

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ *клозо*-БОРАТНЫХ АНИОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА

$[B_nH_{n-1}NH=C(R)C(C(OH)CH_3)C(O)CH_3]^-$, где $n = 10, 12$; $R = Me, Et$

© 2024 г. А. В. Нелюбин^а, Н. А. Селиванов^а, А. Ю. Быков^а, А. С. Кубасов^а, И. Н. Клюкин^а,
А. П. Жданов^{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 03.04.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Изучены процессы нуклеофильного присоединения ацетилацетона как С-нуклеофила к кратным связям нитрильных производных высших борводородных анионов. Строение продуктов установлено методами мультаядерной ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Структура соединения $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NH=C(C_2H_5)C(C(OH)CH_3)C(O)CH_3]$ определена методом РСА монокристалла.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, нуклеофильное присоединение, β-дикетоны

DOI: 10.31857/S0044457X24100028, **EDN:** JJKJYB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время бор и его соединения широко используются в неорганической, органической, металлоорганической и медицинской химии [1]. Кластерные соединения бора находят применение при создании оптических и фотовольтаических устройств [2–5], защитных покрытий и полимеров [6, 7], противовирусных и противомикробных препаратов [8–11]. Основным интересом кластеры бора представляют при создании препаратов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), основанной на высокой склонности бора ^{10}B поглощать нейтрон и дальнейшей ядерной реакции [12–15].

Одной из важных проблем в разработке веществ для БНЗТ является изучение распределения и накопления изотопов бора в тканях и органах. Получение соединений тераностиков, объединяющих в себе кластерный фрагмент и функциональную группу для визуализации, например ион гадолиния для контрастной КТ, может способствовать решению данной задачи [16–19].

Удобным методом функционализации кластерных анионов бора являются процессы нуклеофильного присоединения к кратным связям нитрильных производных. Данные соединения могут вступать в реакцию с широким кругом нуклеофильных реагентов [20–31], в том числе биологически активных [32–34].

В настоящей работе в качестве нуклеофильного реагента использован ацетилацетон, который является амбидентным нуклеофилом. Показано, что реакция протекает исключительно с образованием продукта С-иминоацилирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток в безводном бромиде 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_2Cl_2 .

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 “о.с.ч.” приобретали в коммерческих источ-

никах (Химмед, ABCR, Sigma-Aldrich) и использовали без дополнительной очистки.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$ были получены 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 [35]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [36]. 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 $U_{\text{изо}} = 1.2U_{\text{экв}}(U_{\text{изо}})$ соответствующего неводородного атома ($1.5U_{\text{изо}}$ для CH_3 -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [37]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [38]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2355543).

Нитрильные производные (Et_4N) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCR}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ (1), Et (2)) и $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]$ ($\text{R}' = \text{Me}$ (3), Et (4)) синтезировали согласно [23, 39].

$(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$ (5). Растворяли 0.312 г (1 ммоль) $(\text{Et}_4\text{N})(1)$ в 10 мл безводного ацетонитрила. Добавляли 1 мл ацетилацетона и 0.008 г безводного ацетата натрия. Реакционную массу кипятили в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу концентрировали на роторном испарителе до маслообразного состояния. Полученный продукт перекристаллизовывали из уксусной кислоты и сушили в вакууме. Выход $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$ составил 66 %.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -5.6 (с, 1В, В–N), -15.8 (с, 11В, В–Н(В2–В12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 10.5 (с, 1Н, $=\text{C}-\text{OH}$), 9.84 (с, 1Н, $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$), 3.27 (8Н, Et_4N), 2.55 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.24, 2.20 (с, 6Н, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.33 (12Н, Et_4N), 2.5–0.0 (м, 11Н, В–Н). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 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 ($\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$), 53.1 (Et_4N),

25.2 (CH_3C), 21.4 ($\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 7.7 (Et_4N). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3536 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3253, 3200 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2487 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1632 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 282.2949$ (найдено для $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 282.2840).

$(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ (6) получали по аналогичной методике. Выход $(\text{Et}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ составил 73 %.

