

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.271-386

СИНТЕЗ НОВЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЛИГАНДОВ
И КОМПЛЕКСОВ ГАФНИЯ(IV) НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. В. В. Воинова^а, И. Н. Клюкин^а, А. П. Жданов^{а, *},
М. С. Григорьев^б, 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

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 02.12.2019 г.

После доработки 27.01.2020 г.

Принята к публикации 30.01.2020 г.

Предложен двустадийный способ синтеза борсодержащего комплексона на основе аминомалоновой кислоты. Продукты на всех стадиях синтеза исследованы методами мультитядерной спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии поглощения, ESI масс-спектрометрии. Для продукта $(\text{NBu}_4)[2\text{-V}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}(\text{COOEt})_2]$ структура подтверждена методом РСА монокристалла. Изучена реакция комплексообразования борилированного производного аминомалоновой кислоты с $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4$ и $\text{Hf}(\text{OBu})_4$.

Ключевые слова: кластерные анионы бора, нитрильные производные, комплексные соединения

DOI: 10.31857/S0044457X20060264

ВВЕДЕНИЕ

Кластерные анионы бора и соединения на их основе широко применяются в качестве прекурсоров для получения боридов [1], магнитных устройств [2, 3] и элементов устройств фотовольтаики [4] и оптики [5, 6]. Соединения, содержащие *клозо*-декаборатный анион, используются для создания новых лекарственных препаратов для ¹⁰B-нейтронозахватной терапии (БНЗТ), которая успешно применяется для лечения неоперабельных злокачественных опухолей [7, 8]. Посредством БНЗТ осуществляется таргетное химиотерапевтическое воздействие на опухолевые клетки [9–11]. Эффективность борсодержащего препарата зависит от ряда важных свойств: низкой токсичности, возможности получения водорастворимых форм, а также от высокой степени селективности накопления в поврежденных клетках [9]. Поэтому основное внимание в ходе исследований было направлено на разработку методов функционализации кластерных анионов бора. Наибольшее распространение получили следующие методы: раскрытие циклических ониевых производных [12–15], прямая функционализация [16, 17], *инсо*-замещение [18–22], присоединение к кратным связям (нуклеофильное присоединение к экзополлиэдрическому нитрильному заместителю) [23–32].

Наряду с БНЗТ активно развиваются и другие способы лечения неоперабельных злокачественных опухолей. Так, в фотонзахватной терапии (ФЗТ) опухолей использование наночастиц с высоким зарядом ядра, так называемых радиосенситизаторов, повышающих чувствительность клеток к радиации, позволяет повысить терапевтическую эффективность за счет избирательного усиления эффектов радиационного повреждения в опухоли по сравнению со здоровыми тканями. На сегодняшний день большинство исследований направлено на изучение радиовоздействия с помощью наночастиц золота [33–35], гадолиния [36], платины, оксида железа и гафния. Выявлено значительное увеличение ингибирования роста опухоли у мышей с предварительно ксенотрансплантированными опухолями, получавших лучевую терапию и препарат, содержащий наночастицы золота [37–40] или гафния [41, 42], по сравнению с особями, подвергшимися лишь лучевой терапии.

В связи с этим в настоящей работе нами предложены способы получения соединений, которые могут использоваться для комбинированной терапии ФЗТ-БНЗТ благодаря содержанию в них как атомов бора, так и иона гафния(IV).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный анализ на углерод, водород и азот осуществляли на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Определение бора и гафния методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo в ЦКП “Научно-аналитического центра ФГУП “ИРЕА” Национального исследовательского центра Курчатовский институт”.

ИК-спектры соединений записывали на ИК-Фурье-спектрофотометре Инфралюм ФТ08 (НПФ АП “Люмекс”) в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Образцы готовили в виде раствора в хлороформе.

Спектры ЯМР ¹H, ¹¹B, ¹³C растворов исследуемых веществ в CD₃CN 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. В качестве внешних стандартов использовали тетраметилсилан или эфират трехфтористого бора.

Масс-спектры растворов исследуемых веществ в CH₃CN записывали на спектрометре API 3200 Qtrap (AppliedBiosystem, USA). Условия ионизации: турбоионное распыление, ионное распыление, напряжение ±4500 В, декластеризации ±12 В, скорость потока 2–20 мкл/мин. Средняя аналитическая концентрация образцов 0.5–1.0 мг/л.

