

УДК 546.271-386

## СИНТЕЗ НОВЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ 1,10-ФЕНАНТРОЛИН-5-АМИНА К НИТРИЛИЕВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ $[2-B_{10}H_9NCR]^-$ ( $R = Me, Et, ^nPr$ )

© 2024 г. А. В. Нелюбин<sup>а</sup>, Н. А. Селиванов<sup>а</sup>, А. Ю. Быков<sup>а</sup>, А. С. Кубасов<sup>а</sup>, И. Н. Клюкин<sup>а</sup>, А. П. Жданов<sup>а, \*</sup>, К. Ю. Жижин<sup>а</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 23.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

Получен ряд замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона и 1,10-фенантролин-5-амина. Строение продуктов установлено методами мультіядерной ЯМР-спектроскопии, ESI-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. Структура соединения  $(NBu_4)[2-B_{10}H_9NHC(C_2H_5)NHC_{12}H_7N_2]^-$  была установлена методом РСА монокристалла.

**Ключевые слова:** *клозо*-декаборатный анион, борилированные амидины, замещенные фенантролины

DOI: 10.31857/S0044457X24060021, EDN: XTQSFQ

### ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора в последнее время вызывают интерес исследователей как объекты и платформы для разработки лекарств от вирусных и бактериальных заболеваний [1–8], агентов для БНЗТ [9–12], тераностиков [13–15]. Значительный интерес представляет также использование кластерных анионов бора и их производных в качестве компонентов магнитных материалов [16, 17], при создании каталитических систем [18–22], компонентов для электронных устройств [23–26].

Расширение спектра свойств кластерных анионов бора может быть достигнуто за счет образования координационных соединений [27]. Это позволяет объединить свойства металла-комплексообразователя и борного каркаса, поэтому важной задачей является создание новых лигандов, содержащих кластер бора и эффективную координирующую группу.

Значительный класс *клозо*-боратсодержащих координационных соединений включает замещенные производные, содержащие эффективные координационные группы: аминогруппы [28, 29], гидроксигруппы [30, 31], макроциклические и хелатные центры для эффективного связывания ионов металлов [14, 32].

Нуклеофильное присоединение к кратным связям нитрилиевых производных широко используется

для направленной модификации как кластерных анионов бора [33–39], так и карболидов и нидокарборанов [40–45].

В данной работе получены новые лиганды на основе аминопроизводного 1,10-фенантролина. Обнаружено, что процесс протекает в мягких условиях и приводит к образованию амидинов вида  $[2-B_{10}H_9NHC(R)NHC_{12}H_7N_2]^-$  ( $R = Me, Et, ^nPr$ ).

### 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  $1\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток в безводном бромиде калия.

**Спектры ЯМР** на ядрах  $^1H$ ,  $^{11}B$ ,  $^{13}C$  записывали 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. Тюнинг оборудования (кали-

бровка масс и проверка чувствительности) проводили перед анализом.

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

**Рентгеноструктурный анализ.** Кристаллы  $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$  были получены изотермическим упариванием соответствующих солей из смеси гексанол-ацетонитрил. Набор дифракционных отражений для кристалла получен в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX2 ( $\lambda\text{MoK}_\alpha$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT [46]. Применяли поправку на поглощение, основанную на измерениях эквивалентных отражений (SADABS) [47]. Структуры расшифрованы прямым методом с последующим расчетом разностных синтезов Фурье. Все неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении, атомы водорода – по модели “наездника” с тепловыми параметрами  $U_{\text{изо}} = 1.2 U_{\text{экв}}$  соответствующего неводородного атома ( $1.5 U_{\text{изо}}$  для  $\text{CH}_3$ -групп).

Все расчеты проводили с использованием программы SHELXTL. [48]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программного комплекса OLEX2 [49]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 2322604).

Исходные замещенные производные *клозо*-декаборатного аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NCR}]^-$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $^n\text{Pr}$ ) (1–3) синтезировали согласно литературным методикам [37, 50].

**Методика синтеза производных 1,10-фенантролин-5-амина.** Растворяли 1.0 ммоль нитрилиевого производного (1–3) и 0.19 г (1.0 ммоль) 1,10-фенантролин-5-амина ( $\text{H}_2\text{NC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2$ ) в 12 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Полученный раствор перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч в атмосфере сухого аргона. Раствор упаривали досуха, остаток перекристаллизовали из смеси ТГФ/ $\text{CH}_3\text{OH}$ . Получали продукты амидинового типа (4–6). Продукт перекристаллизации сушили в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**$(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$  (4).** Выход 0.45 г  $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$  (75.4%).

ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3315, 3243, 3202  $\nu(\text{N-H})$ , 2520  $\nu(\text{B-H})$ , 1625  $\nu(\text{C=N})$ ;  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.),  $\delta$ : 1.2 (д, 1В, В(10)),  $J^{\text{B-H}} = 144$  Гц),  $-6.0$  (д, 1В,

В(1),  $J^{\text{B-H}} = 141$ ),  $-16.7$  (с, 1В, В(2)),  $-25.8$  (д, 4В, В(3, 5, 6, 9)),  $J^{\text{B-H}} = 126$ ),  $-28.9$  (д, 3В, В(4, 7, 8)),  $J^{\text{B-H}} = 127$ );  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.),  $\delta$ :  $-1.10 \dots 1.55$  (м, 9Н,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ), 10.20 (уш. с, 1Н,  $\text{NH-C=NH}$ ), 9.16 (ддд, 1Н, phen,  $J = 15.6$ , 4.3, 1.7 Гц), 8.70 (дд, 1Н,  $J = 8.4$ , 1.6 Гц), 8.38 (дд, 1Н, phen,  $J = 8.2$ , 1.7 Гц), 7.89 (с, 1Н, phen), 7.88–7.85 (м, 1Н, phen), 7.73 (дд, 1Н, phen,  $J = 8.1$ , 4.3 Гц), 7.08 (уш. с, 1Н,  $\text{NH-C=NH}$ ), 3.06 ( $\text{NBu}_4$ ), 2.17 (с, 3Н,  $\text{CH}_3$ ), 1.58 ( $\text{NBu}_4$ ), 1.33 ( $\text{NBu}_4$ ), 0.95 ( $\text{NBu}_4$ );  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.),  $\delta$ : 166.6 ( $\text{NH=C-NH}$ ), 151.6, 147.7, 146.6, 137.3, 132.4, 131.9, 128.8, 127.4, 125.8, 124.7 (phen), 59.3 ( $\text{NBu}_4$ ), 24.3 ( $\text{NBu}_4$ ), 20.3 ( $\text{NBu}_4$ ), 19.4 ( $\text{NH=C-CH}_3$ ), 13.8 ( $\text{NBu}_4$ ). MS(ESI)  $m/z$ : 353.2789 а.е.м. (найдено для  $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{B}_{10}\text{N}_4$ ; вычислено для  $\{[\text{A}]^-\}$  355.2697).

**$(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$  (5).** Выход 0.38 г  $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$  (60.4%).

ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3309, 3242, 3194  $\nu(\text{N-H})$ , 2526  $\nu(\text{B-H})$ , 1623  $\nu(\text{C=N})$ ;  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.): 0.7 (д, 1В, В(10)),  $J^{\text{B-H}} = 146$  Гц),  $-6.1$  (д, 1В, В(1),  $J^{\text{B-H}} = 145$  Гц),  $-17.0$  (с, 1В, В(2)),  $-25.3$  (д, 3В, В(4, 7, 8)),  $J^{\text{B-H}} = 125$  Гц),  $-29.3$  (д, 4В(3, 5, 6, 9)),  $J^{\text{B-H}} = 134$  Гц);  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.),  $\delta$ :  $-1.01 \dots 1.55$  (м, 9Н,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ), 10.13 (уш. с, 1Н,  $\text{NH-C=NH}$ ), 9.17 (ддд, 1Н, phen,  $J = 15.6$ , 4.3, 1.7 Гц), 8.66 (дд, 1Н,  $J = 8.4$ , 1.6 Гц), 8.40 (дд, 1Н, phen,  $J = 8.2$ , 1.7 Гц), 7.93 (с, 1Н, phen), 7.90–7.70 (м, 1Н, phen), 6.95 (уш. с, 1Н,  $\text{NH-C=NH}$ ), 3.07 ( $\text{NBu}_4$ ), 2.29 (т, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.7$  Гц), 1.59 ( $\text{NBu}_4$ ), 1.32 (м, 2Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.23 ( $\text{NBu}_4$ ), 0.96 ( $\text{NBu}_4$ ), 0.63 (т, 3Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.3$  Гц).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.),  $\delta$ : 166.0 ( $\text{NH=C-NH}$ ), 151.5, 147.2, 146.1, 137.3, 132.6, 131.0, 128.9, 127.5, 124.8, 124.7, 124.0 (phen), 59.3 ( $\text{NBu}_4$ ), 28.1 ( $\text{NH=C-CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.3 ( $\text{NBu}_4$ ), 20.3 ( $\text{NBu}_4$ ), 14.1 ( $\text{NBu}_4$ ), 11.8 ( $\text{NH=C-CH}_2\text{CH}_3$ ). MS(ESI)  $m/z$ : 368.2918 а.е.м. (найдено для  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{B}_{10}\text{N}_4$ ; вычислено для  $\{[\text{A}+\text{H}]^-\}$  368.3004).

