

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА НИТРИЛИЕВЫХ  
ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА  
 $(Et_4N)[B_{12}H_{11}N\equiv C-R]$ , где R = Me, Et,  $^nPr$ ,  $^iPr$

© 2023 г. А. В. Нелюбин<sup>a</sup>, И. Н. Клюкин<sup>a</sup>, Н. А. Селиванов<sup>a</sup>, А. Ю. Быков<sup>a</sup>,  
А. С. Кубасов<sup>a</sup>, А. П. Жданов<sup>a</sup>, \*, К. Ю. Жижин<sup>a</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт 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 02.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 27.12.2022 г.

В результате взаимодействия нитрилиевых производных клозо-додекаборатного аниона  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}N\equiv C-R]$  (R = Me, Et,  $^nPr$ ,  $^iPr$ ) с водой получен ряд иминолов состава  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}NH=C(OH)-R]$ . Установлено, что продукты гидролиза находятся в кислотно-основном равновесии иминол-амид, которое можно контролировать путем изменения кислотности среды. Продукты реакций идентифицированы и охарактеризованы методами  $^{11}B$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C$  ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии. Строение анионов  $[B_{12}H_{11}(Z-NH=C(OH)_nC_3H_7)]^-$  и  $[B_{12}H_{11}(E-NH-C(O)_nC_3H_7)]^{2-}$  установлено методом РСА.

**Ключевые слова:** клозо-додекабораты, нитрилиевые производные, иминолы, амиды

**DOI:** 10.31857/S0044457X22602310, **EDN:** UFEDHV

## ВВЕДЕНИЕ

Клозо-додекаборатный анион является одним из наиболее изученных кластерных анионов бора. Благодаря ряду уникальных свойств, присущих данному классу соединений, они представляют интерес как исходные платформы для получения различных лигандов в координационной химии [1–6], катализаторов [2, 7], материалов для электрохимических устройств [8, 9], высокогенеретических веществ [10–14], потенциальных медицинских препаратов [15–17]. Разнообразие применения кластерных анионов связано с возможностью получения производных, содержащих один или несколько экзополиэдрических заместителей. Одной из важнейших областей химии данных соединений является химия производных, содержащих связь бор–азот. Борилированные амиды на основе клозо-додекаборатного аниона и находящиеся с ними в равновесии борилированные иминолы впервые были получены как побочные продукты при попытке синтеза нитрилиевых производных [18]. В дальнейшем они нашли свой применение в качестве лигандов [19] и исходных соединений для синтеза полизамещенных производных, обладающих противомикробной активностью [20, 21]. Основные недостатки методов получения данных соединений – малый выход

целевых продуктов и необходимость трудоемкой очистки целевых соединений.

В настоящей работе нами предложен и оптимизирован метод получения борилированных иминолов на основе реакции гидролиза нитрилиевых производных клозо-додекаборатного аниона.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфракалом ФТ-08 (НПФАП “Люмекс”) в области 4000–600  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 1  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы готовили в виде раствора в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

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

Таблица 1. Данные элементного анализа синтезированных соединений

Соединение	C, %		H, %		N, %		B, %	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
(Et <sub>4</sub> N)(2a)	36.38	36.40	10.99	10.85	8.49	8.56	39.3	39.0
(Et <sub>4</sub> N)(2b)	38.39	38.46	11.13	11.04	8.14	8.17	37.7	37.5
(Et <sub>4</sub> N)(2c)	40.24	40.13	11.26	11.36	7.82	7.70	36.2	36.0
(Et <sub>4</sub> N)(2d)	40.24	40.10	11.26	11.30	7.82	7.65	36.2	35.8
(Et <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> (3c)	49.28	49.01	12.20	12.29	8.62	8.55	26.6	26.1

**ESI-масс-спектры** растворов исследуемых веществ в CH<sub>3</sub>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°C, напряжение ЭСИ 4.50 кВ. Настройку прибора (калибровку массы и проверку чувствительности) проводили перед анализом.

**Рентгеноструктурный анализ.** Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker Smart Apex2 ( $\lambda$ MoK<sub>α</sub>, графитовый монохроматор,  $\omega$ -φ-сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT. Применили поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [22]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, все атомы водорода — 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<sub>3</sub>-группы).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL [23]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [24].