Рентгеноструктурный анализ соединения **2** выполнен в ЦКП ИФХЭ РАН на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker KAPPA APEX II (излучение MoK_α) [43] с использованием фрагмента кристалла размера 0.12 × 0.08 × 0.04 мм при температуре 100 К.

Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [44]. Структура расшифрована прямым методом [45] и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов [46] по F² по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов (кроме разупорядоченных, если такие имеются). Атомы Н кластера бора локализованы из разностного Фурье-синтеза электронной плотности и уточнены изотропно без каких-либо ограничений. Атомы Н групп NH, CH, CH₂ и CH₃ размещены в геометрически вычисленных позициях и уточнены с изотропными температурными параметрами, равными 1.2U_{эkv} атома N или C для NH, CH, CH₂ и 1.5U_{эkv} атома C для CH₃.

Растворители и реагенты марки “х. ч.” и “ос. ч.” использовали без дополнительной очистки.

(NBu₄)[2-B₁₀H₉(NCCCH₃)] (1) получали по известной методике [47]. Растворяли 10.00 г (0.017 моль) (NBu₄)₂[B₁₀H₁₀] в 50 мл CH₃CN и добавляли 5 мл CF₃COOH. Раствор нагревали до 60°C в атмосфере

сухого аргона при перемешивании в течение 2 ч до прекращения газовой выделению. Охлажденный до комнатной температуры раствор концентрировали на роторном испарителе. Сконцентрированный раствор разбавляли 20 мл ледяной уксусной кислоты и фильтровали через фильтр Шотта. Осадок на фильтре промывали 50 мл ледяной уксусной кислоты и 50 мл диэтилового эфира. Осадок высушивали в эксикаторе над P₂O₅. Получено 6.58 г (0.019 моль) (NBu₄)[2-B₁₀H₉(NCCCH₃)] (98.9%).

(NBu₄)[2-B₁₀H₉NHC(CH₃)NHCH(COOEt)₂] (2). Навеску 0.250 г (2 ммоль) NH₂CH(COOEt)₂ растворяли в 20 мл CH₂Cl₂ и добавляли производное **1** (0.400 г, 1 ммоль). Реакционную массу кипятили в течение 4 ч в колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу экстрагировали 15 мл 0.1 н раствора соляной кислоты, а затем трижды промывали дистиллированной водой. Органический слой отделяли, сушили над безводным Na₂SO₄ и упаривали на роторном испарителе. Получено 0.539 г (NBu₄)[2-B₁₀H₉NHC(CH₃)NHCH(COOEt)₂] (93.9%).

ИК-спектр (CHCl₃), см⁻¹: 3391 (ν(N–H)), 2470 (ν(B–H)), 1700 (ν(C=O)), 1645 (ν(C=N)), 1265 (ν(CO–O)). ¹H ЯМР (δ, м.д.): 8.93 (уш. с, 1H, –NH–C(CH₃)–NH–CH–), 6.67 (уш. с, 1H, –NH–CCH₃), 4.96 (с, 1H, –CH–COOEt), 4.32 (кв, 2H, –COO–CH₂–CH₃, J = 8 Гц), 3.08 (8H, NBu₄⁺), 1.99 (с, 3H, –NH–C–CH₃), 1.60 (8H, NBu₄⁺), 1.31 (т, 6H, –COO–CH₂–CH₃, 8 Гц), 0.96 (12H, NBu₄⁺). ¹¹B{¹H} ЯМР (δ, м.д.): 1.1 (с, 1B, B(10)), –5.9 (с, 1B, B(1)), –16.9 (с, 1B, B(2)), –25.6 (4B, B(3, 5–7)), –28.7 (3B, B(4, 8–9)). ¹³C ЯМР (δ, м.д.): 166.26 (–COOEt), 165.91 (–NH–C–CH₃), 63.87 (–COOCH₂CH₃), 60.68 (–NH–CH–COOEt), 19.48 (–NH–C–CH₃), 14.30 (–COOCH₂CH₃). MS (ESI) m/z = 333.2 а.е.м (соответствует пику молекулярного иона [B₁₀H₉NHC(CH₃)NHCH(COOEt)₂]⁻, для {[A]}⁻ вычислено 333.3).

