

## Новые карборансодержащие кислоты и амины\*

С. А. Ануфриев, М. В. Захарова, И. Б. Сиваев, \* В. И. Брегадзе

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук,  
Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28.  
E-mail: trueMan476@mail.ru; sivaev@ineos.ac.ru

Алкилированием метилсульфидного производного *нидо*-карборана [9-MeS-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub>]<sup>-</sup> синтезирован ряд новых карборансодержащих кислот 9-НООС(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(Me)S-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (*n* = 1–4) и аминов 9-H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(Me)S-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (*n* = 2, 3). Полученные соединения могут быть использованы для создания БНЗТ-препаратов.

**Ключевые слова:** *нидо*-карборан, серосодержащие производные, амины, кислоты.

Несмотря на достигнутый в последнее время прогресс в лечении различных типов злокачественных опухолей, по данным Всемирной организации здравоохранения рак является второй по распространенности причиной смерти во всем мире: от онкологических заболеваний в 2015 г. умерло 8.8 млн человек, т.е. почти каждая шестая смерть в мире вызвана раком<sup>1</sup>. Это определяет повышенный интерес к развитию новых методов лечения, одним из которых является бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) рака, основанная на селективном накоплении в опухоли соединений, содержащих нерадиоактивный изотоп <sup>10</sup>B, с последующим их облучением потоком тепловых нейтронов. Облучение приводит к образованию α-частиц и ядер лития, обладающих высоким показателем линейной передачи энергии, что позволяет селективно разрушать клетки опухоли, не затрагивая окружающую здоровую ткань<sup>2–6</sup>. В настоящее время БНЗТ — один из наиболее эффективных способов лечения опухолей головного мозга, таких как мультиформная глиобластома, которая является самой распространенной и наиболее агрессивной первичной опухолью мозга<sup>7–9</sup>.

Селективность накопления бора в ткани опухоли может быть достигнута присоединением молекул с высоким содержанием бора, таких как карбораны и другие полиэдрические гидриды бора, к различным биологически активным молекулам, которые способны селективно накапливаться в клетках опухоли<sup>10–13</sup>. Одним из наиболее распространенных путей модификации биомолекул является взаимодействие их амино- и карбоксильных групп с борсодержащими кислотами и аминами соответственно с образованием амидной связи. Поэтому синтез карборансодержащих кислот и аминов привлекает внимание исследователей в течение уже более 50 лет<sup>14</sup>. Ранее нами был описан синтез ряда карборансодержащих кислот<sup>15</sup> и аминов<sup>16</sup>, в которых боковая цепь с концевой функциональ-

ной группой присоединена к карборановому остову через атом серы. Целью данной работы являлся синтез кислот и аминов с заряд-компенсированным *нидо*-карборановым фрагментом 9-X(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(Me)S-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (X = COOH, NH<sub>2</sub>).

### Обсуждение полученных результатов

Для получения новых карборансодержащих кислот и аминов был использован разработанный нами ранее общий подход к синтезу 9-алкилметилсульфониевых производных *нидо*-карборана<sup>17</sup>. Карборансодержащие кислоты 9-НООС(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(Me)S-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (*n* = 1–4) получали двумя способами: в первом из них 9-метилсульфидное производное *нидо*-карборана алкилировали эфирами и нитрилами ω-бромалкановых кислот в кипящем этиловом спирте с последующим кислотным гидролизом образующихся карборансодержащих эфиров и нитрилов, а во втором — алкилирование проводили непосредственно ω-бромалкановыми кислотами (схема 1).

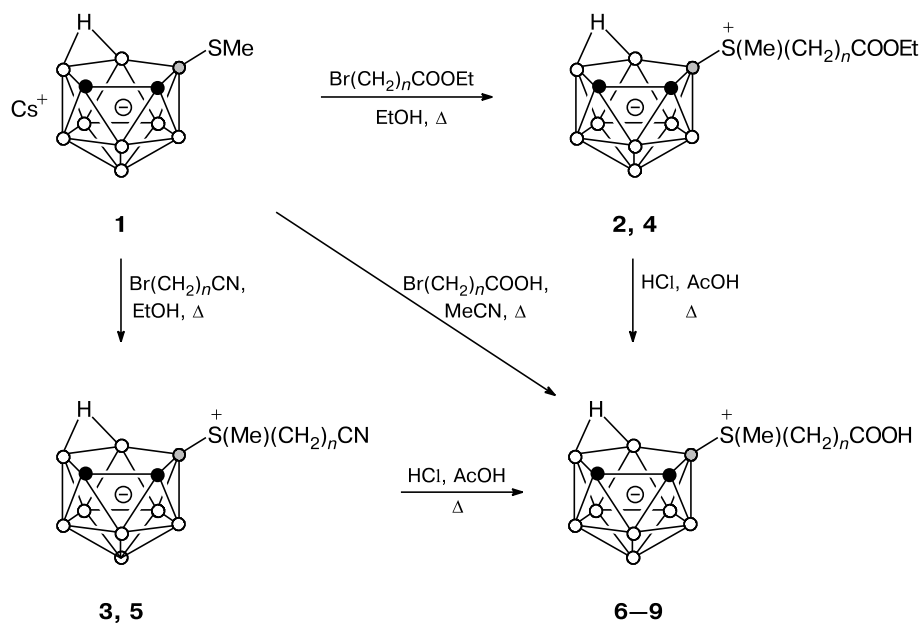
Введение метилсульфидного заместителя в положение 9 *нидо*-карборанового остова приводит к рацемической смеси энантиомеров. В результате алкилирования возникает второй хиральный центр на атоме серы и таким образом образуется смесь диастереомеров (схема 2). Поскольку второй хиральный центр расположен в непосредственной близости от карборанового остова, последний может влиять на направление атаки алкилирующего агента, приводя к некоторому избытку одного из изомеров.

Действительно, алкилирование **1** приводит к образованию смесей алкилсульфониевых производных *нидо*-карборана в соотношении, варьирующемся от 1 : 1 до 1.5 : 1. Соотношение диастереомеров в смесях определяли путем интегрирования сигналов α-атомов водорода и α-атомов углерода в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.

Карборансодержащие амины 9-H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(Me)S-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>11</sub> (*n* = 2, 3) получали алкилированием 9-метилсульфидного производного *нидо*-карборана **1**

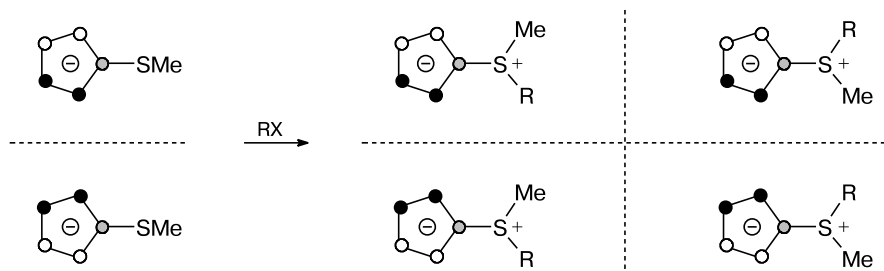
\* Посвящается академику Российской академии наук Г. А. Абакумову в связи с его 80-летием.

