

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Голубев Алексей Валерьевич

**Синтез пергалогенированных производных
клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими
функциональными группами**

1.4.1 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2022 г

Работа 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)

Научные руководители: **Жижин Константин Юрьевич**, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Быков Александр Юрьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Буслаева Татьяна Максимовна**, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких элементов имени К.А. Большакова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

Гришин Иван Дмитриевич, доктор химических наук, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Защита состоится **16 ноября 2022 г. в 13.00** на заседании диссертационного совета ИОНХ 01.4.001.91 в конференц-зале ИОНХ РАН по адресу: г. Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., д. 31) и на сайте ИОНХ РАН www.igic.ras.ru

Автореферат разослан «14» октября 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук

Г.А. Бузанов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Слабокоординирующие анионы, например $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ или $[\text{BF}_4]^-$, играют важную роль в фундаментальной и прикладной науке [1,2]. Они могут быть использованы для улучшения каталитических свойств комплексов переходных металлов, повышать растворимость солей в слабо полярных растворителях или стабилизировать реакционноспособные катионы. Известно, что данные анионы не обладают высокой химической стабильностью и возможностью их дальнейшей модификации с целью придания специфических химических свойств. Поиск новых слабо-координирующих анионов является актуальной задачей. В настоящее время требования к слабо-координирующим анионам становятся все более строгими: во-первых, они должны обладать высокой термической и химической стабильностью, во-вторых, быть доступным для синтеза, в-третьих, быть однозарядными и в-четвертых, обладать реакционными центрами способными к модифицированию.

Основываясь на выше перечисленных критериях для WCA (слабокоординирующие анионы), одними из подходящих анионов являются кластерные анионы бора [3]. Они обладают более высокой термической и химической стабильностью. Кроме того, одним из способов модификации данных соединений является полная замена атомов водорода в полиэдре на галогены [4], что приводит к снижению количества “специфических” межмолекулярных взаимодействий в соединении, в частности водородных связей. Это приводит к существенному уменьшению координирующей способности данных соединений и они могут быть использованы для таких реакционноспособных катионов как Et_3Si^+ , Et_2Al^+ [5,6]. Однако, наличие двойного отрицательного заряда не позволяют полностью раскрыть потенциал данных кластерных соединений как слабо координирующих анионов. Возможность введения экзо-полиэдрического заместителя путем электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения позволяет не только снизить общий заряд системы, но и придать новые физические и

физико-химические свойства. Это позволяет получать большое число различных производных, в которых общий заряд системы будет равен -1 [7–9]. Объединение этих методов модификаций кластерных анионов бора позволяет получить новый тип соединений, которые могут быть отнесены к классу слабо-координирующих анионов. Возможность модификации экзо-полиэдрического заместителя позволяет получать соединения с заданными свойствами, благодаря чему они могут найти свое применение в супрамолекулярной химии в качестве удобной платформы для введения *клозо*-боратных анионов в органические полимеры, или в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей, исследование которых набирает все больше и больше популярности.

На данный момент в литературе описан ряд ионных жидкостей на основе *клозо*-декаборатного $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ и *клозо*-додекаборатного $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ анионов [10,11]. Однако, наличие двойного отрицательного заряда препятствует их дальнейшему использованию, так как практически все полученные соединения обладают высокой температурой плавления и вязкостью. Следующим рассмотренным объектом исследования использования кластерных анионов бора в качестве ионных жидкостей являлись *алкокси*-производные *клозо*-додекаборатного аниона [12]. Было установлено, что увеличение длины алкильной цепи в анионной части приводит к росту температуры плавления данных соединений, что связано с большим числом межмолекулярных взаимодействий. Лучше всего в данной отрасли исследований, себя показали три-N,N,N-замещенные аммониевые производные *клозо*-додекаборатного аниона $[\text{B}_{12}\text{X}_{11}\text{NR}_3]^-$ [13,14]. Введение замещенного экзо-полиэдрического заместителя позволило решить проблему двойного отрицательного заряда, а увеличение длины алкильной цепи привело к существенному снижению температуры плавления данных соединений, по сравнению с незамещенными *клозо*-додекаборатными анионами. Не смотря на это, в литературе практически нет упоминания об исследовании производных *клозо*-декаборатного аниона в качестве ионных

