

РЕАКЦИЯ ИМИНОАЦИЛИРОВАНИЯ ИОДАНИЛИНА АНИОНОМ $[2-B_{10}H_9NCSH_3]^-$ – ПУТЬ К ПОЛУЧЕНИЮ НОВЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ СИНТОНОВ

© 2024 г. А. П. Жданов^{а,*}, А. В. Нелюбин^а, Н. А. Селиванов^а, А. Ю. Быков^а, А. С. Кубасов^а, И. Н. Клюкин^а, К. Ю. Жижин^а, Н. Т. Кузнецов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 20.05.2024 г.

Принята к публикации 21.05.2024 г.

Изучена реакция нуклеофильного присоединения изомеров иоданилина к нитрилевому производному *клозо*-декаборатного аниона. Строение продуктов установлено методами мультитядерной ЯМР- и ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии. Структура соединения $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NHC(CH_3)HN(2-C_6H_4I)]$ определена методом РСА монокристалла.

Ключевые слова: *клозо*-декаборатный анион, нуклеофильное присоединение, иоданилин

DOI: 10.31857/S0044457X24100013, EDN: JJPWFP

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к кластерным анионам бора обусловлен широкими возможностями их практического применения. На основе свободных анионов и их производных создаются каталитические системы [1, 2], компоненты для voltaических устройств [3–5], магнитные [6–8] и защитные материалы [9]. В области медицины высшие борводородные анионы находят применение при создании новых типов противомикробных и противовирусных препаратов [10–14]. Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) остается одним из наиболее важных направлений применения функционализированных *клозо*-боратов, что связано в первую очередь с официальным признанием ВОЗ эффективности методики [15] и включением ее в клиническую практику (Япония, Китай) [16, 17].

Можно обозначить два пути получения потенциальных препаратов для БНЗТ. Первый путь – это введение эффективных транспортных или иных групп в кластер и модификация введенных экзополиэдрических заместителей различной природы: оксониевых, амино-, тиольных, нитрилевых групп [18–24]. Второй путь предполагает создание наноразмерных систем [25–29].

В настоящей работе рассмотрены некоторые аспекты процессов взаимодействия нитрилевых производных с ароматическими аминами. Ранее было показано, что присоединение органических соединений с аминогруппой позволяет получить широкий ряд продуктов, в том числе на основе биологически активных соединений. Важным аспектом является введение в целевой продукт функциональных групп, способных к дальнейшим модификациям, например, на основе методологии палладий-катализируемого кросс-сочетания.

В связи с этим в работе рассмотрен процесс нуклеофильного присоединения всех изомеров иоданилина, определены закономерности протекания процессов, состав и строение продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–600 cm^{-1} с разрешением 1 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с бромидом калия.

Спектры ЯМР на ядрах 1H , ^{11}B , ^{13}C регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker Avance-II 300 (Германия) на частотах 300.3, 96.32

и 75.49 МГц соответственно с внутренней стабилизацией по дейтерию. Образцы готовили в виде растворов в CD_3CN .

ESI-масс-спектры высокого разрешения растворов исследуемых веществ в ацетонитриле записывали на спектрометре LCMS-IT-TOF (Shimadzu, Япония) в режиме прямого введения в диапазоне m/z от 120 до 700 Да. Напряжение детектора 1.55 кВ, напряжение ЭСИ 4.50 кВ. Перед анализом проводили калибровку масс и проверку чувствительности оборудования.

Растворители и реагенты марок “х. ч.” и “ос. ч.” приобретали в коммерческих источниках (Химмед, ABCR, Sigma-Aldrich) и использовали без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HN}(2\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})]$ получали изотермическим упариванием соответствующих солей из смеси этанол/изопропанол. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [30]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [31]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Все атомы водорода уточнены по модели “наездника” с тепловыми параметрами $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экр}}(U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [32]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [33]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2355340).

Производное *клозо*-декаборатного аниона на основе ацетонитрила $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCCCH}_3]$ (**1**) синтезировали согласно [34].

