# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРОЛИЗА НИТРИЛИЕВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ *КЛОЗО*-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА (Et<sub>4</sub>N)[ $B_{12}H_{11}N\equiv C-R$ ], где R = Me, Et, "Pr, <sup>i</sup>Pr

© 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>*а*</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, <sup>*n*</sup>Pr, <sup>*i*</sup>Pr) с водой получен ряд иминолов состава  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}NH\equiv C(OH)-R]$ . Установлено, что продукты гидролиза находятся в кислотно-основном равновесии иминол–амид, которое можно контролировать путем изменения кислотности среды. Продукты реакций идентифицированы и охарактеризованы методами <sup>11</sup>B, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>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 PCA.

*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], высокоэнергетических 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 связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific).

**ИК-спектры** соединений записывали на ИК-фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ-08 (НПФ АП "Люмекс") в области 4000–600 см<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде раствора в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н, <sup>11</sup>В, <sup>13</sup>С растворов исследуемых веществ в  $CD_2Cl_2$  или в  $CD_3CN$  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 тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

| Соединение      | С, %      |         | Н, %      |         | N, %      |         | B, %      |         |
|-----------------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|---------|
|                 | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено | вычислено | найдено |
| $(Et_4N)(2a)$   | 36.38     | 36.40   | 10.99     | 10.85   | 8.49      | 8.56    | 39.3      | 39.0    |
| $(Et_4N)(2b)$   | 38.39     | 38.46   | 11.13     | 11.04   | 8.14      | 8.17    | 37.7      | 37.5    |
| $(Et_4N)(2c)$   | 40.24     | 40.13   | 11.26     | 11.36   | 7.82      | 7.70    | 36.2      | 36.0    |
| $(Et_4N)(2d)$   | 40.24     | 40.10   | 11.26     | 11.30   | 7.82      | 7.65    | 36.2      | 35.8    |
| $(Et_4N)_2(3c)$ | 49.28     | 49.01   | 12.20     | 12.29   | 8.62      | 8.55    | 26.6      | 26.1    |

Таблица 1. Данные элементного анализа синтезированных соединений

**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°С, 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  $(\lambda Mo K_{\alpha}, графитовый монохроматор, <math>\omega - \varphi$ -сканирование). Данные были проиндексированы и интегрированы с помощью программы SAINT. Применяли 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  $U_{_{\rm H30}} = 1.2 U_{_{\rm ЭКВ}} (U_{_{\rm H30}})$  соответствующего неводородного атома (1.5*U*<sub>изо</sub> для CH<sub>3</sub>-групп).

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

Тетрафенилфосфониевые соли для РСА 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 (ССDС № 2231708, 2231709).

Синтез. Нитрилиевые производные *клозо*-додекаборатного аниона вида  $(Et_4N)[B_{12}H_{11}N\equiv C-R]$ , где R = Me (Et<sub>4</sub>N)(1a), Et (Et<sub>4</sub>N)(1b), "Pr (Et<sub>4</sub>N)(1c), <sup>i</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 ( $Et_4N$ )[ $B_{12}H_{11}$ (NHC(OH)CH<sub>3</sub>)] (( $Et_4N$ )(2a)) 0.30 г (91%).

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): -8.2 (с, 1B, B–N), -15.3, -16.0 (с, <sup>11</sup>B, B–H(B2–12)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , 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 (с, 1H, OH), 8.52 (т, 1H, NH=C), 2.18 (с, 3H, C–CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , 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 v(N–H), 2492 v(B–H), 1653 v(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.

 $(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)C_2H_5)]$  ((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,  $\delta$ , м.д.): -8.1 (с, 1B, B–N), -15.1, -15.8 (с, 11B, B–H(B2–12)). <sup>1</sup>H ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , 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 (с, 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,  $\delta$ , м.д.): 53.1 (Et<sub>4</sub>N), 7.7 (Et<sub>4</sub>N), 179.1 (NH=C), 27.7 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.84 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>). ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3328, 3271 v(N–H), 2495 v(B–H), 1653 v(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>)], вычислено для {[A]-} 214.2578).

 $(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)^nC_3H_7)]$  ( $(Et_4N)(2c)$ ) получали по аналогичной методике. Из 0.340 г ( $Et_4N$ )(1c) получено 0.344 г ( $Et_4N$ )[ $B_{12}H_{11}(NHC(OH)^nC_3H_7)$ ] ( $(Et_4N)(2c)$ ). Выход 96%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>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 (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , 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 (с, 1H, OH), 8.46 (т, 1H, NH=C), 2.42 (т, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7.33 Гц), 1.65 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.92 (т, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7.40). <sup>13</sup>C{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): 53.1 (Et<sub>4</sub>N), 7.7 (Et<sub>4</sub>N), 178.9 (NH=C), 35.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 19.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3302, 3279 v(N–H), 2496 v(B–H), 1653 v(C=N). MS(ESI) *m/z*: 228.2740 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)<sup>*n*</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 228.2734).