$^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): -5.7 (с, 1В, В–N), -15.3 (с, 11В, В–Н(В2–В12)). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 9.42 (с, 1Н, $=\text{C}-\text{OH}$), 9.09 (с, 1Н, $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$), 3.27 (8Н, Et_4N), 2.78 (к, 2Н, CH_2CH_3 , $J = 7.29$ Гц), 2.06 (с, 6Н, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.33 (12Н, Et_4N), 1.26 (т, 3Н, CH_2CH_3 , $J = 7.35$ Гц), 2.5–0.0 (м, 11Н, В–Н). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 190.1 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$), 186.9 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$), 181.8 ($\text{NH}=\text{CH}$), 109.6 ($\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$), 53.1 (Et_4N), 24.5 (CH_2CH_3), 24.5 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 9.3 (CH_2CH_3), 7.7 (Et_4N). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3255, 3224 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2492 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1631 $\nu(\text{C}=\text{N})$. 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 $\{[\text{A}-\text{H}]-\}$ 296.2996).

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$ (7) получали по аналогичной методике. Выход $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$ составил 88 %.

^{11}B ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 0.2 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B}-\text{H}} = 147$ Гц), -3.4 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B}-\text{H}} = 147$ Гц), -13.9 (с, 1В, В(2)), -25.0 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B}-\text{H}} = 132$ Гц), -28.8 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B}-\text{H}} = 133$ Гц). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 9.74 (с, 1Н, $=\text{C}-\text{OH}$), 8.96 (с, 1Н, $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$), 3.20 (8Н, Bu_4N), 2.60 (с, 3Н, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 2.06 (с, 6Н, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.63 (8Н, Bu_4N), 1.47 (8Н, Bu_4N), 1.02 (12Н, Bu_4N), 4.5...–0.5 (м, 10Н, В–Н). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 191.2 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$), 189.5 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$), 160.3 ($\text{NH}=\text{CH}$), 110.2 ($\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$), 59.2 (Bu_4N), 25.3 (CH_3C), 24.5 (Bu_4N), 22.3 ($\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_3$), 20.4 (Bu_4N), 14.0 (Bu_4N). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3540 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3532 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3254, 3234 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2490 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1633 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 258.2499$ (найдено для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_3]$, вычислено для $\{[\text{A}]-\}$ 258.2497).

$(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ (8) получали по аналогичной методике. Выход $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$ составил 62 %.

^{11}B ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 0.6 (д, 1В, В(10), $J^{\text{B-H}} = 146$ Гц), -3.1 (д, 1В, В(1), $J^{\text{B-H}} = 147$ Гц), -13.9 (с, 1В, В(2)), -25.3 (д, 4В, В(3, 5, 6, 9), $J^{\text{B-H}} = 155$ Гц), -28.8 (д, 3В, В(4, 7, 8), $J^{\text{B-H}} = 132$ Гц). ^1H ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 9.30 (с, 1H, $\text{NH}-\text{C}=\text{CH}$), 8.93 (с, 1H, $=\text{C}-\text{OH}$), 3.13 (8H, Bu_4N), 2.61 (к, 2H, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7.35$ Гц), 2.06 (с, 6H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.60 (8H, Bu_4N), 1.45 (8H, Bu_4N), 1.15 (т, 3H, $\text{NH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7.59$ Гц), 1.02 (12H, Bu_4N), 4.5–0.5 (м, 10H, В–Н). $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_2Cl_2 , δ , м.д.): 190.3 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CH}$), 189.1 ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-\text{CH}$), 182.5 ($\text{NH}=\text{CH}$), 109.5 ($\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(\text{O})$), 58.9 (Bu_4N), 24.5 ($\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$), 24.0 (Bu_4N), 23.8 (CH_2CH_3), 19.7 (Bu_4N), 13.4 (Bu_4N), 9.0 (CH_2CH_3). ИК-спектр (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 3531 $\nu(\text{O}-\text{H})$, 3254, 3229 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2495 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1643 $\nu(\text{C}=\text{N})$. MS(ESI) $m/z = 272.2631$ (найдено для $[\text{B}_{10}\text{H}_9(\text{NHC}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]$, вычислено для $\{[\text{A}]^-\}$ 272.2654).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На данный момент известно лишь несколько примеров нуклеофильного присоединения С-нуклеофилов к нитрилевым производным *клозо*-боратных анионов. Отдельный интерес представляют соединения с активированной метиленовой группой. При использовании в качестве нуклеофилов малоосновных карбоанионов, например ацетилацетонат-аниона, которые могут быть депротонированы мягкими основаниями, такими как ацетат натрия, процесс нуклеофильного присоединения к анионам $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCR}]^-$ протекает без образования побочных продуктов гидролиза (рис. 1).