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$ (2**).** Готовили раствор ацетонитрильного производного **1** (0.200 г, 0.50 ммоль) и 2-йоданилина (0.876 г, 4.00 ммоль) в 10 мл ацетонитрила. Полученный раствор барботировали аргоном в течение

10 мин. Затем реакционную смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 6 ч. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на ротаторном испарителе, сухой остаток растворяли в дихлорметане и промывали 1 М соляной кислотой до исчезновения пятна от 2-йоданилина на ТСХ. Органический слой промывали водой до нейтральной реакции и сушили над безводным сульфатом натрия, затем концентрировали на ротаторном испарителе, сухой остаток перекристаллизовывали из смеси этанол/изопропиловый спирт. Продукт сушили в эксикаторе над оксидом фосфора(V). Выход составил 0.236 г (76 %).

^{11}B ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}, \delta, \text{м.д.})$: 2.1 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 146$ Гц), -4.9 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 142$ Гц), -15.8 (с, 1В, В(2)), -24.7 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B-H}} = 130$ Гц), -27.9 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B-H}} = 132$ Гц). ^1H ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}, \delta, \text{м.д.})$: 9.89 (с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 8.03 (д, $J = 8.0$ Гц, 1Н, H-arom-6), 7.54 (т, $J = 7.7$ Гц, 1Н, H-arom-4), 7.43 (м, 2Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$, H-arom-3), 7.19 (т, $J = 7.7$ Гц, 1Н, H-arom-5), 3.41 (8Н, Bu_4N), 1.97 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.80 (8Н, Bu_4N), 1.43 (8Н, Bu_4N), 0.96 (12Н, Bu_4N). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}, \delta, \text{м.д.})$: 164.7 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 140.9 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{N}$), 130.7, 130.5, 129.9 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$), 99.1 ($\text{C}-\text{I}$), 59.4 (Bu_4N), 24.5 (Bu_4N), 20.4 (Bu_4N), 19.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 14.0 (Bu_4N). ИК-спектр ($\text{KBr}, \text{см}^{-1}$): 3360, 3341, 3295 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2455 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1640 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 377.1529$ (найденно для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 377.1512).

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-3\text{-C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$ (3**).** Производное **1** (0.200 г, 0.50 ммоль) и 3-йоданилин (0.164 г, 0.75 ммоль) растворяли в 10 мл CH_2Cl_2 . Полученный раствор обезгаживали барботированием аргона. Реакционную массу кипятили в течение 2 ч в атмосфере аргона при перемешивании. После окончания реакции смесь охлаждали до комнатной температуры и концентрировали на ротаторном испарителе. Сухой остаток растворяли в 5 мл CH_2Cl_2 и промывали последовательно 1 М соляной кислотой (2×3 мл) и дистиллированной водой до нейтральной реакции. Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали на ротаторном испарителе. Продукт перекристаллизовывали из смеси этанол/изопропиловый спирт и сушили в эксикаторе над оксидом фосфора(V). Выход составил 0.250 г (80 %).

^{11}B ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 2.5 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 147$ Гц), -5.3 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 142$ Гц), -15.9 (с, 1В, В(2)), -24.7 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B-H}} = 131$ Гц), -27.9 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B-H}} = 134$ Гц). ^1H ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 10.28 (с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 7.71 (м, 2Н, Н-аром-2,6), 7.47 (уш. с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 7.38 (д, $J = 8.1$ Гц, 1Н, Н-аром-4), 7.28 (т, $J = 7.9$ Гц, 1Н, Н-аром-6), 3.43 (8Н, Bu_4N), 2.24 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.81 (8Н, Bu_4N), 1.44 (8Н, Bu_4N), 0.97 (12Н, Bu_4N). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 164.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 139.6 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{N}$), 136.4, 134.0, 132.2, 124.9 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$), 94.7 ($\text{C}-\text{I}$), 59.5 (Bu_4N), 24.5 (Bu_4N), 20.4 (Bu_4N), 19.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 14.0 (Bu_4N). ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3355, 3340, 3286 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2462 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1635 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 377.1528$ (найдено для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{\text{A}\}^-$ 377.1512).

(Bu₄N)[2-B₁₀H₉(NH=C(NH-4-C₆H₄I)CH₃)] (4) получали по аналогичной методике. Продукт перекристаллизовывали из смеси АсОН (30%-ный водный раствор)/этиловый спирт. Выход 0.211 г (68 %).

