

# Взаимодействие монозамещенных производных додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ , $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ , $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ с диметилсульфоксидом

А. И. Огарков, А. С. Чернявский, С. Г. Сахаров, К. А. Солнцев

Изучены реакции монозамещенных производных  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$  ( $X = OH, OC(O)CH_3, I, SCN$ ) с диметилсульфоксидом в присутствии уксусного ангидрида в инертной атмосфере. В виде индивидуальных веществ получены  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(OH)(S(CH_3)_2)]$ ,  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(OC(O)CH_3)(S(CH_3)_2)]$ ,  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}I(S(CH_3)_2)]$  и  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(SCN)(S(CH_3)_2)]$ . Идентификация синтезированных соединений проведена на основе элементного анализа, ИК- и  $^{11}B$  спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Установлено, что рассматриваемые реакции носят региоселективный характер.

**Ключевые слова:** додекагидро-клозо-додекаборат (2-) анион, диметилсульфоксид, пространственная ароматичность, региоселективность, спектроскопия ЯМР, ИК-спектроскопия.

We studied the reactions of the monosubstituted derivatives  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$  ( $X = OH, OC(O)CH_3, I, and SCN$ ) with dimethyl sulfoxide in the presence of acetic anhydride in an inert atmosphere and obtained the individual substances  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(OH)(S(CH_3)_2)]$ ,  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(OC(O)CH_3)(S(CH_3)_2)]$ ,  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}I(S(CH_3)_2)]$ , and  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(SCN)(S(CH_3)_2)]$ . These compounds were identified by elemental analysis, IR spectroscopy, and  $^{11}B$  NMR spectroscopy. It is established that the reactions are regioselective in nature.

**Keywords:** dodecahydro-closo-dodecaborate (2-) anion, dimethyl sulfoxide, three-dimensional aromaticity, regioselectivity, NMR spectroscopy, IR spectroscopy.

## Введение

Ярко выраженная тенденция к реакциям замещения с сохранением борного остова додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона и его производных во многом определяется пространственно-ароматическим характером химической связи [1]. Интерес к серосодержащим производным полиэдрического бороводородного аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  обусловлен в первую очередь тем, что эти соединения оказались перспективными для использования при лечении злокачественных опухолей методом нейтроннозахватной терапии [2]. Диметилтиопроизводные получают при нагревании додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии уксусного ангидрида с образованием моно-

$[B_{12}H_{11}S(CH_3)_2]^-$  и дизамещенного  $[B_{12}H_{10}(S(CH_3)_2)_2]$  продуктов [3].

Цель работы — изучение реакционной способности монозамещенных анионов  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$  в реакции с ДМСО в присутствии уксусного ангидрида, а также выявление ориентационного влияния  $-OH$ ,  $-OC(O)CH_3$ ,  $-I$  и  $-SCN$  на позиции заместителя  $-S(CH_3)_2$ -группы.

## Методика эксперимента

Анион  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  получали в виде триэтиламмониевой соли пиролизом раствора декаборана-14 [4]. Для получения  $Cs_2[B_{12}H_{12}]$  триэтиламмониевую соль растворяли в водном растворе гидроксида цезия,

взятого в стехиометрическом количестве, и кипятили раствор для удаления остатков триэтиламина. Полученный после упаривания и охлаждения раствора осадок перекристаллизовывали из этилового спирта и сушили до постоянной массы при температуре 70°C. Монозамещенные производные синтезировали по следующему методикам: Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>OC(O)CH<sub>3</sub>], Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>OH] — [5], Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>I] — [6], Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>SCN] — [7]. Дихлорметан приготавливали по стандартной методике, а именно высушивали над гидридом кальция в течение суток и перегоняли над тем же осушителем в вакууме непосредственно перед использованием. Аргон перед использованием осушали последовательным пропусканием через хлорид кальция, фосфорный ангидрид, а также молекулярные сита диаметром 3 – 4 Å.

Синтез (гидроксо)(диметилтио)декагидро-клозо-додекабората (2-) тетрафенилфосфония ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OH)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), (ацетоксо)(диметилтио)декагидро-клозо-додекабората (2-) тетрафенилфосфония ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OC(O)CH<sub>3</sub>)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]), (йодо)(диметилтио)декагидро-клозо-додекабората (2-) тетрафенилфосфония ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>I(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]) и (тиоцианато)(диметилтио)декагидро-клозо-додекабората (2-) тетрафенилфосфония ((C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(SCN)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]) осуществляли по следующей методике. К суспензии 3,00 г цезиевой соли монозамещенного производного додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона (7,08 ммоль Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>OH]; 6,44 ммоль Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>OC(O)CH<sub>3</sub>]; 5,62 ммоль Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>I] и 6,46 ммоль Cs<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>11</sub>SCN], соответственно) в 20,0 мл уксусного ангидрида добавляли эквимолярное количество ДМСО в атмосфере сухого аргона. Реакционную смесь нагревали до кипения, при этом наблюдали полное растворение цезиевой соли монозамещенного производного додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона. Полученный прозрачный раствор кипятили в течение 0,5 ч, затем упаривали в вакууме досуха. Полученный белый остаток растворяли в воде и осаждали 10%-м водным раствором (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>PCl. Полученную белую тетрафенилфосфониевую соль дизамещенного производного додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона перекристаллизовывали из ацетона. Получено 3,1 г

