

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ПРИСОЕДИНЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$
($n = 6, 9$) К НИТРИЛИЕВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО
АНИОНА $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{C}_3\text{H}_7$)

© 2023 г. В. В. Воинова^а, Н. А. Селиванов^а, А. Ю. Быков^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 20.04.2023 г.

После доработки 31.05.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Изучена реакция ряда нитрилиевых производных клозо-декаборатного аниона с гексаметилен- и нонаметилендиамином. Показано, что процесс протекает с функционализацией обеих аминогрупп нуклеофила с образованием амидинов типа $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{R})\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{C}_3\text{H}_7; n = 6, 9$). Целевые соединения охарактеризованы методами мультителлерной ЯМР- и ESI-масс-спектрометрии высокого разрешения.

Ключевые слова: клозо-декаборатный анион, амидины, полифункциональные нуклеофилы

DOI: 10.31857/S0044457X23600883, EDN: LNEGCS

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время вырос интерес к соединениям на основе кластерных анионов бора в связи с возможностью их использования в катализе [1–4], создании оптических [5–7] и voltaических устройств [8–12], противомикробных и противовирусных препаратов [13–17]. Одним из важнейших направлений для использования клозо-боратных анионов и их замещенных производных остается БНЗТ ряда онкологических заболеваний [18–23], для этого необходима разработка новых методов направленной модификации кластерных систем с целью введения транспортных, диагностических и других функциональных групп.

Клозо-декаборатный анион способен вступать в реакции экзо-полиэдрического замещения как атомов водорода [24–28], так и различных функциональных групп [29–32]. Известен ряд окислительных процессов, в которых кластерный анион подвергается димеризации [33, 34] или раскрытию ароматической системы с образованием нидо-боранов [35, 36].

Одним из способов функционализации клозо-декаборатного аниона является модификация экзополиэдрических заместителей. К подобным реакциям относятся процессы с раскрытием циклических оксониевых заместителей [37–39], присоединение к кратным связям карбок-

сильных [40–44] и нитрилиевых производных [45–49]. Особо стоит отметить, что указанные методы позволяют получать замещенные производные, в которых функциональная группа отделена от кластерного фрагмента спейсерной группой, длину и природу которой можно варьировать в широких пределах.

В настоящей работе изучена реакция присоединения алифатических диаминов с нитрилиевыми производными клозо-декаборатного аниона. Показано, что нуклеофильное присоединение протекает сразу по двум аминогруппам, что приводит к образованию замещенных амидинов общего вида $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{R})\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, {}^n\text{C}_3\text{H}_7; n = 6, 9$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП “Люмекс”) в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток с безводным бромидом калия.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{13}C записывали на импульсном Фурье-спектрометре Bruker MSL-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 . Соединения $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ использовали в качестве внешних стандартов.

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

Коммерческие растворители, гексаметилендиамин, нонаметилендиамин и органические нитрилы марок “х. ч.” и “о. с. ч.” (Химмед, Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Исходные замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$ ($\text{R} = \text{Me}$ (**1**), Et (**2**), ^iPr (**3**), ^tBu (**4**)) синтезировали по методикам [50, 51].

Общая методика синтеза бифункциональных амидинов

Готовили раствор нитрилиевого производного (**1**)–(**4**) (0.5 ммоль) в смеси ацетонитрил/дихлорметан = 1 : 1 (10 мл) и добавляли соответствующий алифатический диамин (0.3 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в атмосфере сухого аргона. После этого реакционный раствор концентрировали на роторном испарителе. Сухой остаток растворяли в дихлорметане (10 мл) и промывали последовательно 0.05н водным раствором лимонной кислоты (2×5 мл) и дистиллированной водой (2×5 мл). Органический слой сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали досуха на роторном испарителе.