Тетрафенилfosфониевые соли для PCA были получены добавлением эквимолярного количества PPh<sub>4</sub>Cl к соответствующим производным в минимальном количестве ацетонитрила.

Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2231708, 2231709).

**Синтез.** Нитрилиевые производные *клизо*-додекаборатного аниона вида (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N≡C—R], где R = Me (Et<sub>4</sub>N)(1a), Et (Et<sub>4</sub>N)(1b), <sup>2</sup>Pr (Et<sub>4</sub>N)(1c), <sup>3</sup>Pr (Et<sub>4</sub>N)(1d), были получены по оптимизированной литературной методике [25, 26].

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)CH<sub>3</sub>)]** — (Et<sub>4</sub>N)(2a). Растворяли 0.312 г (1.0 ммоль) (Et<sub>4</sub>N)(1a) в 5 мл аце-

тонитрила и 5 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры к раствору прибавляли 1 мл 1 н раствора HCl. Полученный раствор концентрировали на роторном испарителе до объема 2 мл и отфильтровывали целевое вещество. 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)(2a)) 0.30 г (91%).

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): -8.2 (c, 1B, B—N), -15.3, -16.0 (c, <sup>11</sup>B, B—H(B2—12)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, 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 (c, 1H, OH), 8.52 (т, 1H, NH=C), 2.18 (c, 3H, C—CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 53.1 (Et<sub>4</sub>N), 7.7 (Et<sub>4</sub>N), 176.3 (NH=C), 20.1 (NH=C—CH<sub>3</sub>). ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3323, 3291, 3245 ν(N—H), 2492 ν(B—H), 1653 ν(C=N). MS(ESI) *m/z*: 200.2421 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)CH<sub>3</sub>)]<sup>-</sup>, вычислено для {[A]<sup>-</sup>} 200.2423). Данные элементного анализа приведены в табл. 1.

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]** ((Et<sub>4</sub>N)(2b)) получали по аналогичной методике. Из 0.329 г (Et<sub>4</sub>N)(1b) получено 0.313 г (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)] ((Et<sub>4</sub>N)(2b)). Выход 91%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): -8.1 (c, 1B, B—N), -15.1, -15.8 (c, 11B, B—H(B2—12)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, 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), 10.8 (c, 1H, OH), 8.4 (т, 1H, NH=C), 2.47 (к, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7.57 Гц), 1.16 (т, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7.54 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): 53.1 (Et<sub>4</sub>N), 7.7 (Et<sub>4</sub>N), 179.1 (NH=C), 27.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.84 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3328, 3271 ν(N—H), 2495 ν(B—H), 1653 ν(C=N). MS(ESI) *m/z*: 214.2573 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)]<sup>-</sup>, вычислено для {[A]<sup>-</sup>} 214.2578).

**(Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)]** ((Et<sub>4</sub>N)(2c)) получали по аналогичной методике. Из 0.340 г (Et<sub>4</sub>N)(1c) получено 0.344 г (Et<sub>4</sub>N)[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)] ((Et<sub>4</sub>N)(2c)). Выход 96%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-8.1$  (с, 1B, B—N),  $-15.0$ ,  $-15.8$  (с, 11B, B—H(B2—12)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $2.5$ — $0.0$  (м, 11H, B—H),  $3.17$  (8H,  $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $1.22$  (12H,  $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $10.8$  (с, 1H, OH),  $8.46$  (т, 1H, NH=C),  $2.42$  (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.33$  Гц),  $1.65$  (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $0.92$  (т, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.40$ ). <sup>13</sup>C{H} ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $53.1$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $7.7$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $178.9$  (NH=C),  $35.8$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $19.8$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $13.2$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). ИК-спектр ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3302$ ,  $3279$   $\nu(\text{N—H})$ ,  $2496$   $\nu(\text{B—H})$ ,  $1653$   $\nu(\text{C=N})$ . MS(ESI)  $m/z$ :  $228.2740$  (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC(OH)}^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для {[A]-}  $228.2734$ ).

**( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC(OH)}^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  (( $\text{Et}_4\text{N}$ )(2d))** получали по аналогичной методике. Из  $0.341$  г ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(1d) получено  $0.330$  г ( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC(OH)}^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  (( $\text{Et}_4\text{N}$ )(2d)). Выход  $92\%$ .

