

## АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ

УДК 547.244

Д. А. РУДАКОВ<sup>1</sup>, П. В. КУРМАН<sup>1</sup>, В. Г. ЛУГИН<sup>2</sup>, И. В. ЛАЙКОВСКАЯ<sup>2</sup>, Е. А. ДИКУСАР<sup>1</sup>СИНТЕЗ 8,9,12-ТРИХЛОР-1,2-ДИКАРБА-КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАНА  
ПРИ ПОВЫШЕННОМ ДАВЛЕНИИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ  
ЕГО ДЕБОРИРОВАНИЕМ<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
e-mail: deach@list.ru, dikusar@ifoch.bas-net.by<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: center@belstu.by

Предложен новый метод синтеза 8,9,12-Cl<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> в автоклаве в среде четыреххлористого углерода в присутствии хлористого алюминия при температуре 140–150 °С без использования хлора за 12 ч. В результате реакции методом ГЖХ зафиксировано соединение 8-CHCl<sub>2</sub>-9,12-Cl<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>. Деборирование 8,9,12-Cl<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> и 8-CHCl<sub>2</sub>-9,12-Cl<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> в щелочном растворе спирта приводит к *nido*-структурам, выделенным в виде солей Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[1,5,6-Cl<sub>3</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup> и Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[1-CHCl<sub>2</sub>-5,6-Cl<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup> с выходом 41 и 39% соответственно.

*Ключевые слова:* карбораны, деборирование, метод синтеза 8,9,12-Cl<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>.

D. A. RUDAKOV<sup>1</sup>, P. V. KURMAN<sup>1</sup>, V. G. LUGIN<sup>2</sup>, I. V. LAIKOVSKAYA<sup>2</sup>, E. A. DIKUSAR<sup>1</sup>SYNTHESIS OF 8,9,12-TRICHLORO-1,2-DICARBA-CLOSO-DODECABORANE UNDER INCREASED  
PRESSURE, AND ITS CONSEQUENT DEBORINATION<sup>1</sup>Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,  
e-mail: deach@list.ru, dikusar@ifoch.bas-net.by<sup>2</sup>Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: center@belstu.by

A new chlorine-free method for the synthesis of 8,9,12-Cl<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>, including autoclave heating for 12 h in carbon tetrachloride in the presence of aluminum chloride at 140–150 °C has been suggested. The presence of 8-CHCl<sub>2</sub>-9,12-Cl<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> in the reaction mixture has also been detected by GLC. Deborination of 8,9,12-Cl<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> and 8-CHCl<sub>2</sub>-9,12-Cl<sub>2</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub> by alkali alcohol solution leads to *nido*-structures isolated as salts Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[1,5,6-Cl<sub>3</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup> and Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup>[1-CHCl<sub>2</sub>-5,6-Cl<sub>2</sub>-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub>]<sup>-</sup> with yields of 41% and 39%, respectively.

*Keywords:* carborane, deborination, method for the synthesis of 8,9,12-Cl<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>.

Галогензамещенные карбораны используются в радиодиагностике и лучевой терапии опухолей, а также в процессах переработки высокоактивных отходов атомной энергетики [1]. В настоящее время в литературе описан ряд подходов к синтезу производных *орто*-карборана, содержащих связи В–Cl: фотохимическое хлорирование под действием УФ-облучения [2–4], хлорирование элементарным хлором или смешанными галогенами (ClF) в присутствии кислот Льюиса [5, 6], каталитическое хлорирование хлорорганическими реагентами (CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>) [7], действие CuCl на иодопроизводные *орто*-карборана [8, 9] и диазокарборановые соли [10, 11], взаимодействие хлордекаборана 2-Cl-B<sub>10</sub>H<sub>13</sub> с ацетиленовыми производными [12], хлоролиз карбораниларсинов [13]. Обзор последних достижений в области синтеза галогенированных соединений *орто*-карборана приведен в монографиях [1,14]. С помощью перечисленных методов был получен ряд моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, окто- и декахлорзамещенных *орто*-карборанов и некоторые их С-замещенные производные.