	C	H	N	B
Найдено, %:	51.88;	10.61;	7.22;	19.2.
Для C ₂₅ H ₆₁ B ₁₀ N ₃ O ₄ (M = 575.9)				
вычислено, %:	51.94;	10.64;	7.27;	19.1.

(NBu₄)[2-B₁₀H₉NHC(CH₃)NHCH(COOH)₂] (3). Растворяли 0.500 г соединения **2** в 30 мл смеси CH₃CN и концентрированной соляной кислоты в соотношении 4 : 1. Реакционную массу кипятили в течение 2 ч в колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу

концентрировали на роторном испарителе и трижды экстрагировали 15 мл CH_2Cl_2 . Объединенные экстракты сушили над безводным Na_2SO_4 и упаривали на роторном испарителе. Получено 0.413 г $(\text{Bu}_4\text{N})[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}(\text{COOH})_2]$ (89.3%).

ИК-спектр (CHCl_3), cm^{-1} : 3491 ($\nu(\text{O-H})$), 3402 ($\nu(\text{N-H})$), 2464 ($\nu(\text{B-H})$), 1730 ($\nu(\text{C=O})$), 1659 ($\nu(\text{C=N})$), 1266 ($\nu(\text{CO-O})$). ^1H ЯМР (δ , м.д.): 7.80 (уш. с, 1H, $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{NH}-\text{CH}-$), 6.88 (уш. с, 2H, $-\text{COOH}$), 6.19 (уш. с, 1H, $-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3$), 5.42 (с, 1H, $\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH}$), 3.08 (8H, NBu_4^+), 1.91 (с, 3H, NCCCH_3), 1.58 (8H, NBu_4^+), 1.34 (8H, NBu_4^+), 0.93 (12H, NBu_4^+). $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ЯМР (δ , м.д.): 1.3 (с, 1В, В(10)), -5.2 (с, 1В, В(1)), -16.0 (с, 1В, В(2)), -25.0 (4В, В(3, 5-7)), -28.2 (3В, В(4, 8-9)). ^{13}C ЯМР (δ , м.д.): 165.82 ($-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$), 54.45 ($-\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH}$), 19.84 ($-\text{NH}-\text{C}-\text{CH}_3$). MS (ESI) $m/z = 279.2$ (соответствует пику молекулярного иона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}(\text{COOH})_2]^-$, для $\{[\text{A}]^-\}$ вычислено 279.2).

	С	Н	Н	В
Найдено, %:	48.21;	10.21;	8.01;	21.0.
Для $\text{C}_{21}\text{H}_{53}\text{B}_{10}\text{N}_3\text{O}_4$ ($M = 521.5$)				
вычислено, %:	48.32;	10.24;	8.06;	21.1.

(NBu₄)₂[{2-B₁₀H₉NHC(CH₃)NHCH(COO)₂Hf}]
(4). Растворили 0.200 г (0.4 ммоль) соединения 3 в

25 мл ТГФ и добавляли 0.180 г $\text{Hf}(\text{NEt}_2)_4/0.236$ г $\text{Hf}(\text{OBu})_4$ (0.5 ммоль). Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре в атмосфере сухого аргона в течение 20 мин в колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником. Затем реакционную массу концентрировали на роторном испарителе. Получено 0.341 г $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\{\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHC}(\text{CH}_3)\text{NHCH}(\text{COO})_2\}_2\text{Hf}]$ (91.0%).

ИК-спектр (CHCl_3), cm^{-1} : 3491 ($\nu(\text{O-H})$), 3370 ($\nu(\text{N-H})$), 2466 ($\nu(\text{B-H})$), 1700 ($\nu(\text{C=O})$), 1663 ($\nu(\text{C=N})$), 1267 ($\nu(\text{CO-O})$). MS (ESI) $m/z = 594.7$ а. е. м. (соответствует пику иона $\{\text{Hf}(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCCH}_3\text{NHCH}(\text{COO})_2\text{CH}_2(\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2\}^-$, вычислено 595.1), 228.2 а. е. м. (соответствует пику иона $\{\text{Hf}(\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NHCCH}_3\text{NHCH}(\text{COO})_2\}^{2-}$, вычислено 228.6).