**$(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$  (6).** Выход 0.43 г  $(\text{NBu}_4)[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{HNC}_{12}\text{H}_7\text{N}_2]$  (69.3%).

ИК-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3309, 3242, 3194  $\nu(\text{N-H})$ , 2526  $\nu(\text{B-H})$ , 1623  $\nu(\text{C=N})$ ;  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.),  $\delta$ : 1.5 (д, 1В, В(10)),  $J^{\text{B-H}} = 145$  Гц),  $-5.7$  (д, 1В, В(1),  $J^{\text{B-H}} = 153$  Гц),  $-16.3$  (с, 1В, В(2)),  $-25.6$  (д, 3В, В(4, 7, 8)),  $J^{\text{B-H}} = 142$  Гц),  $-28.6$  (д, 4В(3, 5, 6, 9)),  $J^{\text{B-H}} = 117$  Гц);  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , м.д.),  $\delta$ :  $-1.00 \dots 1.50$  (м, 9Н,  $\text{B}_{10}\text{H}_9$ ), 10.13 (уш. с, 1Н,  $\text{NH-C=NH}$ ), 9.17 (ддд, 1Н, phen,  $J = 15.6$ , 4.3, 1.7 Гц), 8.66 (дд, 1Н,  $J = 8.4$ , 1.6 Гц), 8.40 (дд, 1Н, phen,  $J = 8.2$ , 1.7 Гц), 7.93 (с, 1Н, phen), 7.90–7.70 (м, 1Н,

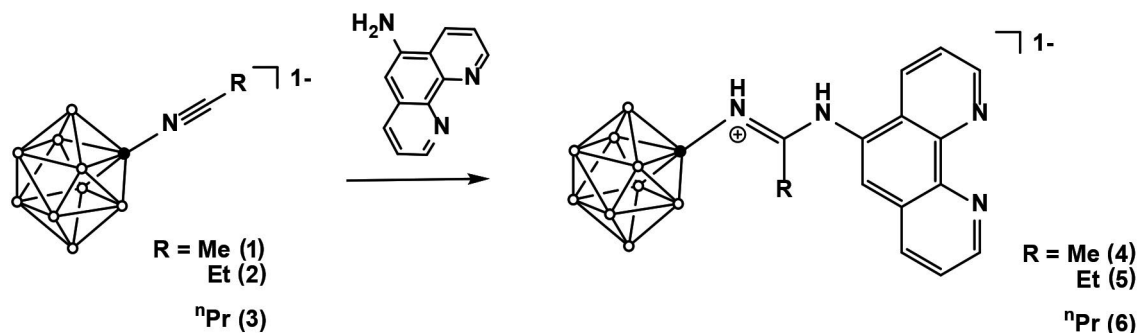


Рис. 1. Схема синтеза производных на основе 5-амино-1,10-фенантролина.

phen), 6.95 (уш. с, 1H, NH=C=NH), 3.07 (NBu<sub>4</sub>), 2.29 (т, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.7$  Гц), 1.59 (NBu<sub>4</sub>), 1.32 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.23 (NBu<sub>4</sub>), 0.96 (NBu<sub>4</sub>), 0.63 (т, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,  $J = 7.3$  Гц); ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, м.д.),  $\delta$ : 168.6 (NH=C-NH), 168.6, 150.7, 146.7, 145.7, 136.4, 131.4, 130.7, 127.9, 126.7, 125.2, 123.9, 123.7 (phen), 58.3 (NBu<sub>4</sub>), 25.3 (NH=C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.3 (NBu<sub>4</sub>), 19.9 (NH=C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.3 (NBu<sub>4</sub>), 12.8 (NBu<sub>4</sub>), 12.2 (NH=C-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). MS(ESI)  $m/z$ : 381.3087 а.е.м. (найдено для C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>B<sub>10</sub>N<sub>4</sub>; вычислено для [A] 383.3082).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее, нитрильные производные проявляют высокую реакционную способность по отношению к аминам, в том числе к ароматическим [51–53]. В данной работе в качестве нуклеофила использовали 1,10-фенантролин-5-амин. Следует отметить, что реакцию с ним удалось провести без значительного повышения температуры реакционной смеси, что указывает на меньший акцепторный характер фенантролинового ядра, нежели в анилине и порфиринах. Реакция протекает согласно схеме (рис. 1).