Известно, что УФ-хлорирование камуфлированного метильного *para*-карборана, 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11- $\text{Me}_{10}$ -1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_2$  останавливается на введении двух атомов хлора в метильные заместители с образованием 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-( $\text{CHCl}_2$ ) $_{10}$ -1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_2$  [15]. Этот факт объясняется большими стерическими препятствиями, которые создавали третий атом хлора в углеводородном заместителе. С уменьшением размера галогена, как в случае фтора, можно заменить три атома водорода метильных групп, что подтверждается фторированием декаметильного *para*-карборана 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-( $\text{CH}_3$ ) $_{10}$ -1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_2$  с образованием фторированного производного 3,4,5,6,7,8,9,10,11,12-( $\text{CF}_3$ ) $_{10}$ -1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_2$  [16]. Исходя из перечисленного выше, становится понятным наличие дихлорметиленовой группы  $-\text{CHCl}_2$  в соединении 8- $\text{CHCl}_2$ -9,12- $\text{Cl}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ .

Строение соединений **2** и **3** установлено на основании данных масс-спектров. Соединение **2** охарактеризовано спектрами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$  COSY.

В ИК-спектре смеси соединений **2** и **3** идентифицируются полосы при 2616 и 2579  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связей В–Н, полосы при 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  характерны для колебаний связей  $\text{C}_{\text{карб}}-\text{H}$  и  $-\text{CH}-$ , также появляются полосы, отвечающие колебаниям В–Cl в области 900–800  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса, характерная для незамещенного *клозо*-кластера, при 715  $\text{cm}^{-1}$  смещается в более длинноволновую область – 744  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии заместителя в кластере.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  смеси соединений **2** и **3** присутствуют синглет при 4.75 м. д. для **2** отвечающий двум остовам  $\text{C}_{\text{карб}}-\text{H}$  и мультиплетные сигналы интегральной интенсивностью, равной 7 в области 3.0 – 2.15 м. д., соответствуют остовам В–Н соединения **2**. В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  **2** присутствуют сигналы атомов бора в соотношении 2:1:1:2:2:1:1, из них сигналы при 5.3 и – 0.2 м. д. являются синглетными, т. е. атомы бора, отвечающие этим сигналам, образуют связь В–Cl. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  для соединения **3** присутствуют сигнал при 4.80 м. д., отвечающий остовам  $\text{C}_{\text{карб}}-\text{H}$ , и сигнал протона дихлорметиленовой группы –  $\text{CHCl}_2$  при 3.83 м. д. Спектр ЯМР  $^{11}\text{B}$  соединения **3** похож на спектр соединения **2** с аналогичным соотношением сигналов атомов бора 2:1:1:2:2:1:1. Синглетные сигналы для соединения **3** при 5.3 и – 1.1 м. д. принадлежат группам атомов В–Cl и В– $\text{CHCl}_2$  соответственно.

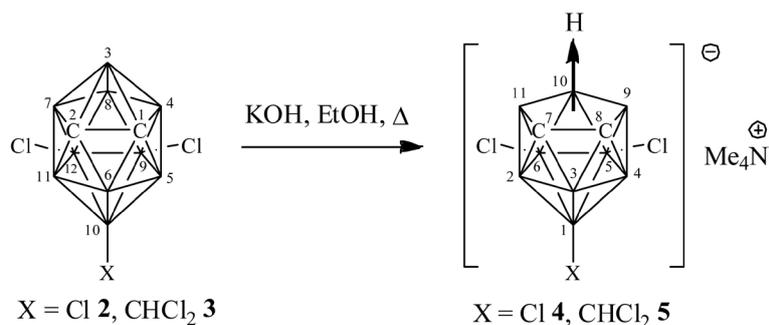
Следует отметить, что образование продукта с  $m/z = 292$  является результатом реакции кросс-сочетания между дихлорированным производным 9,12- $\text{Cl}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и растворителем  $\text{CCl}_4$ , катализируемой, по-видимому, комплексами никеля, образующимися при взаимодействии реакционной смеси с материалом автоклава. Доказательством этого является отсутствие подобного продукта при осуществлении реакции в стеклянной ампуле, что позволяет избежать контакта раствора с материалом автоклава.

Таким образом, предлагаемый нами метод позволяет уменьшить время протекания реакции и отказаться от использования токсичного элементарного хлора.

Хлорированные производные кобальтокарборана активно изучаются в качестве синергетических, универсальных экстрагентов при переработке высокоактивных отходов атомной энергетики по UNEX-технологии [17–20] и используются в лабораторных испытаниях на реальных жидких радиоактивных отходах заводов в России и США [21, 22]. Именно по этой причине синтез новых хлорированных 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатов (лигандов металакарборанов), образующихся из соответствующих *клозо*-карборанов в результате реакции деборирования, актуален.