	В	Hf
Найдено, %:	18.0;	14.7.
Для $\text{C}_{42}\text{H}_{102}\text{B}_{20}\text{HfN}_6\text{O}_8$ ($M = 1218.9$)		
вычислено, %:	18.1;	14.8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе нами предложен метод синтеза нового борсодержащего комплексона на основе процессов нуклеофильного присоединения к кратным связям нитрильных производных *клозо*-декаборатного аниона (схема 1).

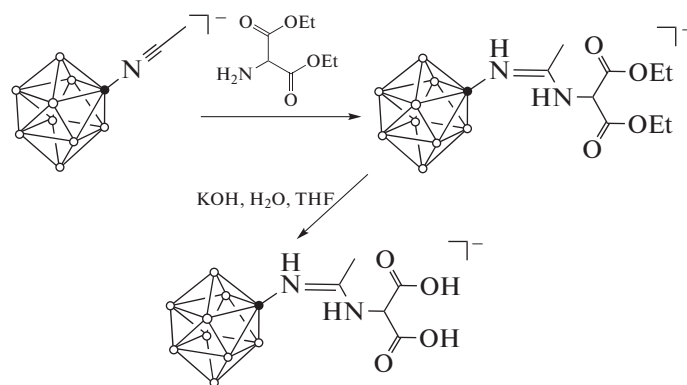


Схема 1. Общая схема получения производного аминомалоновой кислоты.

На первой стадии процесса проводили нуклеофильное присоединение диэтиламиноmalоната к производному *клозо*-декаборатного аниона на основе ацетонитрила, на второй стадии – щелочной гидролиз сложноэфирных групп. За ходом процесса следили с помощью спектроскопии ^{11}B ЯМР. В спектрах продукта присоединения диэтиламиноmalоната сигналы от апикальных атомов бора находятся в области 1.1 м.д. [В(10), $I = 1$] и -5.9 м.д. [В(1), $I = 1$], что характерно для про-

дуктов такого типа [24]. Сигнал от замещенного атома бора В(2) наблюдается при -16.9 м.д., сигналы от незамещенных экваториальных вершин борного кластера – при -25.6 и -28.7 м.д. Процесс омыления сложноэфирных групп слабо сказывается на общем виде ^{11}B ЯМР-спектра продукта на основе аминомалоновой кислоты, поэтому ход процесса контролировали с помощью тонкослойной хроматографии.