Схема 1



$n = 1$  (**2, 6**),  $2$  (**3, 7**),  $3$  (**4, 8**),  $4$  (**5, 9**)

Схема 2

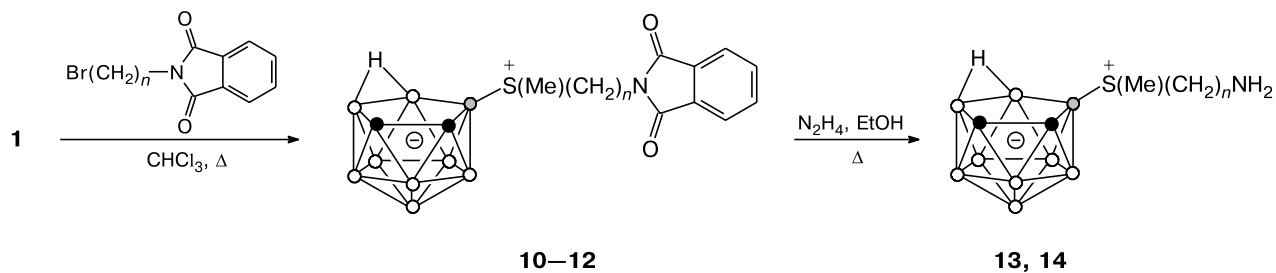


$\omega$ -бромалкил-*N*-фталимидами в хлороформе с последующим снятием фталимидной защиты кипячением с гидразингидратом в этаноле (схема 3).

В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  фталимидного производного **10** наблюдается расщепление сигналов, отвечающих соседним с замещенным атомом бора вер-

шинам В(5) и В(10) (рис. 1; отнесение сигналов выполнено с помощью двумерной  $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$  COSY ЯМР-спектроскопии). При этом соотношение интегральных интенсивностей компонентов в расщепленных сигналах в спектре ЯМР  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  не зависит от растворителя (ацетон- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMCO}-d_6$ )

Схема 3



$n = 1$  (**10**),  $2$  (**11, 13**),  $3$  (**12, 14**)

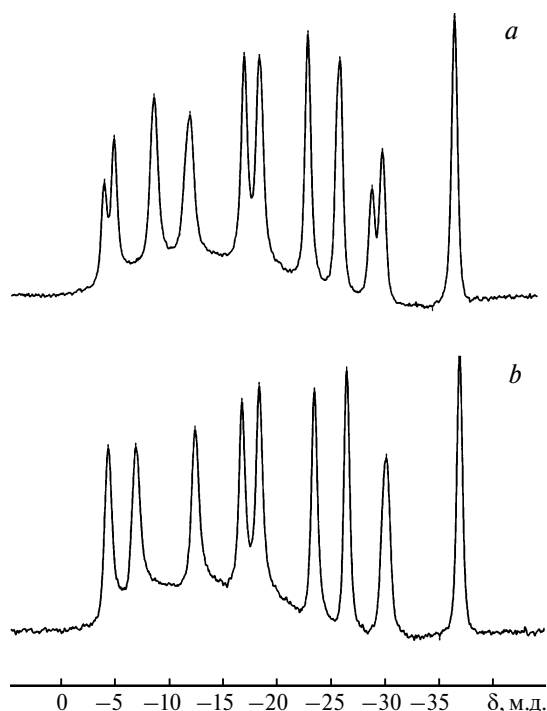


Рис. 1. Спектры  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР соединений **10** (а) и **12** (б) в ацетоне- $d_6$ .

и совпадает с соотношением интегральных интенсивностей диастереомеров в спектре ЯМР  $^1\text{H}$ .

Аналогичная картина наблюдалась ранее<sup>18</sup> в спектрах производных  $9\text{-XCH}_2(\text{Me})\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OMe}$ ), что объясняется  $\text{X}\cdots\text{NB}$ -взаимодействием неподеленной электронной пары гетероатома в  $\beta$ -положении к атому серы с ближайшими к замещенному атому бора  $\text{BH}$ -группами карборанового остова (рис. 2). Это позволяет предположить наличие аналогичных внутримолекулярных взаимодействий в соединении **10**. При этом расщепление сигналов, отвечающих вершинам  $\text{B}(5)$  и  $\text{B}(10)$ , происходит благодаря наличию двух диастереомеров, в одном из которых заместитель направлен «вверх» и взаимодействует с вершиной  $\text{B}(10)$ , а в другом — направлен «вниз» и взаимодействует с вершиной  $\text{B}(5)$ .

Полученные карборансодержащие кислоты и амины могут быть использованы для присоединения к биомолекулам, обладающим высокой троп-

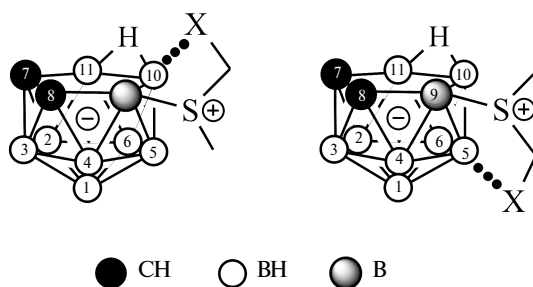


Рис. 2. Внутримолекулярные взаимодействия  $\text{X}\cdots\text{NB}$  в диастереомерах  $9\text{-XCH}_2(\text{Me})\text{S-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$ .

ностью к опухоли, а также для получения борсодержащих наночастиц<sup>19</sup>, которые могут найти применение в качестве БНЗТ-препаратов.

### Экспериментальная часть

9-Метилтиоундекагидро-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат цезия  $\text{Cs}[9\text{-SMe-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]$  (**1**) получен методом, описанным в литературе<sup>18</sup>. Ход реакций контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках Kieselgel 60 F245 («Merck»). Для колоночной хроматографии использовали силикагель Acros Organics 0.060—0.200 мм, 60 Å. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  и  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  регистрировали на приборе «Bruker Avance». Химические сдвиги приведены относительно  $\text{Me}_4\text{Si}$  (для спектров  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) и  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$  (для спектров  $^{11}\text{B}$ ). Для определения мультиплетности борных сигналов использовали спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$ . Масс-спектры получены на масс-спектрометре «Kratos MS 890», масс-спектры высокого разрешения — на масс-спектрометре «Bruker Daltonics microOTOF II».

