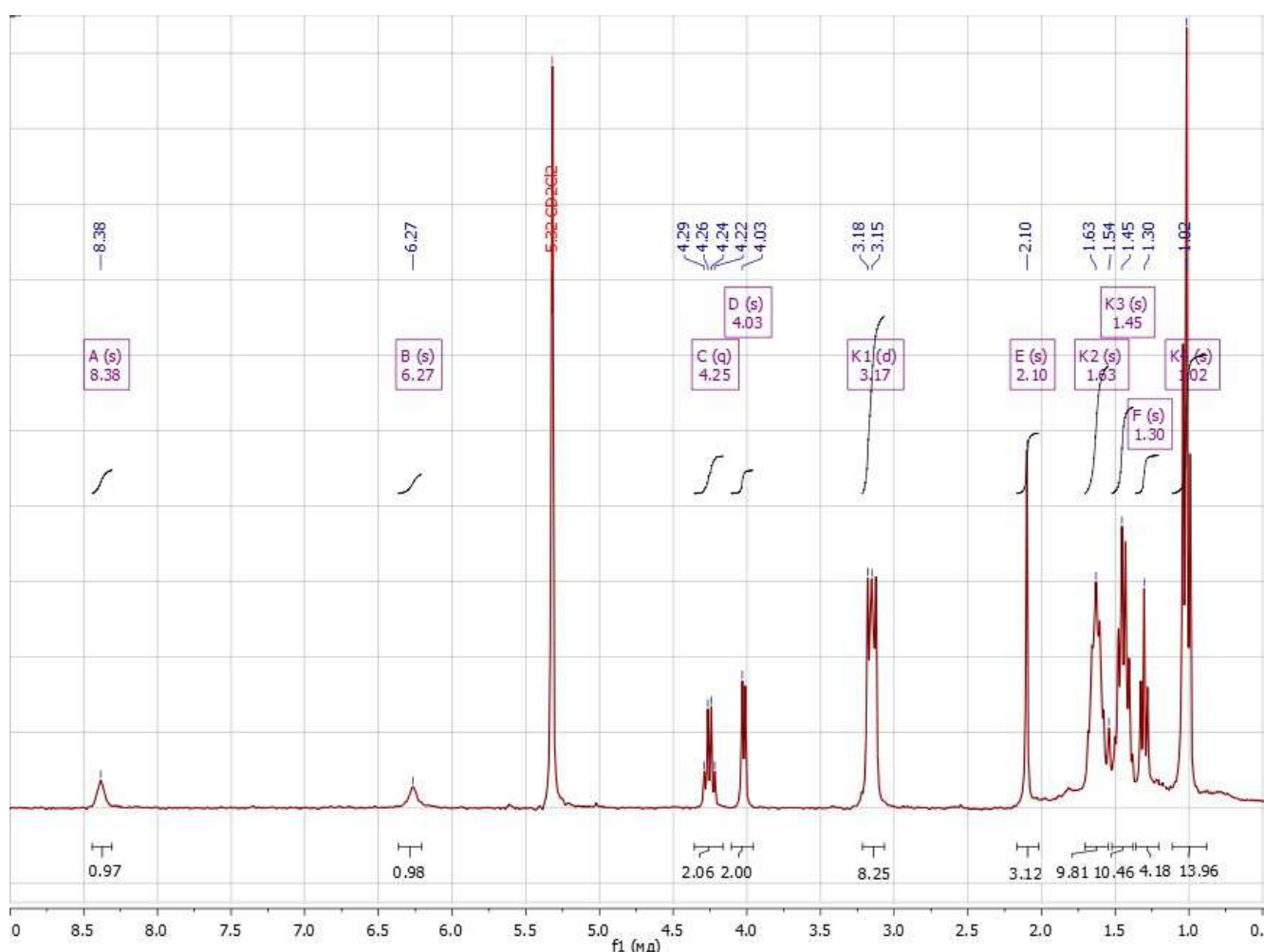


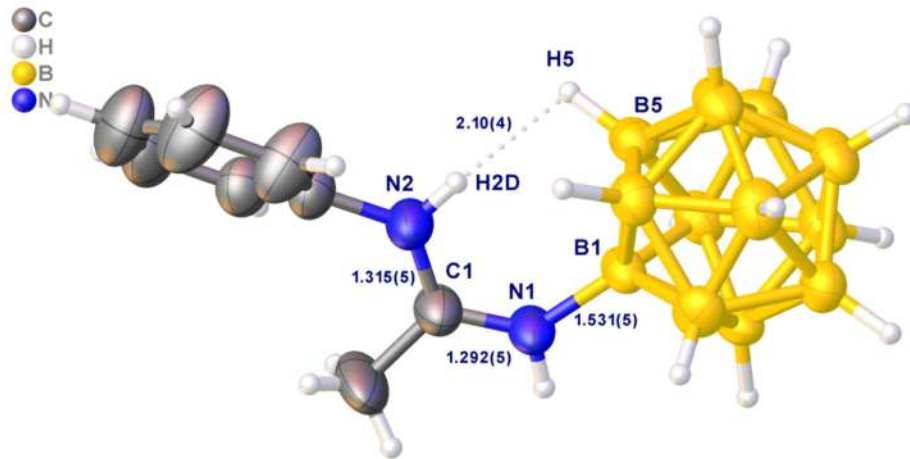
Рисунок 27 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt})\text{CH}_3]$

В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдается один уширенный сигнал от гидридных атомов водорода *клиз*-додекаборатного аниона в области  $2.50\dots 0.00$  м.д. Амидиновый фрагмент представлен сигналами атома водорода аминогруппы

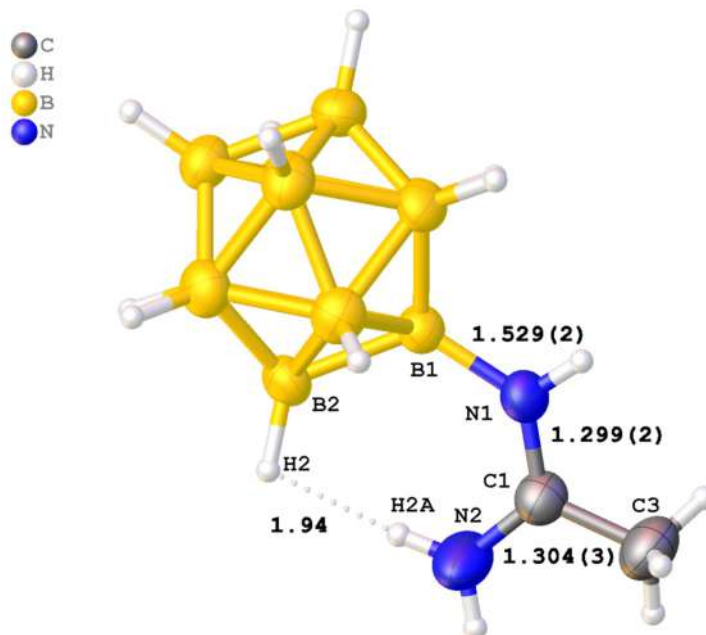
в области 9,80... 7,60 м.д., иминой группой 6,70... 5,80 м.д. и сигналами протонов нитрилевого заместителя. Для производных алифатических нитрилов с неразветвленными заместителями сигналы протонов, связанных с  $\alpha$ -атомом углерода, сохраняют свою форму, но смещаются в область 2,5..2,0 м.д., что указывает на образование одного геометрического изомера получаемых амидинов. Для производных изобутиронитрила сигнал протонов метиновой группы лежит в области 3,0 м.д. Значительный сдвиг сигналов протонов аминогруппы в область слабого поля указывает на наличие в молекулах полученных амидинов внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия. Положения сигналов от боковых заместителей аминогруппы не претерпевают значительных изменений по сравнению со спектрами свободных аминов.

При превращении нитрилевого заместителя в амидиновую тройная связь  $C\equiv N$  превращается в двойную связь  $C=N$ . Этот процесс легко контролировать по ИК-спектрам. Сигнал от сильных полос колебаний связи  $C=N$  наблюдается в диапазоне 1660–1640  $\text{см}^{-1}$ . В ИК-спектрах аминогруппа представлена группой сигналов от 3420 до 3250  $\text{см}^{-1}$ . Этот факт свидетельствует об участии группы  $N-H$  в образовании различных внутри- и межмолекулярных водородных связей.

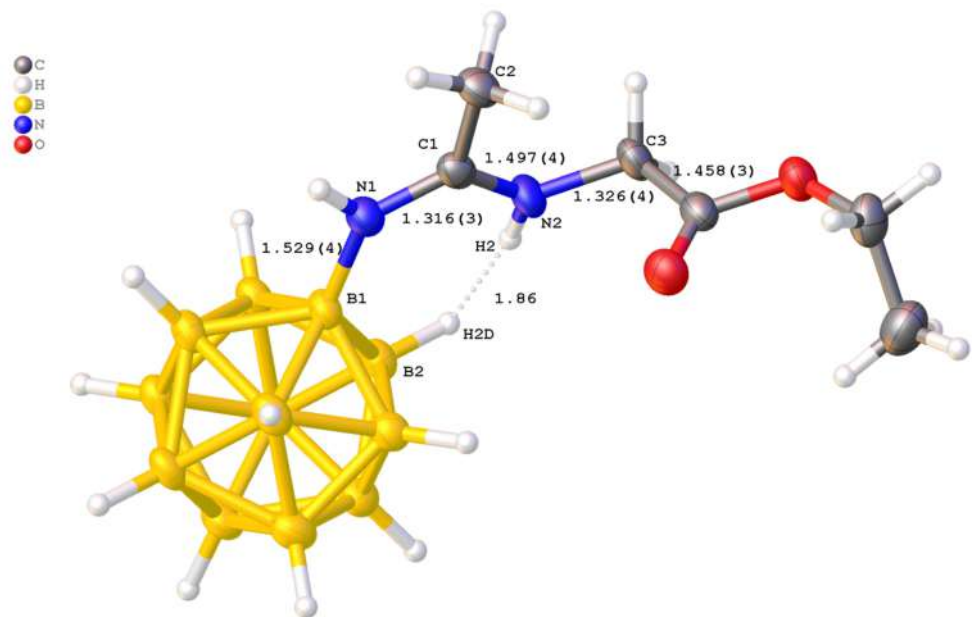
Данные рентгеновской кристаллографии позволили получить дополнительную информацию о строении полученных амидинов. Установлено, что процесс нуклеофильного присоединения первичных аминов происходит стереоселективно и приводит к образованию продуктов с *Z*-конфигурацией заместителей при двойной связи. Данное явление обусловлено наличием внутримолекулярного протон-гидридного взаимодействия. Длина диводородной связи в полученных структурах производных лежит в интервале 1,940–2,100 Å. Длины связей  $N(1)C(1)$  и  $C(1)N(2)$  имеют близкие значения и лежат в диапазоне 1,299..1,334 Å, что свидетельствует о наличии сопряженной системы двойных связей. На наличие сопряжения также указывает тот факт, что получаемый амидиновый фрагмент  $N(1)C(1)(C(2))N(2)$  имеет плоскую конфигурацию (отклонение от плоскостности не выше  $1,5^\circ$ ).



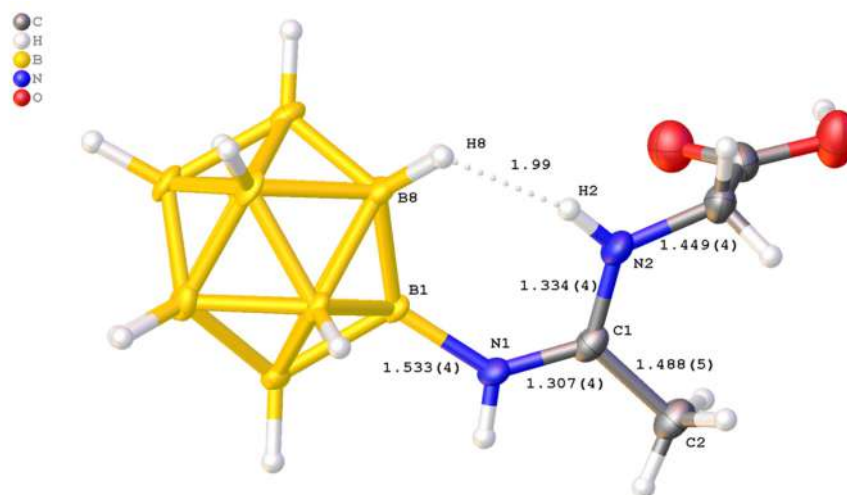
a)



b)



B)

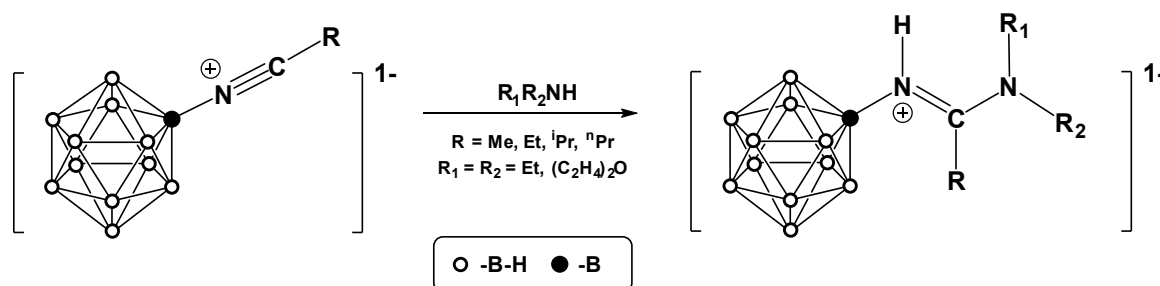


г)

Рисунок 28 – Структура анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\{\text{Z-NHC}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}_3\}]^-$  (а),  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\{\text{Z-NHC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3\}]^-$  (б),  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\{\text{Z-NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3\}]^-$  (в),  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\{\text{Z-NHC}(\text{NHCH}_2\text{COOH})\text{CH}_3\}]^-$  (г) по данным РСА

### 3.2.2 Взаимодействие с вторичными аминами

Вторым этапом исследования стало изучение реакции присоединения вторичных аминов. Реакция протекает по следующей схеме:



Процесс образования дизамещенных амидинов протекает аналогично процессу присоединения первичных аминов. Как и в случае реакции присоединения первичных аминов, на процесс присоединения вторичных аминов к нитрильным производным *клозо*-додекаборатного аниона влияет нуклеофильность используемых реагентов. Было установлено, что реакция с алифатическими вторичными аминами протекает при комнатной температуре, а

дифениламин не вступает в реакцию с нитрилевыми производными даже при повышенных температурах.

Контроль над ходом реакции осуществляли методом  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных дизамещенных амидинов сигнал от замещенного атома бора смещается в область слабого поля по сравнению с монозамещенными амидинами и наблюдается в области  $-5,3 \dots -5,9$  м.д. Незамещенные атомы бора наблюдаются в  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  спектрах продуктов присоединения вторичных аминов как группа из трех сигналов, от орто- мета- и пара поясов с относительными интегральными интенсивностями 5:5:1 и лежат в области  $-15,0 \dots -19,0$  м.д.