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ (**5**). Из 0.200 г **1** и 0.035 г $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2$ получено 0.203 г (88.6%) соединения **5**.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3330, 3308, 3267 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2466 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1640 $\nu(\text{C}=\text{N})$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 0.4 (с, 1В, В(10)), –6.7 (с, 1В, В(1)), –17.2 (с, 1В, В(6)), –25.3 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), –28.3 (с, 3В, В(4, 8, 9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.31 (уш. с, 2Н, В–NH), 6.08 (уш. с, 2Н, С=NH), 3.31 (т, 4Н, $-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Гц), 3.07 (16Н, Bu_4N), 1.98 (с, 3Н, NCCCH_3), 1.72 (м, 4Н, $-\text{CH}_2-$), 1.59 (м, 20Н, $-\text{CH}_2-$ + Bu_4N), 1.36 (16Н, Bu_4N), 0.96 (24Н, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 166.0 ($\underline{\text{C}}=\text{NH}$), 59.2 (Bu_4N), 43.8 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 29.9 ($\text{NHCH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 26.6 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 20.2 (Bu_4N), 18.9 (Bu_4N), 18.0 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}=\text{NH}$), 13.7 (Bu_4N).

HRMS (ESI), $m/z = 216.2633$ (соответствует пику $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCCCH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]^{2-}$, вычислено для $[\text{A}]^{2-} 216.2630$ а.е.м.).

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ (**6**). Из 0.200 г **1** и 0.047 г $\text{NH}_2\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2$ получено 0.210 г (87.5%) соединения **6**.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3335, 3312, 3262 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2470 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1642 $\nu(\text{C}=\text{N})$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 0.2 (с, 1В, В(10)), –6.7 (с, 1В, В(1)), –17.6 (с, 1В, В(2)), –26.2 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), –29.4 (с, 3В, В(4, 8, 9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.30 (уш. с, 2Н, В–NH), 6.07 (уш. с, 2Н, С=NH), 3.29 (т, 4Н, $-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Гц), 3.08 (16Н, Bu_4N), 2.95 (2Н, $-\text{CH}_2-$), 1.97 (с, 3Н, NCCCH_3), 1.72 (м, 4Н, $-\text{CH}_2-$), 1.60 (м, 22Н, $-\text{CH}_2-$ + Bu_4N), 1.36 (22Н, $-\text{CH}_2-$ + Bu_4N), 0.96 (24Н, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 165.8 ($\underline{\text{C}}=\text{NH}$), 59.2 (Bu_4N), 44.0 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 30.1, 30.0, 29.7, 27.2 ($\underline{\text{C}}\text{H}_2$ – алифатические), (Bu_4N), 20.2 (Bu_4N), 18.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3-\text{C}=\text{NH}$), 13.7 (Bu_4N).

HRMS (ESI), $m/z = 237.2867$ (соответствует пику $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCCCH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}]^{2-}$, вычислено для $[\text{A}]^{2-} 237.2864$ а.е.м.).

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ (**7**). Из 0.207 г **2** и 0.035 г $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2$ получено 0.216 г (91.1%) соединения **7**.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3340, 3316, 3272 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2551 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1648 $\nu(\text{C}=\text{N})$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 1.0 (с, 1В, В(10)), –6.2 (с, 1В, В(1)), –17.1 (с, 1В, В(6)), –25.7 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), –28.8 (с, 3В, В(4, 8, 9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.26 (уш. с, 2Н, В–NH), 5.93 (уш. с, 2Н, С=NH), 3.34 (т, 4Н, $-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Гц), 3.08 (16Н, Bu_4N), 2.30 (кв, 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 8$ Гц), 1.72 (м, 4Н, CH_2), 1.60 (м, 20Н, CH_2 + Bu_4N), 1.35 (16Н, Bu_4N), 1.02 (т, 6Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 8$ Гц), 0.96 (24Н, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 164.9 ($\underline{\text{C}}=\text{NH}$), 59.2 (Bu_4N), 43.6 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 30.4 ($\text{NHCH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 28.5 ($\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$), 26.5 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 20.4 (Bu_4N), 18.8 (Bu_4N), 14.2 (Bu_4N), 11.6 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{NH}$).