9-( $\alpha$ -Этилкарбоксиметил)метилсульфонийундекагидро-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат (**2**). К раствору 0.50 г (1.60 ммоль) соединения **1** в 40 мл этанола добавляли по каплям 0.22 мл (0.33 г, 2.00 ммоль)  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Реакционную смесь кипятили в течение 30 ч, ход реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии. Затем реакционную смесь охладили и упарили. Полученный остаток подвергли колоночной хроматографии (элюент —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Получили 0.36 г (86%) смеси диастереомеров (соотношение 1.43 : 1) соединения **2**. Найдено (%): С, 31.08; Н, 8.00; В, 36.37.  $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено (%): С, 31.54; Н, 7.94; В, 36.49. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 4.31 (м, 2 Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.05 (д, 0.59 Н,  $\text{SCHH}$ , осн. изомер,  $J = 15.9$ ); 3.93 (д, 0.59 Н,  $\text{SCHH}$ , осн. изомер,  $J = 15.9$ ); 3.88 (д, 0.41 Н,  $\text{SCHH}$ , мин. изомер,  $J = 16.4$ ); 3.78 (д, 0.41 Н,  $\text{SCHH}$ , мин. изомер,  $J = 16.4$ ); 2.88 (с, 1.24 Н,  $\text{SCH}_3$ , мин. изомер); 2.69 (с, 1.76 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.63 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.19 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 1.35 (т, 1.76 Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , осн. изомер,  $J = 7.2$ ); 1.33 (т, 1.24 Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , мин. изомер,  $J = 7.2$ ); 3.0—0.2 (уш.м, 8 Н,  $\text{BH}$ ); -3.40 (уш.с, 1 Н,  $\text{BH}_{\text{вост}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 164.8 (мин. изомер,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 164.6 (осн. изомер,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 63.51 (осн. изомер,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 63.50 (мин. изомер,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 52.4 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 47.6 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 44.5 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 38.9 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 27.4 (мин. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 24.1 (осн. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 14.2 (осн. изомер,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 14.1 (мин. изомер,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): -4.1 (д, 1 В,  $J = 139$ ); -8.1 (с, 1 В); -11.3 (д, 1 В,  $J = 156$ ); -16.6 (д, 1 В,  $J = 136$ ); -18.3 (д, 1 В,  $J = 164$ ); -23.2 (д, 1 В,  $J = 153$ ); -26.4 (д, 1 В,  $J = 144$ ); -29.3 (д, 1 В,  $J = 115$ ); -36.4 (д, 1 В,  $J = 146$ ). Масс-спектр (EI), найдено:  $m/z$  266  $[\text{M}]^+$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено  $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ :  $[\text{M}]^+ = 266$ .

9-( $\beta$ -Карбонитрилэтил)метилсульфонийундекагидро-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборат (**3**). Синтез проводили аналогично вышеописанной методике с использованием 0.50 г (1.60 ммоль) соединения **1** и 0.20 мл (0.32 г, 2.40 ммоль)  $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$ . Продукт очищали методом колоночной хроматографии (элюент —  $\text{CHCl}_3$ ). Получили 0.26 г (70%) смеси диастереомеров (соотношение 1.27 : 1) соединения **3**. Найдено (%): С, 31.11; Н, 7.84; N, 5.98; В, 41.72.  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_9\text{NS}$ . Вычислено (%): С, 30.85; Н, 7.77; N, 6.00; В, 41.65. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (метанол- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.49 (м, 1.12 Н,  $\text{SCH}_2$ , осн. изомер); 3.39 (м, 0.88 Н,  $\text{SCH}_2$ , мин. изомер); 3.15 (т, 1 Н,  $\text{CH}_2\text{CN}$ , осн. изомер,  $J = 6.9$ ); 3.08 (т, 1 Н,  $\text{CH}_2\text{CN}$ , мин.

изомер,  $J = 6.8$ ); 2.86 (с, 1.32 Н,  $\text{SCH}_3$ , мин. изомер); 2.73 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.70 (с, 1.68 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.18 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 3.0–0.1 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.31 (уш.с, 1 Н, ВНВ<sub>мокр</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (метанол- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.): 121.6 ( $\text{CN}$ ); 44.2 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 41.9 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 39.0 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 36.8 (осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 36.3 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 33.0 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 24.0 (мин. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 23.7 (осн. изомер,  $\text{SCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  (метанол- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): –4.2 (д, 1 В,  $J = 138$ ); –7.7 (с, 1 В); –11.8 (д, 1 В,  $J = 155$ ); –16.7 (д, 1 В,  $J = 133$ ); –18.3 (д, 1 В,  $J = 161$ ); –23.3 (д, 1 В,  $J = 152$ ); –26.5 (д, 1 В,  $J = 144$ ); –29.8 (д, 1 В,  $J = 134$ ); –36.8 (д, 1 В,  $J = 145$ ). Масс-спектр (EI), найдено:  $m/z$  233  $[\text{M}]^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_9\text{NS}$ . Вычислено  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_9\text{NS}$ :  $[\text{M}]^+ = 233$ .

**9-( $\gamma$ -Этилкарбоксыпропил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (4).** Синтез проводили аналогично вышеописанной методике с использованием 0.30 г (0.96 ммоль) соединения **1** и 0.19 г (0.96 ммоль)  $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ . Получили 0.15 г (54 %) смеси диастереомеров (соотношение 1.5 : 1) соединения **4**. Найдено (%): С, 36.48; Н, 8.49; В, 32.99.  $\text{C}_9\text{H}_{25}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено (%): С, 36.69; Н, 8.55; В, 33.02. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 4.18 (к, 1.2 Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , осн. изомер,  $J = 7.1$ ); 4.31 (к, 0.8 Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , мин. изомер,  $J = 7.1$ ); 3.16 (м, 1.6 Н,  $\text{SCH}_2$ , осн. изомер +  $\text{SCHH}$ , мин. изомер); 2.98 (д.д.д, 0.4 Н,  $\text{SCHH}$ , мин. изомер,  $J = 6.0$ ,  $J = 9.1$ ,  $J = 13.1$ ); 2.75 (с, 1.2 Н,  $\text{SCH}_3$ , мин. изомер); 2.58 (с, 1.8 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.55 (м, 2.2 Н,  $\text{CH}_2\text{COOEt}$ , осн. изомер +  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.49 (д.т, 0.8 Н,  $\text{CH}_2\text{COOEt}$ , мин. изомер,  $J = 4.1$ ,  $J = 6.4$ ); 2.19 (м, 2.2 Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , осн. изомер +  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.12 (м, 0.8 Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , мин. изомер); 2.19 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 1.29 (т, 1.8 Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , осн. изомер,  $J = 7.1$ ); 1.27 (т, 1.2 Н,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ , мин. изомер,  $J = 7.1$ ); 2.9–0.4 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.38 (уш.с, 1 Н, ВНВ<sub>мокр</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 171.8 ( $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 61.1 (осн. изомер,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 61.0 (мин. изомер,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 52.3 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 44.7 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 41.8 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 38.5 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 32.34 (осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{COOEt}$ ); 32.25 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{COOEt}$ ); 26.3 (мин. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 23.3 (осн. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 21.4 (осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 21.1 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 14.22 (осн. изомер,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 14.20 (мин. изомер,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): –4.2 (д, 1 В,  $J = 145$ ); –7.9 (с, 1 В); –11.5 (д, 1 В,  $J = 153$ ); –16.5 (д, 1 В,  $J = 159$ ); –18.2 (д, 1 В,  $J = 169$ ); –23.4 (д, 1 В,  $J = 152$ ); –26.4 (д, 1 В,  $J = 144$ ); –29.6 (д, 1 В,  $J = 135$ ); –36.5 (д, 1 В,  $J = 149$ ). Масс-спектр (EI), найдено:  $m/z$  294  $[\text{M}]^+$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{25}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено  $\text{C}_9\text{H}_{25}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ :  $[\text{M}]^+ = 294$ .