^{11}B ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 2.4 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 148$ Гц), -5.4 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 143$ Гц), -16.0 (с, 1В, В(2)), -24.8 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B-H}} = 134$ Гц), -27.9 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B-H}} = 147$ Гц). ^1H ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 10.27 (с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 7.84 (д, $J = 8.7$ Гц, 2Н, Н-аром-2,6), 7.44 (уш. с, 1Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_3$), 7.16 (д, $J = 8.6$ Гц, 3Н, Н-аром-3,5), 3.43 (8Н, Bu_4N), 2.23 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 1.80 (8Н, Bu_4N), 1.43 (8Н, Bu_4N), 0.97 (12Н, Bu_4N). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр $((\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м.д.): 164.1 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 139.5 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$), 138.2 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{N}$), 127.3 ($\text{C}_{\text{аром}}-\text{H}$), 91.6 ($\text{C}-\text{I}$), 59.5 (Bu_4N), 24.5 (Bu_4N), 20.4 (Bu_4N), 19.2 ($\text{NH}=\text{C}(\text{NH})-\text{CH}_3$), 14.0 (Bu_4N). ИК-спектр

(KBr, cm^{-1}): 3352, 3340. 3295 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2458 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1644 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 377.1532$ (найдено для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NH}=\text{C}(\text{NH}-4-\text{C}_6\text{H}_4\text{I})\text{CH}_3)]$, вычислено для $\{\text{A}\}^-$ 377.1512).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изомеры иоданилина являются важными синтетическими предшественниками множества классов соединений — алкинов, гетероциклов различного строения [35–38]. Одной из целей получения производных на основе *клозо*-декаборатного аниона и иоданилинов является дальнейшая модификация по методу Соногаширы для получения терминальных этинильных групп.

В ходе исследования установлено, что реакции протекают в довольно мягких условиях. Так, *мета*- и *пара*-изомеры иоданилина полностью иминоацилируются в среде дихлорметана при 40°C за 2 ч. Однако *орто*-изомер отличается более низкой реакционной способностью, что связано со стерическими затруднениями и дополнительной координацией [39]. Реакция протекает при нагревании до 80°C в среде ацетонитрила в течение 6 ч и в присутствии существенного избытка нуклеофильного реагента. Во избежание побочных процессов окисления реакционные смеси предварительно обезгаживали и реакции проводили в атмосфере аргона по схеме, представленной на рис. 1.

За ходом процесса наблюдали с помощью $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии. Полную конверсию исходного нитрилевого производного фиксировали по изменению химических сдвигов от атома бора при заместителе и апикальных атомов бора. Наблюдаемая спектральная картина полностью согласуется с ранее полученными амидами на основе ароматических аминов [40–42].

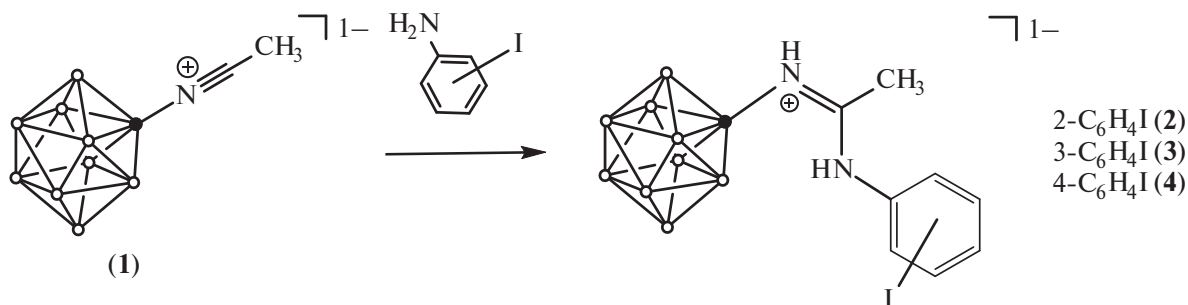


Рис. 1. Общая схема реакции.