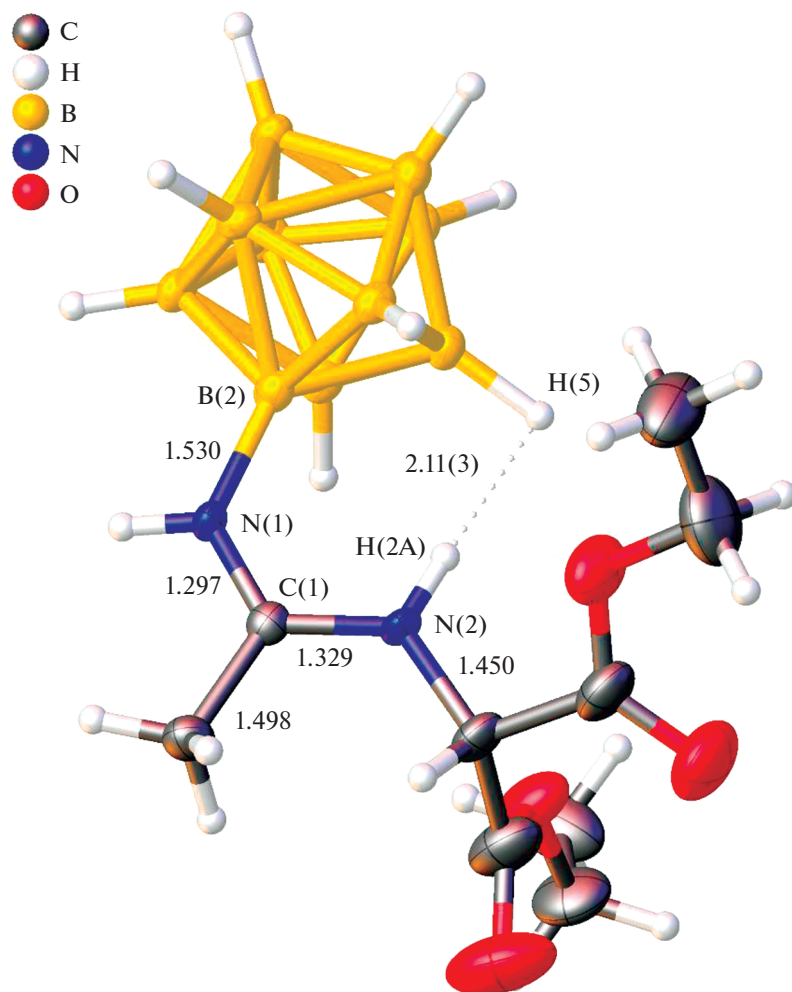


Рис. 1. Строение аниона $[2-B_{10}H_9(NHC(CH_3)HNCH(COOC_2H_5)_2)]^-$ по данным РСА.

Строение полученных продуктов присоединения диэтиламиноацетата к нитрильному производному *клозо*-декаборатного аниона и продукта его гидролиза устанавливали с помощью мультядерной спектроскопии ЯМР. Так, в спектре 1H ЯМР соединения **2** амидиновый фрагмент представлен двумя сигналами: от протона имино-группы при 6.67 м. д. и протона аминогруппы при 8.93 м. д. Диэтилмалонатный фрагмент представлен сигналами от метинового протона при 4.96 м. д., протонов этильных групп при 4.32 м.д. (квартет) и 1.31 м. д. (триплет). Сигналы протонов от заместителя нитрильной группы проявляются при 1.99 м. д. В спектрах присутствуют также сигналы от *n*-тетрабутиламмониевого катиона. В спектре ^{13}C ЯМР диэтилмалонатный остаток представлен сигналами от атома углерода карбоксильной группы при 166.3 м. д., α -атома углерода при 60.7 м.д. и углеродных атомов этильных групп при 63.9 и 14.3 м. д. Для функциональной группы на основе ацетонитрила наблюдается два типа сигналов: при 165.9 м. д. для

четвертичного атома углерода и при 19.5 м. д. для метильной группы.

По сравнению с соединением **2** в спектрах ЯМР продукта гидролиза наблюдаются некоторые изменения. Так, в спектрах ЯМР 1H исчезают сигналы от протонов этильной группы и появляется уширенный синглет от протонов карбоксильной группы при 6.88 м. д. В спектрах ^{13}C сигнал от карбоксильного атома сливается с сигналом от четвертичного атома углерода нитрильной функциональной группы при 165.82 м. д.

Структура соединения **2** была подтверждена методом РСА монокристалла. Рис. 1 и 2 получены с помощью программного пакета OLEX2 [48]. Анионные фрагменты структуры представлены амидин-*клозо*-декаборатами. Заместитель находится в экваториальной позиции и имеет *Z*-конфигурацию двойной связи $N(1)=C(1)$. Длина связи бор–азот (1.530 Å) указывает на ее обычный характер. Фрагмент $N(1)C(1)N(2)C(3)$ плоский (стандартное отклонение атомов от плоскости со-