Полноту реакции контролировали с помощью $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии. В спектрах полученных производных сигнал от замещенного атома бора лежит в области $-5.6\ldots-5.7$ м.д.

Сигналы от незамещенных атомов бора лежат в области $-15.3\ldots-15.8$ м.д.

Строение полученных производных установлено с помощью ^1H и $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР- и ИК-спектроскопии, методами ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах ^1H ЯМР иминовый фрагмент представлен сигналами протонов при атоме азота в области $9.8\ldots9.1$ м.д. и сигналами протонов алкильной цепи заместителя. Ацетилацетонатный фрагмент представлен сигналом группы О–Н в области $10.5\ldots9.4$ м.д. и сигналами протонов метильных групп в области $2.1\ldots2.0$ м.д. В спектрах $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ЯМР ацетилацетонатный фрагмент представлен группой сигналов неэквивалентных карбонильных групп в области $192\ldots185$ м.д., сигналами неэквивалентных четвертичных атомов углерода в области $115\ldots110$ 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 ^1H ЯМР-спектре уширенного синглета в области $8.0\ldots6.0$ свидетельствует о высокой региоселективности данной реакции и отсутствии продукта имидатной структуры.

Аналогично протекает реакция депротонированной формы ацетилацетона с нитрилевыми производными *клозо*-декаборатного аниона (рис. 2). Следует отметить, что строение нитрилевого заместителя и природа противоиона слабо сказываются на процессе присоединения.

Контроль полноты протекания реакции осуществляли методом $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$ ЯМР-спектроскопии. В спектрах продуктов сигналы от апикальных атомов бора проявляются в диапазонах $0.3\ldots0.2$ м.д. [В(10), $I = 1$] и $-3.0\ldots-3.5$ м.д. [В(1), $I = 1$]. Сигнал от замещенного атома бора В(2) наблюдается при $-13.8\ldots-13.9$ м.д., сигналы от

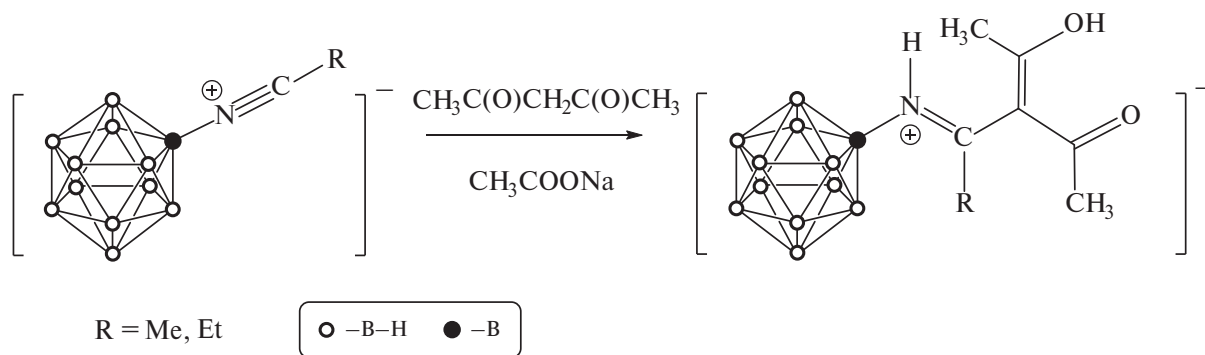


Рис. 1. Схема реакции нуклеофильного присоединения ацетилацетона к анионам $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NCR}]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