Полученные продукты охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР, ИК-спектроскопии, и методами ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдается один уширенный сигнал от гидридных атомов водорода *клозо*-додекаборатного аниона в области  $2,50 \dots 0,00$  м.д. Амидиновый фрагмент представлен сигналами атома водорода иминогруппы  $6,50 \dots 5,90$  м.д. и сигналами протонов нитрилевого заместителя. Сигналы протонов алифатических нитрилов, связанных с  $\alpha$ -атомом углерода, лежат в области  $3,0 \dots 2,5$  м.д., а сигналы протонов метиновой группы изобутиронитрильного производного лежат в области  $4,8 \dots 4,6$  м.д.

В  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектрах дизамещенных амидинов, записанных при комнатной температуре, наблюдаются динамические эффекты, связанные с наличием сопряжения в амидиновой системе и, как следствие, затрудненного вращения вокруг связи  $(\text{N})\text{C}-\text{NR}_1\text{R}_2$ . В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах этот эффект проявляется либо в виде уширения и потери мультиплетности сигнала протонов, связанных с  $\alpha$ -атомом углерода аминного заместителя, либо в сохранении формы правильного мультиплета, но с проявлением в виде двух сигналов от метиленовых протонов неэквивалентных заместителей. В  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектрах данный эффект приводит к появлению двух существенно уширенных сигналов от неэквивалентных  $\alpha$ -атомов углерода в аминном остатке.

На примере производного *N*-метиланилина было показано, что при регистрации  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров при пониженных температурах частота внутреннего вращения замедляется, и становится возможным наблюдать сигналы от протонов метильных групп (2,68 и 2,27 м.д.) с различным окружением, вызванным различной конфигурацией заместителей при двойной связи.

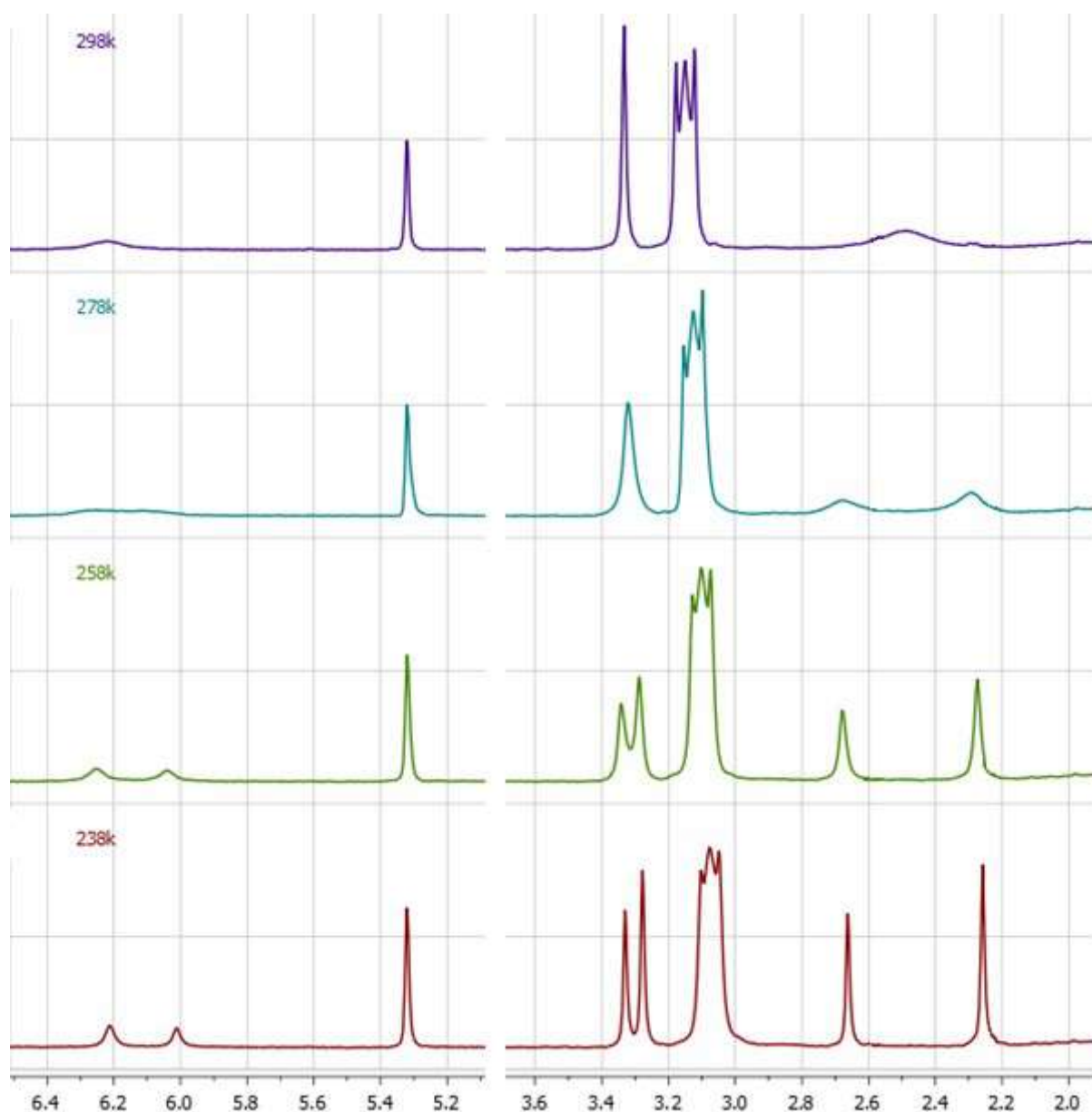


Рисунок 29 – Фрагмент  $^1\text{H}$  ЯМР-спектра  $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NHC}(\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3]$ , записанный при пониженной температуре

Соотнесение положения сигналов протонов  $\alpha$ -атомов нитрильного заместителя и структуры  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  спектров позволяет сделать вывод о том, что дизамещенные амидины существуют в виде *E*-изомеров. Региоселективность процесса объясняется отсутствием протонов, связанных с атомом азота аминогруппы, который может стабилизировать *Z*-изомер за счет образования внутримолекулярной протон-гидридной связи. Данный вывод подтверждается также анализом ИК-спектров полученных производных: иминогруппа

дизамещенных амидинов представлена одним сигналом  $\nu(\text{N-H})$  в области  $3390 \text{ см}^{-1}$ .

Структура полученных продуктов дополнительно установлена методами РСА. По данным кристаллографических исследований был подтвержден вывод об изомерии двойной связи в амидиновом фрагменте: длины связей  $\text{N}(1)\text{C}(1)$  и  $\text{C}(1)\text{N}(2)$  примерно равны и в среднем составляют  $1,324 \text{ \AA}$ .

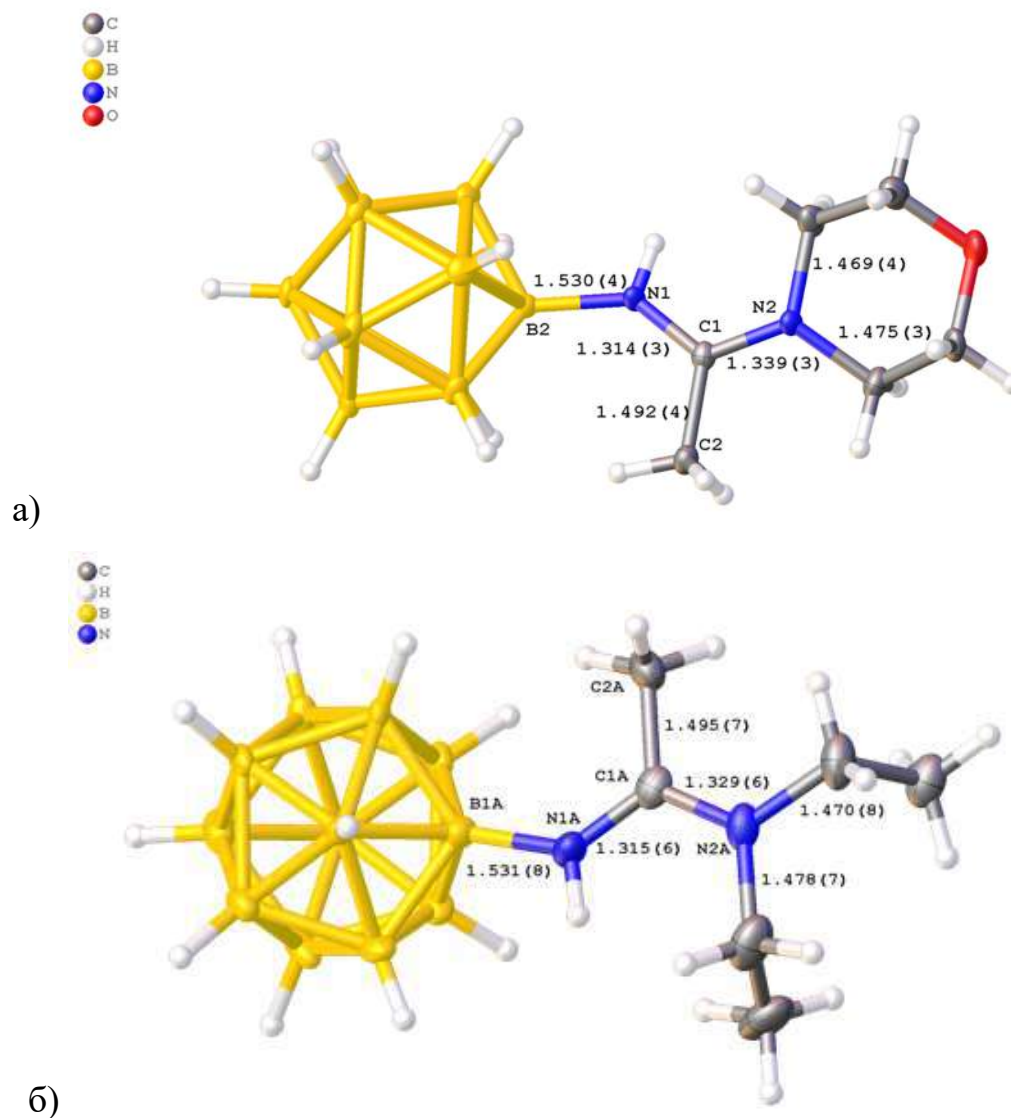


Рисунок 30 – Строение анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\{\text{E-NHC}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O})\text{CH}_3\}]^-$  (а),  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\{\text{E-NHC}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{CH}_3\}]^-$  (б) по данным РСА

### 3.2.3 Реакции с аминокислотами и их производными

Отдельно следует выделить процесс присоединения свободных аминокислот к нитрилевым производным *клозо*-додекаборатного аниона.



Поскольку соли нитрилиевых производных с органическими катионами плохо растворимы в воде, а аминокислоты не растворимы в органических растворителях, для получения амидинов на основе аминокислот был предложен альтернативный подход. Реакции присоединения аминокислот на примере глицина, фенилаланина, серина, глутаминовой кислоты проводили при кипячении в водно-спиртовом растворе с добавлением каталитических количеств карбоната натрия. В отличие от нитрилиевых производных *κ*-додекаборатного аниона присутствие большого избытка воды и этилового спирта не приводит к образованию побочных продуктов гидролиза, и целевые продукты присоединения аминокислот могут быть легко выделены в индивидуальном виде.

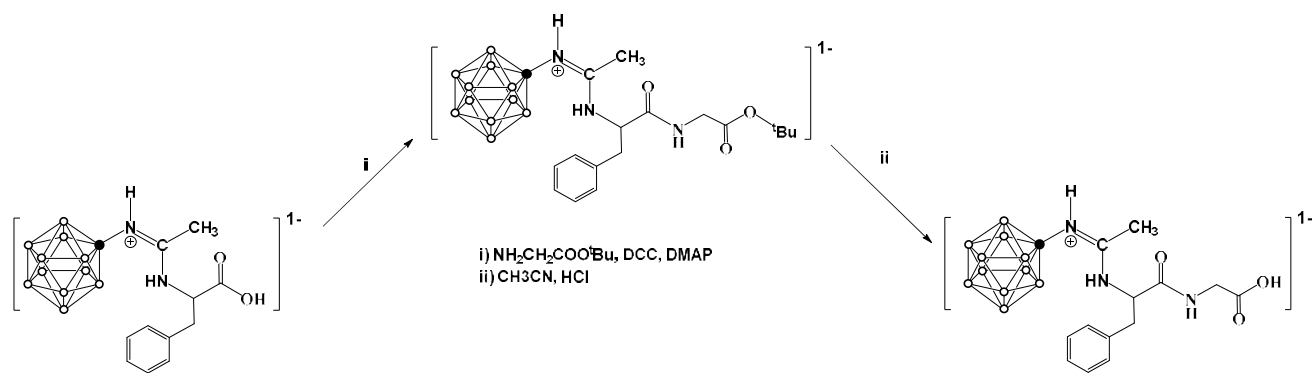
Альтернативным подходом к получению борилированных производных природных аминокислот является взаимодействие нитрилиевых производных со сложными эфирами аминокислот и их последующем селективным деблокированием. Двумя наиболее распространенными типами сложноэфирных защитных групп являются *трет*-бутиловые, метиловые и этиловые защитные группы. Как было показано в случае производных *κ*-додекаборатного аниона, процесс присоединения эфиров аминокислот протекает в мягких условиях и с высоким выходом, однако процесс основного гидролиза метиловых и этиловых эфиров сопровождается образованием значительного числа побочных продуктов и требует сложной процедуры очистки. Напротив, *трет*-бутиловые эфиры аминокислот могут быть легко деблокированы в кислых условиях с высоким выходом.

Процесс взаимодействия нитрилиевых производных *κ*-додекаборатного аниона с *трет*-бутиловыми эфирами аминокислот отличается от процесса присоединения других первичных аминов. При увеличении времени реакции свыше 15 минут или повышении температуры реакции свыше 20 °C наблюдается образование сложной смеси продуктов неизвестной структуры. Процесс гидролиза *трет*-бутилового эфира по известной методике также приводит к образованию смеси не идентифицированных продуктов. Причиной разрушения

целевых амидинов может являться образование относительно стабильных третичных карбанионов, которые взаимодействуют с кластерным остовом.

Реакция присоединения метиловых и этиловых эфиров аминокислот протекает без образования побочных продуктов. Процесс гидролиза метиловых эфиров в мягких условиях протекает с образованием незначительных количеств побочных продуктов, которые могут быть легко удалены на этапе выделения целевых продуктов.

В ходе работы была изучена реакционная способность производных *клозо*-додекаборатного аниона в условиях реакций пептидного синтеза.



Для получения борилированных дипептидов был использован стандартный подход с использованием в качестве сшивающего реагента дициклогексилкарбодиимида в присутствии диметиламинопиридина. Использование в качестве аминокислоты *трет*-бутилового эфира глицина показало, что процесс гидролиза *трет*-бутилового эфира, находящегося на большем расстоянии от кластера, в водно-органическом растворе протекает без образования побочных продуктов. Таким образом, было установлено, что конъюгаты нитрильных производных *клозо*-додекаборатного аниона и свободных аминокислот могут выступать в качестве карбоксильной компоненты для получения борилированных пептидов по Fmoc-протоколу.