**9-( $\delta$ -Карбонитрилбутил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (5).** Синтез проводили аналогично вышеописанной методике с использованием 0.30 г (0.96 ммоль) соединения **1** и 0.16 г (0.96 ммоль)  $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ . Получили 0.21 г (84%) смеси диастереомеров (соотношение 1.5 : 1) соединения **5**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.17 (м, 0.6 Н,  $\text{SCHH}$ , осн. изомер); 3.11 (м, 1 Н,  $\text{SCHH}$ , осн. изомер +  $\text{SCHH}$ , мин. изомер); 2.92 (м, 0.4 Н,  $\text{SCHH}$ , мин. изомер); 2.76 (с, 1.2 Н,  $\text{SCH}_3$ , мин. изомер); 2.58 (с, 1.8 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.51 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.50 (т, 1.2 Н,  $\text{CH}_2\text{CN}$ , осн. изомер,  $J = 6.5$ ); 2.45 (т, 0.8 Н,  $\text{CH}_2\text{CN}$ , мин. изомер,  $J = 6.4$ ); 2.21 (м, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.06 (м, 2 Н,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ); 1.90 (м, 2 Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ); 3.1–0.1 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.32 (уш.с, 1 Н, ВНВ<sub>мокр</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 119.3 (осн. изомер,  $\text{CN}$ ); 118.8 (мин. изомер,  $\text{CN}$ ); 51.9 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 44.8 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 41.8 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 38.6 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 27.0 (мин. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 25.2 (осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 25.0 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ); 24.33 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ); 24.25 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ); 23.6 (осн. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 17.1

(осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ); 17.0 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): –4.2 (д, 1 В,  $J = 132$ ); –7.8 (с, 1 В); –11.6 (д, 1 В,  $J = 158$ ); –16.7 (д, 1 В,  $J = 164$ ); –18.3 (д, 1 В,  $J = 163$ ); –23.5 (д, 1 В,  $J = 149$ ); –26.5 (д, 1 В,  $J = 146$ ); –29.6 (д, 1 В,  $J = 130$ ); –36.5 (д, 1 В,  $J = 145$ ). Масс-спектр (EI), найдено:  $m/z$  261  $[\text{M}]^+$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{B}_9\text{NS}$ . Вычислено  $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{B}_9\text{NS}$ :  $[\text{M}]^+ = 261$ .

**9-( $\alpha$ -Карбоксиметил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (6).** К навеске соединения **2**, массой 0.26 г (1.00 ммоль) добавили 20 мл ледяной уксусной кислоты. Суспензию перемешивали до полного растворения осадка, затем добавили 10 мл конц. соляной кислоты и полученный раствор кипятили в течение 10 ч. Реакционную смесь охладили и упарили. Полученный остаток подвергли колоночной хроматографии на силикагеле (элюент —  $\text{CHCl}_3$ ). Получили 0.22 г (92%) смеси диастереомеров (соотношение 1.43 : 1) соединения **6**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (метанол- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 4.22 (д, 0.59 Н,  $\text{SCHH}$ , осн. изомер,  $J = 15.9$ ); 4.14 (д, 0.59 Н,  $\text{SCHH}$ , осн. изомер,  $J = 15.9$ ); 4.06 (д, 0.41 Н,  $\text{SCHH}$ , мин. изомер,  $J = 16.2$ ); 3.98 (д, 0.41 Н,  $\text{SCHH}$ , мин. изомер,  $J = 16.2$ ); 2.84 (с, 1.24 Н,  $\text{SCH}_3$ , мин. изомер); 2.71 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.68 (с, 1.76 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.13 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.9–0.1 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.32 (уш.с, 1 Н, ВНВ<sub>мокр</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (метанол- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.): 171.4 (мин. изомер,  $\text{COOH}$ ); 170.6 (осн. изомер,  $\text{COOH}$ ); 52.0 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 39.8 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 37.7 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 37.1 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 25.0 (мин. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 22.3 (осн. изомер,  $\text{SCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  (метанол- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): –4.2 (д, 1 В,  $J = 136$ ); –7.2 (с, 1 В); –12.1 (д, 1 В,  $J = 153$ ); –16.9 (д, 1 В,  $J = 127$ ); –18.5 (д, 1 В,  $J = 163$ ); –23.3 (д, 1 В,  $J = 151$ ); –26.6 (д, 1 В,  $J = 142$ ); –30.0 (д, 1 В,  $J = 121$ ); –37.0 (д, 1 В,  $J = 143$ ). Масс-спектр (EI), найдено:  $m/z$  238  $[\text{M}]^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено  $\text{C}_5\text{H}_{17}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ :  $[\text{M}]^+ = 238$ .

**9-( $\beta$ -Карбоксиэтил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (7).** А. Синтез проводили аналогично вышеописанной методике с использованием 0.16 г (0.69 ммоль) соединения **3**. Получили 0.14 г (82%) смеси диастереомеров (соотношение 1.27 : 1) соединения **7**.

Б. Синтез проводили аналогично методике, описанной для получения соединения **2**, с использованием 0.47 г (1.50 ммоль) соединения **1**, 0.34 г (2.25 ммоль)  $\text{Br}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$  и 70 мл ацетонитрила  $\text{MeCN}$ . Полученный после упаривания реакционной смеси остаток растворили в смеси 20 мл воды и 20 мл хлористого метилена. Органическую фракцию отделили, высушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , отфильтровали и упарили. Полученный остаток подвергли колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — ацетон). Получили 0.29 г (76%) смеси диастереомеров (соотношение 1 : 1) соединения **7**. Найдено (%): С, 28.24; Н, 7.63; В, 38.42.  $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ . Вычислено (%): С, 28.53; Н, 7.58; В, 38.52. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 11.20 (уш.с, 1 Н,  $\text{COOH}$ ); 3.49 (д.т, 1 Н,  $\text{SCH}_2$ ,  $J = 3.0$ ,  $J = 7.2$ ); 3.39 (д.т, 1 Н,  $\text{SCH}_2$ ,  $J = 15.9$ ,  $J = 7.2$ ); 3.05 (т, 1 Н,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J = 7.2$ ); 3.00 (т, 1 Н,  $\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $J = 7.2$ ); 2.94 (с, 1.5 Н,  $\text{SCH}_3$ ); 2.81 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 2.78 (с, 1.5 Н,  $\text{SCH}_3$ ); 2.17 (уш.с, 1 Н,  $\text{CH}_{\text{carb}}$ ); 3.0–0.2 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.24 (уш.с, 1 Н, ВНВ<sub>мокр</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 171.9 ( $\text{COOH}$ ); 171.8 ( $\text{COOH}$ ); 52.2 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 40.9 ( $\text{SCH}_2$ ); 38.4 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 38.3 ( $\text{SCH}_2$ ); 30.8 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 30.6 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 25.9 ( $\text{SCH}_3$ ); 23.5 ( $\text{SCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (метанол- $d_4$ ,  $\delta$ , м.д.): 172.2 ( $\text{COOH}$ ), 172.1 ( $\text{COOH}$ ), 52.0 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 39.8 ( $\text{SCH}_2$ ); 37.8 ( $\text{SCH}_2$ ); 37.1 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 29.9 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 29.7 ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ); 25.0 ( $\text{SCH}_3$ ); 22.3 ( $\text{SCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): –4.4 (д, 1 В,  $J = 138$ ); –7.0 (с, 1 В); –12.4 (д, 1 В,  $J = 155$ ); –16.8 (д, 1 В,  $J = 133$ ); –18.4 (д, 1 В,  $J = 161$ ); –23.4 (д, 1 В,  $J = 152$ );