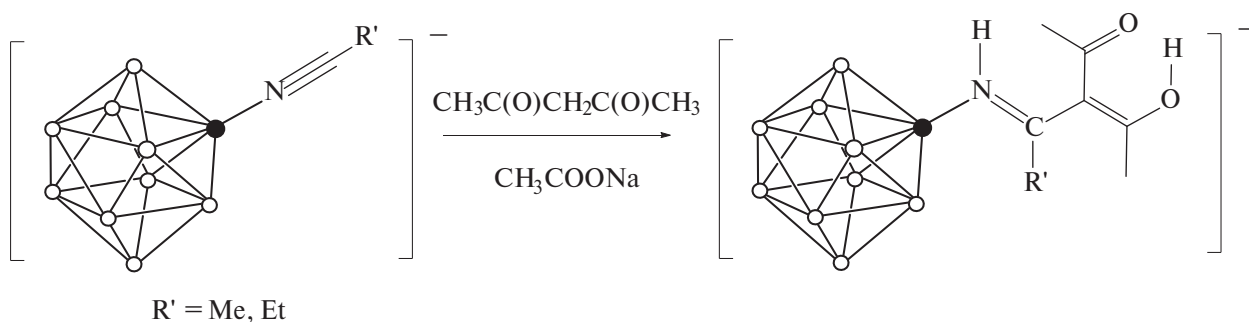


Рис. 2. Схема реакции нуклеофильного присоединения ацетилацетона к анионам $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ ($R = \text{Me, Et}$).

незамещенных экваториальных вершин борного кластера — при $-25.5\ldots-26.5$, $-27.5\ldots-27.9$ м.д. Строение синтезированных конъюгатов *клозо*-декаборатного аниона и ацетилацетона устанавливали с помощью мультядерной ЯМР-спектроскопии. В спектрах ^1H ЯМР полученных соединений иминный фрагмент представлен сигналами протонов при атоме азота в области $9.3\ldots 8.9$ м.д. и сигналами протонов алкильной цепи заместителя. Ацетилацетонатный фрагмент представлен сигналом группы $\text{O}-\text{H}$ в обла-

сти $9.5\ldots 8.5$ м.д. и сигналом протонов метильной группы в области $2.1\ldots 2.0$ м.д.

Для одного из продуктов — $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^-$ — методом РСА монокристалла установлена структура (рис. 3). Она состоит из тетрабутиламмониевых катионов и замещенных *клозо*-декаборатных анионов. Заместитель иминного типа расположен в экваториальной позиции. Связь бор–азот является одинарной, ее длина составляет $1.530 \text{ \AA}$. Иминный фрагмент находится в *Z*-конфигурации.

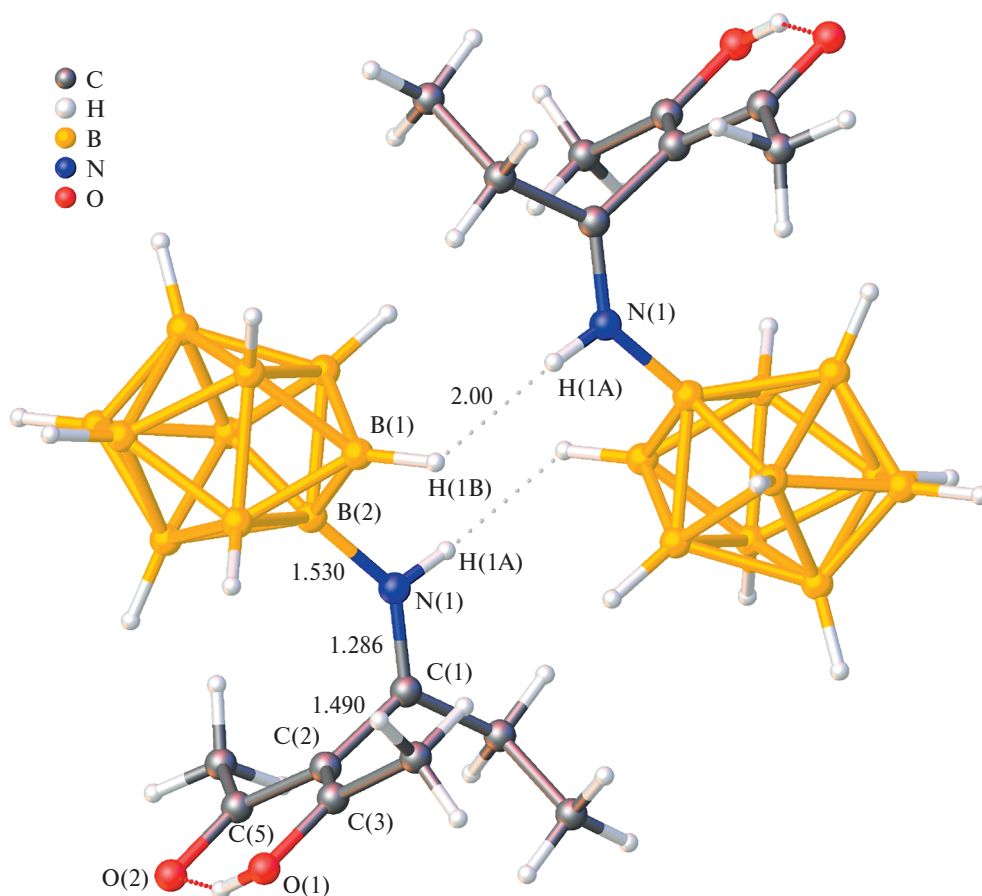


Рис. 3. Строение аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]^-$ по данным РСА монокристалла.