### 3.3 Взаимодействие с *O*-нуклеофилами

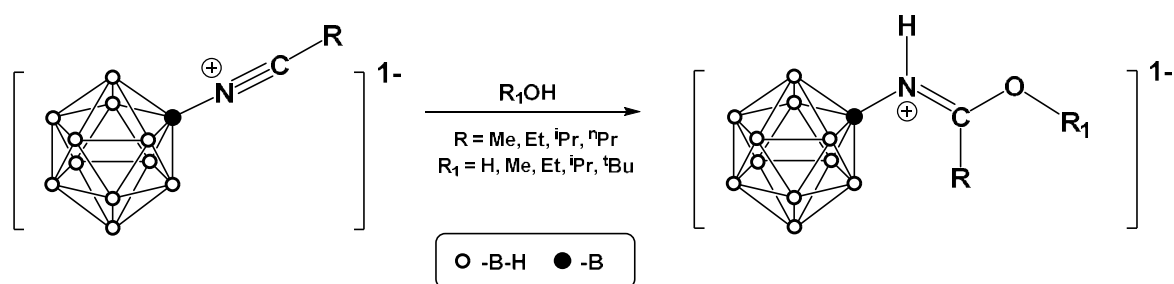
#### 3.3.1 Взаимодействие со спиртами

На следующем этапе работы была изучена реакционная способность нитрильных производных по отношению к спиртам. Как было установлено,

на процесс протекания реакции существенно влияет нуклеофильность используемых реагентов. Реакционная способность спиртов в условиях данной реакции уменьшается в ряду  $RCH_2OH > R_2CHOH > R_3COH > ArOH$ . Реакция с первичными спиртами протекает при кипячении нитрилиевого производного в растворе соответствующего спирта. Реакция с вторичными и третичными спиртами требует добавления каталитических количеств оснований для повышения скорости реакции. Фенолы не вступают в реакцию нуклеофильного присоединения даже при длительном нагревании при температуре свыше  $140\text{ }^\circ\text{C}$ .

В отличие от процесса присоединения аминов, реакция присоединения спиртов проявляет крайне высокие требования к чистоте используемых реагентов и содержанию воды в реакционной массе. Было установлено, что для повышения выхода целевых имидатов необходимо использование абсолютных спиртов и проведение реакции в условиях инертной атмосферы. Важную роль в процессе присоединения вторичных и третичных спиртов оказывает природа используемого основания. Подбор условий проведения процесса показал, что при использовании даже каталитических количеств сильных оснований, таких как гидрид натрия или алкоголяты соответствующих спиртов, происходит разрушение нитрилиевого заместителя и образование аммоний-клозо-додекабората  $[B_{12}H_{11}NH_3]^-$ . Наилучшие результаты были достигнуты при использовании в качестве основания безводного ацетата натрия. При подборе условий проведения процесса было установлено, что в качестве побочных продуктов образуется незначительное количество продукта вида  $[B_{12}H_{11}NH-C(O)R]^{2-}$ . Для получения целевых веществ в индивидуальном виде удобным методом очистки является перекристаллизация. При использовании в качестве противоиона *n*-тетрабутиламмония продукты не удается выделить в свободном виде. Было установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве противоиона катиона тетраэтиламмония. Данное решение позволяет также упростить интерпретацию  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектров.

Процесс образования замещенных имидатов протекает по следующей схеме:



Полноту реакции контролировали с помощью  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных имидатов сигнал от замещенного атома бора смещается в область слабого поля и наблюдается в области  $-5,4 \dots -6,0$  м.д. Сигналы от незамещенных атомов бора лежат в области  $-15,1 \dots -17,0$  м.д. и представляют собой группу из двух сигналов с относительными интегральными интенсивностями 10:1 соответствующих орто- и мета- поясу атомов бора и атому бора в пара положении соответственно.

Полученные продукты охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и методами ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдается один уширенный сигнал от гидридных атомов водорода *клозо*-додекаборатного аниона в области  $2,50 \dots 0,00$  м.д. Иминный фрагмент представлен уширенным сигналом атома водорода иминогруппы, лежащим в области  $7,50 \dots 7,00$  м.д., и сигналами протонов нитрилиевого заместителя. Сигналы протонов, связанных с  $\alpha$ -атомом углерода алифатических нитрилов, лежат в области  $3,2-2,5$  м.д., а сигнал протонов метиновой группы изобутиронитрильного производного лежит в области  $4,2$  м.д. Положение сигналов протонов при  $\alpha$ -атомоме углерода приблизительно соответствует таковому у дизамещенных амидинов, что говорит о стереоселективности процесса присоединения и образовании *E*-изомера.

Структура ряда полученных продуктов дополнительно установлена методами РСА. Длина связи  $\text{C}(1)\text{O}(1)$  в среднем составляет  $1,325 \text{ \AA}$ , что является промежуточным значением между длинами одинарной и двойной связи ( $1,413$  и  $1,250 \text{ \AA}$ ). Длины связей  $\text{N}(1)\text{C}(1)$  в среднем составляют  $1,291 \text{ \AA}$  и приближаются к длине связи  $\text{C}=\text{N}$ , это может свидетельствовать о том, что сопряжение в молекулах полученных имидатов меньше, чем в схожих по структуре амидинах.

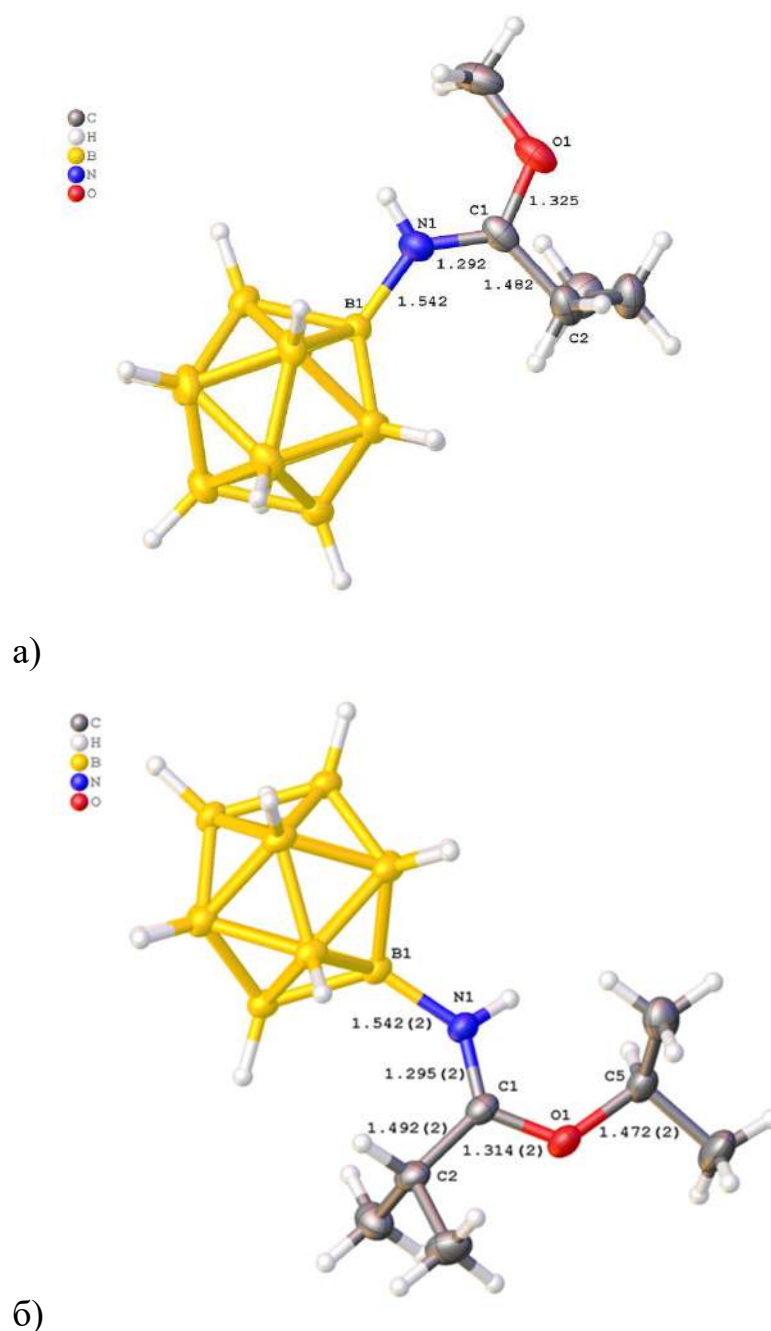
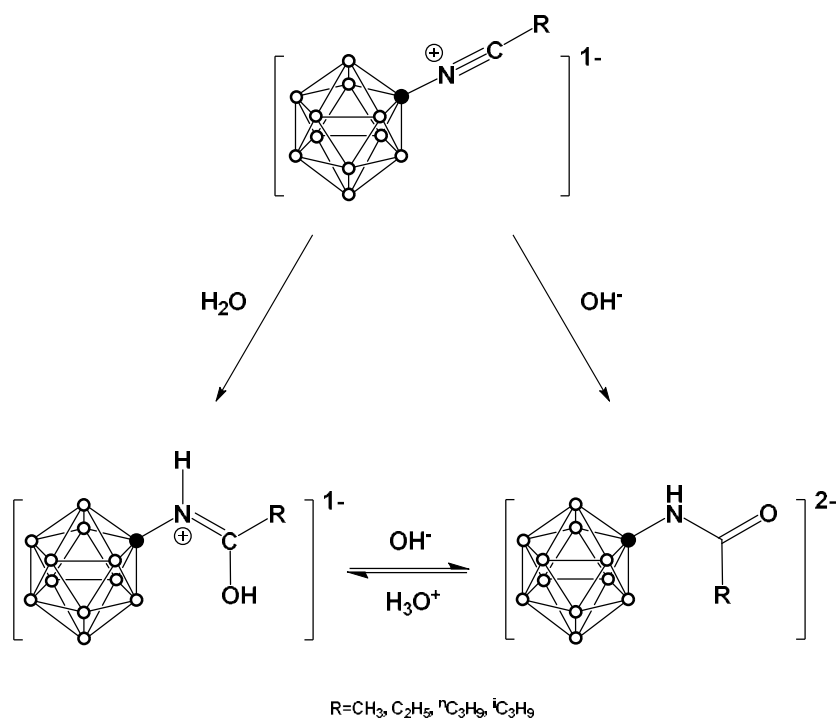


Рисунок 31 – Строение анионов  $[B_{12}H_{11}\{E-NHC(OCH_3)^n C_3H_7\}]^-$  (a),  $[B_{12}H_{11}\{E-NHC(OC_3H_7)C_3H_7\}]^-$  (б), по данным РСА

### 3.3.2 Гидролиз нитрильных производных

Аналогично процессу присоединения первичных спиртов гидролиз нитрильных производных протекает с заметной скоростью только при повышенной температуре и не требует использования оснований. Реакция протекает по схеме:



Образующийся на первой стадии реакции иминол находится в равновесии с соответствующим амидным производным *клозо*-додекаборатного аниона. При гидролизе нитрильных производных в водно-ацетонитрильной среде образуется смесь двух продуктов с преобладанием иминольной формы (10:1). Дальнейшая обработка полученной смеси продуктов кислотой или основанием позволяет получать соответственно иминольную или амидную форму производного.

Полноту протекания реакции контролировали с помощью  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных иминолов сигнал от замещенного атома бора наблюдается в области -8,1..-8,2 м.д. Сигналы от незамещенных атомов бора лежат в области -15,0 ...-17,0 м.д. Равновесие между иминольной и амидной формой полученных производных было изучено при титровании раствора борилированного амида трифторуксусной кислотой. Полученные спектры соотносятся с литературными данными [39]: сигналы от замещенного атома бора в амидах лежат в области -5,1 м.д. и при добавлении избытка кислоты смещаются в область слабого поля (9,0 м.д.) в продукте иминольной структуры.

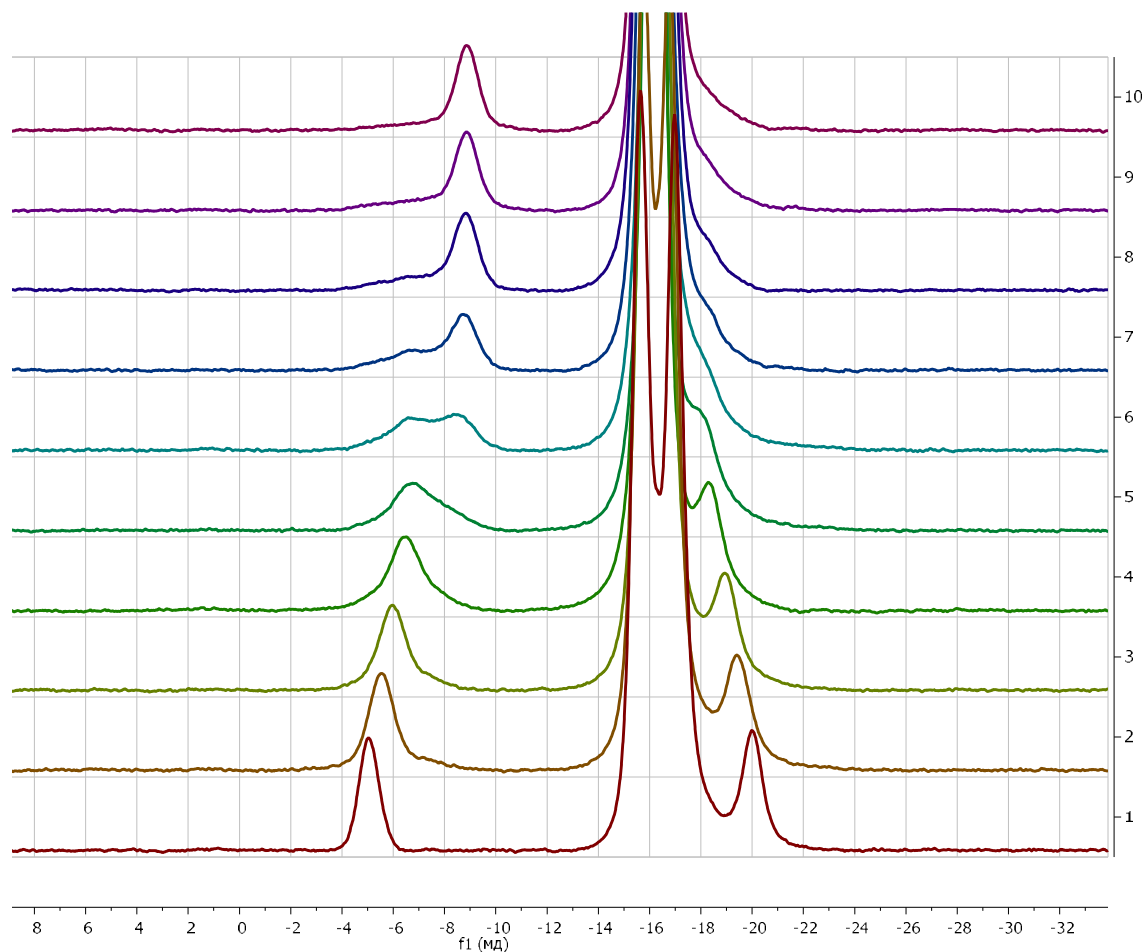


Рисунок 32 –  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектры перехода амида в иминол

Полученные иминолы охарактеризованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и методами ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдается один уширенный сигнал от гидридных атомов водорода *клозо*-додекаборатного аниона в области 2.50...0.00 м.д. Иминольный фрагмент представлен группой из двух сигналов: сигналом протонов гидроксильной группы в области 11,0..10,0 м.д. и протоном, связанным с атомом азота в области 9,0..8,0 м.д. Сигнал протонов, связанных с  $\alpha$ -атомом углерода нитрилиевого заместителя, лежит в более сильном поле по сравнению с продуктами присоединения спиртов. Положение данного сигнала аналогично сигналам в продуктах присоединения первичных аминов, что указывает на образование продуктов в *Z*-конфигурации.