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OH)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], выход составил 78,4% от теоретического; 2,9 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OC(O)CH<sub>3</sub>)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], выход — 75,0%; 2,9 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>I(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], выход — 77,2% и 2,8 г (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(SCN)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)], выход — 72,3%.

Элементный анализ на углерод, водород, азот и серу осуществляли на автоматическом газовом анализаторе Elemental Analyser EA 1108 (Carlo Erba). Бор определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer (модель 2100 с электротермической атомизацией HGA-700).

ИК-спектры записывали на спектрометре Avatar 330 в области 4000 – 400 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде порошка совместным истиранием исследуемого вещества и бромида калия.

<sup>11</sup>B ЯМР-спектры растворов синтезированных соединений записывали на спектрометре Bruker Avance 400 при рабочей частоте 128,3 МГц с внутренней стабилизацией по дейтерию относительно эфирата трехфтористого бора с использованием в качестве растворителя смеси d<sub>6</sub>-диметилсульфоксида и d-хлороформа (1:1) при температуре 298 К.

## Результаты и их обсуждение

Были проведены реакции монозамещенных гидроксо-, ацетоксо-, йодо- и тиоцианатопроизводного додекагидро-клозо-додекаборат (2-) аниона с ДМСО в присутствии уксусного ангидрида. В рассматриваемых реакциях заместители оказывают электроакцепторное действие и уменьшают реакционную способность монозамещенных анионов по сравнению с [B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>.

Все выделенные соединения представляют собой негигроскопичные белые вещества, растворимые в органических полярных растворителях: ацетоне, ацетонитриле, диметилформамиде, а также в воде и диглиме при нагревании, нерастворимые в полярных хлорорганических растворителях: дихлорметане, 1,2-дихлорэтане, хлороформе.

При нагревании на воздухе, в инертной атмосфере и в вакууме синтезированные соединения проявляют похожие свойства. Температура плавления

Таблица 1

Данные элементного анализа синтезированных соединений (масс. %)

Соединение	C		H		N		S		B	
	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P[B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (OH)(S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )]	55,7	55,4	6,7	6,7	—	—	5,7	5,7	23,1	23,2
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P[B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (OC(O)CH <sub>3</sub> )(S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )]	55,7	55,8	6,6	6,5	—	—	5,7	5,7	21,5	21,6
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P[B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> I(S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )]	46,7	46,6	5,5	5,4	—	—	4,3	4,7	19,2	19,4
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> P[B <sub>12</sub> H <sub>10</sub> (SCN)(S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )]	53,0	53,8	6,1	6,0	2,6	2,3	11,0	10,6	21,4	21,6

Таблица 2

Отнесение наиболее информативных полос поглощения, наблюдаемых в ИК-спектрах синтезированных соединений ( $\text{см}^{-1}$ )

Соединение	Полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$				
	$\nu_{\text{В-Н}}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{O-H}}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$	2490	—	—	—	3480
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$	2495	—	1695	292	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$	2495	—	—	—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$	2500	2130	—	—	—

Таблица 3

Данные  $^{11}\text{B}$  ЯМР-спектроскопии синтезированных соединений

Соединение	Мультиплетность сигнала в отсутствие широкополосного подавления ССВ В-Н <sup>1</sup>	Химический сдвиг, $\delta$ , м.д.	Интегральная интенсивность	Отнесение
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$	<i>s</i>	7,4	1	B(1)
	<i>s</i>	5,1	1	B(7)
	<i>d</i>	-13,4	2	B(2, 3)
	<i>d</i>	-15,0	4	B(4, 6, 8, 11)
	<i>d</i>	-18,2	2	B(9, 10)
	<i>d</i>	-21,1	2	B(5, 12)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$	<i>ушир.</i>	3,4	2	B(1, 7)
	<i>d</i>	-12,3	2	B(2, 3)
	<i>d</i>	-14,3	4	B(4, 6, 8, 11)
	<i>d</i>	-18,1	2	B(9, 10)
	<i>d</i>	-23,8	2	B(5, 12)
	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}\text{I}(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$	<i>s</i>	2,5	1
<i>d</i>		-15,1	2	B(2, 3)
<i>d</i>		-17,4	4	B(4, 6, 8, 11)
<i>d</i>		-19,2	2	B(9, 10)
<i>d</i>		-21,3	2	B(5, 12)
<i>s</i>		-26,2	1	B(1)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$	<i>s</i>	2,0	1	B(7)
	<i>s</i>	-9,2	1	B(1)
	<i>d</i>	-14,9	2	B(2, 3)
	<i>d</i>	-17,7	4	B(4, 6, 8, 11)
	<i>d</i>	-18,6	2	B(9, 10)
	<i>d</i>	-21,0	2	B(5, 12)