Полноту протекания реакции определяли методом <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H} ЯМР-спектроскопии. Спектр полученного продукта по внешнему виду соответствует спектру первичных амидинов, полученных в процессе нуклеофильного присоединения первичных аминов к нитрильным производным *клозо*-декаборатного аниона [26].

Строение полученного продукта устанавливали с помощью методов ЯМР- и ИК-спектроскопии. В <sup>1</sup>H ЯМР-спектре полученного продукта наблюдаются сигналы ароматических протонов фенантролинового фрагмента в виде группы мультиплетов в области 9.2–7.7 м.д. При этом уширенный синглетный пик в области 10.0 м.д. соответствует протонам

аминогруппы в амидинах на основе первичных ароматических аминов. Уширенный синглет в области 8.0 м.д. принадлежит атому водорода амидинового фрагмента. В ИК-спектрах полученного продукта наблюдаются три полосы поглощения в области 3400–3100 см<sup>-1</sup>, характерные для амидинов на основе первичных аминов. Также в спектре отсутствует полоса поглощения в области 2200 см<sup>-1</sup>, соответствующая полосе поглощения нитрильной группы C≡N. Амидиновый фрагмент представлен полосой поглощения валентных колебаний связи C=N в области 1625 см<sup>-1</sup>.

Структура продукта присоединения 1,10-фенантролин-5-амина



была установлена методом РСА монокристалла. Так, структура состоит из тетрабутиламмониевых катионов и замещенных *клозо*-декаборатных анионов. В анионе экзополлиэдрический заместитель

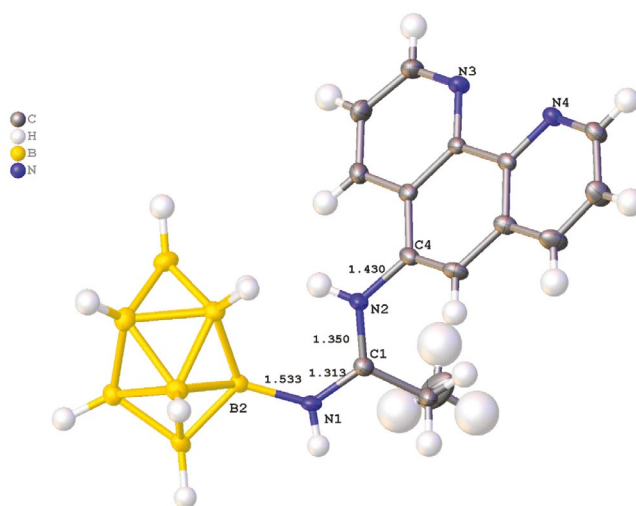


Рис. 2. Строение аниона [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)HNC<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>] по данным РСА монокристалла.

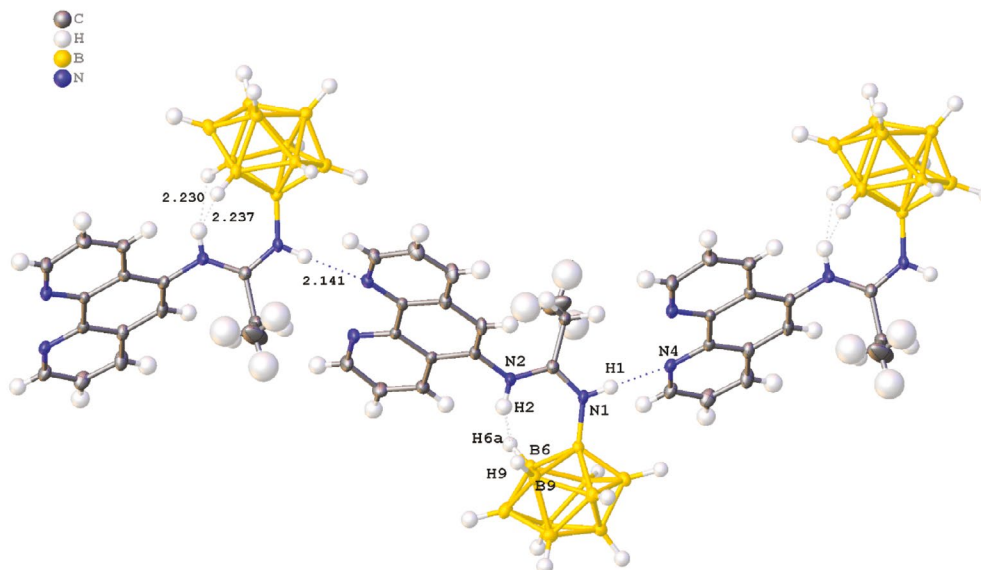


Рис. 3. Водородные связи в структуре.