–26.4 (д, 1 В,  $J = 144$ ); –30.0 (д, 1 В,  $J = 134$ ); –36.9 (д, 1 В,  $J = 145$ ). Масс-спектр (EI), найдено:  $m/z$  252  $[M]^+$ ,  $C_6H_{19}B_9O_2S$ . Вычислено  $C_6H_{19}B_9O_2S$ :  $[M]^+ = 252$ .

**9-( $\gamma$ -Карбоксипропил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (8).** Синтез проводили аналогично методике, описанной для получения соединения **2** с использованием 0.47 г (1.50 ммоль) соединения **1** и 0.38 г (2.25 ммоль)  $B_7(CH_2)_3COOH$ . Полученный после упаривания реакционной смеси остаток растворили в смеси 20 мл воды и 20 мл хлористого метилена. Органическую фракцию отделили, высушили над  $Na_2SO_4$ , отфильтровали и упарили. Полученный остаток подвергли колоночной хроматографии на силикагеле (элюент — ацетон). Получили 0.27 г (68%) смеси диастереомеров (соотношение 1.16 : 1) соединения **8**. Найдено (%): С, 31.42; Н, 8.01; В, 36.56.  $C_7H_{21}B_9O_2S$ . Вычислено (%): С, 31.54; Н, 7.94; В, 36.49. Спектр ЯМР  $^1H$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 10.89 (уш.с, 1 Н,  $COOH$ ); 3.36 (т, 1.08 Н,  $SCH_2$ , осн. изомер,  $J = 7.1$ ); 3.39 (м, 0.92 Н,  $SCH_2$ , мин. изомер); 2.89 (с, 1.39 Н,  $SCH_3$ , мин. изомер); 2.80 (уш.с, 1 Н,  $CH_{carb}$ ); 2.73 (с, 1.61 Н,  $SCH_3$ , осн. изомер); 2.60 (т, 1.08 Н,  $CH_2COOH$ , осн. изомер,  $J = 7.1$ ); 2.57 (т, 0.92 Н,  $CH_2COOH$ , мин. изомер,  $J = 7.1$ ); 2.19 (м, 3 Н,  $CH_2CH_2CH_2 + CH_{carb}$ ); 3.0–0.2 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.22 (уш.с, 1 Н,  $VNB_{мост}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 173.5 ( $COOH$ ); 51.2 ( $C_{carb}$ ); 45.0 (осн. изомер,  $SCH_2$ ); 42.3 (мин. изомер,  $SCH_2$ ); 37.6 ( $C_{carb}$ ); 32.4 (осн. изомер,  $CH_2COOH$ ); 32.3 (мин. изомер,  $CH_2COOH$ ); 25.5 (мин. изомер,  $SCH_3$ ); 23.2 (осн. изомер,  $SCH_3$ ); 22.1 (осн. изомер,  $CH_2CH_2CH_2$ ); 22.0 (мин. изомер,  $CH_2CH_2CH_2$ ). Спектр ЯМР  $^{11}B$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): –4.2 (д, 1 В,  $J = 142$ ); –6.7 (с, 1 В); –12.4 (д, 1 В,  $J = 156$ ); –16.7 (д, 1 В,  $J = 148$ ); –18.4 (д, 1 В,  $J = 151$ ); –23.4 (д, 1 В,  $J = 152$ ); –26.4 (д, 1 В,  $J = 148$ ); –30.0 (д, 1 В,  $J = 100$ ); –36.9 (д, 1 В,  $J = 140$ ). Масс-спектр (EI), найдено:  $m/z$   $[M]^+$ , 266  $C_7H_{21}B_9O_2S$ . Вычислено  $C_7H_{21}B_9O_2S$ :  $[M]^+ = 266$ .

**9-( $\delta$ -Карбоксибутил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (9).** А. Синтез проводили по методике, аналогичной описанной для получения соединения **6**, с использованием 0.45 г (1.15 ммоль) соединения **5**. Получили 0.26 г (80%) смеси диастереомеров (соотношение 1.5 : 1) соединения **9**.

Б. Синтез проводили по методике, аналогичной описанной для получения соединения **8**, с использованием 0.47 г (1.50 ммоль) соединения **1** и 0.41 г (2.25 ммоль)  $B_7(CH_2)_4COOH$ . Остаток после упаривания реакционной смеси растворили в 15 мл хлороформа и промыли водой (10×100 мл). Органическую фракцию отделили, высушили над  $Na_2SO_4$ , отфильтровали и упарили. Получили 0.34 г (81%) смеси диастереомеров (соотношение 1.37 : 1) соединения **9**. Спектр ЯМР  $^1H$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 10.63 (уш.с, 1 Н,  $COOH$ ); 3.32 (м, 1.16 Н,  $SCH_2$ , осн. изомер); 3.21 (м, 0.84 Н,  $SCH_2$ , мин. изомер); 2.87 (с, 1.27 Н,  $SCH_3$ , мин. изомер); 2.79 (уш.с, 1 Н,  $CH_{carb}$ ); 2.71 (с, 1.73 Н,  $SCH_3$ , осн. изомер); 2.43 (т, 1.16 Н,  $CH_2COOH$ , осн. изомер,  $J = 7.1$ ); 2.41 (т, 0.84 Н,  $CH_2COOH$ , мин. изомер,  $J = 7.1$ ); 2.15 (уш.с, 1 Н,  $CH_{carb}$ ); 1.99 (м, 2 Н,  $SCH_2CH_2$ ); 1.80 (м, 2 Н,  $CH_2CH_2COOH$ ); 3.0–0.1 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.29 (уш.с, 1 Н,  $VNB_{мост}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 174.2 ( $COOH$ ); 51.7 ( $C_{carb}$ ); 45.5 (осн. изомер,  $SCH_2$ ); 42.8 (мин. изомер,  $SCH_2$ ); 37.5 ( $C_{carb}$ ); 33.3 ( $CH_2COOH$ ); 26.0 (мин. изомер,  $SCH_3$ ); 25.9 (осн. изомер,  $SCH_2CH_2$ ); 25.4 (мин. изомер,  $SCH_2CH_2$ ); 24.2 (осн. изомер,  $SCH_3$ ); 23.1 ( $CH_2CH_2COOH$ ). Спектр ЯМР  $^{11}B$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): –4.3 (д, 1 В,  $J = 146$ ); –6.8 (с, 1 В); –12.5 (д, 1 В,  $J = 161$ ); –16.7 (д, 1 В,  $J = 159$ ); –18.3 (д, 1 В,  $J = 165$ ); –23.5 (д, 1 В,  $J = 161$ ); –26.5 (д, 1 В,  $J = 138$ ); –30.2 (д, 1 В,  $J = 133$ ); –36.9 (д, 1 В,  $J = 147$ ). Масс-спектр (EI),

найдено:  $m/z$  280  $[M]^+$ ,  $C_8H_{23}B_9O_2S$ . Вычислено  $C_7H_{21}B_9O_2S$ :  $[M]^+ = 280$ .