HRMS (ESI), $m/z = 230.2789$ (соответствует пику $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]^{2-}$, вычислено для $[\text{A}]^{2-} 230.2786$ а.е.м.).

$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]$ (**8**). Из 0.207 г **2** и 0.047 г $\text{NH}_2\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}_2$ получено 0.215 г (86.7%) соединения **8**.

ИК-спектр (KBr , cm^{-1}): 3338, 3316, 3272 $\nu(\text{N}-\text{H})$, 2548 $\nu(\text{B}-\text{H})$, 1643 $\nu(\text{C}=\text{N})$; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 1.1 (с, 1В, В(10)), –6.0 (с, 1В, В(1)), –17.3 (с, 1В, В(6)), –25.0 (с, 5В, В(3, 5, 6, 7)), –28.2 (с, 3В, В(4, 8, 9)). ^1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.32 (уш. с, 2Н, В–NH), 5.99 (уш. с, 2Н, С=NH), 3.25 (т, 4Н, $-\text{CH}_2-$, $J = 6$ Гц), 3.09 (16Н, Bu_4N), 2.30 (кв, 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 8$ Гц), 1.63–1.32 (м, 46Н, $-\text{CH}_2-$ + Bu_4N), 1.02 (т, 6Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$,

$J = 8$ Гц) 0.95 (24H, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 165.5 ($C=NH$), 59.2 (Bu_4N), 43.0 ($NH-CH_2$), 30.1, 30.0, 29.7, 27.2 (CH_2 – алифатические), 28.4 ($CH_3CH_2C=NH$), 26.5 ($NHCH_2CH_2-CH_2$), 20.4 (Bu_4N), 18.5 (Bu_4N), 14.1 (Bu_4N), 11.0 ($CH_3CH_2C=NH$).

HRMS (ESI), $m/z = 251.3025$ (соответствует пику $[(B_{10}H_9NHCC_2H_5)_2NH(CH_2)_9NH]^{2-}$, вычислено для $[A]^{2-}$ 251.3021 а.е.м.).

$(Bu_4N)_2[B_{10}H_9NH=C(^{13}C_3H_7)NH(CH_2)_6NH(^{13}C_3H_7)C=NH B_{10}H_9]$ (**9**). Из 0.214 г **3** и 0.035 г $NH_2C_6H_{12}NH_2$ получено 0.215 г (84.3%) соединения **9**.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3345, 3322, 3287 $\nu(N-H)$, 2550 $\nu(B-H)$, 1648 $\nu(C=N)$; $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 1.3 (с, 1В, В(10)), -5.8 (с, 1В, В(1)), -16.4 (с, 1В, В(6)), -25.3 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), -28.3 (с, 3В, В(4, 8, 9)). 1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.35 (уш. с, 2H, В-NH), 5.55 (уш. с, 2H, C=NH), 3.33 (т, 4H, $-CH_2-$, $J = 6$ Гц), 3.16 (16H, Bu_4N), 2.31 (кв, 4H, $CH_2-CH_2-CH_3$, $J = 8$ Гц), 1.80 (м, 4H, $-CH_2-$), 1.63 (м, 20H, $-CH_2-$ + Bu_4N), 1.49 (м, 4H, $CH_2-CH_2-CH_3$), 1.47 (16H, Bu_4N), 1.01 (м, 30H, $-CH_2-CH_3$ + Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 165.0 ($C=NH$), 59.1 (Bu_4N), 43.2 ($NH-CH_2$), 35.0 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$), 30.4 ($NHCH_2-CH_2$), 26.3 ($NHCH_2CH_2-CH_2$), 21.6 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$), 20.3 (Bu_4N), 18.9 (Bu_4N), 14.2 (Bu_4N), 13.1 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$).