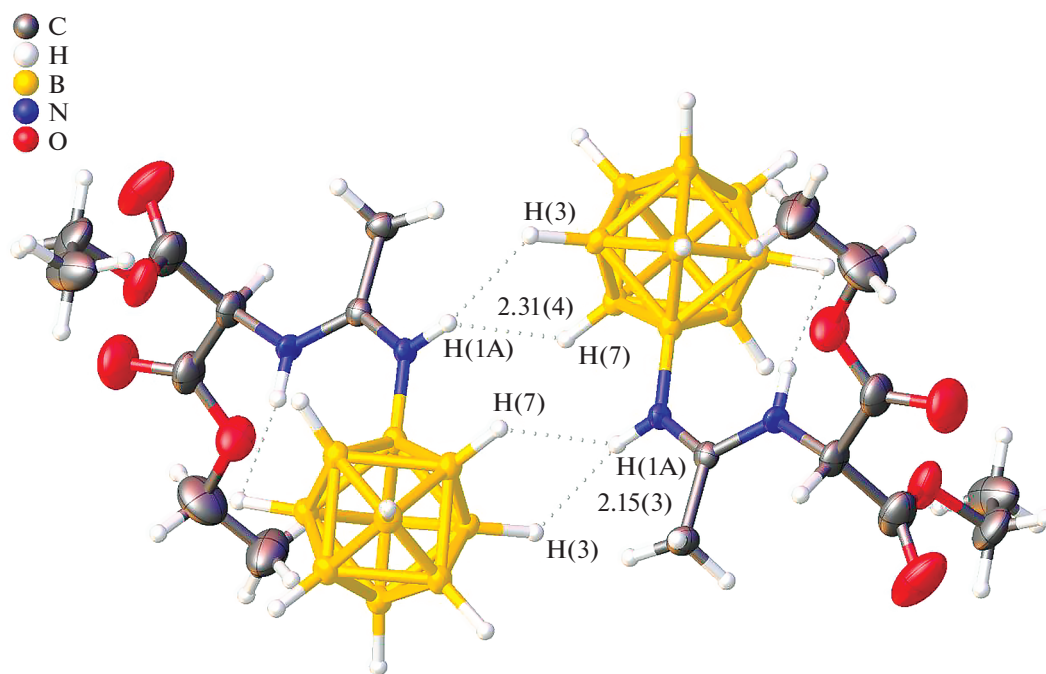


Рис. 2. Стабилизация структуры диводородными контактами.

ставляет 1.8°), а связи C(1)N(1) и C(1)N(2) существенно укорочены (1.297 и 1.329 Å соответственно), что указывает на наличие сопряжения и частичной делокализации положительного заряда на атомах N(1)C(1)N(2). Атом C(1) находится в sp^2 -гибридизации, углы N(1)C(1)N(2), N(1)C(1)C(2) и N(2)C(1)C(2) составляют $119.6(3)^\circ$, $120.7(3)^\circ$ и $119.7(3)^\circ$ соответственно. Структурные параметры остатка малонового эфира согласуются с данными для сложноэфирных групп [49].

В структуре амидина заместитель стабилизирован диводородным взаимодействием между атомом водорода аминогруппы N(2)H(2) и гидридным атомом водорода H(5)B(5). Длина контакта составляет 2.11 Å. Межмолекулярные диводородные связи объединяют анионы в centrosymmetric димеры (рис. 2).

Для полученного борсодержащего комплексона изучены процессы комплексообразования с участием Hf^{4+} . В качестве гафниевого прекурсора использовали бутоксид гафния(IV) и диэтиламид гафния(IV), что позволило провести реакции в среде эфирных растворителей и избежать процессов гелеобразования. Процесс комплексообразования контролировали по данным ИК-спектроскопии. Так, в ИК-спектрах поглощения полученных комплексов исчезает полоса поглощения валентных колебаний связи OH в области 3491 см^{-1} , наблюдается также смещение полосы поглощения валентных колебаний связи C=O в область меньших волновых чисел — из области 1730 см^{-1} для исходного комплексона в область

1700 см^{-1} для полученных комплексных соединений. Образование комплексов подтверждено также методом ESI масс-спектрометрии. Так, в масс-спектрах продуктов присутствуют пики ионов $\{Hf(B_{10}H_9NHCCCH_3NHCH(COO)_2)\}^{2-}$ при 228.2 а.е.м. (вычислено 228.6) и $\{Hf(B_{10}H_9NHCCCH_3NHCH(COO)_2)CH_2(COO)_2(H_2O)_2\}^-$ при 594.7 а.е.м. (вычислено 595.1). Полученные данные хорошо согласуются с результатами элементного анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен двухстадийный метод получения борсодержащего комплексона на основе нитрилевого производного *клозо*-декаборатного аниона и аминомалоновой кислоты. Изучены процессы комплексообразования с участием последнего и солей гафния(IV).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-13-00459) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры

Соединение	(NBu ₄)[2-B ₁₀ H ₉ NHC(CH ₃)NHCH(COOEt) ₂]
Эмпирическая формула	C ₂₅ H ₆₁ B ₁₀ N ₃ O ₄
<i>M</i>	575.9
<i>T</i> , К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> , Å	14.5711(6)
<i>b</i> , Å	13.9611(5)
<i>c</i> , Å	18.0215(7)
α, град	90
β, град	102.666(3)
γ, град	90
<i>V</i> , Å ³	3576.87
<i>Z</i>	4
ρ _x , мг/м ³	1.069
μ, мм ⁻¹	0.065
Размер кристалла, мм	0.200 × 0.180 × 0.060
Интервал θ, град	3.20–27.25
Общее число рефлексов	37955
независимых (<i>N</i>)	8165
[<i>R</i> _{int}],	[0.1225]
в том числе с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₀)	4011
<i>T</i> _{max} , <i>T</i> _{min}	—
Отражения/ограничения/параметры	8165/0/412
GOOF (F ²)	1.047
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 для <i>N</i> ₀	0.1020, 0.1742
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 для <i>N</i>	0.3088, 0.2496
Δρ _{max} /Δρ _{min} , e/Å ³	0.743/–0.571

при поддержке государственного задания ИОНХ РАН
в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhdanov A.P., Retivov V.M., Razgonyaeva G.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 771. [Жданов А.П., Ретивов В.М., Разгоняева Г.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. С. 852.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615070189>

2. *Shakirova O.G., Lavrenova L.G., Bogomyakov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 786. [*Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомыков А.С. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. С. 869.]
<https://doi.org/10.1134/S003602361507013X>
3. *Malinina E.A., Kochneva I.K., Polyakova I.N. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 479. P. 249.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.04.059>
4. *Kaszynski P., Huang J., Jenkins G.S. et al.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. 1995. V. 260. P. 315.
<https://doi.org/10.1080/10587259508038705>
5. *Plekhanov A.I., Markov R.V., Rautian S.G. et al.* // Proc. SPIE-The Int. Soc. Opt. Eng. 1998. P. 20.
<https://doi.org/10.1117/12.328187>
6. *Jankowiak A., Baliński A., Harvey J.E. et al.* // J. Mater. Chem. 2013. V. 1. P. 1144.
<https://doi.org/10.1039/c2tc00547f>
7. *Bregadze V., Sivaev I.* // Boron Sci., CRC Press. 2011. P. 181.
<https://doi.org/10.1201/b11199-14>
8. *Mrugala M.M.* // Discov. Med. V. 15. P. 221.
<https://www.discoverymedicine.com/Maciej-M-Mrugala/2013/04/25/advances-and-challenges-in-the-treatment-of-glioblastoma-a-clinicians-perspective>
9. *Nedunchezian K., Aswath N., Thirupathy M. et al.* // J. Clin. Diagnostic Res. 2016. V. 10. ZE01.
<https://doi.org/10.7860/JCDR/2016/19890.9024>
10. *Bavarnegin E., Kasesaz Y., Wagner F.M.* // J. Instrum. 2017. V. 12. P05005.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/05/P05005>
11. *Nakamura S., Igaki H., Okamoto H. et al.* // Phys. Medica. 2019. V. 58. P. 121.
<https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2019.02.010>
12. *Semioshkin A., Laskova J., Wojtczak B. et al.* // J. Organomet. Chem. 2009. V. 694. P. 1375.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.12.024>
13. *Matveev E.Y., Razgonyaeva G.A., Mustyatsa V.N. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. P. 556.
<https://doi.org/10.1007/s11172-010-0125-0>
14. *Prikaznov A.V., Shmal'ko A.V., Sivaev I.B. et al.* // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 1494.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.02.055>
15. *Goszczyński T.M., Kowalski K., Leśnikowski Z.J.* // Biochim. Biophys. Acta. 2015. V. 1850. P. 411.
<https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2014.11.015>
16. *Preetz W., Nachtigal C.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 1632.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19956211003>
17. *El Anwar S., Holub J., Tok O. et al.* // J. Organomet. Chem. 2018. V. 865. P. 189.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.02.050>
18. *Jasper S.A., Jones R.B., Mattern J. et al.* // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 5620.
<https://doi.org/10.1021/ic00103a005>
19. *Naoufal D., Grüner B., Bonnetot B. et al.* // Polyhedron. 1999. V. 18. P. 931.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(98\)00354-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(98)00354-4)