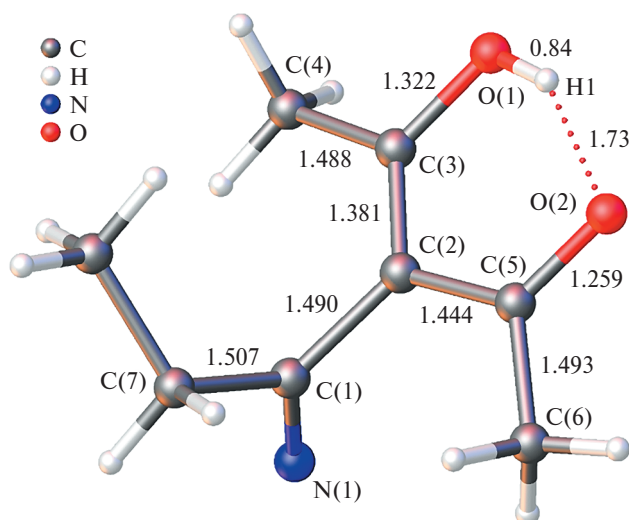


Рис. 4. Водородные связи в ацетилацетонатном фрагменте.

Таблица 1. Геометрические параметры водородных связей в структуре 8

D—H⋯A	Расстояние, Å			Угол DHA, град
	D—H	H⋯A	D⋯A	
O(1)—H(1)⋯O(2)	0.840	1.733	2.487	148
N(1)—H(1A)⋯H(1B)	0.880	1.998	2.867	169

Длина связи N(1)C(1) составляет 1.285 Å, что соответствует длине двойной связи [40]. Стабилизация геометрической конфигурации экзополэдрического заместителя, вероятно, обусловлена стерическими факторами.

Ацетилацетонатный фрагмент в структуре присутствует в енольной форме, его структура представляет собой искаженный шестичленный цикл, стабилизированный внутримолекулярной водородной связью O(2)⋯H(1)O(1) (рис. 4). Циклический фрагмент практически плоский. Так, диэдральные углы O(1)C(3)C(2)C(5) и C(3)C(2)C(5)O(2) составляют 4.0° и –5.1° соответственно. Кроме того, в структуре присутствуют межмолекулярные диводородные связи между протоном иминной группы и атомом водорода соседнего борводородного кластера. Данные взаимодействия обуславливают образование димерных структурных фрагментов из замещенных анионов. Параметры водородных связей приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс нуклеофильного присоединения ацетилацетона к нитрилевым производным $[B_nH_{n-1}NCR]^-$ ($n = 10, 12$; R = Me, Et). Показано, что реакция протекает регио- и сте-

реоселективно с образованием продуктов иминного типа с Z-конфигурацией двойной связи.

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

- Hosmane N.S., Eagling R. // Handbook of Boron Science. World Scientific (Europe), 2018. V. 4. <https://doi.org/10.1142/q0130-vol4>
- Kapuscinski S., Abdulmojeed M.B., Schafer T.E. et al. // Inorg. Chem. Front. 2021. V. 8. № 4. P. 1066. <https://doi.org/10.1039/d0qi01353f>
- Jacob L., Rzeszotarska E., Koyioni M. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34. № 14. P. 6476. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01165>
- Duchêne L., Kim D.H., Song Y.B. et al. // Energy Storage Mater. 2020. V. 26. P. 543. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.027>
- Brighi M., Murgia F., Łodziana Z. et al. // J. Power Sources. 2018. V. 404. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.085>
- Yapryntsev A.D., Bykov A.Yu., Baranchikov A.E. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 6. P. 3421. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02948>
- Stepanova M., Dobrodumov A., Averianov I. et al. // Polymers (Basel). 2022. V. 14. № 18. P. 3864. <https://doi.org/10.3390/polym14183864>
- 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>
- Matveev E.Yu., Garaev T.M., Novikov S.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 6. P. 670. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600533>
- Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364. <https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
- Hamdaoui M., Varkhedkar R., Sun J. et al. // Synth. Inorg. Chem. 2021. P. 343. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818429-5.00007-7>
- Seneviratne D.S., Saifi O., Mackeyev Y. et al. // Cells. 2023. V. 12. № 10. P. 1398. <https://doi.org/10.3390/cells12101398>
- Novopashina D.S., Vorobyeva M.A., Venyaminova A. // Front. Chem. 2021. V. 9. № March. P. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.619052>