**9-( $\alpha$ -{ $N$ -Фталид}метил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (10).** Синтез проводили по методике, аналогичной описанной для получения соединения **2**, с использованием 0.31 г (1.00 ммоль) соединения **1**, 0.36 г (1.50 ммоль)  $B_7CH_2(CO)_2C_6H_4$  и 70 мл хлороформа. Полученный остаток подвергли колоночной хроматографии (элюент —  $CHCl_3$ ). Получили 0.26 г (80%) смеси диастереомеров (соотношение 1.28 : 1) соединения **10**. Спектр ЯМР  $^1H$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 7.78 (м, 4 Н,  $ArH$ ); 5.52 (д, 0.56 Н,  $SCHH$ , осн. изомер,  $J = 13.3$ ); 5.43 (д, 0.56 Н,  $SCHH$ , осн. изомер,  $J = 13.3$ ); 5.40 (д, 0.44 Н,  $SCHH$ , мин. изомер,  $J = 13.1$ ); 5.33 (д, 0.44 Н,  $SCHH$ , мин. изомер,  $J = 13.1$ ); 3.00 (с, 1.31 Н,  $SCH_3$ , мин. изомер); 2.89 (уш.с, 1 Н,  $CH_{carb}$ ); 2.87 (с, 1.69 Н,  $SCH_3$ , осн. изомер); 2.16 (уш.с, 1 Н,  $CH_{carb}$ ); 3.0–0.1 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.29 (уш.с, 1 Н,  $VNB_{мост}$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 7.45 (м, 4 Н,  $ArH$ ); 4.40 (д, 0.56 Н  $SCHH$ , осн. изомер,  $J = 12.5$ ); 4.37 (д, 0.44 Н,  $SCHH$ , мин. изомер,  $J = 13.4$ ); 5.25 (д, 0.56 Н,  $SCHH$ , осн. изомер,  $J = 12.5$ ); 3.97 (д, 0.44 Н,  $SCHH$ , мин. изомер,  $J = 13.4$ ); 2.55 (уш.с, 0.43 Н,  $CH_{carb}$ , мин. изомер); 2.53 (с, 1.31 Н,  $SCH_3$ , мин. изомер); 2.51 (с, 1.69 Н,  $SCH_3$ , осн. изомер); 2.25 (уш.с, 0.57 Н,  $CH_{carb}$ , осн. изомер); 2.20 (уш.с, 0.43 Н,  $CH_{carb}$ , мин. изомер); 2.06 (уш.с, 0.57 Н,  $CH_{carb}$ , осн. изомер); 3.1–0.2 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.33 (уш.с, 1 Н,  $VNB_{мост}$ ). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $DMCO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): 8.01 (м, 2 Н,  $ArH$ ); 7.93 (м, 2 Н,  $ArH$ ); 5.39 (д, 0.56 Н,  $SCHH$ , осн. изомер,  $J = 13.1$ ); 5.33 (д, 0.56 Н,  $SCHH$ , осн. изомер,  $J = 13.1$ ); 5.31 (д, 0.44 Н,  $SCHH$ , мин. изомер,  $J = 12.8$ ); 5.24 (д, 0.44 Н,  $SCHH$ , мин. изомер,  $J = 12.8$ ); 3.04 (уш.с, 0.43 Н,  $CH_{carb}$ , мин. изомер); 2.89 (уш.с, 0.57 Н,  $CH_{carb}$ , осн. изомер); 2.83 (с, 1.31 Н,  $SCH_3$ , мин. изомер); 2.72 (с, 1.69 Н,  $SCH_3$ , осн. изомер); 2.21 (уш.с, 0.43 Н,  $CH_{carb}$ , мин. изомер); 2.17 (уш.с, 0.57 Н,  $CH_{carb}$ , осн. изомер); 3.5–0.3 (уш.м, 8 Н, ВН); –3.33 (уш.с, 1 Н,  $VNB_{мост}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.6 (осн. изомер,  $CO$ ); 167.5 (мин. изомер,  $CO$ ); 136.0 (осн. изомер,  $o-C_{Ar}$ ); 135.9 (мин. изомер,  $o-C_{Ar}$ ); 132.78 (мин. изомер,  $ipso-C_{Ar}$ ); 132.78 (осн. изомер,  $ipso-C_{Ar}$ ); 124.7 (осн. изомер,  $m-C_{Ar}$ ); 124.6 (мин. изомер,  $m-C_{Ar}$ ); 52.1 ( $C_{carb}$ ); 49.9 (осн. изомер,  $SCH_2$ ); 49.2 (минорный изомер,  $SCH_2$ ); 39.2 ( $C_{carb}$ ); 24.7 (минорный изомер,  $SCH_3$ ); 23.1 (осн. изомер,  $SCH_3$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 130.3 ( $CO$ ); 130.0 ( $o-C_{Ar}$ ); 129.9 (осн. изомер,  $ipso-C_{Ar}$ ); 129.8 (мин. изомер,  $ipso-C_{Ar}$ ); 129.7 ( $m-C_{Ar}$ ); 52.1 ( $C_{carb}$ ); 51.1 (осн. изомер,  $SCH_2$ ); 47.7 (минорный изомер,  $SCH_2$ ); 38.7 ( $C_{carb}$ ); 25.0 (минорный изомер,  $SCH_3$ ); 22.7 (осн. изомер,  $SCH_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}B$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): –3.7 (д, 0.44 В,  $J = 133$ ); –4.6 (д, 0.56 В,  $J = 136$ ); –8.4 (с, 1 В); –11.8 (д, 1 В,  $J = 145$ ); –16.9 (д, 1 В,  $J = 137$ ); –18.4 (д, 1 В,  $J = 163$ ); –23.0 (д, 1 В,  $J = 149$ ); –26.0 (д, 1 В,  $J = 145$ ); –29.0 (д, 0.44 В,  $J = 106$ ); –30.0 (д, 0.56 В,  $J = 111$ ); –36.9 (д, 1 В,  $J = 145$ ). Спектр ЯМР  $^{11}B$  ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): –3.7 (д, 0.44 В,  $J = 126$ ); –4.0 (д, 0.56 В,  $J = 126$ ); –9.1 (с, 1 В); –10.5 (д, 1 В,  $J = 152$ ); –16.6 (д, 1 В,  $J = 139$ ); –18.1 (д, 1 В,  $J = 122$ ); –22.7 (д, 1 В,  $J = 151$ ); –25.9 (д, 1 В,  $J = 142$ ); –28.9 (д, 0.44 В,  $J = 107$ ); –29.4 (д, 0.56 В,  $J = 107$ ); –36.6 (д, 1 В,  $J = 140$ ). Спектр ЯМР  $^{11}B$  ( $DMCO-d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/Гц$ ): –4.1 (д, 0.44 В); –4.9 (д, 0.56 В); –8.0 (с, 1 В); –12.1 (д, 1 В); –17.0 (д, 1 В); –18.2 (д, 1 В); –22.9 (д, 1 В); –26.1 (д, 1 В); –29.3 (д, 0.44 В); –30.2 (д, 0.56 В); –37.0 (д, 1 В). Масс-спектр (ESI), найдено:  $m/z$  339.2018  $[M - H]^+$ ,  $C_{12}H_{19}B_9NO_2S$ . Вычислено  $C_{12}H_{19}B_9O_2S$ :  $[M - H]^+ = 339.2025$ .