 $(Et_4N)[B_{12}H_{11}(NHC(OH)iC_3H_7)]$  ((Et\_4N)(2d)) получали по аналогичной методике. Из 0.341 г (Et\_4N)(1d) получено 0.330 г (Et\_4N)[B\_{12}H\_{11}(NHC(OH)iC\_3H\_7)] ((Et\_4N)(2d)). Выход 92%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>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 (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , 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 (с, 1H, OH), 8.33 (т, 1H, NH=C), 2.72 (гепт., 1H, C<u>H</u>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, J = 6.89 Гц), 1.18 (д, 6H, CH(C<u>H<sub>3</sub></u>)<sub>2</sub>, J = 6.97 Гц). <sup>13</sup>C{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN,  $\delta$ , м.д.): 53.1 (Et<sub>4</sub>N), 7.7 (Et<sub>4</sub>N), 182.4 (NH=C), 34.3 (<u>C</u>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.9 (CH(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). ИК-спектр (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, см<sup>-1</sup>): 3311, 3276 v(N–H), 2498 v(B–H), 1647 v(C=N). MS(ESI) *m/z*: 228.2737 (найдено для [B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>(NHC(OH)<sup>*n*</sup>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)], вычислено для {[A]-} 228.2734).

 $(Et_4N)_2[B_{12}H_{11}(NHC(O)^{\mu}C_3H_7)] - (Et_4N)_2(3c).$ Навеску 0.186 г (0.5 ммоль) (Et<sub>4</sub>N)(2a) растворяли в 5 мл CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. К полученному раствору приливали 5 мл 0.1 н раствора NaOH и добавляли 0.09 г (0.55 ммоль) (Et<sub>4</sub>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 ( $Et_4N$ )<sub>2</sub>[ $B_{12}H_{11}(NHC(O)^nC_3H_7)$ ] (( $Et_4N$ )<sub>2</sub>(3c)). Выход 90%.

<sup>11</sup>B{H} ЯМР-спектр (CD<sub>3</sub>CN, δ, м.д.): -4.0 (c, 1B, B–N), -14.8, -16.2, -19.4 (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), 7.7 (c, 1H, NH–C), 2.44 (т, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, J = 7.33 Γµ), 1.46 (м, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.86 (т, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<u>H<sub>3</sub></u>, J = 7.40). <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), 177.7 (NH–<u>C</u>=O), 35.4 (<u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.0 (CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub><u>C</u>H<sub>3</sub>).

## 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-ацетонитрильной 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  ${}^{11}B{}^{1}H{}$  ЯМР перехода амида в иминол.

Полученные иминолы исследованы методами <sup>1</sup>Н и <sup>13</sup>С{H} ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и ESI-HR масс-спектрометрии. В спектрах <sup>1</sup>Н ЯМР наблюдается один уширенный сигнал от гидридных атомов водорода клозо-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 α-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 (NEt<sub>4</sub>)[ $B_{12}H_{11}(Z-NH=C(OH)^{n}C_{3}H_{7})$ ] и амидной структуры

 $(PPh_4)_2[B_{12}H_{11}(E-NH-C(O)^nC_3H_7)]$  были изучены методами PCA (рис. 2).

Установлено, что в структуре продукта, находящегося в форме иминола, длина связи N(1)-C(1) составляет 1.292 Å, а C(1)–O(1) – 1.310 Å, данные значения соответствуют промежуточным порядкам связей С-N и С-О, что указывает на наличие сопряжения в молекуле исследуемого иминола. В отличие от продуктов присоединения спиртов к нитрилиевым производным клозо-додекаборатного аниона, реакция присоединения воды протекает с образованием продукта в Z-конфигурации при двойной связи N(1)-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



**Puc. 2.** Строение анионов  $[B_{12}H_{11}(Z-NH=C(OH)^nC_3H_7)]^-$  и  $[B_{12}H_{11}(E-NH-C(O)^nC_3H_7)]^{2-}$  по данным PCA.

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 рН 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., Guttsche K., Knapp C. et al.* // Dalton Trans. 2009. № 15. P. 2687. https://doi.org/10.1039/b821030f
- 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
- Zhang Y., Liu J., Duttwyler S. // Eur. J. Inorg. Chem. 2015. V. 2015. № 31. P. 5158. https://doi.org/10.1002/ejic.201501009
- Kirchmann M., Wesemann L. // Dalton Trans. 2008. № 4. P. 444. https://doi.org/10.1039/B715305H
- Matveev E.Y., Avdeeva V.V., Zhizhin K.Y. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 12. P. 238. https://doi.org/10.3390/inorganics10120238
- 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
- Gigante A., Duchêne L., Moury R. et al. // ChemSus-Chem. 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
- 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
- Sharon P, Afri M., Mitlin S. et al. // Polyhedron. 2019.
  V. 157. P. 71. https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.055
- Zhilitskaya L.V., Shainyan B.A., Yarosh N.O. // Molecules. 2021. V. 26. № 8. P. 2190. https://doi.org/10.3390/molecules26082190

- 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., Mukumoto 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
- Wiersema R.J., Middaugh R.L. // Inorg. Chem. 1969.
  V. 8. № 10. P. 2074. https://doi.org/10.1021/ic50080a009
- 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
- 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
- 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
- Nelyubin A.V., Klyukin I.N., Novikov A.S. et al. // Inorganics. 2022. V. 10. № 11. P. 196. https://doi.org/10.3390/inorganics10110196
- 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
- Laskova J., Ananiev I., Kosenko I. et al. // Dalton Trans. 2022. V. 51. № 8. P. 3051. https://doi.org/10.1039/D1DT04174F