HRMS (ESI), $m/z = 244.2943$ (соответствует пику $[(B_{10}H_9NHCC_3H_7)_2NH(CH_2)_6NH]^{2-}$, вычислено для $[A]^{2-}$ 244.2942 а.е.м.).

$(Bu_4N)_2[B_{10}H_9NH=C(^{13}C_3H_7)NH(CH_2)_9NH(^{13}C_3H_7)C=NH B_{10}H_9]$ (**10**). Из 0.214 г **3** и 0.047 г $NH_2C_9H_{18}NH_2$ получено 0.220 г (90.1%) соединения **10**.

ИК-спектр (KBr, cm^{-1}): 3350, 3333, 3292 $\nu(N-H)$, 2552 $\nu(B-H)$, 1640 $\nu(C=N)$; $^{11}B\{^1H\}$ ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 0.9 (с, 1В, В(10)), -6.2 (с, 1В, В(1)), -17.1 (с, 1В, В(6)), -25.8 (с, 4В, В(3, 5, 6, 7)), -28.7 (с, 3В, В(4, 8, 9)). 1H ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 8.25 (уш. с, 2H, В-NH), 5.95 (уш. с, 2H, C=NH), 3.30 (т, 4H, $-CH_2-$, $J = 6$ Гц), 3.08 (16H, Bu_4N), 2.23 (кв, 4H, $CH_2-CH_2-CH_3$, $J = 8$ Гц), 1.60–1.36 (м, 50H, $-CH_2-$ + $CH_2-CH_2-CH_3$ + Bu_4N),

0.96 (т, 6H, $CH_2-CH_2-CH_3$, $J = 8$ Гц), 0.87 (24H, Bu_4N). ^{13}C ЯМР-спектр (CD_3CN), δ , м.д.: 164.8 ($C=NH$), 59.2 (Bu_4N), 42.8 ($NH-CH_2$), 35.7 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$), 30.4, 30.0, 29.6, 27.3 (CH_2 – алифатические), 26.5 ($NHCH_2CH_2-CH_2$), 21.3 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$), 20.4 (Bu_4N), 18.4 (Bu_4N), 14.3 (Bu_4N), 13.2 ($CH_3CH_2CH_2C=NH$).

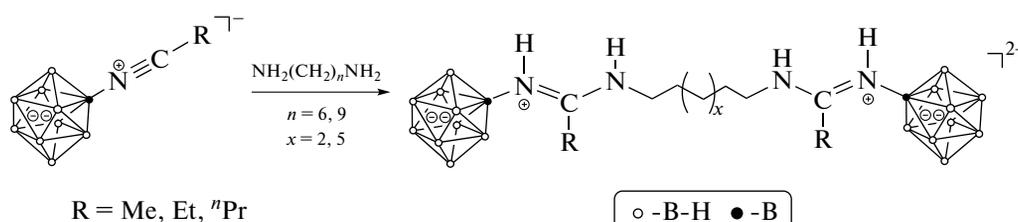
HRMS (ESI), $m/z = 265.3181$ (соответствует пику $[(B_{10}H_9NHCC_3H_7)_2NH(CH_2)_9NH]^{2-}$, вычислено для $[A]^{2-}$ 265.3177 а.е.м.).

Аналогично проводили реакцию с $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9NC^iC_4H_9]$ (**4**). Образующуюся смесь продуктов не разделяли. Анализировали по данным ESI-MS высокого разрешения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе была изучена реакция алифатических диаминов на примере $NH_2(CH_2)_6NH_2$ и $NH_2(CH_2)_9NH_2$ с рядом нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^iPr, ^tBu$). По аналогии с производными на основе этилендиамина [52] ожидали получения производных со свободной пendantsкой аминогруппой, однако независимо от соотношения реагентов, избытка нуклеофила и очередности добавления компонентов в реакцию для анионов $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ($R = Me, Et, ^iPr$) происходило образование продуктов исключительно нуклеофильного присоединения по обеим аминогруппам. Вероятно, это связано с высокой скоростью процесса присоединения аминогруппы к тройной связи азот-углерод заместителя, а также с отсутствием стерических затруднений, в отличие от продукта присоединения этилендиамина. Для оптимизации процесса выделения целевых продуктов было выбрано соотношение нитрильное производное : диамин = 2 : 1.