**9-( $\beta$ -{ $N$ -Фталид}этил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (11).** Синтез проводили

по методике, аналогичной описанной для получения соединения **10**, с использованием 0.47 г (1.50 ммоль) соединения **1** и 0.57 г (2.25 ммоль)  $\text{Vr}(\text{CH}_2)_2(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ . Полученный остаток подвергли колоночной хроматографией на силикагеле (элюент —  $\text{CHCl}_3$ ). Получили 0.39 г (75 %) смеси диастереомеров (соотношение: 1.28 : 1) соединения **11**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.90 (м, 4 Н,  $\text{ArH}$ ); 4.29 (д.т, 1.12 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ , осн. изомер,  $J = 3.4$ ,  $J = 5.9$ ); 4.21 (м, 0.88 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ , мин. изомер); 3.70 (т, 1.12 Н,  $\text{SCH}_2$ ,  $J = 5.9$ ); 3.54 (м, 0.88 Н,  $\text{SCH}_2$ ); 3.01 (с, 1.31 Н,  $\text{SCH}_3$ , мин. изомер); 2.86 (уш.с, 0.57 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ , осн. изомер); 2.78 (с, 2.12 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер +  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ , мин. изомер); 2.14 (уш.с, 0.43 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ , мин. изомер); 2.06 (уш.с, 0.57 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ , осн. изомер); 3.0—0.2 (уш.м, 8 Н,  $\text{VH}$ ); —3.30 (уш.с, 1 Н,  $\text{VHV}_{\text{мост}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 167.8 (осн. изомер,  $\text{CO}$ ); 167.7 (мин. изомер,  $\text{CO}$ ); 134.53 (осн. изомер,  $o\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 134.49 (мин. изомер,  $o\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 132.11 (осн. изомер,  $ipso\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 132.08 (мин. изомер,  $ipso\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 123.3 (осн. изомер,  $m\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 123.2 (мин. изомер,  $m\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 51.8 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 45.8 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 42.2 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 37.1 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 34.7 (осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 34.4 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 25.5 (мин. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 23.5 (осн. изомер,  $\text{SCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): —4.2 (д, 1 В,  $J = 140$ ); —6.8 (с, 1 В); —12.3 (д, 1 В,  $J = 154$ ); —16.7 (д, 1 В,  $J = 145$ ); —18.4 (д, 1 В,  $J = 162$ ); —23.5 (д, 1 В,  $J = 149$ ); —26.6 (д, 1 В,  $J = 141$ ); —29.9 (д, 1 В,  $J = 112$ ); —36.9 (д, 1 В,  $J = 143$ ). Масс-спектр (ESI), найдено:  $m/z$  353.2173  $[\text{M} - \text{H}]^+$ ,  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{B}_9\text{NO}_2\text{S}$ . Вычислено  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ :  $[\text{M} - \text{H}]^+ = 353.2183$ .

**9-( $\gamma$ -*N*-Фталимид)пропил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (12).** Синтез проводили по методике, аналогичной описанной для получения соединения **10**, с использованием 0.47 г (1.50 ммоль) соединения **1** и 0.60 г (2.25 ммоль)  $\text{Vr}(\text{CH}_2)_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ . Полученный остаток подвергли колоночной хроматографии на силикагеле (элюент —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Получили 0.44 г (83 %) смеси диастереомеров (соотношение 1.5 : 1) соединения **12**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 7.87 (м, 4 Н,  $\text{ArH}$ ); 3.91 (т, 1.2 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ , осн. изомер,  $J = 6.5$ ); 3.87 (т, 0.8 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ , мин. изомер,  $J = 6.7$ ); 3.35 (м, 2 Н,  $\text{SCH}_2$ ); 2.87 (с, 1.2 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.77 (уш.с, 1 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ ); 2.72 (с, 1.8 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.13 (уш.с, 1 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ ); 3.91 (квинт, 1.2 Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , осн. изомер,  $J = 6.7$ ); 3.87 (квинт, 0.8 Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , мин. изомер,  $J = 6.5$ ); 2.8—0.1 (уш.м, 8 Н,  $\text{VH}$ ); —3.30 (уш.с, 1 Н,  $\text{VHV}_{\text{мост}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 168.94 (осн. изомер,  $\text{CO}$ ); 168.9 (мин. изомер,  $\text{CO}$ ); 135.11 (осн. изомер,  $o\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 135.08 (мин. изомер,  $o\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 133.16 ( $ipso\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 123.9 (осн. изомер,  $m\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 123.8 (мин. изомер,  $m\text{-C}_{\text{Ar}}$ ); 51.7 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 43.3 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 40.5 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 37.4 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 36.9 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ); 26.1 (осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 26.0 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 25.5 (мин. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 23.2 (осн. изомер,  $\text{SCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): —4.4 (д, 1 В,  $J = 141$ ); —6.9 (с, 1 В),  $J = 156$ ); —23.5 (д, 1 В,  $J = 150$ ); —26.5 (д, 1 В,  $J = 146$ ); —18.4 (д, 1 В,  $J = 118$ ); —38.9 (д, 1 В,  $J = 142$ ). Масс-спектр (ESI), найдено:  $m/z$   $[\text{M} - \text{H}]^+$ , 367.2344  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{B}_9\text{NO}_2\text{S}$ . Вычислено  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{B}_9\text{O}_2\text{S}$ :  $[\text{M} - \text{H}]^+ = 367.2340$ .