Деборирование несимметричных галогенированных соединений *орто*-карборана 3-F-1,2- $\text{Ph}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$  [23,24], 8,9,12- $\text{X}_3$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$  (Br [25], I [26]), 1,8- $\text{I}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  [27], 4,7- $\text{I}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  [28] протекает строго региоселективно по атому бора антиподного остова В(10)-X (X-галоген). И только малое число несимметричных производных 3-F-1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$  и 8,9,12- $\text{F}_3$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$  [29, 30], а также 4,8,9,10,12- $\text{Br}_5$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_7$  [14] подвергается деборированию с образованием двух региоизомеров.

Деборирование смеси 8-X-9,12- $\text{Cl}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$  (X = Cl **2**,  $\text{CHCl}_2$  **3**) в щелочном растворе этанола при кипячении протекает строго региоселективно по атому В(3) (наиболее удаленному от заместителей) и приводит к образованию соединений  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1-X-5,6-Cl}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$  (X = Cl **4**,  $\text{CHCl}_2$  **5**).



Строение соединений [тетраметиламмонийная соль 1,5,6-трихлор-7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората(-1)] **4** и [тетраметиламмонийная соль 1-дихлорметан-5,6-дихлор-7,8-дикарба-*нидо*-ундекабората(-1)] **5** следует из данных ИК,  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{11}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}-^{11}\text{B}$  COSY ЯМР спектроскопии.

В ИК-спектре смеси соединений **4** и **5** идентифицируются полосы при  $2537 \text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний связей В–Н, полосы в области  $3100\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$  характерны для колебаний связей  $\text{C}_{\text{карб}}\text{--H}$ , также появляются полосы, отвечающие колебаниям В–Cl в области  $900\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ . Колебания метильных групп катиона  $\text{Me}_4\text{N}^+$  проявляются при  $1416 \text{ см}^{-1}$ .

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **5** присутствуют: синглетный сигнал интегральной интенсивностью 12 при 3.39 м. д. отвечает протонам тетраметиламмонийного катиона, два синглетных сигнала при 1.88 м. д. принадлежат остовам С–Н, мультиплетные сигналы общей интегральной интенсивностью, равной 6 в области  $3.0\text{--}0.2$  м. д., отвечают остовам В–Н. Сигнал, проявляющийся в области отрицательных значений магнитного поля, при  $-1.57$  м. д. обусловлен дезэкранированием терминального протона  $\pi$ -электронной системой открытой пентагональной плоскости  $\text{C}_2\text{B}_3$  (анизотропный эффект).

В спектре ЯМР  $^{11}\text{B}$  **5** присутствуют сигналы атомов бора в соотношении 2:2:2:1, что характерно для симметричного соединения. Из них сигналы ядер атомов бора остовов В–Cl проявляются в виде синглетов ( $-3.8$  м. д.), а остовы типа В–Н – в виде дублетов. Сигнал при  $-18.7$  м. д. является наложением дублетного и синглетного сигналов.

Соединение **5** идентифицировано по спектру ЯМР  $^{11}\text{B}$ , в котором сигнал при  $-23.9$  м. д. является синглетным и соответствует остову В– $\text{CHCl}_2$ .

**Экспериментальная часть.** ИК-спектры соединений записаны на Фурье-спектрофотометре Protege-460 в таблетках с КВг. Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  и  $^1\text{H}$  записаны на спектрометре Bruker AVANCE-500 для растворов веществ в ацетоне- $\text{d}_6$ . Химические сдвиги приведены относительно ТМС для сигналов  $^1\text{H}$  и относительно  $\text{Et}_2\text{O}\times\text{BF}_3$  для  $^{11}\text{B}$ . Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Agilent 6890N/5975Inert, оснащенный капиллярной колонкой HP-5MS ( $30 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,25 \text{ мм}$ ). Газ носитель – He ( $0,8 \text{ мл/мин}$ ), температура испарителя  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , программа термостата испарителя:  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  – выдержка 2 мин, затем изменяли температуру со скоростью  $20 \text{ }^\circ\text{C/мин}$  до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве растворителя использовали дихлорметан.