В случае стерически затрудненного нитрильного производного $[2-B_{10}H_9NC^iBu]^-$ наблюдали образование продуктов функционализации одной и обеих аминогрупп, на что указывают данные масс-спектрометрии с ионизацией электропылением. В целом реакция может быть представлена в виде схемы:



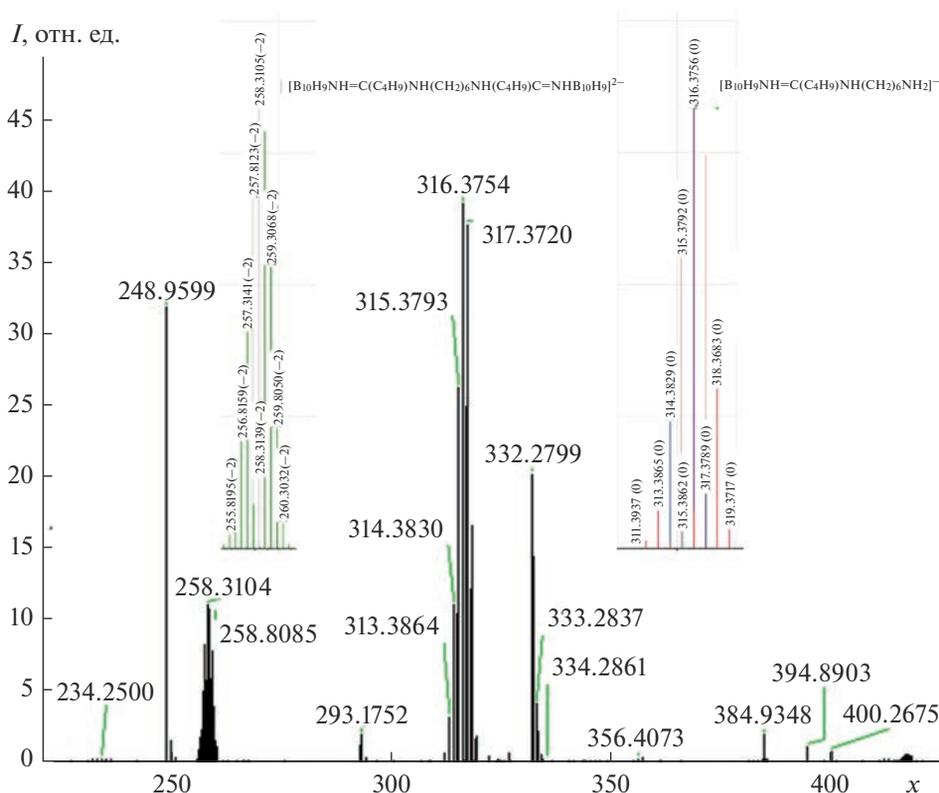


Рис. 1. Отрицательная область ESI–HRMS–спектра продуктов присоединения $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ к нитрилевому производному $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NC}'\text{C}_4\text{H}_9]$. На вставках изображены расчетные спектры для соответствующих анионов.

Процесс присоединения диаминов к нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона контролировали с помощью ^{11}B ЯМР-спектроскопии. В спектрах продуктов наблюдалась картина, типичная для продуктов амидиновой структуры [52], т.е. присутствовали три группы сигналов: от апикальных атомов бора в областях 1.3...0.2 м.д. ($\text{B}(10)$, $I = 1$) и $-5.8...-6.7$ м.д. ($\text{B}(1)$, $I = 1$), от связанного с заместителем атома бора в диапазоне $-16.4...-17.6$ м.д. ($\text{B}(2)$, $I = 1$), от незамещенных экваториальных атомов бора в диапазонах $-25.0...-26.2$ м.д. (4B , $\text{B}(3, 5, 6, 7)$) и $-28.2...-29.4$ м.д. ($с, 3\text{B}$, $\text{B}(4, 8, 9)$). Как было обнаружено ранее для производных амидинового типа на основе первичных аминов, сильнополюсный сдвиг сигнала от атома $\text{B}(1)$ указывает на наличие внутримолекулярной диводородной связи [49].