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-8.1$  (с, 1B, B—N),  $-14.9$ ,  $-15.8$  (с, 11B, B—H(B2—12)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $2.5$ — $0.0$  (м, 11H, B—H),  $3.17$  (8H,  $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $1.22$  (12H,  $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $10.8$  (с, 1H, OH),  $8.33$  (т, 1H, NH=C),  $2.72$  (гепт., 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6.89$  Гц),  $1.18$  (д, 6H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $J = 6.97$  Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $53.1$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $7.7$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $182.4$  (NH=C),  $34.3$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ),  $18.9$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ). ИК-спектр ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3311$ ,  $3276$   $\nu(\text{N—H})$ ,  $2498$   $\nu(\text{B—H})$ ,  $1647$   $\nu(\text{C=N})$ . MS(ESI)  $m/z$ :  $228.2737$  (найдено для  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC(OH)}^n\text{C}_3\text{H}_7)]$ , вычислено для {[A]-}  $228.2734$ ).

**( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC(O)}^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  — ( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $_2(3c)$ .** Навеску  $0.186$  г (0.5 ммоль) ( $\text{Et}_4\text{N}$ )(2a) растворяли в  $5$  мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . К полученному раствору приливали  $5$  мл  $0.1$  н раствора  $\text{NaOH}$  и добавляли  $0.09$  г (0.55 ммоль) ( $\text{Et}_4\text{N}$ )Cl. Реакционную массу перемешивали в течение  $2$  ч, органическую часть отделяли, упаривали на роторном испарителе досуха. Полученный продукт перекристаллизовывали из смеси этанол/2-пропанол и сушили в вакууме.

Получено  $0.245$  г ( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{NHC(O)}^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  (( $\text{Et}_4\text{N}$ ) $_2(3c)$ ). Выход  $90\%$ .

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-4.0$  (с, 1B, B—N),  $-14.8$ ,  $-16.2$ ,  $-19.4$  (с, 11B, B—H(B2—12)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $2.5$ — $0.0$  (м, 11H, B—H),  $3.17$  (8H,  $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $1.22$  (12H,  $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $7.7$  (с, 1H, NH—C),  $2.44$  (т, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.33$  Гц),  $1.46$  (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $0.86$  (т, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.40$ ). <sup>13</sup>C{H} ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta$ , м.д.):  $53.1$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $7.7$  ( $\text{Et}_4\text{N}$ ),  $177.7$  (NH—C=O),  $35.4$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $20.0$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ),  $13.3$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция гидролиза нитрилиевых производных *клозо*-додекаборатного аниона протекает по схеме:

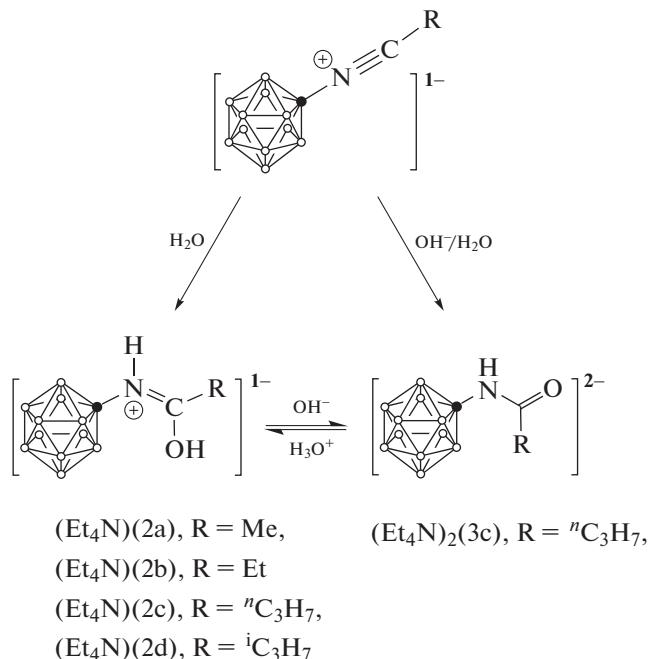
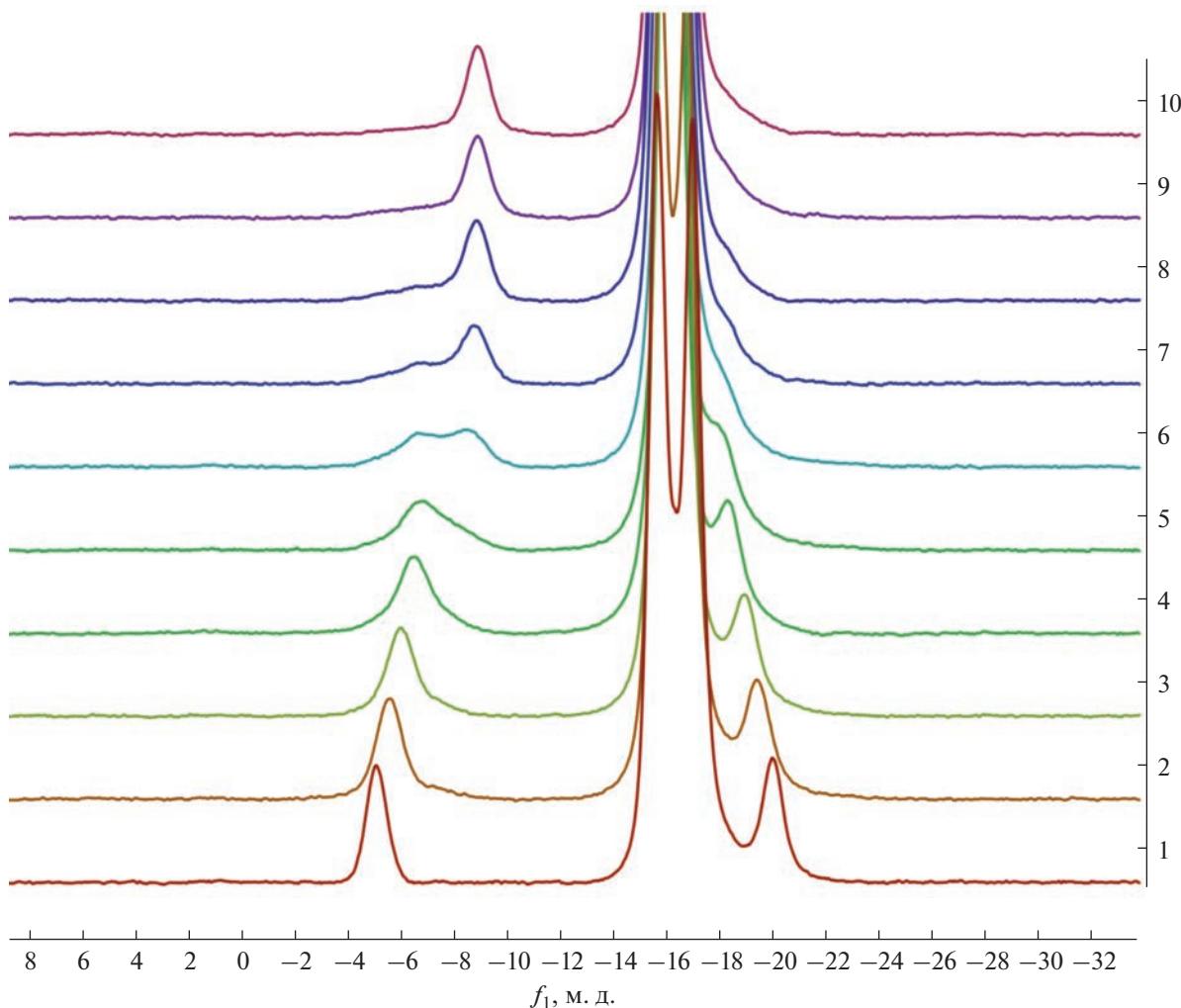


Схема 1.

В отличие от реакции нитрилиевых производных с аминами, процесс гидролиза нитрилиевых производных протекает с заметной скоростью только при повышенной температуре [25, 27, 28].

Образующийся на первой стадии реакции иминол находится в равновесии с соответствующим амидным производным *клозо*-додекаборатного аниона. При гидролизе нитрилиевых производных в водно-ацитонитрильной 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 <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>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 (шаг — 0.1 экв. трифторуксусной кислоты). Полученные спектры соотносятся с литературными данными [29, 30]: 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 (рис. 1).