**Синтез 8,9,12-Cl<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>.** К 150 мл абс. тетрахлорметан, содержащего 0,5 г хлорида алюминия, добавляли 0,5 г (3,47 ммоль) 1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> и помещали в автоклав, который нагревали в течение 6 ч при температуре  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . По окончании реакции растворитель упаривали досуха, медленно добавляли 20 мл воды для нейтрализации хлорида алюминия. Осадок отфильтровывали, ключевое вещество растворяли в ацетоне и переосаждали водой. Образовавшийся осадок сушили над  $\text{CaCl}_2$ . Получили 0,97 г смеси, содержащей продукты, перечисленные ранее в тексте статьи.

К 150 мл абс. тетрахлорметан, содержащего 0,5 г хлорида алюминия, добавляли 0,91 г смеси от предыдущего синтеза и помещали в автоклав, который нагревали в течение 6 ч при температуре  $144\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ . По окончании реакции растворитель упаривали досуха, медленно добавляли 20 мл воды для нейтрализации хлорида алюминия. Осадок отфильтровывали, ключевое вещество растворяли в ацетоне и переосаждали водой. Образовавшийся осадок сушили над  $\text{CaCl}_2$ . Получили 1,1 г смеси, содержащей продукты, перечисленные в таблице.

ИК,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 3061 с, 2924 сл, 2853 сл, 2616 ср, 2579 ср, 1205 ср, 1139 с, 1060 с, 998 ос, 988 ос, 936 сл, 925 сл, 897 ос, 891 ос, 867 ср, 854 ср, 807 сл, 766 сл, 745 с, 652 сл. ЯМР  $^1\text{H}$  8,9,12-Cl<sub>3</sub>-1,2-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>, м.

д.: 4.75 (2H, с,  $CH_{\text{Carb}}$ ), 3.0 – 2.15 (7H, м,  $BH$ ). ЯМР  $^{11}\text{B}$  8,9,12- $\text{Cl}_3$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$  **2**, м. д.: 5.3 (2В, с, В[9,12]), –0.2 (1В, с, В[8]), –10.2 (1В, д, В[10],  $J = 155$ ), –14.8 (2В, д, В[4,7],  $J = 177$ ), –17.0 (2В, д, В[5,11],  $J = 157$ ), –17.9 (1В, д, В[3],  $J = 140$ ), –22.4 (1В, д, В[6],  $J = 186$ ).

ЯМР  $^1\text{H}$  8- $\text{CHCl}_2$ -9,12- $\text{Cl}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$  **3**, м. д.: 4.80 (2H, с,  $CH_{\text{Carb}}$ ), 3.83 (1H, с,  $\text{CHCl}_2$ ) 3.0 – 2.15 (6H, м,  $BH$ ). ЯМР  $^{11}\text{B}$  8- $\text{CHCl}_2$ -9,12- $\text{Cl}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ , м. д.: 5.3 (2В, с, В[9,12]), –1.1 (1В, с, В[8]), –9.8 (1В, д, В[10]), –14.5 (2В, д, В[4,7]), –16.4 (2В, д, В[5,11]), –17.9 (1В, д, В[3]), –21.2 (1В, д, В[6]).

**Синтез  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1,5,6-Cl}_3\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$ .** К раствору смеси, состоящей из 65% 8,9,12- $\text{Cl}_3$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$  и 19% 9- $\text{Cl}$ -12- $\text{CHCl}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9$ , массой 0,5 г в 25 мл сухого этанола добавляли 0,75 г щелочи КОН и кипятили при энергичном перемешивании в течение 1,5 ч. По окончании реакции раствор упаривали досуха, добавляли воду и профильтровывали. К фильтрату добавляли насыщенный раствор бромиды тетраметиламмония, выпавший осадок отфильтровывали, промывали 3×15 мл водой. Затем осадок промывали ацетоном. Нерастворившуюся часть массой 0,08 г отбросили. К фильтрату добавляли воду и упаривали до появления кристаллов, продукт отфильтровывали, промывали водой и еще два раза переосаждали из ацетона водой. Продукт отфильтровывали и сушили в вакууме над  $\text{CaCl}_2$ . Получили 0,22 г смеси содержащей  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1,5,6-Cl}_3\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$  и  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1-CHCl}_2\text{-5,6-Cl}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$  в соотношении 1:0,28. Выход  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1,5,6-Cl}_3\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$  составляет  $\approx 41\%$ , а выход  $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1-CHCl}_2\text{-5,6-Cl}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$  –  $\approx 39\%$ .