Строение полученного продукта определяли с помощью мультаядерной ЯМР- и ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах ^1H ЯМР амидинов наблюдаются сигналы ароматических протонов дизамещенных фенильных колец (рис. 2). При этом вид спектров и мультиплетность сигналов характерны для *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров. Амидиновый фрагмент представлен двумя уширенными синглетами в области 10.2–9.8 и 7.4–7.5 м.д.

Ряд характеристичных полос поглощения также наблюдается в ИК-спектрах. Амидиновый фрагмент представлен набором полос поглощения валентных колебаний связей N–H в области 3400–3200 см^{-1} и полосой поглощения валентных колебаний связи C=N в области 1650–1630 см^{-1} . В ИК-спектрах поглощения продуктов реакции присутствует полоса поглощения валентных колебаний связи B–H кластерного фрагмента в области 2500–2450 см^{-1} .

Структура соединения **2** установлена методом РСА монокристалла. Структура состоит из тетрабутиламмониевых катионов и анионов амидинового типа $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}(2-\text{C}_6\text{H}_4\text{I})]^-$. В структуре аниона фрагмент $2-\text{C}_6\text{H}_4\text{I}$ разупорядочен, что связано с вращением плоскости бензольного кольца. Соотношение заселенностей составляет 0.85 : 0.1 : 0.05. В анионе экзополитетрический заместитель располагается в экваториальном поясе (рис. 3). Амидиновый заместитель имеет характеристики, сходные с таковыми для ранее установленных структур [40]. Длина связи B(2)–N(1) составляет 1.524 Å, что соответствует ординарной связи. Фрагмент N(1)–C(1)–N(2) плоский, а связи углерод–азот имеют промежуточный порядок (C(1)–N(1) 1.304, C(1)–N(2) 1.326 Å). Амидиновый заместитель имеет *Z*-конфигурацию, стабилизированную диводородной связью N(2)H(2)...H(3)B(3) (длина 2.17 Å) (рис. 3). Замещенное фенильное кольцо также плоское, длины связей C(ar)–C(ar) равны и составляют 1.39 Å.