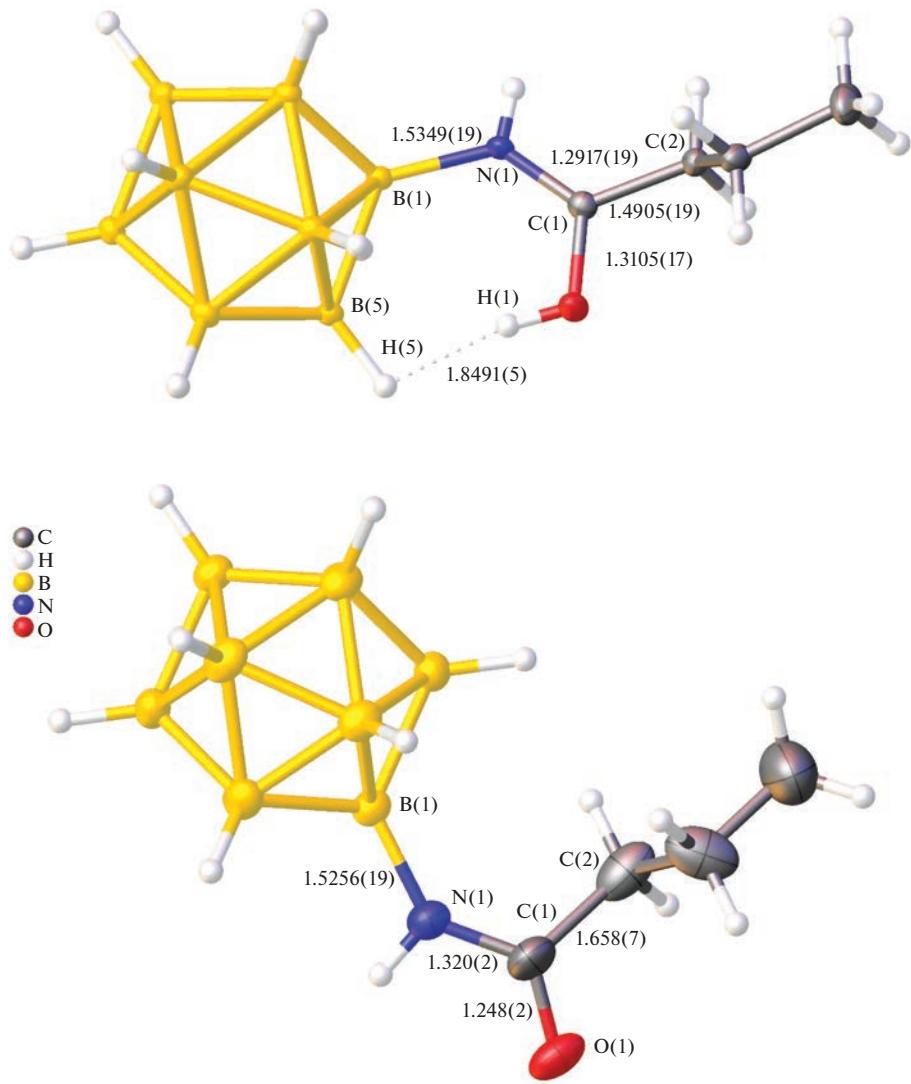
Рис. 1. Спектры  $^{11}\text{B}\{\text{H}\}$  ЯМР перехода амида в иминол.

Полученные иминолы исследованы методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР наблюдается один уширенный сигнал от гидридных атомов водорода *клоzo*-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 [31]. Положение данного сигнала аналогично сигналам в продуктах присоединения первичных аминов, что указывает на образование продуктов в *Z*-конфигурации.

Производные иминольной ( $\text{NEt}_4$ ) $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(Z-\text{NH}=\text{C}(\text{OH})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  и амидной структуры

$(\text{PPPh}_4)_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}(E-\text{NH}-\text{C}(\text{O})^n\text{C}_3\text{H}_7)]$  были изучены методами PCA (рис. 2).

Установлено, что в структуре продукта, находящегося в форме иминола, длина связи  $\text{N}(1)-\text{C}(1)$  составляет 1.292 Å, а  $\text{C}(1)-\text{O}(1)$  – 1.310 Å, данные значения соответствуют промежуточным порядкам связей C–N и C–O, что указывает на наличие сопряжения в молекуле исследуемого иминола. В отличие от продуктов присоединения спиртов к нитрилиевым производным *клоzo*-додекаборатного аниона, реакция присоединения воды протекает с образованием продукта в *Z*-конфигурации при двойной связи  $\text{N}(1)-\text{C}(1)$ . Стереоселективность процесса обусловлена 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, это значение меньше



**Рис. 2.** Строение анионов  $[B_{12}H_{11}(Z\text{-NH}=C(\text{OH})''C_3\text{H}_7)]^-$  и  $[B_{12}H_{11}(E\text{-NH}-C(\text{O})''C_3\text{H}_7)]^{2-}$  по данным РСА.