ИК,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3034 сл, 2962 сл, 2922 сл, 2854 сл, 2537 ос, 1483 ос, 1416 с, 1096 ср, 1026 ср, 996 сл, 942 сл, 947 ос, 904 ср, 875 с, 821 ср, 760 ср, 715 сл, 639 сл. ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1,5,6-Cl}_3\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$ , м. д.: 3.39 (12H, с,  $\text{Me}_4\text{N}$ ), 1.88 (2H, с,  $CH_{\text{carb}}$ ), 3.0 – 0.2 (6H, м,  $BH$ ), –1.57 (1H, уш. с, В(10)- $H$ ). ЯМР  $^{11}\text{B}$   $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1,5,6-Cl}_3\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$ , м. д.: –3.8 (2В, с, В[5,6]), –12.8 (2В, д, В[9,11],  $J = 141$  Гц), –18.7 (2В, д+с, В[1,3],  $J = 137$  Гц), –21.1 (2В, д, В[2,4],  $J = 153$  Гц), –29.4 (1В, д, В[10],  $J = 131$  Гц). ЯМР  $^{11}\text{B}$   $\text{Me}_4\text{N}^+[\text{1-CHCl}_2\text{-5,6-Cl}_2\text{-7,8-C}_2\text{B}_9\text{H}_9]^-$ , м. д.: –3.8 (2В, с, В[5,6]), –12.3 (2В, д, В[9,11]), –18.7 (1В, д, В[3]), –20.5 (2В, д, В[2,4]), –23.9 (1В, с, В[1]), –29.4 (1В, д, В[10]).

### Список использованной литературы

1. Grimes, R. N. Carboranes / R. N. Grimes. – 2nd ed. – 2011.
2. Schroeder, H. A New Series of Organoboranes. II. The Chlorination of 1,2-Dicarboclosododecaborane(12) / H. Schroeder, T. L. Heying, G. R. Reiner // Inorg. Chem. – 1963. – Vol. 2, № 6. – P. 1092–1096.
3. Захаркин, Л. И. Расщепление 1,2-дигалоидбаренов под действием спиртов в  $\text{C},\text{C}'$ -дигалоиддикарбаундекабораны(13) / Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1964. – № 4. – С. 771.
4. Захаркин, Л. И. Радикальное и электрофильное галоидирование барена и фенилбарена / Л. И. Захаркин, В. И. Станко, А. И. Климова // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1966. – № 11. – С. 1946–1954.
5. Захаркин, Л. И. О галоидировании баренов и необаренов / Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1966. – № 3. – С. 575–577.
6. Станко, В. И. Различие в каталитическом действии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{Fe}(\text{FeX}_3)$  при электрофильном галоидировании  $o$ - и  $m$ -баренов / В. И. Станко, А. И. Климова, Т. П. Климова // ЖОХ. – 1967. – Т. 37, вып. 10. – С. 2236–2243.
7. Обмен водорода на хлор в системе барен- $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$  под действием хлористого алюминия / Л. И. Захаркин [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1965. – № 10. – С. 1913–1914.
8. Захаркин, Л. И. Реакции нуклеофильного замещения в бареновой и необареновых системах / Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – № 2. – С. 473.
9. Захаркин, Л. И. Нуклеофильное замещение в бареновом и необареновом ряду / Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – № 11. – С. 2577–2578.
10. Zakharkin, L. I. Synthesis and some reactions of 3-amino- $o$ -carboranes / L. I. Zakharkin, V. N. Kalinin, V. V. Gedinin // J. Organometal. Chem. – 1969. – Vol. 16, № 3. – P. 371–379.
11. Zakharkin, L. I. Some recent advances in the chemistry of dicarda-closo-dodecaboranes(12),  $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2\text{RR}'$  / L. I. Zakharkin // Pure and Appl. Chem. – 1972. – Vol. 29, № 4. – P. 513–526.
12. Захаркин, Л. И. О синтезе  $\text{B}$ -галогенбаренов из галогендекаборанов и порядке замещения при электрофильном галогенировании баренов / Л. И. Захаркин, В. И. Калинин // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1966. – № 11. – С. 2014–2016.
13. Захаркин, Л. И. Синтез и некоторые превращения 1- и 9- $o$ - и  $m$ -карборанилди-хлорарсинов / Л. И. Захаркин, И. В. Писарева // ЖОХ. – 1981. – Т. 51, № 6. – С. 1280–1288.
14. Рудаков, Д. А. Синтез и химические свойства карборанов. Дикарбаундекабораты, металло- и металлакарбораны, азометины, сложные эфиры, пероксиды, соли карборанкарбоновых кислот / Д. А. Рудаков, Е. А. Дикусар, З. П. Зубрейчук // Изд-ль: LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Германия, 2013.
15. A Camouflaged Icosahedral Carborane: Dodecamethyl-1,12-dicarbocloso-dodecaborane(12) and Related Compounds / W. Jiang [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 1995. – Vol. 34, № 12. – P. 1332–1334.