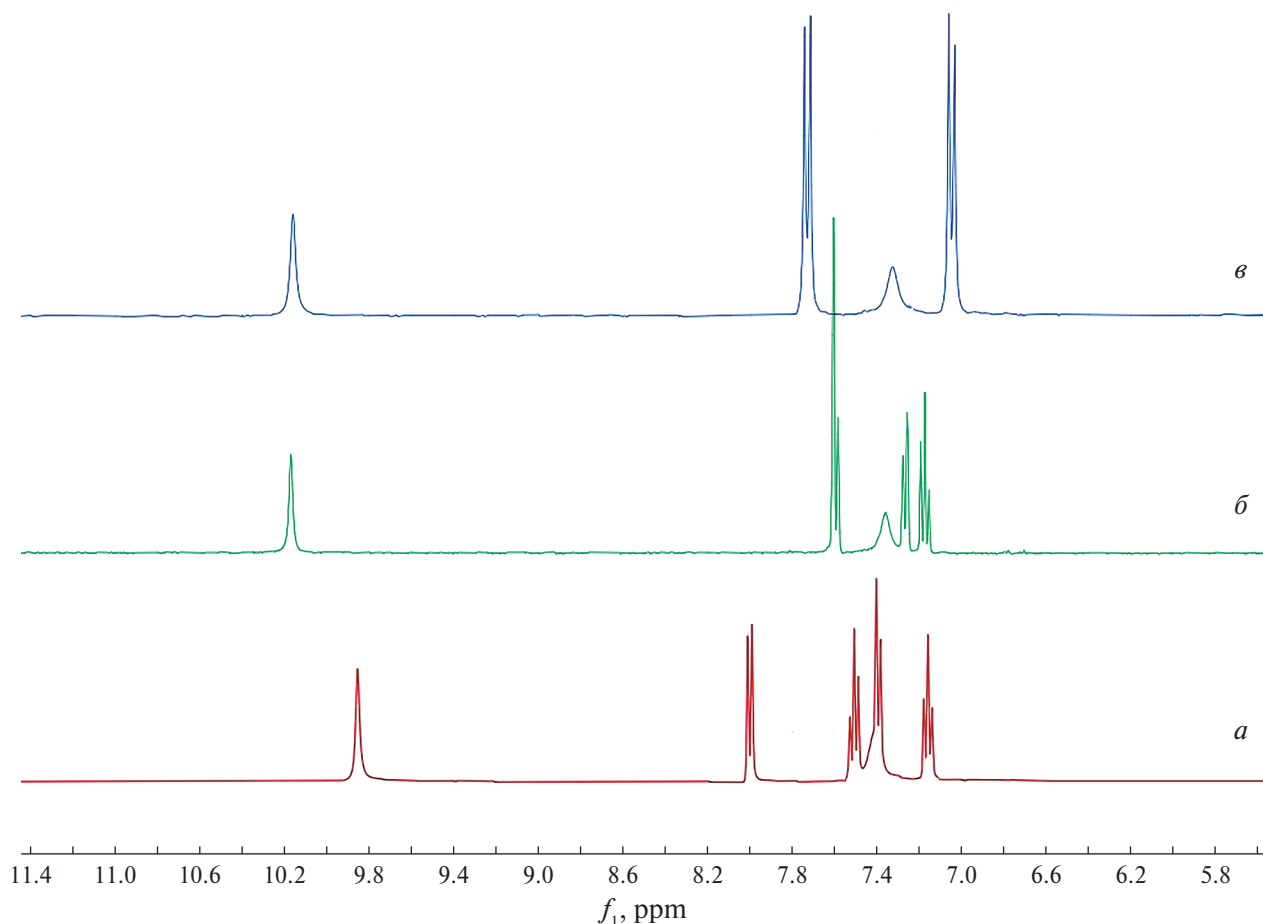


Рис. 2. Фрагмент ^1H ЯМР-спектров соединений **2** (а), **3** (б), **4** (в).

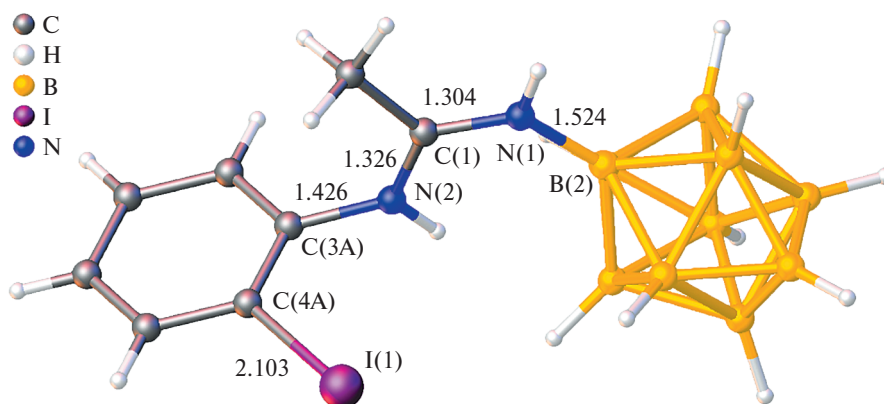


Рис. 3. Строение аниона $[2-B_{10}H_9NH=C(CH_3)NH(2-C_6H_4I)]^-$ по данным РСА монокристалла.