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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен и оптимизирован метод получения борилированных иминолов и амидов на основе реакции гидролиза нитрилиевых производных клозо-додекаборатного аниона. Реакция характеризуется простотой синтетических операций и

выходом целевых продуктов, близким к количественным. Показано, что иминолы и амиды могут претерпевать взаимное превращение в зависимости от pH среды.

## 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 (21-13-00450).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geis V., Gutt sche K., Knapp C. et al.* // Dalton Trans. 2009. № 15. P. 2687.  
<https://doi.org/10.1039/b821030f>
2. *Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al.* // Chem. A Eur. J. 2014. V. 20. № 42. P. 13783.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201403625>
3. *Bolli C., Derendorf J., Jenne C. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. V. 2017. № 38–39. P. 4552.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201700620>
4. *Zhang Y., Liu J., Duttwyler S.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 31. P. 5158.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.201501009>
5. *Kirchmann M., Wesemann L.* // Dalton Trans. 2008. № 4. P. 444.  
<https://doi.org/10.1039/B715305H>
6. *Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. № 12. P. 238.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics10120238>
7. *Messina M.S., Axtell J.C., Wang Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 22. P. 6952.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b03568>
8. *Giganite A., Duchêne L., Moury R. et al.* // ChemSusChem. 2019. V. 12. № 21. P. 4832.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201902152>
9. *Duchêne L., Lunghammer S., Burankova T. et al.* // Chem. Mater. 2019. V. 31. № 9. P. 3449.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00610>
10. *Derdziuk J., Malinowski P.J., Jaroń T.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 49. P. 27030.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.158>
11. *Rao M.H., Muralidharan K.* // Polyhedron. 2016. V. 115. P. 105.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.03.062>
12. *Hagemann H.* // Molecules. 2021. V. 26. № 24. P. 7425.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26247425>
13. *Sharon P., Afri M., Mitlin S. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 157. P. 71.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055>
14. *Zhilitskaya L.V., Shainyan B.A., Yarosh N.O.* // Molecules. 2021. V. 26. № 8. P. 2190.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26082190>
15. *Barth R.F., Zhang Z., Liu T.* // Cancer. Commun. 2018. V. 38. № 1. P. 36.  
<https://doi.org/10.1186/s40880-018-0280-5>
16. *Hattori Y., Kusaka S., Mukamoto M. et al.* // J. Med. Chem. 2012. V. 55. № 15. P. 6980.  
<https://doi.org/10.1021/jm300749q>
17. *Hatanaka H.* // J. Neurol. 1975. V. 209. № 2. P. 81.  
<https://doi.org/10.1007/BF00314601>
18. *Wiersema R.J., Middaugh R.L.* // Inorg. Chem. 1969. V. 8. № 10. P. 2074.  
<https://doi.org/10.1021/ic50080a009>
19. *Guangxian X., Jimei X., Technology S.* New Frontiers in Rare Earth Science and Applications. 1985.  
<https://doi.org/10.1016/c2013-0-11730-8>
20. *Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al.* // ACS Cent. Sci. 2022. V. 8. № 3. P. 322.  
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
21. *Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al.* // Chem. A Eur. J. 2018. V. 24. № 41. P. 10364.  
<https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
22. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
23. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem. 2015. V. 71. № 1. P. 3.  
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
24. *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>
25. *Nelyubin A.V., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13391.  
<https://doi.org/10.3390/ijms222413391>
26. *Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al.* // Inorganics. 2022. V. 10. № 11. P. 196.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics10110196>
27. *Нелюбин А.В., Соколов М.С., Селиванов Н.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. С. 1562.
28. *Нелюбин А.В., Селиванов Н.А., Клюкин И.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 1297.
29. *Zhang Y., Sun Y., Wang T. et al.* // Molecules. 2018. V. 23. № 12. P. 1.  
<https://doi.org/10.3390/molecules23123137>
30. *Bogdanova E.V., Stogniy M.Y., Suponitsky K.Y. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 21. P. 6544.  
<https://doi.org/10.3390/molecules26216544>
31. *Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al.* // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051.  
<https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>