Производные иминольной  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Z-NH}=\text{C}(\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]^-$  и амидной структуры  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{E-NH-C}(\text{O})^n\text{C}_3\text{H}_7)]^{2-}$  были изучены методами РСА.

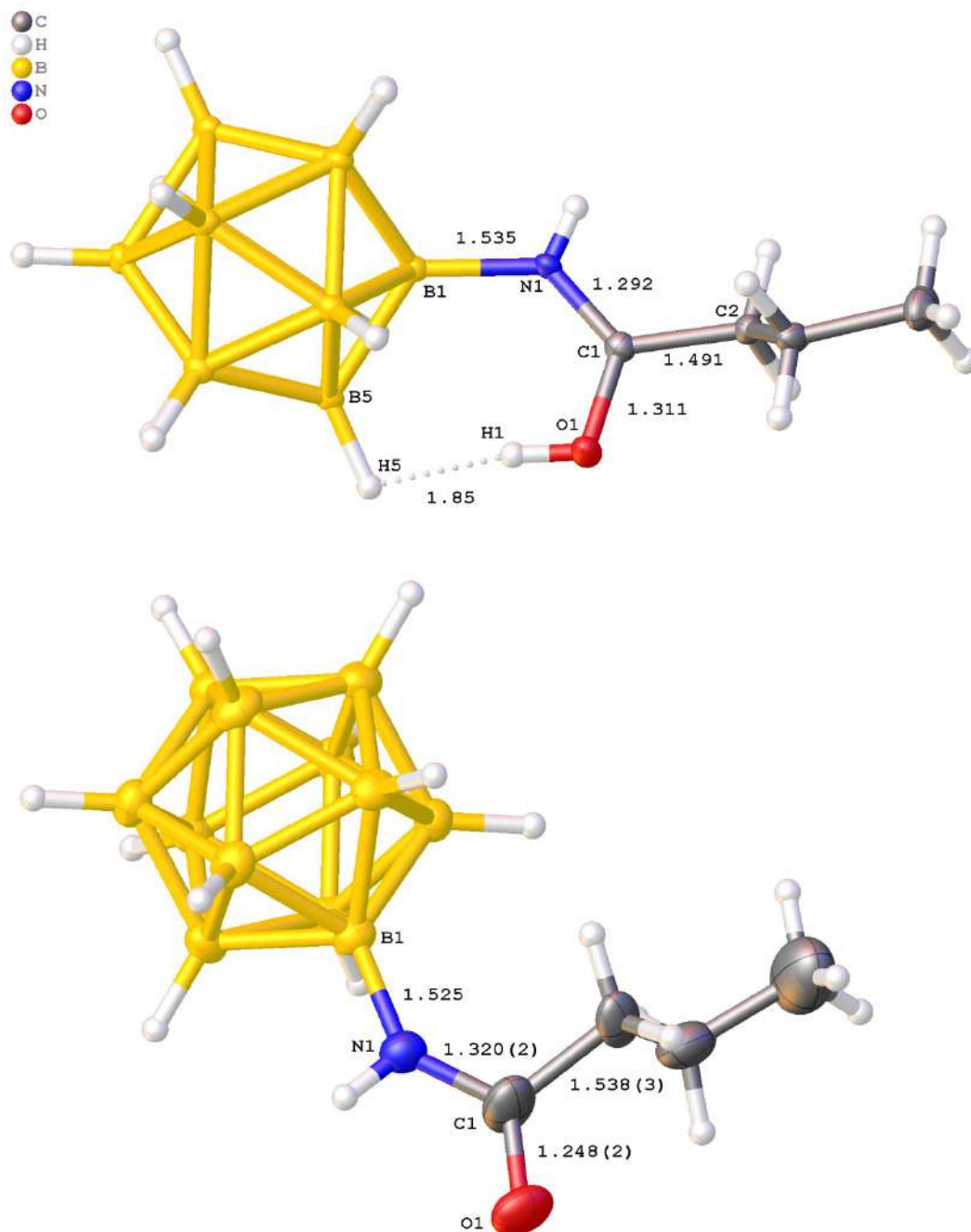


Рисунок 33 – Строение анионов  $[B_{12}H_{11}(Z-NH=C(OH)^n C_3H_7)]$   
и  $[B_{12}H_{11}(E-NH-C(O)^n C_3H_7)]$  по данным РСА

Было установлено, что в структуре продукта, находящегося в форме иминола, длина связей N(1)-C(1) составляет 1,292 Å, а C(1)-O(1)-1,310 Å, полученные значения меньше справочных значений длин одинарных связей C-N и C-O, что указывает на наличие сопряжения в молекуле исследуемого иминола. В отличие от продуктов присоединения спиртов к нитрилевым производным



клезо-додекаборатного аниона реакция присоединения воды протекает с образованием продукта в *Z*-конфигурации при двойной связи N(1)-C(1). Стереоселективность процесса обуславливается возможностью образования внутримолекулярной диводородной связи между атомом водорода гидроксильной группы и одним из гидридных атомов кластера. Длина диводородной связи в полученной структуре составляет 1,849 Å, что меньше средней длины диводородных связей в молекулах борилированных амидинов.

В продукте амидной структуры длина связи N(1)-C(1) составляет 1,320 Å, а C(1)-O(1) 1,248 Å, что хорошо согласуется с литературными данными, в том числе и для органических амидов. Разница в длинах связей двух кристаллических структур объясняется более выраженной делокализацией электронов в молекуле иминола.

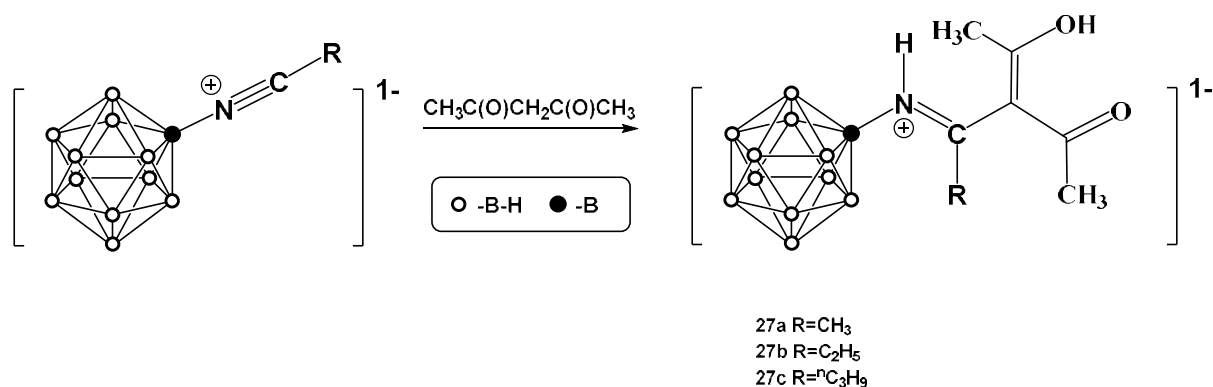
### 3.4 Взаимодействие с *C*-нуклеофилами

Высокая реакционная способность активированной нитрильной группы по отношению к различным нуклеофильным реагентам потенциально является удобным методом создания новых углерод-углеродных связей, позволяющим существенно расширить химию клезо-додекаборатного аниона.

Одним из важнейших классов *C*-нуклеофилов в органической химии являются реактивы Гриньяра. В результате работы было установлено, что процесс взаимодействия нитрильных производных с фенилмагниевым бромидом протекает с образованием большого числа продуктов различного состава с преобладанием продукта замещения атомов водорода при  $\alpha$ -атоме углерода нитрильного заместителя. Решением данной проблемы может быть подход, при котором реактивы Гриньяра *in situ* превращаются в другие металлоорганические соединения, такие как купраты или цинкорганические соединения. В случае реакции нитрильных производных с *n*-бутиллитием основным продуктом является продукт гидролиза нитрильного производного. В случае применения медьорганических соединений целевой продукт может быть с относительно

высоким выходом (до 30%), однако данная реакция протекает не стереоселективно и требует сложной процедуры хроматографической очистки.

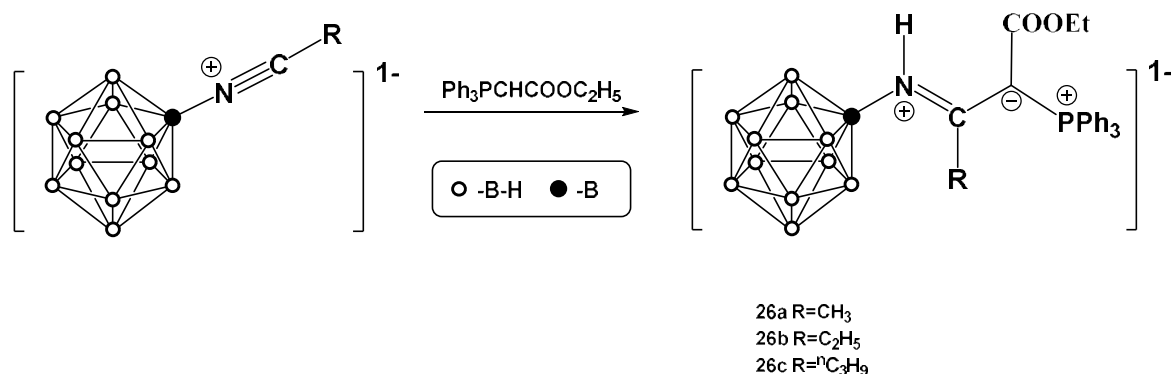
Другим важным типом *C*-нуклеофилов являются соединения с активированной метиленовой группой. На примере флуорена была изучена реакция нитрильных производных с карбанионами. Для получения флуоренил аниона на первой стадии процесса присоединения флуорен обрабатывают сильными основаниями, такими как бутиллитий или гидрид натрия. Было установлено, что, по аналогии с реакцией со спиртами, в присутствии оснований образуется продукт гидролиза нитрильного производного. При использовании в качестве нуклеофилов малоосновных карбанионов, например, ацетилацетонат аниона, которые могут быть депротонированы мягкими основаниями, такими как ацетат натрия, процесс нуклеофильного присоединения протекает без образования побочных продуктов гидролиза.



Полноту реакции контролировали с помощью  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных производных сигнал от замещенного атома бора лежит в области -5,6...-5,7 м.д. Сигналы от незамещенных атомов бора лежат в области -15,3...-15,8 м.д. Строение полученных производных устанавливали с помощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и методами ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР иминовый фрагмент представлен сигналами протонов при атоме азота в области 9,8..9,1 м.д. и сигналами протонов алкильной цепи заместителя. Ацетилацетонатный фрагмент представлен сигналом группы О-Н в области 10,5..9,4 м.д. и сигналами протонов метильных групп в области 2,1..2,0 м.д. В спектрах  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР ацетилацетонатный фрагмент представлен группой

сигналов неэквивалентных карбонильных групп в области 192..185 м.д., сигналами неэквивалентных четвертичных атомов углерода в области 115..110 м.д. и одним сигналом от атомов углерода метильных групп. Присутствие двух сигналов от неэквивалентных четвертичных атомов углерода свидетельствует о малой стереоселективности процесса присоединения ацетилацетона, связанной с отсутствием внутримолекулярных протон-гидридных взаимодействий. Однако отсутствие в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре уширенного синглета в области 8,0..6,0 свидетельствует о высокой региоселективности данной реакции и отсутствии продукта имидатной структуры.

В качестве *S*-нуклеофилов также были исследованы илиды фосфора, стабилизированные электроакцепторными группами. Подобные соединения могут быть получены в индивидуальном виде в форме внутренних солей. Реакция протекает по схеме:



Контроль над ходом реакции осуществляли методом  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных продуктов сигнал от замещенного атома бора наблюдается в области -5,4 м.д., аналогично продуктам присоединения вторичных аминов. Незамещенные атомы бора представлены группой из трех сигналов орто-, мета-, и пара атомов бора, лежащих в области -15,0..-19,0 м.д.

Полученные продукты охарактеризованы методами  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и методами ESI-HR масс-спектрометрии. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах сигналы протонов связанных с атомом азота наблюдаются в области 10,8..10,7 м.д. В  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектрах полученных продуктов сигналы  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{NH}=\text{C}$ ,

$\underline{\text{C}}\text{COOEt}$  проявляются в виде дублетов, вызванных спин-спиновым взаимодействием с атомом фосфора.

Структура соединения  $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Z}-\text{NH}=\text{C}(\text{C}(\text{PPh}_3)\text{COOEt})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  была дополнительно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа. Было показано, что процесс образования новой углерод-углеродной связи протекает стереоселективно благодаря стабилизации иминного фрагмента по механизму, аналогичному стабилизации в амидинах на основе первичных аминов. Длина внутримолекулярной водородной связи составляет 2,577 Å. Иминный фрагмент плоский (отклонение от плоскостности не более 7°). Длина связей C(1)-C(2) составляет 1,505 Å, что характерно для одинарных связей в органических молекулах. Длина связей C(1)-C(5) составляет 1,428 Å, что соответствует длине стандартной двойной связи.

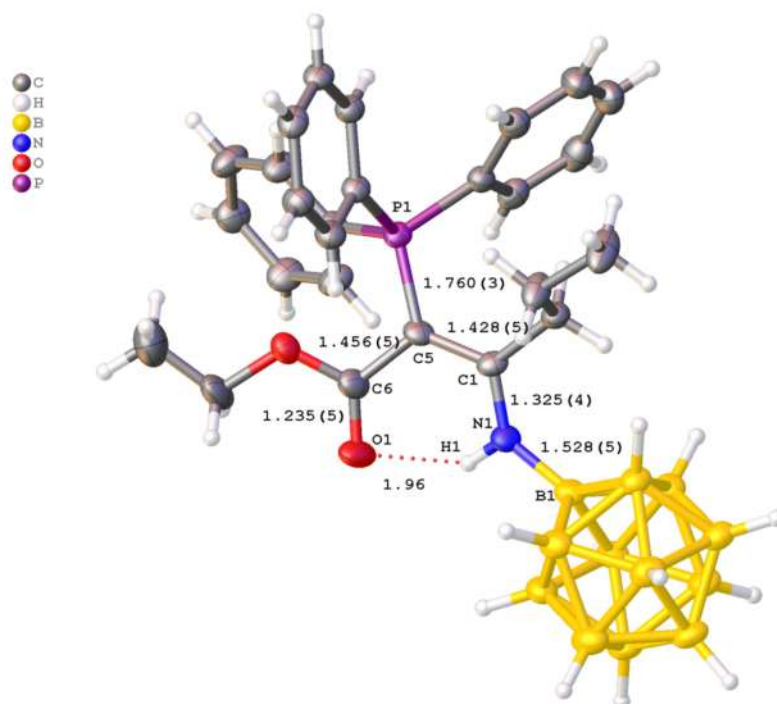


Рисунок 34 – Строение анионов  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{Z}-\text{NH}=\text{C}(\text{C}(\text{PPh}_3)\text{COOEt})^n\text{C}_3\text{H}_7)]^-$

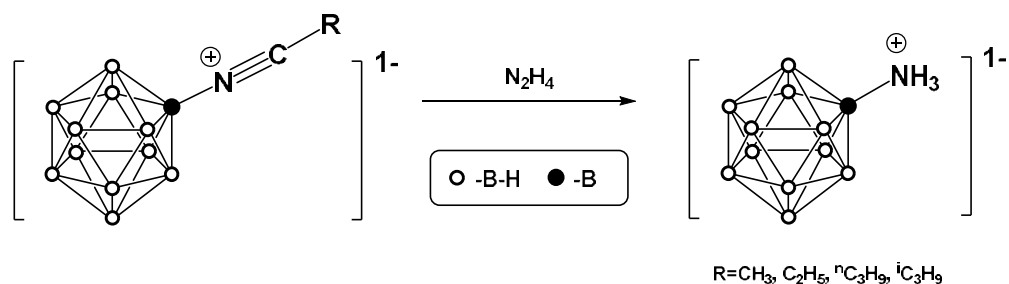
### 3.5 Восстановление экзо-полиэдрического нитрилиевого заместителя

#### 3.5.1 Взаимодействие с гидразин гидратом

Основным методом получения аммоний-κлозо-додекабората  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^+$  является взаимодействие исходного κлозо-додекаборатного аниона с гидроксил

аминосulьфоной кислотой. Данная реакция протекает с относительно низкими выходами и образованием в качестве побочных продуктов различных изомеров дизамещенных аммоний-кклозо-додекаборатов, что существенно усложняет процесс выделения целевого продукта.