Строение заместителей в полученных продуктах устанавливали по данным ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. В ^1H ЯМР-спектрах всех соединений присутствуют характерные сигналы амидинового фрагмента — два уширенных синглета от протонов аминной и иминной групп при 8.32...8.36 и 5.99...6.08 м.д. соответственно и сигналы протонов алкильных заместителей. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов катионов, амидиновых заместителей и полиметиленовых спейсеров указы-

вает на образование замещенных продуктов вида $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{R})\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]^{2-}$.

Кроме того, важную информацию дают масс-спектры полученных соединений. В отрицательной области масс-спектров наблюдаются интенсивные пики, соответствующие двухзарядным анионам $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}=\text{C}(\text{R})\text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}(\text{R})\text{C}=\text{NHB}_{10}\text{H}_9]^{2-}$. Например, отрицательная область ESI–HRMS спектра соединения **5** содержит пик 216.2633 а.е.м., что соответствует аниону $[(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCCCH}_3)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]^{2-}$ (теоретически рассчитано 216.2630 а.е.м.).

Как указано выше, в случае стерически затрудненного нитрилевого производного $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NC}'\text{C}_4\text{H}_9]$ наблюдается, по данным масс-спектрометрии, образование продуктов нуклеофильного присоединения по одной и двум аминогруппам $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена реакция нуклеофильного присоединения алифатических диаминов к нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона и предложен эффективный метод получения замещен-

ных производных амидинового типа, содержащих два кластерных фрагмента.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10292).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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>
2. Wang L., Sun W., Duttwyler S. et al. // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 299. P. 122167. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122167>
3. 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>
4. Deng X., Yao F., Wang Z. et al. // *J. Mater. Chem. A.* 2023. V. 11. № 2. P. 809. <https://doi.org/10.1039/D2TA07827A>
5. Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al. // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. № 6. P. 1144. <https://doi.org/10.1039/c2tc00547f>
6. Korolenko S.E., Zhuravlev K.P., Tsaryuk V.I. et al. // *J. Lumin.* 2021. V. 237. P. 118156. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118156>
7. Jacob L., Rzeszotarska E., Koyioni M. et al. // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. № 14. P. 6476. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01165>
8. Duchêne L., Remhof A., Hagemann H. et al. // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 25. P. 782. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.032>
9. Toyama N., Kim S., Oguchi H. et al. // *J. Energy Chem.* 2019. V. 38. P. 84. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.009>
10. Brighi M., Murgia F., Łodziana Z. et al. // *J. Power Sources.* 2018. V. 404. № August. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.09.085>
11. Moury R., Gigante A., Hagemann H. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. № 35. P. 22417. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.044>
12. Deysher G., Chen Y.-T., Sayahpour B. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2022. V. 14. № 42. P. 47706. <https://doi.org/10.1021/acscami.2c12759>
13. Evamarie Hey-Hawkins C.V.T. // *Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine.* John Wiley & Sons Ltd, 2018.
14. Lin F., Shen Y., Zhang Y. et al. // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 3. P. 551. <https://doi.org/10.1002/chem.201703802>
15. Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al. // *ACS Cent Sci.* 2022. V. 8. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
16. 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>
17. Avdeeva V.V., Garaev T.M., Breslav N.V. et al. // *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* 2022. <https://doi.org/10.1007/s00775-022-01937-4>
18. Ali F., S Hosmane N., Zhu Y. // *Molecules.* 2020. V. 25. № 4. P. 828. <https://doi.org/10.3390/molecules25040828>
19. Barth R.F., Mi P., Yang W. // *Cancer Commun.* 2018. V. 38. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s40880-018-0299-7>
20. 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>
21. Stepanova M., Dobrodumov A., Averianov I. et al. // *Polymers (Basel).* 2022. V. 14. № 18. P. 3864. <https://doi.org/10.3390/polym14183864>
22. Popova T.V., Pyshnaya I.A., Zakharova O.D. et al. // *Biomedicines.* 2021. V. 9. № 1. P. 74. <https://doi.org/10.3390/biomedicines9010074>
23. Mishiro K., Imai S., Ematsu Y. et al. // *J. Med. Chem.* 2022. V. 65. № 24. P. 16741. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.2c01586>
24. Zhizhin K.Yu., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. № 14. P. 2089. <https://doi.org/10.1134/S0036023610140019>
25. Olid D., Núñez R., Viñas C. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 8. P. 3318. <https://doi.org/10.1039/C2CS35441A>
26. Matveev E.Y., Razgonyaeva G.A., Mustyatsa V.N. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. № 3. P. 556. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0125-0>
27. Zhdanov A.P., Zhdanova K.A., Bykov A.Y. et al. // *Polyhedron.* 2018. V. 139. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.09.050>
28. Neumolotov N.K., Selivanov N.A., Bykov A.Yu. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 10. P. 1583. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600861>
29. Naoufal D., Assi Z., Abdelhai E. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. V. 383. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.10.033>
30. Kaszyński P., Ringstrand B. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 22. P. 6576. <https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
31. Rzeszotarska E., Novozhilova I., Kaszyński P. // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 22. P. 14351. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02477>
32. Kapuściński S., Hietsoi O., Pietrzak A. et al. // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. № 6. P. 851. <https://doi.org/10.1039/D1CC06485A>
33. Hawthorne M.F., Shelly K., Li F. // *Chem. Commun (Camb).* 2002. № 6. P. 547. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12120120>