**9-( $\beta$ -Аминоэтил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (13).** К раствору 0.30 г (0.89 ммоль) соединения **11** в 70 мл этанола добавили 0.86 мл (0.89 г, 17.8 ммоль)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Реакционную смесь кипятили до полного исчезновения исходного вещества на ТСХ. Затем реакционную смесь отфильтровали и упарили. Остаток растворили в смеси  $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ . Органическую фракцию отделили, высушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , отфильтровали и упарили. Полу-

чили 0.16 г (80%) смеси диастереомеров (соотношение 1.28 : 1) соединения **13**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.76 (т, 1.12 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ , осн. изомер,  $J = 6.0$ ); 3.79 (т, 0.88 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ , мин. изомер,  $J = 6.1$ ); 3.28 (м, 1.12 Н,  $\text{SCH}_2$ , осн. изомер); 3.28 (д.т, 0.88 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ , мин. изомер),  $J = 14.5$ ,  $J = 6.1$ ); 2.90 (с, 1.31 Н,  $\text{SCH}_3$ , мин. изомер); 2.77 (уш.с, 1 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ ); 2.73 (с, 1.69 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.15 (уш.с, 1 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ ); 3.0—0.1 (уш.м, 8 Н,  $\text{VH}$ ); —3.20 (уш.с, 1 Н,  $\text{VHV}_{\text{мост}}$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): —4.3 (д, 1 В,  $J = 138$ ); —6.5 (с, 1 В); —12.5 (д, 1 В,  $J = 152$ ); —16.9 (д, 1 В,  $J = 134$ ); —18.4 (д, 1 В,  $J = 167$ ); —23.4 (д, 1 В,  $J = 151$ ); —26.6 (д, 1 В,  $J = 142$ ); —30.1 (д, 1 В,  $J = 132$ ); —37.0 (д, 1 В,  $J = 144$ ).

**9-( $\gamma$ -Аминопропил)метилсульфонийундекадекагидро-7,8-дикарба-нидо-ундекаборат (14).** Синтез проводили по методике, аналогичной вышеописанной, с использованием 0.40 г (1.14 ммоль) соединения **12** и 1.09 мл (1.13 г, 22.8 ммоль)  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Получили 0.25 г (92%) смеси диастереомеров (соотношение 1.5 : 1) соединения **14**. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): 3.37 (т, 1.2 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ , осн. изомер,  $J = 5.9$ ); 3.34 (т, 0.8 Н,  $\text{CH}_2\text{N}$ , мин. изомер,  $J = 6.0$ ); 3.28 (м, 2 Н,  $\text{SCH}_2$ ); 2.87 (с, 1.2 Н,  $\text{SCH}_3$ , мин. изомер); 2.80 (уш.с, 1 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}}$ ); 2.70 (с, 1.8 Н,  $\text{SCH}_3$ , осн. изомер); 2.15 (м, 3 Н,  $\text{SCH}_{\text{carb}} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3.0—0.1 (уш.м, 8 Н,  $\text{VH}$ ); —3.30 (уш.с, 1 Н,  $\text{VHV}_{\text{мост}}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 51.7 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 49.8 (осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 49.7 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{N}$ ); 43.3 (осн. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 41.4 (мин. изомер,  $\text{SCH}_2$ ); 38.3 ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ); 26.1 (осн. изомер,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 26.0 (мин. изомер,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 25.5 (мин. изомер,  $\text{SCH}_3$ ); 23.4 (осн. изомер,  $\text{SCH}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  (ацетон- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.,  $J/\text{Гц}$ ): —4.3 (д, 1 В,  $J = 141$ ); —6.7 (с, 1 В); —12.5 (д, 1 В,  $J = 152$ ); —17.0 (д, 1 В,  $J = 152$ ); —18.4 (д, 1 В,  $J = 153$ ); —23.5 (д, 1 В,  $J = 152$ ); —26.6 (д, 1 В,  $J = 144$ ); —30.1 (д, 1 В,  $J = 127$ ); —37.0 (д, 1 В,  $J = 142$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-32-00006), Института ядерной физики СО РАН и Новосибирского государственного университета.

## Список литературы

1. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs297/en/>.
2. M. F. Hawthorne, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1993, **32**, 950.
3. A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 1515.
4. И. Б. Сиваев, В. И. Брегадзе, *Рос. хим. журн.*, 2004, **48**, № 4, 109.
5. *Neutron Capture Therapy. Principles and Applications*, Eds W. A. G. Sauerwein, A. Wittig, R. Moss, Y. Nakagawa, Springer Science & Business Media, Berlin, 2012, 554 pp.
6. С. Ю. Таскаев, В. В. Каньгин, *Бор-нейтронозахватная терапия*, Изд-во СО РАН, Новосибирск, 2016, 216 с.
7. T. K. Owonikoko, J. Arbisser, A. Zelnak, H.-K. G. Shu, H. Shim, A. M. Robin, S. N. Kalkanis, T. G. Whitsett, B. Salhia, N. L. Tran, T. Ryken, M. K. Moore, K. M. Egan, J. J. Olson, *Nature Rev., Clin. Oncol.*, 2014, **11**, 203.
8. R. F. Barth, M. G. H. Vicente, O. K. Harling, W. S. Kiger III, J. K. Riley, P. J. Binns, F. M. Wagner, M. Suzuki, T. Aihara, I. Kato, S. Kawabata, *Radiat. Oncol.*, 2012, **7**, 146.
9. S.-I. Miyatake, S. Kawabata, R. Hiramatsu, T. Kuroiwa, M. Suzuki, N. Kondo, K. Ono, *Neurol. Med. Chir. (Tokyo)*, 2016, **56**, 361.
10. V. I. Bregadze, I. B. Sivaev, in *Boron Science: New Technologies and Applications*, Ed. N. S. Hosmane, CRC Press, Boca Raton, 2012, p. 181.

11. M. A. Grin, R. A. Titeev, D. I. Brittal, O. V. Ulybina, A. G. Tsiprovskiy, M. Ya. Berzina, I. A. Lobanova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, A. F. Mironov, *Mendeleev Commun.*, 2011, **21**, 84.
12. A. V. Efremenko, A. A. Ignatova, M. A. Grin, I. B. Sivaev, A. F. Mironov, V. I. Bregadze, A. V. Feofanov, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2014, **13**, 92.
13. R. F. Barth, W. Yang, R. J. Nakkula, Y. Byun, W. Tjarks, L. C. Wu, P. J. Binns, K. J. Riley, *Appl. Radiat. Isotop.*, 2015, **106**, 251.
14. R. N. Grimes, *Carboranes*, Academic Press, London, 2016.
15. M. Yu. Stogniy, I. B. Sivaev, P. V. Petrovskii, V. I. Bregadze, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1817.
16. M. Yu. Stogniy, I. B. Sivaev, I. A. Godovikov, Z. A. Starikova, V. I. Bregadze, S. Qi, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 3865.
17. M. V. Zakharova, I. B. Sivaev, S. A. Anufriev, S. V. Timofeev, K. Yu. Suponitsky, I. A. Godovikov, V. I. Bregadze, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 5044.
18. S. A. Anufriev, I. B. Sivaev, K. Yu. Suponitsky, V. I. Bregadze, *J. Organomet. Chem.*, 2017; DOI:10.1016/j.jorganchem.2017.03.025.
19. J. Wang, L. Chen, J. Ye, Z. Li, H. Jiang, H. Yan, M. Yu. Stogniy, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, X. Wang, *Biomacromolecules*, 2017, **18**, 1466.

Поступила в редакцию 17 мая 2017;  
после доработки — 24 июля 2017