14. Zhang Z., Chong Y., Liu Y. et al. // *Cancers* (Basel). 2023. V. 15. № 16. P. 4060.
https://doi.org/10.3390/cancers15164060
15. Suzuki M. // *Int. J. Clin. Oncol.* 2020. V. 25. № 1. P. 43.
https://doi.org/10.1007/s10147-019-01480-4
16. Akimov S.S., Matveev E.Yu., Kubasov A.S. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. № 6. P. 1417.
https://doi.org/10.1007/s11172-013-0204-0
17. Goswami L.N., Ma L., Chakravarty S. et al. // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 4. P. 1694.
https://doi.org/10.1021/ic3017613
18. Popova T. V., Pyshnaya I.A., Zakharova O.D. et al. // *Biomedicines*. 2021. V. 9. № 1. P. 1.
https://doi.org/10.3390/biomedicines9010074
19. Li J., Shi Y., Zhang Z. et al. // *Bioconj. Chem.* 2019. V. 30. № 11. P. 2870.
https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00578
20. Zhdanov A.P., Nelyubin A.V., Klyukin I.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 7. P. 841.
https://doi.org/10.1134/S0036023619070180
21. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Selivanov N.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2023. V. 68. № 6. P. 684.
https://doi.org/10.1134/S003602362360048X
22. Nelyubin A.V., Sokolov M.S., Selivanov N.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1751.
https://doi.org/10.1134/S003602362260109X
23. 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
24. 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
25. Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Yu. et al. // *Polyhedron*. 2017. V. 123. P. 176.
https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035
26. Daines E.A., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 471. P. 372.
https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.054
27. Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al. // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 21. P. 6576.
https://doi.org/10.1021/om400892x
28. Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al. // *ChemPlusChem*. 2012. V. 77. № 12. P. 1075.
https://doi.org/10.1002/cplu.201200257
29. Burianova V.K., Bolotin D.S., Novikov A.S. et al. // *Inorg. Chim. Acta*. 2018. V. 482. P. 838.
https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.07.038
30. 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
31. Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 8. P. 3051.
https://doi.org/10.1039/D1DT04174F
32. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Kluykin I.N. et al. // *Macrocyclics*. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505.
https://doi.org/10.6060/mhc171254z
33. Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 201.
https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.018
34. Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Klyukin I.N. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 9. P. 1390.
https://doi.org/10.1134/S0036023621090096
35. Bruker. SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
36. Sheldrick G.M. (2008) SADABS, Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Germany.
37. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
https://doi.org/10.1107/S2053273314026370
38. 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
39. Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 1. P. 248.
https://doi.org/10.3390/molecules26010248
40. Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1987. № 12. P. S1.
https://doi.org/10.1039/p2987000000s1

NEW METHOD FOR THE SYNTHESIS OF ACETYLACETONE-BASED closo-BORATE ANION DERIVATIVES

[B_nH_{n-1}NH=C(R)C(C(OH)CH₃)C(O)CH₃]⁻, WHERE *n* = 10, 12, R = Me, Et

**A. V. Nelyubin^a, N. A. Selivanov^a, A. Yu. Bykov^a, A. S. Kubasov^a, I. N. Klyukin^a, A. P. Zhdanov^{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

The processes of nucleophilic addition of acetylacetone as a C-nucleophile to multiple bonds of nitrile derivatives of boron cluster anions have been studied in this work. The structure of the products was established by multinuclear NMR spectroscopy, ESI-mass spectrometry, and IR spectroscopy. The structure of compound (NBu₄)[2-B₁₀H₉NH=C(C₂H₅)C(C(OH)CH₃)C(O)CH₃] was established by single crystal X-ray analysis.

Keywords: boron cluster anions, nucleophilic addition, β-diketones