34. *Avdeeva V.V., Buzin M.I., Dmitrienko A.O. et al.* // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. № 66. P. 16819. <https://doi.org/10.1002/chem.201703285>
35. *Naoufal D., Kodeih M., Cornu D. et al.* // J. Organomet Chem. 2005. V. 690. № 11. P. 2787. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2005.01.041>
36. *Bondarev O., Sevryugina Y.V., Jalisatgi S.S. et al.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 9935.
37. *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>
38. *Matveev E.Yu., Retivov V.M., Razgonyaeva G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1549. <https://doi.org/10.1134/S0036023611100160>
39. *Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Retivov V.M. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 1. P. 187. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0412-2>
40. *Abi-Ghaida F., Laila Z., Ibrahim G. et al.* // Dalton Trans. 2014. V. 43. № 34. P. 13087. <https://doi.org/10.1039/C4DT00772G>
41. *Abi-Ghaida F., Clément S., Safa A. et al.* // J. Nanomater. 2015. V. 2015. № 9. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/608432>
42. *Wilbur D.S., Thakar M.S., Hamlin D.K. et al.* // Bioconjugate Chem. 2009. V. 20. № 10. P. 1983. <https://doi.org/10.1021/bc9000799>
43. *Li Y., Hamlin D.K., Chyan M.-K. et al.* // PLoS One. 2018. V. 13. № 10. P. E0205135. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0205135>
44. *Klyukin I.N., Selivanov N.A., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100113>
45. *Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Klyukin I.N. et al.* // Macroheterocycles. 2017. V. 10. № 4–5. <https://doi.org/10.6060/mhc171254z>
46. *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>
47. *Burianova V.K., Bolotin D.S., Mikherdov A.S. et al.* // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8693. <https://doi.org/10.1039/c8nj01018h>
48. *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>
49. *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>
50. *Voinova V.V., Selivanov N.A., Plyushchenko I.V. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 1. P. 248. <https://doi.org/10.3390/molecules26010248>
51. *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>
52. *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>