<sup>1</sup> *s* — синглет, *d* — дублет, *ушир.* — сигнал уширен

ния (с разложением) в вакууме составила 260–270°C, в присутствии кислорода и влаги воздуха — 250–260°C, в атмосфере сухого аргона — 270–280°C.

Данные элементного анализа синтезированных соединений представлены в табл. 1.

По сравнению с исходными солями в ИК-спектрах синтезированных соединений не наблюдается больших изменений (табл. 2). Широкая полоса поглощения при  $\sim 2500 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи В – Н, не изменяет существенно положение своего максимума, поэтому она не является характеристичной для дизамещенных производных.

В области 1600 – 500  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения, соответствующие колебаниям катиона

$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ : 1584, 1436, 1312, 108, 996, 860, 764, 724, 692, 616, 528.

Заместителям –OC(O)CH<sub>3</sub> и –ОН в монозамещенных соединениях соответствуют следующие характеристичные полосы поглощения: 1696  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3]^{2-}$ ), 3471  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{O-H}}$ ,  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{OH}]^{2-}$ ), соответственно. В дизамещенных синтезированных соединениях примерно такое же положение полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям связи С=О карбоксилатогруппы (1 695  $\text{см}^{-1}$ ) и связи О–Н гидроксогруппы (3 480  $\text{см}^{-1}$ ).

Характеристичная полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям связи С≡N группы –S–C≡N в  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{SCN})(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$ , с максимумом 2130  $\text{см}^{-1}$  немного смещена в длинноволно-

вую область по сравнению со спектром монозамещенного аниона  $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$  ( $2122\text{ см}^{-1}$ ).

Идентификация изомерного состава синтезированных соединений проведена на основе данных  $^{11}B$  ЯМР-спектроскопии (табл. 3). Данные спектров подтверждают образование индивидуальных соединений.

В  $^{11}B$  ЯМР-спектрах выделенных соединений наблюдаются синглеты, соответствующие атомам бора в *inco*-положении (атом бора, связанный с атомом заместителя):  $\delta = 7,4$  м.д. (B–OH),  $\delta = 5,1$  м.д. (B–S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OH)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)];  $\delta = 3,4$  м.д. (B–OC(O)CH<sub>3</sub>); B–S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OC(O)CH<sub>3</sub>)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)];  $\delta = -26,2$  м.д. (B–I),  $\delta = 2,5$  м.д. (B–S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>I(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)];  $\delta = -9,2$  м.д. (B–SCN),  $\delta = 2,0$  м.д. (B–S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(SCN)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)].

Согласно литературным данным, в  $^{11}B$  ЯМР-спектрах анионов  $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$  атомам бора, связанным с атомами йода, серы группы –SCN и кислорода групп –OH и –OC(O)CH<sub>3</sub>, отвечают синглеты с  $\delta = -21,5$  м.д. [8],  $\delta = -5,5$  м.д. [7],  $\delta = 6,9$  м.д. [6] и  $\delta = 7,9$  м.д. [5], соответственно.

Пики поглощения, соответствующие атомам бора, связанным с водородом:  $\delta = -13,4, -15,0, -18,2, -21,1$  м.д. для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OH)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)];  $\delta = -12,3, -14,3, -18,1, -23,8$  м.д. для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(OC(O)CH<sub>3</sub>)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)];  $\delta = -15,1, -17,4, -19,2, -21,3$  м.д. для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>I(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)];  $\delta = -14,9, -17,7, -18,6, -21,0$  м.д. для (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>P[B<sub>12</sub>H<sub>10</sub>(SCN)(S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)]. Для всех синтезированных соединений в отсутствие широкополосного подавления спин-спиновой взаимодействия (CCV) B–H сигналы, инициируемые атомами бора, связанными с водородом, расщепляются в дуплет.

Так как в ЯМР-спектрах синтезированных соединений не проявляются никакие другие сигналы, можно предположить, что в случае взаимодействия

анионов  $[B_{12}H_{11}OH]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}OC(O)CH_3]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{11}I]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$  с ДМСО в присутствии уксусного ангидрида в инертной атмосфере образуются *мета*-изомеры соответствующих производных  $1,7-[B_{12}H_{10}(OH)(S(CH_3)_2)]^-$ ,  $1,7-[B_{12}H_{10}(OC(O)CH_3)(S(CH_3)_2)]^-$ ,  $1,7-[B_{12}H_{10}I(S(CH_3)_2)]^-$  и  $1,7-[B_{12}H_{10}(SCN)(S(CH_3)_2)]^-$  (рис. 1).