16. A Perfluorinated Nanosphere: Synthesis and Structure of Perfluoro-deca-B-methyl-*para*-carborane / A. Herzog [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40, № 11. – P. 2121–2124.
17. Аляпышев, М. Ю. Экстракция радионуклидов диамидами дипиколиновой кислоты: дис. ... канд. хим. наук / М. Ю. Аляпышев. – СПб., 2008.
18. Фракционирование высокоактивных отходов экстрагентом на основе хлорированного дикарболлида кобальта и циркониевой соли дибутилфосфорной кислоты / Д. Н. Шишкин [и др.] // *Радиохимия.* – 2003. – Т. 45, вып. 6. – С. 519–522.
19. Смирнов, И. В. Экстракция актинидов и продуктов деления полифункциональными и макроциклическими соединениями: общие закономерности и применение при переработке ВАО: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / И. В. Смирнов. – СПб., 2009.
20. Елисеев, И. И. Диамиды дикарбоновых кислот – экстрагенты и ионофоры для извлечения и определения радионуклидов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / И. И. Елисеев. – СПб, 2011.
21. Использование UNEX-процесса для переработки отходов с высоким содержанием редкоземельных элементов. I / В. А. Бабаин [и др.] // *Вопр. радиац. безопасности.* – 2006. – № 3. – С. 3–12.
22. Использование UNEX-процесса для переработки отходов с высоким содержанием редкоземельных элементов. II / В. А. Бабаин [и др.] // *Вопр. радиац. безопасности.* – 2006. – № 4. – С. 3–12.
23. Synthesis and characterisation of labelled diphenylcarboranes / S. Robertson [et al.] // *Polyhedron* – 2003. – Vol. 22, № 10. – P. 1293–1301.
24. Platination of  $[3\text{-X-7,8-Ph}_2\text{-7,8-nido-C}_2\text{B}_9\text{H}_8]^{2-}$  (X = Et, F). Synthesis and characterisation of slipped and 1,2→1,7 isomerised products / S. Robertson [et al.] // *J. Organometal. Chem.* – 2003. – Vol. 680, № 1–2. – P. 286.
25. Поткин, В. И. Синтез галогензамещенных додекагидро-7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатов / В. И. Поткин, Д. А. Рудаков // *Химия и технология новых веществ и материалов. Сб. науч. тр. / под ред. В. С. Солдатова [и др.].* – Минск, 2008. – Вып. 2. – С. 337–373.
26. Рудаков, Д. А. Синтез и деборирование полигалоген(иод,бром)замещенных *орто*-карборанов / Д. А. Рудаков, П. В. Курман, В. И. Поткин // *ЖОХ.* – 2011. – Т. 81, № 6. – С. 943–948.
27. Рудаков, Д. А. Синтез иодзамещенных 1,2-дикарба-*клозо*-додекаборанов / Д. А. Рудаков, П. В. Курман, В. И. Поткин // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2012. – № 1. – С. 84–87.
28. Ramachandran, B. M. Synthesis and structural characterization of symmetrical *closo*-4,7- $\text{I}_2$ -1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  and  $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}][\text{nido-2,4-}\text{I}_2\text{-7,8-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10}]$  / B. M. Ramachandran, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol. 45, № 1. – P. 336–340.
29. Лебедев, В. Н. Расщепление В-полифторзамещенных *о*-карборанов в анионы В-фторзамещенных *нидо*-7,8-дикарбаундекаборатов под действием спиртовой щелочи и аминов / В. Н. Лебедев, Е. В. Балагурова, Л. И. Захаркин // *Изв. АН. Сер. хим.* – 1995. – № 6. – С. 1141–1145.
30. Региоселективная деструкция полифтор-*о*-карборанов / В. Н. Лебедев [и др.] // *Металлоорган. химия.* – 1989. – Т. 2, № 4. – С. 940.

Поступила в редакцию 10.02.2015