располагается в экваториальном поясе (рис. 2). Длина B(2)–N(1) составляет 1.533 Å, что соответствует ординарной связи. Амидиновый фрагмент плоский, связи углерод–азот имеют промежуточный порядок (длины связей C(1)–N(1) 1.313 Å и C(1)–N(2) 1.350 Å), что указывает на наличие сопряжения в фрагменте. Сам амидиновый фрагмент находится в Z-конфигурации, которая стабилизирована внутримолекулярными диводородными связями N(2) H(2)...H(6A)B(6) и N(2)H(2)...H(9)B(9), длины которых составляют 2.24 и 2.23 Å соответственно (рис. 3). Кроме того, анионы объединяются в полимерные цепочки за счет образования межмолекулярных водородных связей N(1)H(1)...N'(4) (длина 2.14 Å).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе изучен процесс нуклеофильного присоединения 1,10-фенантролин-5-амина к нитрилевым производным *клозо*-декаборатного аниона и предложен эффективный метод получения замещенных производных амидинового типа, содержащих эффективную хелатирующую группу.

### 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), <https://rscf.ru/project/21-13-00450/>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Druzina A.A., Grammatikova N.E., Zhidkova O.B. et al.* // *Molecules*. 2022. V. 27. № 9. P. 2920. <https://doi.org/10.3390/molecules27092920>
2. *Różycka D., Leśnikowski Z.J., Olejniczak A.B.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 881. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.11.037>
3. *Vaňková E., Lokočová K., Mařátková O. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2019. V. 899. P. 120891. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.120891>
4. *Sun Y., Zhang J., Zhang Y. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2018. V. 24. № 41. P. 10364. <https://doi.org/10.1002/chem.201801602>
5. *Varkhedkar R., Yang F., Dontha R. et al.* // *ACS Cent. Sci.* 2022. V. 8. № 3. P. 322. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.1c01132>
6. *Laskova J., Kozlova A., Ananyev I. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 834. P. 64. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2017.02.009>
7. *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>
8. *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>