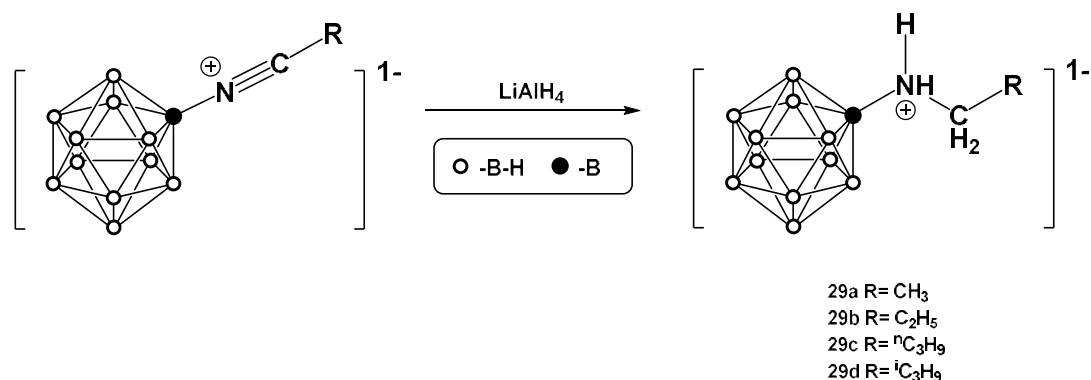
Процесс восстановления нитрильных производных гидразингидратом протекает по схеме:



Аммоний-кклозо-додекаборат является широко изученным соединением. Спектральные свойства полученных производных хорошо соотносятся с известными литературными данными [26]. Данная реакция в отличие от реакции с гидросиламинсульфоной кислотой характеризуется выходами близкими к количественным, простотой процесса очистки и выделения целевого продукта, а также не требует применения дорогостоящих реагентов.

### 3.5.2 Взаимодействие с алюмогидридом лития

При восстановлении нитрильных производных алюмогидридом лития не происходит разрушения связи C-N нитрильного фрагмента. Реакция протекает по схеме:



В отличие от процесса восстановления нитрилиевых производных *клозо*-додекаборатного аниона данная реакция успешно протекает при комнатной температуре в среде органических растворителей (ТГФ). Также в процессе реакции не образуются побочных продуктов раскрытия кластерного остова, что позволяет получать целевые продукты с выходами близкими к количественным.

Структуры полученных продуктов определяли методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР, ИК-спектроскопии. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР всех полученных продуктов наблюдается один уширенный сигнал в области 4,85..4,75 м.д., а сигналы протонов связанных с  $\alpha$ -атомом углерода лежат в области 2,9..2,7 м.д. В  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектрах полученных продуктов сигналы атомов углерода нитрилиевых заместителей также лежат в области примерно соответствующих положению атомов углерода в молекулах органических аминов. В ИК-спектрах полученных аминов отсутствуют полосы поглощения 2300, и 1650  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об отсутствии в молекулах целевых продуктов кратных связей азот-углерод и о полном восстановлении нитрилиевого фрагмента.

Дополнительно был изучен процесс восстановления амидов и иминолов алюмогидридом лития. В отличие от реакции восстановления нитрилиевых производных, процесс восстановления замещенных производных протекает при повышенной температуре, и приводит к соответствующим алкиламмоний- *клозо*-додекаборатам.

Изучение процесса восстановления нитрилиевых производных показало, что структура получаемых продуктов зависит от типа используемого восстановителя. Контролируемый процесс восстановления нитрилиевых производных позволяет получать важные прекурсоры для синтеза замещенных *клозо*-додекаборатов со связью бор-азот, основанного на алкилировании аммоний-*клозо*-додекабората.

### 3.6 Исследование биологической активности

#### 3.6.1 Определение цитотоксичности методом *MTT*

Ряд производных был получен в водорастворимом виде для исследования их первичной биологической активности. Общая цитотоксичность была определена *in vitro* методом *MTT*-теста на четырех клеточных линиях: NKE (эпителий почки человека), HaCat (иммортиализованные кератиноциты человека), U251 (глиобластома человека) и Hep2 (рак гортани человека).

Одним из важнейших требований к потенциальным агентам для БНЗТ является эффективность накопления в опухолевых клетках и селективность данного процесса. Таким образом, первым шагом исследования биологических свойств была оценка жизнеспособности раковых клеток в присутствии полученных производных. Чем ниже токсичность этих молекулярных систем в отношении клеточных линий-мишеней, тем больше молекул-мишеней накапливается в раковых клетках. Также необходимо сравнить накопление в раковых и нормальных клетках.

Все исследованные соединения демонстрируют низкий уровень токсичности для всех исследованных клеточных линий [33,119,120]. Сравнение результатов с используемым в клинической практике агентом для БНЗТ – BSH показало, что цитотоксичность полученных производных ниже цитотоксичности BSH [120–122]. Таким образом, все полученные соединения пригодны для дальнейших исследований и могут применяться в количествах, достаточных для создания терапевтической концентрации атомов бора.

Сравнение цитотоксичности полученных производных на линиях опухолевых (HaCat, U251, Hep2) и нормальных клеток (NKE) показывает меньшую цитотоксичность по отношению к опухолевым клеткам, что позволяет сделать первичный вывод об их селективным поглощении клетками опухолей.

Было показано, что цитотоксичность коррелирует с гидрофобно-гидрофильными свойствами исследуемых молекул. Так, значение  $IC_{50}$  наиболее гидрофильного продукта присоединения аммиака в 3–6 раз выше,

чем  $IC_{50}$  для производного анилина, содержащего в своем составе наиболее гидрофобный заместитель. Амидин на основе этилового эфира глицина также имеет одни из самых низких значений цитотоксичности как для опухолевых, так и для неопухолевых клеточных линий.



Таблица 2 – Цитотоксичность IC<sub>50</sub> для полученных соединений

Клеточная линия	IC <sub>50</sub> , mM			
	Na(2a)	Na(8a)	Na(13a)	Na(14a)
NKE	3,27 ± 0,29	1,78 ± 0,25	1,09 ± 0,12	0,54 ± 0,08
HaCat	4,77 ± 0,87	4,43 ± 0,98	1,73 ± 0,20	1,20 ± 0,10
U251	3,20 ± 0,47	4,10 ± 0,55	1,15 ± 0,28	0,54 ± 0,03
Hep2	6,55 ± 0,50	4,57 ± 0,74	2,33 ± 0,50	1,16 ± 0,11

### 3.6.2 Определение констант связывания с белками плазмы

Альбумины считаются одними из важнейших транспортных белков для доставки лекарственных веществ к опухолевым клеткам. Изучение связывания целевых соединений с этими белками можно рассматривать как существенный аспект разработки новых агентов для БНЗТ. Нами был исследован процесс связывания нескольких полученных соединений с бычьим сывороточным альбумином (БСА) и человеческим сывороточным альбумином (ЧСА). Связывание оценивали по изменению интенсивности флуоресценции белков при последовательном добавлении замещенных исследуемых соединений. Триптофан, находящийся в гидрофобной полости белка, участвует в связывании гостевых молекул [123]. Таким образом, наиболее устойчивые комплексы будут образовывать молекулы, содержащие в своем составе гидрофобные функциональные группы.

Как было установлено ранее, тушение флуоресценции позволяет приблизительно оценить параметры связывания производных кластерных анионов бора с транспортными белками [92]. Полученные данные о константах связывания коррелируют со степенью гидрофобности исследуемых соединений.

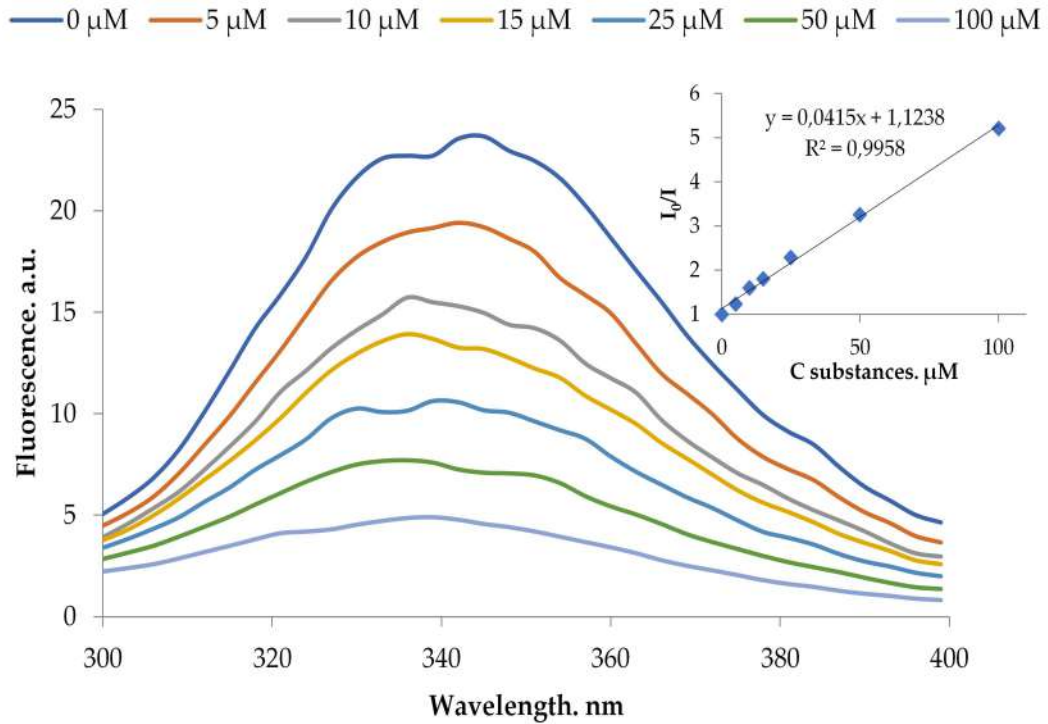


Рисунок 35 – Спектры флуоресценции БСА ( $\lambda_{\text{возб}} = 345 \text{ нм}$ ) в комплексах с Na(14a) ( $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4} \text{ М}$ , pH 8,0)

Тушение флуоресценции в координатах Штерна-Фольмера

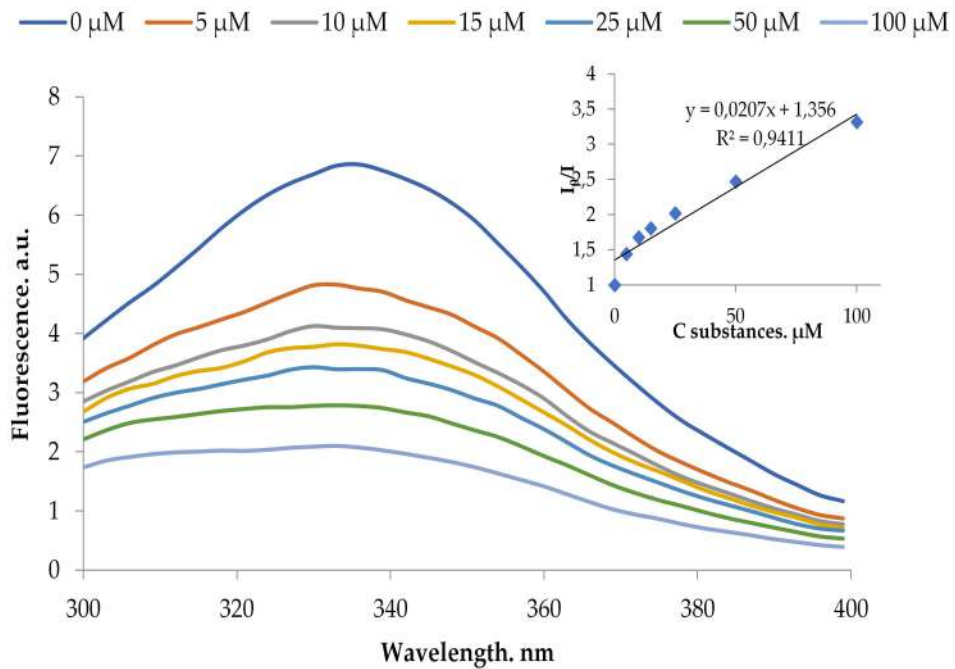


Рисунок 36. Спектры флуоресценции ЧСА ( $\lambda_{\text{возб}} = 330 \text{ нм}$ ) в комплексах с Na(14a) ( $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4} \text{ М}$ , pH 8,0)

Тушение флуоресценции в координатах Штерна-Фольмера

Так, для замещенного анилина константа диссоциации комплекса с ЧСА составила  $2,07 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$ , что практически точно совпадает с данными, полученными ранее для аналогичного амидина на основе *клозо*-додекаборатного аниона, это свидетельствует о малом влиянии геометрии кластера на устойчивость нековалентных комплексов с альбумином. В то же время отсутствие арильной группы в амидиновом заместителе снижает константу связывания примерно в 10 раз.

Таблица 3 – Константы связывания с белками плазмы для полученных соединений

белок	Константа диссоциации (Kd), $10^5 \text{ M}^{-1}$			
	Na(2a)	Na(8a)	Na(13a)	Na(14a)
БСА	0,21	0,17	0,46	4,15
ЧСА	0,17	0,18	0,43	2,07

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс взаимодействия *клозо*-додекаборатного аниона с органическими нитрилами в присутствии трифторуксусной кислоты (в качестве электрофильного индуктора) приводит к образованию замещенных производных *клозо*-додекаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими нитрилевыми заместителями вида  $[B_{12}H_{11}N\equiv CR]^-$  ( $R = Me, Et, {}^nPr, {}^iPr$ ).
2. Показано, что процессы присоединения *N*-нуклеофилов (первичных, вторичных аминов, аминокислот и их сложных эфиров) протекают подобно реакциям присоединения аминов к нитрилевым производным *клозо*-додекаборатного аниона. На примере бифункциональных нуклеофилов продемонстрирована высокая региоселективность данных реакций.
3. На примерах реакций присоединения воды, первичных и вторичных спиртов установлены особенности протекания данных реакций. Показано, что реакционная способность нитрилевых производных *клозо*-додекаборатного аниона по отношению к *O*-нуклеофилам возрастает в ряду вторичные спирты < первичные спирты < вода.
4. Показано, что взаимодействие нитрилевых производных с илидами фосфора и карбанионами является удобным методом образования новых углерод-углеродных связей. Данный подход позволяет получать борилированные имины, которые могут выступать в роли стартовых соединений для дальнейшей модификации методами органической и координационной химии.
5. Установлена стереоселективность реакций нуклеофильного присоединения к нитрилевым производным *клозо*-додекаборатного аниона. Образование продуктов в форме *Z*-изомеров характерно для продуктов присоединения первичных аминов и воды, которому способствуют внутримолекулярные диводородные связи. Продукты, строение которых не позволяет образовывать данные связи, существуют в виде стерически менее затрудненных *E*-изомеров.