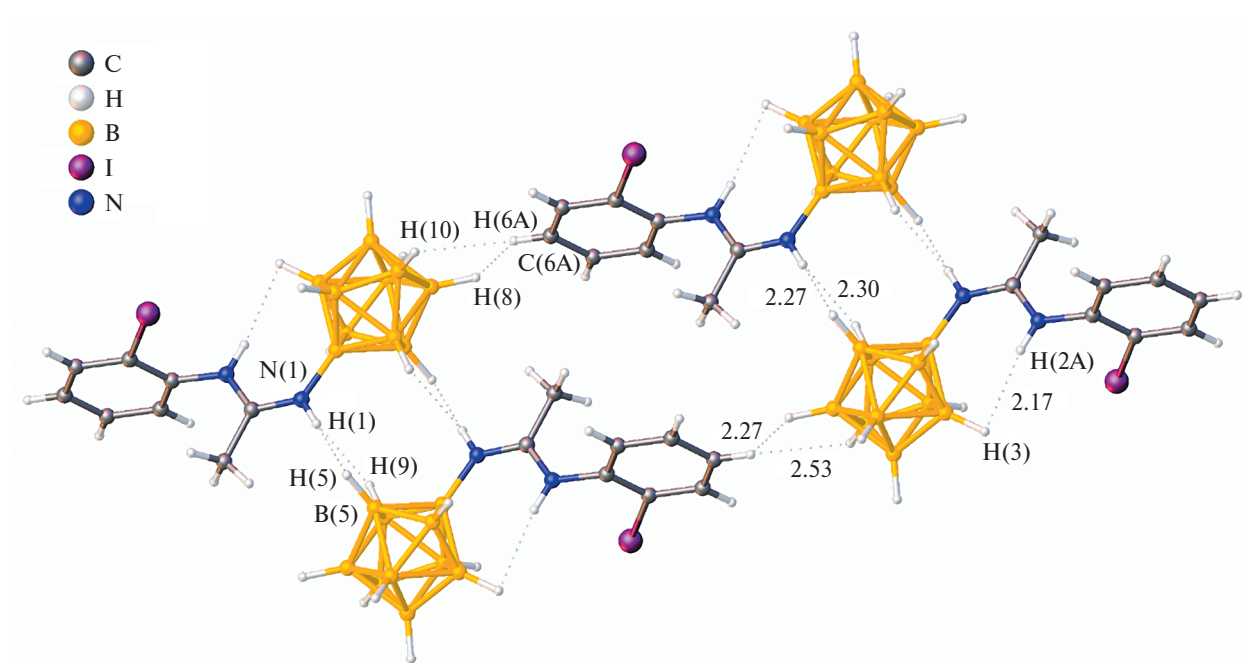


Рис. 4. Супрамолекулярные взаимодействия в структуре 2.

В структуре наблюдаются два типа нековалентных межмолекулярных взаимодействий (рис. 4). Диводородные связи между иминным протоном и атомами водорода соседнего кластера $N(1)H(1)...H'(5)B'(5)$ и $N(1)H(1)...H'(9)B'(9)$ (длины связей 2.27 и 2.30 Å соответственно) объединяют анионы в centrosymmetric димеры. Межмолекулярные связи между атомом водорода фенильного кольца и атомами водорода кластерного остова $C(6A)H(6A)...H'(8)B'(8)$ и $C(6A)H(6A)...H'(10)B'(10)$ (длины связей 2.27 и 2.53 Å соответственно) отвечают за образование полимерных цепочек из анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучен процесс нуклеофильного присоединения изомеров иоданилина к нитрилевому производному *клозо*-декаборатного аниона. Предложена методика введения в целевой продукт функциональных групп, в частности галогенидных, способных к дальнейшим модификациям.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ

РАН в области фундаментальных научных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10292), <https://rscf.ru/project/21-73-10292/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z., Wang Z., Ma X. et al. // Int. J. Hydrogen. Energy. 2021. V. 46. № 60. P. 30750. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.196>
2. Wang Z., Liu Y., Zhang H. et al. // J. Colloid. Interface Sci. 2020. V. 566. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.047>
3. Duchêne L., Kühnel R.S., Rentsch D. et al. // Chem. Commun. 2017. V. 53. № 30. P. 4195. <https://doi.org/10.1039/c7cc00794a>
4. Gigante A., Duchêne L., Moury R. et al. // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 21. P. 4832. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902152>
5. Duchêne L., Lunghammer S., Burankova T. et al. // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 9. P. 3449. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00610>
6. Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 7. P. 786. <https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
7. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 690. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600764>
8. Malinina E.A., Myshletsov I.I., Buzanov G.A. et al. // Molecules. 2023. V. 28. № 1. <https://doi.org/10.3390/molecules28010453>
9. Yorov K.E., Zhdanov A.P., Kamilov R.Kh. et al. // ACS Appl. Nano Mater. 2022. V. 5. № 8. P. 11529. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02550>
10. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Malinina E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 1. P. 28. <https://doi.org/10.1134/S0036023622010028>
11. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // J. Biol. Inorg. Chem. 2022. V. 27. P. 421. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
12. Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364. <https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
13. Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al. // ACS Cent. Sci. 2022. V. 8. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
14. Las'kova Yu.N., Serdyukov A.A., Sivaev I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 621. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600612>
15. International Atomic Energy Agency, Advances in Boron Neutron Capture Therapy, 2023. <https://www.iaea.org/publications/15339/advances-in-boron-neutron-capture-therapy> (accessed December 12, 2023).
16. Igaki H., Murakami N., Nakamura S. et al. // Clin. Transl. Radiat. Oncol. 2022. V. 33. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.ctro.2022.02.006>
17. Zhang Z., Chong Y., Liu Y. et al. // Cancers (Basel). 2023. V. 15. № 16. P. 4060. <https://doi.org/10.3390/cancers15164060>
18. Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Sivaev I.B. et al. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2019. V. 194. № 10. P. 983. <https://doi.org/10.1080/10426507.2019.1631312>
19. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051. <https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
20. Prikaznov A.V., Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. № 9. P. 1494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
21. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391. <https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
22. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1776. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601106>
23. Kubasov A.S., Turishev E.S., Golubev A.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2020. V. 507. P. 119589. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589>
24. Zhang Y., Sun Y., Wang T. et al. // Molecules. 2018. V. 23. № 12. P. 1. <https://doi.org/10.3390/molecules23123137>
25. Feakes D.A., Shelly K., Knobler C.B. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2006. V. 91. № 8. P. 3029. <https://doi.org/10.1073/pnas.91.8.3029>
26. Bregadze V.I., Sivaev I.B., Dubey R.D. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 61. P. 13832. <https://doi.org/10.1002/chem.201905083>
27. Kanygin V., Zaboronok A., Taskaeva I. et al. // J. Fluoresc. 2021. V. 31. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02637-5>
28. Wang Y., Xu Y., Yang J. et al. // Mater. Chem. Front. 2021. V. 5. № 6. P. 2771. <https://doi.org/10.1039/d0qm00867b>
29. Popova T.V., Pyshnaya I.A., Zakharova O.D. et al. // Biomedicines. 2021. V. 9. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9010074>
30. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
31. Sheldrick G.M. SADABS, Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Germany.
32. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>

33. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. № 2. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
34. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 248. <https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
35. Lavastre O., Cabioch S., Dixneuf P.H. et al. // Tetrahedron. 1997. V. 53. № 22. P. 7595. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(97\)00451-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00451-1)
36. Duval R., Kolb S., Braud E. et al. // J. Comb. Chem. 2009. V. 11. № 6. P. 947. <https://doi.org/10.1021/cc900140f>
37. Zhao H., He W., Yao R. et al. // Adv. Synth. Catal. 2014. V. 356. № 14–15. P. 3092. <https://doi.org/10.1002/adsc.201400381>
38. da Silva G., Luz A.F.S., Duarte D. et al. // ChemMedChem. 2023. V. 18. № 17. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202300264>
39. Beladhría A., Beydoun K., Ammar H. et al. // Synthesis (Stuttg.). 2012. V. 44. № 14. P. 2264. <https://doi.org/10.1055/s-0031-1291124>
40. Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 6. <https://doi.org/10.1134/S003602361106026X>
41. Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V. et al. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 194. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0413-1>
42. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Kluykin I.N. et al. // Macrocyclics. 2017. V. 10. № 4–5. <https://doi.org/10.6060/mhc171254z>

THE IMINOACYLATION REACTION OF IODOANILINE WITH [2-B₁₀H₉NCCH₃][–] ANION IS A ROUTE TO THE PREPARATION OF NEW BORON-CONTAINING SYNTHONS

A. P. Zhdanov^{a,*}, A. V. Nelyubin^a, N. A. Selivanov^a, A. Yu. Bykov^a, A. S. Kubasov^a, I. N. Klyukin^a,
K. Yu. Zhizhin^a, N. T. Kuznetsov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru

This work is devoted to the study of the nucleophilic addition reaction of isomers of iodo-aniline to the nitrile derivative of closo-decaborate anion. The structure of the products was established by multinuclear NMR spectroscopy, ESI-mass spectrometry, and IR spectroscopy. The structure of compound (NBu₄) [2-B₁₀H₉NHC(CH₃)HN(2-C₆H₄I)] was established by single crystal X-ray analysis.

Keywords: closo-decaborate anion, nucleophilic addition, iodoaniline