9. *Seneviratne D.S., Saifi O., Mackeyev Y. et al.* // *Cells*. 2023. V. 12. № 10. P. 1398.  
<https://doi.org/10.3390/cells12101398>
10. *Novopashina D.S., Vorobyeva M.A., Venyaminova A.* // *Front. Chem.* 2021. V. 9.  
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.619052>
11. *Kaniowski D., Kulik K., Ebenryter-Olbińska K. et al.* // *Biomolecules*. 2020. V. 10. № 5. P. 718.  
<https://doi.org/10.3390/biom10050718>
12. *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>
13. *Goswami N.L., Ma L., Chakravarty S. et al.* // *Inorg. Chem.* 2012. V. 52. № 4. P. 1694.  
<https://doi.org/10.1021/ic3017613>
14. *Goswami N.L., Ma L., Cai Q. et al.* // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 4. P. 1701.  
<https://doi.org/10.1021/ic302340c>
15. *Goswami N.L., Chakravarty S., Cai Q.-Y. et al.* // *ACS Appl. Bio. Mater.* 2021. V. 4. № 9. P. 6658.  
<https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00717>
16. *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>
17. *Shakirova O.G., Daletskii V.A., Lavrenova L.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 6. P. 650.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023613060211>
18. *Fisher S.P., Tomich A.W., Lovera S.O. et al.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. № 14. P. 8262.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00551>
19. *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>
20. *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>
21. *Deng X., Liu X., Xia S. et al.* // *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* 2023. V. 677. P. 132352.  
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.132352>
22. *Emin Kilic M., Jena P.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2023. V. 14. № 39. P. 8697.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c02222>
23. *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>
24. *Gigante A., Duchêne L., Moury R. et al.* // *ChemSusChem*. 2019. V. 12. № 21. P. 4832.  
<https://doi.org/10.1002/cssc.201902152>
25. *Deysher G., Chen Y.-T., Sayahpour B. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2022. V. 14. № 42. P. 47706.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.2c12759>
26. *Duchêne L., Remhof A., Hagemann H. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 25. № August. P. 782.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.032>
27. *Avdeeva V.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T.* // *Coord. Chem. Rev.* 2022. V. 469. P. 214636.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214636>
28. *Kirchmann M., Wesemann L.* // *Dalton Trans.* 2008. № 16. P. 2144.  
<https://doi.org/10.1039/b718569c>
29. *Kirchmann M., Wesemann L.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2007. № 4. P. 444.  
<https://doi.org/10.1039/b715305h>
30. *Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Kubasov A.S. et al.* // *Inorganics (Basel)*. 2023. V. 11. № 4.  
<https://doi.org/10.3390/inorganics11040144>
31. *Avdeeva V.V., Polyakova I.N., Goeva L.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 11. P. 1247.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023614110047>
32. *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>
33. *Bolotin D.S., Burianova V.K., Novikov A.S. et al.* // *Organometallics*. 2016. V. 35. № 20. P. 3612.  
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00678>
34. *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>
35. *Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al.* // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 21. P. 6576.  
<https://doi.org/10.1021/om400892x>
36. *Zhdanov A.P., Bykov A.Yu., Kubasov A.S. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 4. P. 468.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023617040210>
37. *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>
38. *Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 8. P. 3051.  
<https://doi.org/10.1039/D1DT04174F>
39. *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>
40. *Sícha V., Plešek J., Kvícalová M. et al.* // *Dalton Trans.* 2009. № 5. P. 851.  
<https://doi.org/10.1039/b814941k>
41. *Bogdanova E.V., Stogniy M.Yu., Chekulaeva L.A. et al.* // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 37. P. 15836.  
<https://doi.org/10.1039/D0NJ03017A>
42. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Anisimov A.A. et al.* // *Polyhedron*. 2019. V. 174. P. 114170.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114170>
43. *Stogniy M.Y., Erokhina S.A., Suponitsky K.Y. et al.* // *New J. Chem.* 2018. V. 42. № 22. P. 17958.  
<https://doi.org/10.1039/c8nj04192j>
44. *Stogniy M.Yu., Erokhina S.A., Anisimov A.A. et al.* // *Polyhedron*. 2019. V. 174. P. 114170.  
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114170>

45. Bogdanova E.V., Stogniy M.Yu., Suponitsky K.Yu. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. № 21. P. 6544. <https://doi.org/10.3390/molecules26216544>
46. Bruker, SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, WI, 2018.
47. Sheldrick G.M. (2008) SADABS, Version 2008/1. Bruker AXS Inc., Germany.
48. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A*. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
49. 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>
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. Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V. et al. // *Macroheterocycles*. 2014. V. 7. № 4. P. 394. <https://doi.org/10.6060/mhc140494z>
52. 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>
53. Ezhov A.V., Vyal'ba F.Y., Klyukin I.N. et al. // *Macroheterocycles*. 2017. V. 10. № 4–5. P. 505. <https://doi.org/10.6060/mhc171254z>

**SYNTHESIS OF NEW BORON-CONTAINING LIGANDS BASED  
ON THE NUCLEOPHILIC ADDITION OF 1,10-PHENANTHROLINE-5-AMINE  
TO NITRILE DERIVATIVES OF [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NCR]<sup>-</sup> (R = Me, Et, <sup>n</sup>Pr)**

**A. V. Nelyubin<sup>a</sup>, N. A. Selivanov<sup>a</sup>, A. Yu. Bykov<sup>a</sup>, A. S. Kubasov<sup>a</sup>, I. N. Klyukin<sup>a</sup>, A. P. Zhdanov<sup>a,\*</sup>,  
K. Yu. Zhizhin<sup>a</sup>, N. T. Kuznetsov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991, Russia*

<sup>\*</sup>*e-mail: zhdanov@igic.ras.ru*

A series of substituted derivatives of the *closo*-decaborate anion of 1,10-phenanthroline-5-amine has been prepared in this work. The structure of the products has been established by multinuclear NMR spectroscopy, ESI-mass spectrometry, and IR spectroscopy. The structure of compound (NBu<sub>4</sub>)[2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NHC(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)HNC<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>] was established by single crystal X-ray analysis.

*Keywords:* *closo*-decaborate anion, borylated amidines, substituted phenanthrolines