6. Показано, что реакции восстановления нитрильных производных алюмогидридом лития протекают с образованием соответствующих алкиламмоний-*клозо*-додекаборатов. Реакции восстановления нитрильных производных гидратом гидразина приводят к образованию аммоний-*клозо*-додекаборатного аниона. Данные реакции характеризуются простотой синтетических операций и выходами целевых веществ близкими к количественным.

7. Разработаны методы синтеза и получено более 80 новых соединений, которые охарактеризованы методами мультаядерной ЯМР и ИК-спектроскопии, ESI-HR масс-спектрометрии, элементного анализа. Методом РСА монокристаллов установлены кристаллические структуры 23 новых производных *клозо*-додекаборатного аниона. Для амидин-*клозо*-додекаборатов изучена цитотоксичность методом МТТ-теста, а также изучено их связывание с белками плазмы.

### Список цитируемой литературы

1. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Ионов С.П. Развитие концепции ароматичности. Полиэдрические структуры. Москва, 2009. 486 p.
2. Geis V. et al. Synthesis and characterization of synthetically useful salts of the weakly-coordinating dianion  $[B_{12}Cl_{11}]^{2-}$  // *Dalt. Trans.* 2009. № 15. P. 2687–2694.
3. Bolli C. et al. Synthesis and Properties of the Weakly Coordinating Anion  $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$  // *Chem. – A Eur. J.* 2014. Vol. 20, № 42. P. 13783–13792.
4. Bolli C. et al. Halogenated closo -Dodecaborate Anions Stabilize Weakly Bound  $[(Me_3NH)_3X]^{2+}$  (X = Cl, Br) Dications in the Solid State // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 38–39. P. 4552–4558.
5. Zhang Y., Liu J., Duttwyler S. Synthesis and Structural Characterization of Ammonio/Hydroxo Undecachloro- closo -Dodecaborates  $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^+$  /  $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$  and Their Derivatives // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 31. P. 5158–5162.
6. Kirchmann M., Wesemann L. Amino-closo-dodecaborate—a new ligand in coordination chemistry // *Dalt. Trans.* 2008. № 4. P. 444–446.
7. Messina M.S. et al. Visible-Light-Induced Olefin Activation Using 3D Aromatic Boron-Rich Cluster Photooxidants // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. Vol. 138, № 22. P. 6952–6955.
8. Wegener M. et al. Silver-Free Activation of Ligated Gold(I) Chlorides: The Use of  $[Me_3NB_{12}Cl_{11}]^-$  as a Weakly Coordinating Anion in Homogeneous Gold Catalysis // *Chem. - A Eur. J.* 2015. Vol. 21, № 3. P. 1328–1336.
9. Duchêne L. et al. Ionic Conduction Mechanism in the  $Na_2(B_{12}H_{12})_{0.5}(B_{10}H_{10})_{0.5}$  closo -Borate Solid-State Electrolyte: Interplay of Disorder and Ion–Ion Interactions // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31, № 9. P. 3449–3460.
10. Gigante A. et al. Direct Solution-Based Synthesis of  $Na_4(B_{12}H_{12})(B_{10}H_{10})$  Solid Electrolyte // *ChemSusChem.* 2019. Vol. 12, № 21. P. 4832–4837.
11. Derdziuk J., Malinowski P.J., Jaroń T. Synthesis, structural characterization and thermal decomposition studies of  $(N_2H_5)_2B_{12}H_{12}$  and its solvates // *Int. J.*

- Hydrogen Energy. 2019. Vol. 44, № 49. P. 27030–27038.
12. Rao M.H., Muralidharan K. closo-Dodecaborate (B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sup>2-</sup> salts with nitrogen based cations and their energetic properties // Polyhedron. 2016. Vol. 115. P. 105–110.
  13. Hagemann H. Boron Hydrogen Compounds: Hydrogen Storage and Battery Applications // Molecules. 2021. Vol. 26, № 24. P. 7425.
  14. Sharon P. et al. Preparation and characterization of bis(guanidinium) and bis(aminotetrazolium)dodecahydroborate salts: Green high energy nitrogen and boron rich compounds // Polyhedron. 2019. Vol. 157. P. 71–89.
  15. Zhilitskaya L. V., Shainyan B.A., Yarosh N.O. Modern Approaches to the Synthesis and Transformations of Practically Valuable Benzothiazole Derivatives // Molecules. 2021. Vol. 26, № 8. P. 2190.
  16. Hatanaka H. A revised boron-neutron capture therapy for malignant brain tumors // J. Neurol. 1975. Vol. 209, № 2. P. 81–94.
  17. Barth R.F., Zhang Z., Liu T. A realistic appraisal of boron neutron capture therapy as a cancer treatment modality // Cancer Commun. 2018. Vol. 38, № 1. P. 36.
  18. Hattori Y. et al. Biological Evaluation of Dodecaborate-Containing L-Amino Acids for Boron Neutron Capture Therapy // J. Med. Chem. 2012. Vol. 55, № 15. P. 6980–6984.
  19. Semioshkin A. et al. Synthesis of the first conjugates of 5-ethynyl-2'-deoxyuridine with closo-dodecaborate and cobalt-bis-dicarbollide boron clusters // Tetrahedron. 2013. Vol. 69, № 37. P. 8034–8041.
  20. Iguchi Y. et al. Tumor-specific delivery of BSH-3R for boron neutron capture therapy and positron emission tomography imaging in a mouse brain tumor model // Biomaterials. 2015. Vol. 56. P. 10–17.
  21. Capala J. et al. Boronated Epidermal Growth Factor as a Potential Targeting Agent for Boron Neutron Capture Therapy of Brain Tumors // Bioconjug. Chem. 1996. Vol. 7, № 1. P. 7–15.
  22. Avdeeva V. et al. Silver and Copper Complexes with closo-Polyhedral Borane, Carborane and Metallacarborane Anions: Synthesis and X-ray Structure //

- Crystals. 2016. Vol. 6, № 5. P. 60.
23. Avdeeva V. V. et al. Structural Diversity of Cationic Copper(II) Complexes with Neutral Nitrogen-Containing Organic Ligands in Compounds with Boron Cluster Anions and Their Derivatives (Review) // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65, № 4. P. 514–534.
  24. Kochneva I.K. et al. Chemical Processes in Systems  $\text{CuI}(\text{CuII})/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2^-/\text{solv}$  (L = bipy, phen; solv =  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF, and  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63, № 5. P. 591–596.
  25. Shubina E.S. et al. Crown Compounds for Anions: Sandwich and Half-Sandwich Complexes of Cyclic Trimeric Perfluoro-*o*-phenylenemercury with Polyhedralcloso- $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]_2^-$  andcloso- $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2^-$  Anions // Chem. - A Eur. J. 2001. Vol. 7, № 17. P. 3783–3790.
  26. Hertler W.R., Raasch M.S. Chemistry of Boranes. XIV. Amination of  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^-$  and  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^-$  with Hydroxylamine-*O*-sulfonic Acid // J. Am. Chem. Soc. 1964. Vol. 86, № 18. P. 3661–3668.
  27. Koganei H. et al. Synthesis of oligo-closo-dodecaborates by Huisgen click reaction as encapsulated agents for the preparation of high-boron-content liposomes for neutron capture therapy // New J. Chem. 2015. Vol. 39, № 8. P. 6388–6394.
  28. Grüner B., Bonnetot B., Mongeot H. Synthesis of *N*- and *B*-Substituted Derivatives of closo-Amino-undecahydro-dodecaborate(1-) Anion // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 1997. Vol. 62, № 8. P. 1185–1204.
  29. Sivaev I.B., Bregadze V.I., Sjöberg S. Chemistry of closo-dodecaborate anion  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2^-$ : A review // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2002. Vol. 67, № 6. P. 679–727.
  30. Peymann T. et al. *N*-Alkylation of Ammine—Undecahydro- Closo - dodecaborate(1-) // Chem. Ber. 1997. Vol. 130, № 6. P. 795–799.
  31. Genady A.R., El-Zaria M.E., Gabel D. Non-covalent assemblies of negatively charged boronated porphyrins with different cationic moieties // J. Organomet. Chem. 2004. Vol. 689, № 20. P. 3242–3250.



32. Koo M.-S. et al. Synthesis and Comparative Toxicology of a Series of Polyhedral Borane Anion-Substituted Tetraphenyl Porphyrins // *J. Med. Chem.* 2007. Vol. 50, № 4. P. 820–827.
33. El-Zaria M.E., Ban H.S., Nakamura H. Boron-Containing Protoporphyrin IX Derivatives and Their Modification for Boron Neutron Capture Therapy: Synthesis, Characterization, and Comparative In Vitro Toxicity Evaluation // *Chem. - A Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 5. P. 1543–1552.
34. Hoffmann S. et al. B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>-containing guanidinium derivatives by reaction of carbodiimides with H<sub>3</sub>N–B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(1<sup>-</sup>). A new method for connecting boron clusters to organic compounds // *J. Organomet. Chem.* 2005. Vol. 690, № 11. P. 2757–2760.
35. Sun Y. et al. The closo -Dodecaborate Dianion Fused with Oxazoles Provides 3D Diboraheterocycles with Selective Antimicrobial Activity // *Chem. - A Eur. J.* 2018. Vol. 24, № 41. P. 10364–10371.
36. Al-Joumhawy M.K. et al. B–N bond formation through palladium-catalyzed, microwave-assisted cross-coupling of nitrogen compounds with iodo-dodecaborate // *Chem. Commun.* 2021. Vol. 57, № 78. P. 10007–10010.
37. Zhu T.C. et al. Directed B-H functionalization of the: Closo -dodecaborate cluster via concerted iodination-deprotonation: Reaction mechanism and origins of regioselectivity // *Org. Chem. Front.* 2020. Vol. 7, № 22. P. 3648–3655.
38. Laskova J. et al. Nucleophilic addition reactions to nitrilium derivatives [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> and [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NCCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Synthesis and structures of closo -dodecaborate-based iminols, amides and amidines // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2022. Vol. 51, № 8. P. 3051–3059.
39. Zhang Y. et al. Synthesis and Structural Characterization of Amidine, Amide, Urea and Isocyanate Derivatives of the Amino-closo-dodecaborate Anion [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> // *Molecules*. 2018. Vol. 23, № 12. P. 1–12.
40. Sivaev I.B. et al. Synthesis of Schiff Bases Derived from the Ammoniaundecahydro- closo -dodecaborate(1<sup>-</sup>) Anion, [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NHCHR]<sup>-</sup>, and Their Reduction into Monosubstituted Amines [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>R]<sup>-</sup>: A New

- Route to Water Soluble Agents for BNCT // *Inorg. Chem.* 1999. Vol. 38, № 25. P. 5887–5893.
41. Alam F. et al. Boron neutron capture therapy: linkage of a boronated macromolecule to monoclonal antibodies directed against tumor-associated antigens // *J. Med. Chem.* 1989. Vol. 32, № 10. P. 2326–2330.
  42. Zhang Y. et al. Rhodium(III)-Catalyzed Alkenylation-Annulation of closo-Dodecaborate Anions through Double B–H Activation at Room Temperature // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. Vol. 55, № 50. P. 15609–15614.
  43. Drozdova V. V. et al. Reaction of closo-dodecaborate anion  $B_{12}H_{12}^{2-}$  with iminium salts // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 51, № 11. P. 1716–1722.
  44. Genady A.R. Labeled undecahydro-closo-dodecaborates based on azo dyes for boron neutron capture therapy: Synthesis, characterization, and visualization in cells // *Acta Chim. Slov.* 2012. Vol. 59, № 1. P. 89–101.
  45. Tokarz P. et al. The [closo- $B_{12}H_{11}-1-IAr$ ]<sup>-</sup> zwitterion as a precursor to monosubstituted derivatives of [closo- $B_{12}H_{12}$ ]<sup>2-</sup> // *J. Organomet. Chem.* 2015. Vol. 798. P. 70–79.
  46. Kaszyński P., Ringstrand B. Functionalization of closo-borates via iodonium zwitterions // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2015. Vol. 54, № 22. P. 6576–6581.
  47. Yan G., Zhang Y., Wang J. Recent Advances in the Synthesis of Aryl Nitrile Compounds // *Adv. Synth. Catal.* 2017. Vol. 359, № 23. P. 4068–4105.
  48. Sugai T. et al. Biocatalysis in Organic Synthesis: The Use of Nitrile- and Amide-hydrolyzing Microorganisms // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 1997. Vol. 61, № 9. P. 1419–1427.
  49. Chen J. et al. Novel Cycloaddition of Nitriles with Monolithio- and Dilithiobutadienes // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 22. P. 6238–6239.
  50. Liu H. et al. Base-Promoted Three-Component Cascade Reaction of  $\alpha$ -Hydroxy Ketones, Malonodinitrile, and Alcohols: Direct Access to Tetrasubstituted N H -Pyrroles // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86, № 14. P. 9610–9620.
  51. Pollard V.A. et al. Reactivity studies and structural outcomes of a bulky dialkylaluminium amide in the presence of the *N*-heterocyclic carbene, ItBu //

- Polyhedron. 2021. Vol. 209. P. 115469.
52. Guchhait S.K. et al. Synthesis of Polyfunctionalized Pyrroles via a Tandem Reaction of Michael Addition and Intramolecular Cyanide-Mediated Nitrile-to-Nitrile Condensation // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83, № 10. P. 5807–5815.
  53. Sruthi P.R., Anas S. An overview of synthetic modification of nitrile group in polymers and applications // *J. Polym. Sci.* 2020. Vol. 58, № 8. P. 1039–1061.
  54. Li J. et al. 1-Aza-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanes with Superelongated C–N  $\sigma$ -Bonds // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. Vol. 143, № 22. P. 8244–8248.
  55. van Dijk T., Chris Slootweg J., Lammertsma K. Nitrilium ions – synthesis and applications // *Org. Biomol. Chem.* 2017. Vol. 15, № 48. P. 10134–10144.
  56. Guo B., de Vries J.G., Otten E. Hydration of nitriles using a metal–ligand cooperative ruthenium pincer catalyst // *Chem. Sci.* 2019. Vol. 10, № 45. P. 10647–10652.
  57. Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. Additions to Metal-Activated Organonitriles // *Chem. Rev.* 2002. Vol. 102, № 5. P. 1771–1802.
  58. Vogt M. et al. Activation of Nitriles by Metal Ligand Cooperation. Reversible Formation of Ketimido- and Enamido-Rhenium PNP Pincer Complexes and Relevance to Catalytic Design // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135, № 45. P. 17004–17018.
  59. Himo F. et al. Why Is Tetrazole Formation by Addition of Azide to Organic Nitriles Catalyzed by Zinc(II) Salts? // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, № 33. P. 9983–9987.
  60. Garduño J.A., García J.J. Toward Amines, Imines, and Imidazoles: A Viewpoint on the 3d Transition-Metal-Catalyzed Homogeneous Hydrogenation of Nitriles // *ACS Catal.* 2020. Vol. 10, № 14. P. 8012–8022.
  61. Lee K.-F. et al. Azavinylidene Complexes from Coupling Reactions of Organonitriles with Phosphines // *Organometallics.* 2021. Vol. 40, № 3. P. 358–369.
  62. Bird J.E. et al. Nitrile Oxidation at a Ruthenium Complex leading to Intermolecular Imido Group Transfer // *Organometallics.* 2020. Vol. 39, № 21. P.