Реакции введения группы –S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в монозамещенные производные додекагидро-κлозо-додекаборат (2-) аниона носят региоселективный характер.

## Выводы

В результате реакции монозамещенных производных додекагидро-κлозо-додекаборат (2-) аниона  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$  (X = OH, OC(O)CH<sub>3</sub>, I, SCN) с ДМСО в присутствии уксусного ангидрида в инертной атмосфере в виде индивидуальных веществ получены  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(OH)(S(CH_3)_2)]^-$ ,  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(OC(O)CH_3)(S(CH_3)_2)]^-$ ,  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}I(S(CH_3)_2)]^-$  и  $1,7-(C_6H_5)_4P[B_{12}H_{10}(SCN)(S(CH_3)_2)]^-$ . Идентификация синтезированных соединений проведена на основе элементного анализа, ИК- и  $^{11}B$  ЯМР-спектроскопии.

Показано, что реакция введения диметилтиогруппы в анион  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$  носит региоселективный характер; заместители –OH, –OC(O)CH<sub>3</sub>, –I и –SCN являются *мета*-ориентантами по отношению к –S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Установлено, что в рассматриваемых реакциях заместители –OH, –OC(O)CH<sub>3</sub>, –I и –SCN оказывают электроноакцепторное действие и уменьшают реакционную способность монозамещенных анионов по сравнению с  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31355 мол\_а.*

## Литература

- King R.B. Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and related molecules. Chem. Rev. (Washington, D.C.), 2001, v. 101, no. 5, p. 1119 – 1152.
- Hawthorne M.F. The role of chemistry in the development of boron neutron capture therapy of cancer. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1993, v. 32, p. 950 – 984.
- Wright J., Kaczmarczyk A. Direct synthesis of dialkyl sulfide derivatives of dodecahydrododecaborate(2-),  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Inorg. Chem., 1973, v. 12, no. 6, p. 1453 – 1454.
- Greenwood N.N., Morris J.H. Synthesis of the  $B_{12}H_{12}^{2-}$  anion. Proc. Chem. Soc., 1963, no. 11, p. 338.
- Krause U., Preetz W. Darstellung und spektroskopische charakterisierung von carboxylatododecaboraten. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1995, Bd. 621, no. 4, S. 516 – 524.

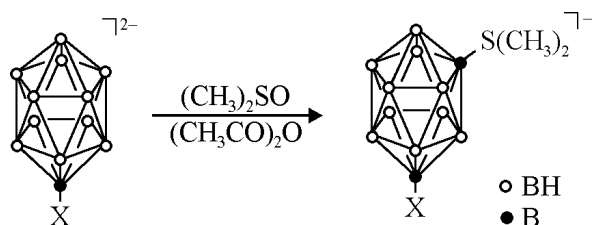


Рис. 1. Схема реакции монозамещенных производных  $[B_{12}H_{11}X]^{2-}$  (X = OH, OC(O)CH<sub>3</sub>, I, SCN) с диметилсульфоксидом в присутствии уксусного ангидрида в инертной атмосфере

6. Knoth W. H., Miller H. C., Sauer J. C. et al. Chemistry of boranes. IX. Halogenation of  $B_{10}H_{10}^{2-}$  and  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Inorg. Chem., 1964, v. 3, no. 2, p. 159 – 167.
7. Srebny H.-G., Preetz W. Darstellung und charakterisierung von thiocyanatderivaten der hydroboratanionen  $B_{10}H_{10}^{2-}$  und  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Z. Anorg. Allgem. Chem. 1984, Bd. 513, no. 6, S. 7 – 14.
9. Miller H.C., Hetler W.R., Meutterties E.L. et al. Chemistry of Boranes. XXV. Synthesis and chemistry of base derivatives of  $B_{10}H_{10}^{2-}$  and  $B_{12}H_{12}^{2-}$ . Inorg. Chem., 1965, v. 4, no. 8, p. 1216 – 1221.

*Статья поступила в редакцию 10.01.2013 г.*

**Огарков Александр Игоревич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), младший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: ogarkov\_al@rambler.ru.

**Чернявский Андрей Станиславович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: andreych\_01@mail.ru.

**Сахаров Сергей Георгиевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), доктор химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области спектроскопии ядерно-магнитного резонанса. E-mail: nmr.sgs@mail.ru.

**Солнцева Константин Александрович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), доктор химических наук, академик РАН, директор института. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: ksolntsev@mtu-net.ru