20. *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>
21. *Kaszyński P., Ringstrand B.* // Angew. Chemie Int. Ed. 2015. V. 54. P. 6576.
<https://doi.org/10.1002/anie.201411858>
22. *Shelly K., Knobler C.B., Hawthorne M.F.* // Inorg. Chem. 1992. V. 31. P. 2889.
<https://doi.org/10.1021/ic00039a041>
23. *Zhdanov A.P., Lisovsky M.V., Goeva L.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2009. V. 58. P. 1694.
<https://doi.org/10.1007/s11172-009-0234-9>
24. *Zhdanov A.P., Polyakova I.N., Razgonyaeva G.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. P. 847.
<https://doi.org/10.1134/S003602361106026X>
25. *Burianova V.K., Mikherdov A.S., Bolotin D.S. et al.* // J. Organomet. Chem. 2018. P. 870.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.06.017>
26. *Daines E.A., Bolotin D.S., Bokach N.A. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2018. V. 471. P. 372.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.054>
27. *Mindich A.L., Bokach N.A., Kuznetsov M.L. et al.* // Chempluschem. 2012. P. 77.
<https://doi.org/10.1002/cplu.201200257>
28. *Zhdanova K.A., Zhdanov A.P., Ezhov A.V. et al.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. P. 194. [*Жданова К.А., Жданов А.П., Ежов А.В. и др.* // Изв. АН. 2014. Т. 63. С. 194.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-014-0413-1>
29. *Losytskyy M.Y., Kovalska V.B., Varzatskii O.A. et al.* // J. Lumin. 2016. V. 169. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.042>
30. *Bolotin D.S., Burianova V.K., Novikov A.S. et al.* // Organometallics. 2016. P. 35.
<https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00678>
31. *Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Y. et al.* // Polyhedron. 2017. V. 123. P. 176.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.11.035>
32. *Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Bykov A.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. P. 1479. [*Клюкин И.Н., Жданов А.П., Быков А.Ю. и др.* // Журн. неорганической химии. 2017. V. 62. P. 1486.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023617110109>
33. *Butterworth K.T., McMahon S.J., Currell F.J. et al.* // Nanoscale. 2012. V. 4. P. 4830.
<https://doi.org/10.1039/c2nr31227a>
34. *Butterworth K.T., McMahon S.J., Taggart L.E.* // Centre, Transl. Cancer Res. 2013. V. 2. P. 269.
<https://doi.org/10.3978/j.issn.2218-676X.2013.08.03>
35. *Haume K., Rosa S., Grellet S. et al.* // Cancer Nanotechnol. 2016. V. 7. P. 8.
<https://doi.org/10.1186/s12645-016-0021-x>
36. *Lux F., Sancey L., Bianchi A. et al.* // Nanomedicine. 2015. V. 10. P. 1801.
<https://doi.org/10.2217/nnm.15.30>
37. *Hainfeld J.F., Slatkin D.N., Smilowitz H.M.* // Phys. Med. Biol. 2004. V. 49. P. N309.
<https://doi.org/10.1088/0031-9155/49/18/N03>
38. *Hainfeld J.F., Smilowitz H.M., O'Connor M.J. et al.* // Nanomedicine. 2013. V. 8. P. 1601.
<https://doi.org/10.2217/nnm.12.165>
39. *Al Zaki A., Joh D., Cheng Z. et al.* // ACS Nano 2014. V. 8. P. 104.
<https://doi.org/10.1021/nn405701q>

40. *McQuade C., Al Zaki A., Desai Y. et al.* // *Small*. 2015. V. 11. P. 834.
<https://doi.org/10.1002/sml.201401927>
41. *Choi G.-H., Seo S.-J., Kim K.-H. et al.* // *Radiat. Oncol.* 2012. V. 7. P. 184.
<https://doi.org/10.1186/1748-717X-7-184>
42. *Maggiorella L., Barouch G., Devaux C. et al.* // *Futur. Oncol.* 2012. V. 8. P. 1167.
<https://doi.org/10.2217/fon.12.96>
43. SAINT. Version 7.23A. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA. 2003.
44. SADABS-2004/1. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA. 2004.
45. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr.* 2008. V. 64. P. 112.
<https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
46. *Sheldrick G.M.* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
47. *Sivaev I.B., Votinova N.A., Bragin V.I. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2002. V. 657. P. 163.
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(02\)01419-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(02)01419-5)
48. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
49. *Allen F.H., Kennard O., Watson D.G. et al.* // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1987. S1.
<https://doi.org/10.1039/p2987000000s1>