- 3775–3779.
63. Болотин Д.С. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ АМИДОКСИМОВ И ИХ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОВ дис. д-ра. хим. наук. Санкт-Петербург, 2019. 236 p.
  64. Kukushkin V.Y., Pombeiro A.J.L. Metal-mediated and metal-catalyzed hydrolysis of nitriles // *Inorganica Chim. Acta*. 2005. Vol. 358, № 1. P. 1–21.
  65. Michelin R.A., Mozzon M., Bertani R. Reactions of transition metal-coordinated nitriles // *Coord. Chem. Rev.* 1996. Vol. 147. P. 299–338.
  66. N. Storhoff B., C. Lewis Jr. H. Organonitrile complexes of transition metals // *Coord. Chem. Rev.* 1977. Vol. 23, № 1. P. 1–29.
  67. Zanella A.W., Ford P.C. Base hydrolysis of coordinated benzonitrile. Reactions of rhodium(III) and iridium(III) complexes // *Inorg. Chem.* 1975. Vol. 14, № 3. P. 700–701.
  68. de la Vega R.L., Ellis W.R., Purcell W.L. Reactivity patterns in the base hydrolysis of coordinated aromatic nitriles // *Inorganica Chim. Acta*. 1983. Vol. 68. P. 97–101.
  69. Luzyanin K. V. et al. Platinum(IV)-mediated hydrolysis of nitriles giving metal-bound iminols // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* 2002. № 9. P. 1882–1887.
  70. Gonzalez A.M. et al. X-ray Structures of the First Platinum Complexes with Z Configuration Iminoether Ligands: trans -Dichlorobis(1-imino-1-methoxy-2,2'-dimethylpropane)platinum(II) and trans -Tetrachlorobis(1-imino-1-methoxy-2,2'-dimethylpropane)platinum(IV) // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, № 3. P. 470–478.
  71. Bokach N.A. et al. Pop-the-Cork Strategy in Synthetic Utilization of Imines: Stabilization by Complexation and Activation via Liberation of the Ligated Species // *Inorg. Chem.* 2003. Vol. 42, № 11. P. 3602–3608.
  72. Marzano C. et al. A New Class of Antitumor trans -Amine-Amidine-Pt(II) Cationic Complexes: Influence of Chemical Structure and Solvent on in Vitro and in Vivo Tumor Cell Proliferation // *J. Med. Chem.* 2010. Vol. 53, № 16. P. 6210–6227.
  73. Michelin R.A. et al. Chemistry and Biological Activity of Platinum Amidine

- Complexes // ChemMedChem. 2011. Vol. 6, № 7. P. 1172–1183.
74. Wiersema R.J., Middaugh R.L. Electrochemical preparation and halogenation of 1,1'-mu.-hydro-bis(undecahydro-closo-dodecaborate)(3-), B<sub>24</sub>H<sub>233</sub>- // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8, № 10. P. 2074–2079.
75. Guangxian X., Jimei X., Technology S. New Frontiers in Rare Earth Science and Applications // New Frontiers in Rare Earth Science and Applications. 1985.
76. Miller H.C. et al. Chemistry of Boranes. XXV. Synthesis and Chemistry of Base Derivatives of B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>2-</sup> and B<sub>12</sub>H<sub>12</sub><sup>2-</sup> // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, № 8. P. 1216–1221.
77. Мустьяца В.Н. et al. Новый полиэдрический бороводородный анион B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>- // Докл. АН СССР. 1988. Vol. 301, № 6. P. 1396.
78. Пономарев В.И. et al. Строение аниона B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>- // Координац. Химия. 1991. Vol. 17, № 5. P. 640–645.
79. Ezhov A. V. et al. Synthesis of New Bioinorganic Systems Based on Nitrilium Derivatives of closo-Decaborate Anion and meso-Arylporphyrins with Pendant Amino Groups // Macroheterocycles. 2017. Vol. 10, № 4–5. P. 505–509.
80. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of closo-decaborate anion [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> with exo-polyhedral substituents // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, № 14. P. 2089–2127.
81. Zhdanov A.P. et al. Hydrolysis of nitrilium derivatives of the closo-decaborate anion [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(N≡CR)]<sup>-</sup> (R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, or C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 62, № 4. P. 468–475.
82. Siriwardane U. et al. A tautomeric form of tetraethylammonium 1-acrylamidononahydro-closo-decaborate(1-) // Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. International Union of Crystallography, 1989. Vol. 45, № 2. P. 294–297.
83. Zhdanov A.P. et al. Nucleophilic addition of alcohols to the C-N multiple bonds of the nitrilium substituent in the anion [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>(N=CMe)]<sup>-</sup> // Russ. Chem. Bull. 2009. Vol. 58, № 8. P. 1694–1700.
84. Zhdanov A.P. et al. Nucleophilic addition of alcohols to anionic [2-

- B10H9NCR]–(R = Et, t-Bu): An approach to producing new borylated imidates // *Polyhedron*. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 123. P. 176–183.
85. Жданов А.П. Синтез, строение и свойства производных *клозо*-декаборатного аниона [B10H10]2- с экзо-полиэдрическими нитрилиевыми заместителями дис. канд. хим. наук. Москва, 2014.
86. Burianova V.K. et al. Electrophilicity of aliphatic nitrilium *closo*-decaborate clusters: Hyperconjugation provides an unexpected inverse reactivity order // *J. Organomet. Chem.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 870. P. 97–103.
87. Bolotin D.S. et al. Nucleophilicity of Oximes Based upon Addition to a Nitrilium *closo*-Decaborate Cluster // *Organometallics*. 2016. Vol. 35, № 20. P. 3612–3623.
88. Bolotin D.S. et al. Nucleophilic addition of aromatic amide oximes to [2-B10H9NCC2H5]– anion // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, № 1. P. 37–43.
89. Zhdanov a. P. et al. Reactions of nucleophilic addition of primary amines to the nitrilium derivative of the *closo*-decaborate anion [2-B10H9(N≡CCH3)]– // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. Vol. 56, № 6. P. 847–855.
90. Zhdanova K.A. et al. Synthesis of amino-containing *meso*-aryl-substituted porphyrins and their conjugates with the *closo*-decaborate anion // *Russ. Chem. Bull.* 2014. Vol. 63, № 1. P. 194–200.
91. Zhdanov A.P. et al. Nucleophilic Addition Reaction of Secondary Amines to Acetonitrilium *closo*-Decaborate [2-B10H9NCCH3]– // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, № 7. P. 841–846.
92. Losytskyy M.Y. et al. An interaction of the functionalized *closo*-borates with albumins: The protein fluorescence quenching and calorimetry study // *J. Lumin.* Elsevier, 2016. Vol. 169. P. 51–60.
93. Voinova V. V. et al. Synthesis of New Boron-Containing Ligands and Their Hafnium(IV) Complexes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. Vol. 65, № 6. P. 839–845.
94. Nelyubin A. V. et al. Nucleophilic addition of amino acid esters to nitrilium derivatives of *closo*-decaborate anion // *Mendeleev Commun.* Elsevier Srl, 2021. Vol. 31, № 2. P. 201–203.
95. Nelyubin A. V. et al. Synthesis of 1-Naphtylnitrilium *closo*-Decaborate and

- Amino Acid Conjugates and Their Photophysical Properties // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, № 14. P. 1750–1752.
96. Nelyubin A. V. et al. Synthesis of Substituted Derivatives of *closo*-Decaborate Anion with a Peptide Bond: The Way towards Designing Biologically Active Boron-Containing Compounds // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, № 12. P. 1499–1506.
97. Burianova V.K. et al. Nucleophilic addition of hydrazine and benzophenone hydrazone to 2-acetonitrilium *closo*-decaborate cluster: Structural and photophysical study // *Inorganica Chim. Acta.* 2018. Vol. 482. P. 838–845.
98. Roh J., Vávrová K., Hrabálek A. Synthesis and Functionalization of 5-Substituted Tetrazoles // *European J. Org. Chem.* 2012. Vol. 2012, № 31. P. 6101–6118.
99. Bräse S. et al. Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2005. Vol. 44, № 33. P. 5188–5240.
100. Wittenberger S.J. RECENT DEVELOPMENTS IN TETRAZOLE CHEMISTRY. A REVIEW // *Org. Prep. Proced. Int.* 1994. Vol. 26, № 5. P. 499–531.
101. Popova E.A. et al. A new route to N(1)-5R-tetrazole complexes via azidation to nitriles coordinated to Pt(II) and Pt(IV) // *Inorganica Chim. Acta.* 2011. Vol. 375, № 1. P. 242–247.
102. Szczepura L.F., Oh M.K., Knott S.A. Synthesis and electrochemical study of the first tetrazolate hexanuclear rhenium cluster complex // *Chem. Commun.* 2007. № 44. P. 4617.
103. Mindich A.L. et al. Borylated Tetrazoles from Cycloaddition of Azide Anions to Nitrilium Derivatives of *closo*-Decaborate Clusters // *Organometallics.* 2013. Vol. 32, № 21. P. 6576–6586.
104. Mindich A.L. et al. Borylated Tetrazoles from Cycloaddition of Azide Anions to Nitrilium Derivatives of *closo*-Decaborate Clusters // *Organometallics.* 2013. Vol. 32, № 21. P. 6576–6586.
105. Mindich A.L. et al. 1,3-Dipolar cycloaddition of nitrones to a nitrile functionality in *closo*-decaborate clusters: A novel reactivity mode for the borylated C≡N group // *Organometallics.* 2012. Vol. 31, № 5. P. 1716–1724.

106. Daines E.A. et al. Push-pull alkenes bearing closo-decaborate cluster generated via nucleophilic addition of carbanions to borylated nitrilium salts // *Inorganica Chim. Acta*. 2018. Vol. 471. P. 372–376.
107. Grüner B. et al. Cobalt bis(dicarbollide) ions with covalently bonded CMPO groups as selective extraction agents for lanthanide and actinide cations from highly acidic nuclear waste solutions // *New J. Chem.* 2002. Vol. 26, № 10. P. 1519–1527.
108. Plešek J. et al. Synthesis of functionalized cobaltacarboranes based on the closo- $[(1,2-C_2B_9H_{11})_2-3,3'-Co]^-$  ion bearing polydentate ligands for separation of  $M^{3+}$  cations from nuclear waste solutions. Electrochemical and liquid–liquid extraction study of selective transfer // *Polyhedron*. 2002. Vol. 21, № 9–10. P. 975–986.
109. Hao E. et al. Synthesis and Cellular Studies of Porphyrin–Cobaltacarborane Conjugates // *Bioconjug. Chem.* 2005. Vol. 16, № 6. P. 1495–1502.
110. Hao E., Vicente M.G.H. Expeditious synthesis of porphyrin–cobaltacarborane conjugates // *Chem. Commun.* 2005. № 10. P. 1306–1308.
111. Olejniczak A.B. et al. DNA-Dinucleotides Bearing a 3',3'-Cobalt- or 3',3'-Iron-1,2,1',2'-dicarbollide Complex // *Organometallics*. 2007. Vol. 26, № 14. P. 3272–3274.
112. Leśnikowski Z.J. et al. Towards new boron carriers for boron neutron capture therapy: metallacarboranes and their nucleoside conjugates // *Bioorg. Med. Chem.* 2005. Vol. 13, № 13. P. 4168–4175.
113. Olejniczak A.B., Plešek J., Leśnikowski Z.J. Nucleoside-Metallacarborane Conjugates for Base-Specific Metal Labeling of DNA // *Chem. - A Eur. J.* 2007. Vol. 13, № 1. P. 311–318.
114. Švorčík V. et al. Refractive index of doped polymers modified by electrical field // *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59, № 2–3. P. 280–282.
115. Šícha V. et al. Boron(8) substituted nitrilium and ammonium derivatives, versatile cobalt bis(1,2-dicarbollide) building blocks for synthetic purposes // *Dalt. Trans.* 2009. № 5. P. 851–860.



116. Bogdanova E. V. et al. Synthesis and reactivity of propionitrilium derivatives of cobalt and iron bis(dicarbollides) // *New J. Chem.* 2020. Vol. 44, № 37. P. 15836–15848.
117. Dolomanov O. V. et al. OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
118. Armarego W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals. 2017. Purification of Laboratory Chemicals p.
119. Dukenbayev K. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Complex Targeted Delivery and Boron Neutron Capture Therapy // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 4. P. 494.
120. Vorobyeva M.A. et al. Tumor Cell-Specific 2'-Fluoro RNA Aptamer Conjugated with Closo-Dodecaborate as A Potential Agent for Boron Neutron Capture Therapy // *Int. J. Mol. Sci.* 2021. Vol. 22, № 14. P. 7326.
121. Genady A.R. et al. New functionalized mercaptoundecahydrododecaborate derivatives for potential application in boron neutron capture therapy: Synthesis, characterization and dynamic visualization in cells // *Eur. J. Med. Chem. Elsevier Masson SAS*, 2015. Vol. 93. P. 574–583.
122. Koganei H. et al. Synthesis of oligo-closo-dodecaborates by Huisgen click reaction as encapsulated agents for the preparation of high-boron-content liposomes for neutron capture therapy // *New J. Chem. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 39, № 8. P. 6388–6394.
123. Bujacz A. Structures of bovine, equine and leporine serum albumin // *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2012. Vol. 68, № 10. P. 1278–1289.

