

## «УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, чл.-корр. РАН,  
А.А. Вошкин

(подпись)

«19» сентября 2022 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Диссертация «Синтез пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами» выполнена в Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2018-2022 гг. соискатель Голубев Алексей Валерьевич обучался в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

### Научные руководители

– Жижин Константин Юрьевич, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

– Быков Александр Юрьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

### Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Голубева А.В. носит фундаментальный характер и посвящена разработке методов синтеза пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами. Кластерные анионы бора, в том числе пергалогенированные, являются перспективными слабокоординирующими анионами, которые могут использоваться в неорганической и супрамолекулярной химии в качестве компонентов ионных жидкостей, а также представляют интерес с точки зрения фундаментальных исследований природы химической связи и др.

В рамках работы осуществлен детальный анализ литературных источников по вопросам синтеза, структуры и физико-химическим свойствам пергалогенированных кластерных анионов бора и некоторых их производных.

В экспериментальной части описаны примененные в работе физико-химические методы анализа, а также методы синтеза пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами, а также условия для получения монокристаллов этих соединений. Разработанные методики позволили впервые получить ряд новых пергалогенированных производных на основе клозо-декаборатного аниона.

В диссертации Голубева Алексея Валерьевича «Синтез пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами» представлены и решены такие актуальные задачи современной неорганической химии, как синтез ряда новых перхлорированных и пербромированных ди-S,S-замещенных и три-N,N,N-замещенных производных клозо-декаборатного аниона, а также разработка и апробация методов получения ионных жидкостей на основе аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). Установлены закономерности между длиной углеродородной цепи, полной заменой атомов водорода в борном остове на галогены и рядом физико-химических свойств получаемых соединений.

#### **Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, и большей части спектроскопических исследований, а также в участии в постановке целей и задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

#### **Степень достоверности и апробация результатов исследования.**

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации обусловлена применением комплекса высокоточных физико-химических методов исследования, взаимодополняющих и удостоверяющих полученные сведения.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы 6 статей в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК, и тезисы 8 докладов на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровня.

#### **Новизна и практическая значимость исследования.**

– Впервые разработаны методы синтеза пергалогенированных диалкил- и диарилсульфониевых  $[\text{B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) и триалкиламмониевых  $[\text{B}_{10}\text{X}_9\text{NR}_3]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) производных клозо-декаборатного аниона, заключающиеся во взаимодействии исходных негалогенированных производных с такими галогенирующими агентами как  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{Br}_2$ . При этом разработанные методы синтеза позволяют получать соединения с высокими выходами. На основании полученных данных установлено, что процесс галогенирования не затрагивает экзо-полиэдрическую функциональную группу, что позволяет проводить данный процесс для большого числа соединений с различными заместителями, от простых алкильных до заместителей с карбоксильными или фталимидными группами. Методом PCA монокристалла определено строение 23 новых пергалогенированных сульфониевых и аммониевых производных клозо-декаборатного аниона.

– Предложен и впервые апробирован метод синтеза пергалогенированных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{X}_9\text{SH}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) путем галогенирования исходных солей  $[\text{B}_{10}\text{X}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]^-$ . При этом, установлено, что полная замена атомов водорода в кластере на галогены приводит к снижению нуклеофильности по атому серы и приводит к образованию исключительно моноалкил- и моноарилсульфониевых замещенных пергалогенированных клозо-декаборатов  $[\text{B}_{10}\text{X}_9\text{SR}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

– Исследовано влияние галогенирующего агента на процесс хлорирования три-N,N,N-замещенных производных клозо-декаборатного аниона с алкильными заместителями. Было показано, что использование  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  приводит к перегруппировке борного остова с переносом замещенной позиции из экваториального положения в апикальное. Данного эффекта не наблюдается, если в качестве галогенирующего агента использовать хлорсукицинимид. Установлено, что стерическая затрудненность позиций борного остова у ипсо-атома в замещенных сульфониевых  $[\text{B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$  и аммониевых  $[\text{B}_{10}\text{X}_9\text{NR}_3]^-$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) производных клозо-декаборатного аниона увеличивает время протекания процесса их галогенирования. Например,

полностью хлорированные триалкилзамещенные аммониевые производные могут быть полностью прогалогенированы только при использовании УФ-облучения и увеличении общего времени протекания реакции до нескольких суток.

– Установлено, что увеличение длины алкильной цепи R при сульфониевой группе аниона  $[B_{10}X_9SR_2]^-$  ( $X = H, Cl, Br$ ) с одновременной полной заменой экзо-полиэдрических атомов водорода в борном остове на галогены приводит к снижению температуры плавления солей полученных анионов вплоть до комнатной. Это позволяет рассматривать соли анионов  $[B_{10}X_9S(C_{18}H_{37})_2]^-$  ( $X = H, Cl, Br$ ) с такими катионами, как: 1-этил-3-метилимидазолий, 1-бутил-3-метилимидазолий, 1-метил-3-октилимидазолий,  $C_5H_5N(CH_2)_{15}CH_3$ ,  $(C_{12}H_{25})_4N$ ,  $(C_{12}H_{25})N(CH_3)_3$ ,  $(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})$ , в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей.

**Ценность научных работ соискателя** состоит в разработке методик синтеза пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими функциональными группами, установление состава и строения этих соединений физико-химическими методами анализа, исследование влияния полной замены атомов водорода в борном остове на галогены на физико-химические свойства данных соединений, исследование кристаллических упаковок и слабых межмолекулярных взаимодействий в данных соединениях.

### **Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа Голубева Алексея Валерьевича соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2 Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.5 Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.

Неорганические наноструктурированные материалы.