## Приложение 1. Таблица кристаллографических данных

Идентификатор	(Et <sub>4</sub> N)(1a)	(PPh <sub>4</sub> )(1c)	(Bu <sub>4</sub> N)(2a)	(Bu <sub>4</sub> N)(2c)	(Bu <sub>4</sub> N)(3a)
<b>Брутто-формула</b>	C <sub>10</sub> H <sub>34</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> B <sub>12</sub> NP	C <sub>18</sub> H <sub>53</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>57</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>55</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
<b>Молекулярная масса</b>	312	549,28	441,35	469,4	499,39
<b>T, K</b>	100	100	296(2)	296(2)	296,15
<b>Сингония</b>	orthorhombic	triclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic
<b>Пространственная группа</b>	Pbcn	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	Pbca	P-1
<b>a/Å</b>	13,711(6)	10,076(2)	11,1175(5)	18,799(2)	9,0954(10)
<b>b/Å</b>	17,515(3)	11,413(3)	12,6408(5)	15,7060(17)	11,7074(10)
<b>c/Å</b>	17,391(5)	15,720(4)	20,8691(10)	21,422(3)	15,1828(15)
<b>α/°</b>	90	103,483(12)	90	90	103,607(4)
<b>β/°</b>	90	95,907(10)	92,663(2)	90	106,441(4)
<b>γ/°</b>	90	113,512(9)	90	90	96,265(4)
<b>Объем ячейки/Å<sup>3</sup></b>	4177(2)	1572,6(7)	2929,7(2)	6325,0(13)	1480,1(3)
<b>Z</b>	8	2	4	8	2
<b>ρcalc/cm<sup>3</sup></b>	0,993	1,16	1,001	0,986	1,121
<b>μ/mm-1</b>	0,049	0,109	0,052	0,051	0,063
<b>F(000)</b>	1344	576	968	2064	544
<b>Размеры кристалла, мм</b>	0,5 × 0,2 × 0,1	0,8 × 0,6 × 0,1	0,36 × 0,22 × 0,2	0,5 × 0,4 × 0,03	0,6 × 0,5 × 0,03
<b>Излучение, λ, Å</b>	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)
<b>Интервал углов 2θ, °</b>	3,772 to 51,992	4,08 to 60,092	8,154 to 54,998	8,302 to 54,998	3,644 to 51,998
<b>Диапазоны индексов</b>	-11 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 22	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 15, -27 ≤ l ≤ 27	-23 ≤ h ≤ 24, -19 ≤ k ≤ 20, -27 ≤ l ≤ 27	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 16
<b>Собранно отражений</b>	12508	20048	26950	44549	12981
<b>Независимые отражения</b>	4079 [Rint = 0,0450, Rsigma = 0,0565]	8269 [Rint = 0,0279, Rsigma = 0,0393]	6697 [Rint = 0,0404, Rsigma = 0,0437]	7231 [Rint = 0,1828, Rsigma = 0,1195]	5570 [Rint = 0,0431, Rsigma = 0,0765]
<b>данные/ограничения/параметры</b>	4079/0/223	8269/0/380	6697/0/332	7231/22/349	5570/0/343
<b>Goof on F2</b>	1,033	1,061	1,015	1,024	1,045
<b>Финальные индексы R [I ≥ 2σ(I)]</b>	R1 = 0,0821, wR2 = 0,2347	R1 = 0,0488, wR2 = 0,1279	R1 = 0,0619, wR2 = 0,1607	R1 = 0,1103, wR2 = 0,2929	R1 = 0,0906, wR2 = 0,2228
<b>Финальные индексы R [all data]</b>	R1 = 0,1016, wR2 = 0,2541	R1 = 0,0585, wR2 = 0,1336	R1 = 0,1058, wR2 = 0,1897	R1 = 0,2637, wR2 = 0,3863	R1 = 0,1235, wR2 = 0,2388

Идентификатор	(Bu <sub>4</sub> N)(8a)	(PPh <sub>4</sub> )(13a)	(Bu <sub>4</sub> N)(13d)	(Bu <sub>4</sub> N)(14a)	(Bu <sub>4</sub> N)(16a)
Брутто-формула	C <sub>22</sub> H <sub>59</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>32</sub> H <sub>49</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P	C <sub>23</sub> H <sub>63</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>57</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>61</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub>
Молекулярная масса	527,44	670,42	511,48	517,44	497,45
T, К	150	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
Сингония	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic	monoclinic
Пространственная группа	P2 <sub>1</sub> /n	P21/c	P212121	P-1	P21/c
a/Å	9,359(4)	10,1707(2)	10,3797(9)	11,483(2)	11,8618(18)
b/Å	21,790(10)	26,5124(6)	12,2585(12)	17,971(3)	23,715(4)
c/Å	16,291(8)	14,0828(3)	26,406(3)	18,620(4)	23,810(4)
α/°	90	90	90	113,254(9)	90
β/°	95,904(11)	96,0170(10)	90	100,511(9)	90,779(11)
γ/°	90	90	90	102,186(12)	90
Объем ячейки/Å <sup>3</sup>	3305(3)	3776,50(14)	3359,9(6)	3296,2(11)	6697,2(19)
Z	4	4	4	4	8
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,06	1,179	1,011	1,043	0,987
μ/mm <sup>-1</sup>	0,06	0,109	0,053	0,055	0,051
F(000)	1152	1416	1128	1128	2192
Размеры кристалла, мм	0,8 × 0,4 × 0,2	0,36 × 0,32 × 0,2	0,32 × 0,16 × 0,02	0,4 × 0,08 × 0,03	0,4 × 0,04 × 0,02
Излучение, λ, Å	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)
Интервал углов 2θ, °	3,738 to 62,534	8,152 to 59,996	8,316 to 54,994	8,17 to 54,992	8,36 to 55
Диапазоны индексов	-12 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 31, -21 ≤ l ≤ 16	-14 ≤ h ≤ 14, -37 ≤ k ≤ 37, -19 ≤ l ≤ 19	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -34 ≤ l ≤ 34	-14 ≤ h ≤ 14, -22 ≤ k ≤ 23, -24 ≤ l ≤ 23	-15 ≤ h ≤ 9, -30 ≤ k ≤ 30, -30 ≤ l ≤ 30
Собранно отражений	18218	53688	29194	26303	32831
Независимые отражения	9775 [Rint = 0,0479, Rsigma = 0,0754]	10981 [Rint = 0,0718, Rsigma = 0,0627]	7694 [Rint = 0,1706, Rsigma = 0,1867]	14906 [Rint = 0,1617, Rsigma = 0,3809]	15192 [Rint = 0,2976, Rsigma = 0,5933]
данные/ограничения/параметры	9775/0/358	10981/0/489	7694/1/376	14906/0/798	15192/94/299
Goof on F2	1,083	1,026	0,99	0,903	1,365
Финальные индексы R [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0,1024, wR2 = 0,2518	R1 = 0,0495, wR2 = 0,1100	R1 = 0,0762, wR2 = 0,1199	R1 = 0,0887, wR2 = 0,1230	R1 = 0,2352, wR2 = 0,4218
Финальные индексы R [all data]	R1 = 0,1472, wR2 = 0,2822	R1 = 0,0842, wR2 = 0,1264	R1 = 0,1678, wR2 = 0,1494	R1 = 0,2880, wR2 = 0,1776	R1 = 0,5366, wR2 = 0,5145

Идентификатор	(PPh <sub>4</sub> )(17a)	(PPh <sub>4</sub> )(18a)	(PPh <sub>4</sub> )(20a)	(Et <sub>4</sub> N)(21c)	(PPh <sub>4</sub> )(амид21c)
Брутто-формула	C <sub>32</sub> H <sub>47</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P	C <sub>30</sub> H <sub>45</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> P	C <sub>30</sub> H <sub>43</sub> N <sub>2</sub> B <sub>12</sub> OP	C <sub>12</sub> H <sub>40</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>56</sub> H <sub>65</sub> B <sub>12</sub> N <sub>3</sub> OP <sub>2</sub>
Молекулярная масса	620,4	594,37	608,35	358,18	987,77
T, K	100(2)	100(2)	100(2)	100	150
Сингония	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic	triclinic
Пространственная группа	P21/c	Pca21	P21/n	P212121	P-1
a/Å	16,137(4)	17,1959(9)	13,3878(11)	10,073(2)	11,013(4)
b/Å	14,573(3)	23,7355(13)	11,4682(10)	12,792(4)	11,173(3)
c/Å	16,905(4)	16,9826(10)	22,3448(17)	17,592(7)	24,017(6)
α/°	90	90	90	90	78,440(12)
β/°	116,783(4)	90	101,722(5)	90	81,458(15)
γ/°	90	90	90	90	76,702(17)
Объем ячейки/Å <sup>3</sup>	3549,0(14)	6931,5(7)	3359,1(5)	2266,9(12)	2801,2(14)
Z	4	8	4	4	2
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,161	1,139	1,203	1,049	1,171
μ/mm <sup>-1</sup>	0,104	0,104	0,111	0,055	0,12
F(000)	1312	2512	1280	776	1040
Размеры кристалла, мм	0,2 × 0,18 × 0,02	0,4 × 0,3 × 0,12	0,18 × 0,16 × 0,03	0,6 × 0,4 × 0,2	0,8 × 0,6 × 0,1
Излучение, λ, Å	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)
Интервал углов 2θ, °	8,154 to 54,998	8,254 to 54,99	8,256 to 54,998	4,63 to 60,092	3,822 to 54,998
Диапазоны индексов	-20 ≤ h ≤ 20, -18 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21	-22 ≤ h ≤ 21, -30 ≤ k ≤ 30, -22 ≤ l ≤ 21	-17 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 14, -28 ≤ l ≤ 27	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 24	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -31 ≤ l ≤ 31
Собранно отражений	24342	70649	23831	24398	31059
Независимые отражения	8076 [Rint = 0,1364, Rsigma = 0,1740]	15481 [Rint = 0,1288, Rsigma = 0,1440]	7661 [Rint = 0,1490, Rsigma = 0,1816]	6623 [Rint = 0,0340, Rsigma = 0,0333]	12824 [Rint = 0,0273, Rsigma = 0,0373]
данные/ограничения/параметры	8076/0/458	15481/1/879	7661/0/449	6623/0/254	12824/0/688
Goof on F2	0,939	0,986	0,951	1,081	1,039
Финальные индексы R [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0,0633, wR2 = 0,1100	R1 = 0,0635, wR2 = 0,1082	R1 = 0,0686, wR2 = 0,1101	R1 = 0,0358, wR2 = 0,0874	R1 = 0,0425, wR2 = 0,1110
Финальные индексы R [all data]	R1 = 0,1663, wR2 = 0,1418	R1 = 0,1351, wR2 = 0,1327	R1 = 0,1634, wR2 = 0,1393	R1 = 0,0392, wR2 = 0,0891	R1 = 0,0534, wR2 = 0,1178

Идентификатор	(Bu <sub>4</sub> N)(22a)	(Et <sub>4</sub> N)(22c)	(Et <sub>4</sub> N)(22d)	(Et <sub>4</sub> N)(25b)	(Et <sub>4</sub> N)(25d)
Брутто-формула	C <sub>19</sub> H <sub>54</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>13</sub> H <sub>42</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>13</sub> H <sub>42</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>14</sub> H <sub>44</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>15</sub> H <sub>46</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O
Молекулярная масса	456,36	372,2	372,2	386,23	400,26
T, K	100(2)	150	150	150	150
Сингония	monoclinic	monoclinic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Пространственная группа	P21/n	P21/n	P21/c	P212121	P21/n
a/Å	18,4609(9)	10,800(4)	9,465(7)	11,088(2)	9,231(4)
b/Å	16,4474(8)	15,367(5)	18,260(13)	13,610(2)	19,898(6)
c/Å	20,6269(10)	14,471(5)	14,433(13)	16,791(3)	14,424(8)
α/°	90	90	90	90	90
β/°	110,338(2)	94,714(14)	91,83(3)	90	98,81(2)
γ/°	90	90	90	90	90
Объем ячейки/Å <sup>3</sup>	5872,6(5)	2393,4(14)	2493(3)	2534,0(7)	2618(2)
Z	8	4	4	4	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,032	1,033	0,992	1,012	1,015
μ/mm <sup>-1</sup>	0,055	0,055	0,052	0,054	0,054
F(000)	2000	808	808	840	872
Размеры кристалла, мм	0,4 × 0,36 × 0,28	0,8 × 0,8 × 0,8	0,6 × 0,4 × 0,07	0,8 × 0,8 × 0,6	0,6 × 0,6 × 0,2
Излучение, λ, Å	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)	MoKα (λ = 0,71073)
Интервал углов 2θ, °	8,28 to 60	3,874 to 51,988	4,306 to 49,996	3,852 to 57,298	4,912 to 59,2
Диапазоны индексов	-25 ≤ h ≤ 25, -23 ≤ k ≤ 23, -29 ≤ l ≤ 27	-13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 17	-11 ≤ h ≤ 10, -21 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 14	-12 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 22	-12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 27, -20 ≤ l ≤ 11
Собранно отражений	78208	20609	11409	12777	13550
Независимые отражения	17050 [Rint = 0,0636, Rsigma = 0,0558]	4686 [Rint = 0,0319, Rsigma = 0,0281]	4352 [Rint = 0,0494, Rsigma = 0,0773]	6376 [Rint = 0,0290, Rsigma = 0,0483]	7149 [Rint = 0,0406, Rsigma = 0,0690]
данные/ограничения/параметры	17050/0/703	4686/0/338	4352/0/260	6376/0/269	7149/0/279
Goof on F2	1,032	1,023	1,03	1,044	1,05
Финальные индексы R [I ≥ 2σ (I)]	R1 = 0,0617, wR2 = 0,1610	R1 = 0,0410, wR2 = 0,1042	R1 = 0,0640, wR2 = 0,1490	R1 = 0,0445, wR2 = 0,1095	R1 = 0,0661, wR2 = 0,1551
Финальные индексы R [all data]	R1 = 0,0935, wR2 = 0,1825	R1 = 0,0515, wR2 = 0,1110	R1 = 0,1231, wR2 = 0,1732	R1 = 0,0516, wR2 = 0,1141	R1 = 0,1044, wR2 = 0,1778

Идентификатор	(Et <sub>4</sub> N)(26c)	(Bu <sub>4</sub> N)(27c)	(Bu <sub>4</sub> N)(29a)
Брутто-формула	C <sub>34</sub> H <sub>59</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P	C <sub>25</sub> H <sub>62</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>54</sub> B <sub>12</sub> N <sub>2</sub>
Молекулярная масса	709,05	257,93	428,534
T, K	100	150,00	150,00
Сингония	monoclinic	orthorhombic	monoclinic
Пространственная группа	C2/c	P212121	P21/n
a/Å	32,634(7)	10,6112(18)	10,292(12)
b/Å	17,771(4)	12,0699(16)	12,938(10)
c/Å	14,857(3)	26,878(6)	21,49(3)
α/°	90,00(3)	90	90
β/°	104,32(3)	90	90,15(6)
γ/°	90,00(3)	90	90
Объем ячейки/Å <sup>3</sup>	8349(3)	3442,4(11)	2862(5)
Z	8	8	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1,128	0,995	0,995
μ/mm <sup>-1</sup>	0,825	0,432	0,050
F(000)	3032	1063,0	944,4
Размеры кристалла, мм	0,4 × 0,15 × 0,02	? × ? × ?	0,2 × 0,2 × 0,05
Излучение, λ, Å	CuKα (λ = 1,54184)	CuKα (λ = 1,54184)	Mo Kα (λ = 0,71073)
Интервал углов 2θ, °	5,59 to 133,766	6,578 to 133,472	3,68 to 52
Диапазоны индексов	-38 ≤ h ≤ 37, -16 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 15	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 14, -31 ≤ l ≤ 30	-15 ≤ h ≤ 12, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 31
Собранно отражений	26166	32230	16597
Независимые отражения	7217 [Rint = 0,0790, Rsigma = 0,0651]	6048 [Rint = 0,0551, Rsigma = 0,0409]	5562 [Rint = 0,0522, Rsigma = 0,1225]
данные/ограничения/параметры	7217/8/547	6048/15/384	5562/7/295
Goof on F2	1,3	1,670	1,066
Финальные индексы R [I>=2σ (I)]	R1 = 0,1042, wR2 = 0,2939	R1 = 0,1512, wR2 = 0,4036	R1 = 0,0784, wR2 = 0,2136
Финальные индексы R [all data]	R1 = 0,1201, wR2 = 0,3139	R1 = 0,1738, wR2 = 0,4208	R1 = 0,1341, wR2 = 0,2457