П.6 Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

### **Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Основные материалы работы представлены в 6 статьях в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК и учёным советом РАН для защиты на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, и 8 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

### **Публикации**

#### **– статьи в рецензируемых журналах:**

1. **Golubev A.V.**, Kubasov A.S., Bykov A.Y., Zhizhin K.Y., Kravchenko E.A., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Semenova V.A., Korlyukov A.A., Kuznetsov N.T. Synthesis of Perchlorinated Sulfonium Derivatives of closo-Decaborate Anion  $[2-B_{10}Cl_9SR_2]^-$  ( $R = i-C_3H_7, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_8H_{17}, n-C_{12}H_{25}, n-C_{18}H_{37}, CH_2Ph$ , and *cyclo-S(CH\_2)\_4*), Inorganic Chemistry, 2021, 60 (12), pp. 8592-8604. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00516

2. Kubasov A.S., **Golubev A.V.**, Bykov A.Y., Matveev E.Y., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Synthesis, structures, DFT calculations, and Hirshfeld surface analysis of sulfonium derivatives of the closo-decaborate anion  $[B_{10}X_9-cyclo-S(CH_2)_4]^-$  and  $[B_{10}X_9-cyclo-S(CH_2CH_2)_2O]^-$  ( $X = H, Cl, Br$ ), Journal of Molecular Structure, 2021, V. 1241, статья № 130591. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.130591

3. Kravchenko E.A., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Tkachev A.V., Semenova V.A., **Golubev A.V.**, Kubasov A.S., Bykov A.Y., Buzanov G.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. Noncovalent interactions in perchlorinated sulfonium and ammonium derivatives of closo-decaborate anion:  $^{35}Cl$  NQR and crystal structure, Polyhedron 2021, V. 210, статья № 115514. DOI: 10.1016/j.poly.2021.115514

4. Kubasov, A.S., Turishev, E.S., **Golubev, A.V.**, Bykov, A.Y., Zhizhin, K.Y., Kuznetsov, N.T. The method for synthesis of 2-sulfonium closo-decaborate anions derivatives with exo-polyhedral aminogroups, Inorganica Chimica Acta, 2020, V. 507, 119589. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119589

5. Голубев А.В., Кубасов А.С., Турышев Е.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Пербромированные сульфониевые производные клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэтическими амино-группами  $[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{S}((\text{CH}_2)_n\text{NH}_2)_2]^-$  ( $n = 1\text{--}3$ ), Журнал неорганической химии, 2020, том 65, № 9, с.1198-1207. DOI: 10.31857/S0044457X20090044.

6. Голубев А. В., Кубасов А. С., Быков А.Ю., Жижин К. Ю., Кузнецов Н. Т. Хлорирование сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона с карбоксилсодержащими заместителями, Доклады российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2021, том 498, с. 35–39. DOI: 10.31857/S2686953521050071

– тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях:

1. Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Новый способ получения перхлорированного клозо-декаборатного аниона и его аммониевого производного, IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, 2019, Тезисы докладов, 244-245

2. Golubev A.V., Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Preparation of perhalogenated substituted derivatives of closo-decaborate anion  $[\text{B}_{10}\text{Cl}_9\text{X}]^-$  ( $\text{X} = \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Санкт-Петербург, Россия, 2019, Тезисы докладов, 197

3. Голубев А.В., Кубасов А.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Перхлорированные сульфониевые производные клозо-декаборатного аниона как потенциальные компоненты ионных жидкостей, X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, 2020, Тезисы докладов, стр. 188

4. Голубев А.В., Быков А.Ю., Кубасов А.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Получение перхлорированных производных оксониевого типа клозо-декаборатного аниона и исследование его реакционных свойств, XIX Всероссийская конференция молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии”, Москва, Россия, 2020, Тезисы докладов, стр. 180-181

5. Голубев А.В., Кубасов А.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., “Синтез и исследование физико-химических свойств пербромированных ди-S,S-замещенных производных клозо-декаборатного аниона с алкильными заместителями”, XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, 2021, Тезисы докладов, 24

6. Семьянских А.Н., Голубев А.В., Кубасов А.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Синтез пербромированных алкилзамещенных аммониевых производных клозо-декаборатного аниона  $[\text{B}_{10}\text{Br}_9\text{NR}_3]$ , XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, 2021, Тезисы докладов, 138-139

7. Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Пербромированные сульфониевые и аммониевые производные клозо-декаборатного аниона, XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, Россия, 2021, Тезисы докладов, 369

8. Голубев А.В., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т., Исследование свойств пергалогенированных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона, XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, 2021, Тезисы докладов, 24

Таким образом, диссертация Голубева Алексея Валерьевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для неорганической химии – разработаны методы синтеза новых пергалогенированных производных на основе клозо-декаборатного аниона с серо- и азотсодержащими функциональными группами, изучено влияние галогенирующего агента на процесс галогенирования исходных негалогенированных производных клозо-декаборатного аниона, продемонстрирована возможность использования анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) в качестве компонентов ионных жидкостей. Установлено, что на физико-химические свойства конечных соединений оказывает влияние как строение экзо-полиэтического остова, так и замена атомов водорода в борном остове на атомы галогенов.

Диссертационная работа Голубева А.В. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09. 2013 г № 842 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Синтез пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами» Голубева Алексея Валерьевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории легких элементов и кластеров от 22 июня 2022 г. Присутствовало на заседании 24 человек, из них докторов химических наук – 7, кандидатов химических наук – 10.

Результаты голосования: «за» - 24 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Протокол № 03 от 22.06.2022 г.

Председатель коллоквиума, зав. Лабораторией химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, акад. РАН,

Кузнецов Н.Т.

Секретарь коллоквиума Лаборатории химии легких элементов и кластеров, д.х.н., в.н.с.

Авдеева В.В.