жидкостей, хотя их негалогенированные аналоги известны уже достаточно долго, а возможности получения производных на основе *клозо*-декаборатном анионе не уступают таковым для *клозо*-додекаборатного аниона. Таким образом, **целью данной работы** является разработка методов синтеза пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами, установление их физико-химических свойств и исследование полученных соединений в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Разработка методов синтеза полностью галогенированных ди-*S,S*-замещенных сульфониевых $[2-B_{10}X_9SR_2]^-$ и три-*N,N,N*-замещенных аммониевых $[2-B_{10}X_9NR_3]^-$ ($X = Cl, Br$) производных на основе *клозо*-декаборатного аниона;
- Определение состава и строения полученных соединений методами ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{11}B , 1H и ^{13}C , ИК-спектроскопией, элементным анализом и рентгеноструктурным анализом монокристалла;
- Разработка методов синтеза ионных жидкостей на основе производных *клозо*-декаборатного аниона с заместителями, содержащими длинноцепочечные алкильные фрагменты.

Научная новизна работы. Разработаны методы синтеза пергалогенированных диалкил- и диарилсульфониевых $[2-B_{10}X_9SR_2]^-$ ($X = Cl, Br$) и триалкиламмониевых $[1-B_{10}X_9NR_3]^-$ и $[2-B_{10}X_9NR_3]^-$ ($X = Cl, Br$) производных *клозо*-декаборатного аниона, заключающиеся во взаимодействии исходных негалогенированных производных с такими галогенирующими агентами как сульфурилхлорид (SO_2Cl_2), *N*-хлорсукцинимид (NCS), элементарный бром (Br_2). 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.

Проведено исследование влияния галогенирующего агента на процесс хлорирования три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с алкильными заместителями, установившее, что использование SO_2Cl_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 NCS. Установлено, что стерическая затрудненность позиций борного остова у *inco*-атома в замещенных сульфониевых $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$ и аммониевых $[1\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{NR}_3]^-$, $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{NR}_3]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) производных *клозо*-декаборатного аниона увеличивает время протекания процесса их полного галогенирования.

Показано, что увеличение длины алкильной цепи R при сульфониевой группе аниона $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) с одновременной полной заменой экзо-полиэдрических атомов водорода в борном остове на галогены приводит к понижению температуры плавления солей полученных анионов вплоть до комнатной.

Практическая значимость. Разработаны методы исчерпывающего галогенирования для сульфониевых и аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с помощью ряда галогенирующих агентов (сульфурилхлорид, N-хлорсукцинимид и элементарный бром). Данные методы не требуют специфического оборудования или высокой температуры для проведения реакций галогенирования и позволяют получать целевой продукт с высокими выходами (80-90%).

Получено 48 новых пергалогенированных замещенных сульфониевых $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$ и аммониевых $[1(2)\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{NR}_3]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) производных *клозо*-декаборатного аниона. Строение 23 соединений было установлено с помощью рентгеноструктурного анализа монокристалла. Полученные соединения в дальнейшем могут быть использованы для получения новых

типов неорганических и бионеорганических систем, например ионные жидкие кристаллы или ионные жидкости.

Разработаны методы синтеза новых перспективных ионных жидкостей на основе ди-*S,S*-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с октадецилалкильными заместителями $[2-B_{10}X_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ ($X = H, Cl, Br$) с такими органическими катионами, как: 1-этил-3-метилимидазолий, 1-бутил-3-метилимидазолий, 1-метил-3-октилимидазолий, $C_5H_5N(CH_2)_{15}CH_3$, $(C_{12}H_{25})_4N$, $(C_{12}H_{25})(CH_3)_3N$, $(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})P$. Получено 21 соединение с температурой плавления ниже $100^\circ C$.

На защиту выносятся следующие положения:

- разработка методов исчерпывающего галогенирования ди-*S,S*-замещенных сульфониевых и три-*N,N,N*-замещенных аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона;
- изучение влияния различных функциональных групп в замещенной позиции на время протекания процесса галогенирования;
- разработка методов получения ионных жидкостей на основе ди-*S,S*-замещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с октадецилалкильными заместителями и их пергалогенированных аналогов.

Личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, а также участии в постановке основных задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Разработка общих стратегий к получению пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами выполнены совместно с д.х.н., чл-корр. РАН, Жижиным К.Ю. (ИОНХ РАН) и к.х.н. Быковым А.Ю. (ИОНХ РАН). Рентгеноструктурный анализ выполнен совместно с к.х.н. Кубасовым А.С. (ИОНХ РАН). Эксперименты ЯМР выполнялись совместно с Селивановым Н.А. (ИОНХ РАН). Элементный анализ выполнен в НИЦ “Курчатовский институт” - ИРЕА.

Апробация работы. Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса современных высокоточных физико-химических методов анализа и исследования, взаимодополняющих полученные сведения. Результаты работы были представлены на российских и международных конференциях: IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2019; XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Санкт-Петербург, 2019; X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2020; XIX Всероссийская конференция молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии”, Москва, 2020; XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2021; XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021.

Публикации. По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 6 статей в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, ядро РИНЦ, а также 8 работ представлены в виде тезисов докладов на вышеуказанных научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем работы составляет 171 страница и включает 48 рисунков, 37 схем, 3 таблицы и 1 приложение.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования России № 075-15-2020-782

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности темы исследования, выбора объектов и предмета исследования, а также определение научной новизны и практической значимости работы.

Глава 1. Литературный обзор

Глава содержит анализ и обобщение литературных данных по темам: “Слабо координирующие анионы”, “Кластерные анионы бора”, “Производные кластерных соединений бора: производные со связью В-S, В-N, В-O”, “Пергалогенированные кластерные соединения: методы галогенирования *клозо*-боратных анионов, карборанов и их производных”, “Ионные жидкости: основные свойства и ионные жидкости на основе кластерных соединений бора”. В заключении к литературному обзору приводится обоснование целей и задач диссертационной работы.

Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе приводятся основные методы получения и очистки исходных реагентов и соединений, физико-химические методы анализа, использованные для осуществления исследования полученных соединений. Описаны методы получения ди-S,S-замещенных производных и три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, способы их полного галогенирования с получением перхлорированных и пербромированных аналогов. Представлены методы получения ионных жидкостей на основе сульфониевого производного *клозо*-декаборатного аниона с октадецилалкильными заместителями.

Содержание углерода, водорода, азота и серы в образцах определяли на элементном CHNS-анализаторе Eurovector «EuroEA 3000». ИК спектры соединений записывали на ИК Фурье – спектрофотометре Инфралуом ФТ-08 (НПФ АП «Люмекс») в области 4000–400 см⁻¹ в суспензии CCl₄ или в спрессованных таблетках KBr. ¹H, ¹¹B, ¹³C ЯМР спектры растворов исследуемых веществ в CD₃CN, (CD₃)₂CO, (CD₃)₂SO, DMF-d₇ записывали на импульсном фурье-спектрометре Bruker Avance II-300 на частотах 300.3,

96.32 и 75.49 МГц соответственно, с внутренней стабилизацией по дейтерию. Набор дифракционных отражений для кристаллов получены на автоматическом дифрактометре Bruker APEX2 CCD (λ MoK α , графитовый монохроматор, ω - ϕ -сканирование) или Bruker D8 Venture.

Глава 3. Обсуждение результатов

Основной целью данной работы является разработка методов синтеза пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами, установление их физико-химических свойств и исследование полученных соединений в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей. Для осуществления этого было необходимо осуществить синтез пергалогенированных сульфониевых $[2-B_{10}X_9SR_2]^-$ ($X = Cl, Br$) и аммониевых $[B_{10}X_9NR_3]^-$ ($X = Cl, Br$) производных *клозо*-декаборатного аниона с помощью таких галогенирующих агентов, как сульфурилхлорид, N-хлорсукцинимид и элементарный бром. Исследования полученных соединений показали, что наиболее устойчивыми производными в случае *клозо*-декаборатного аниона являются сульфониевые производные. Изучение этих производных с линейными алкильными заместителями показало, что увеличение длины углеводородной цепи в заместителе существенно уменьшает температуру плавления конечных соединений. На основании этой информации, были разработаны методы синтеза ионных жидкостей на основе анионов $[2-B_{10}X_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ ($X = H, Cl, Br$) с различными имидазолевыми (EMIM, BMIM, MOIM), аммониевыми (Bu_4N^+ , $(C_{12}H_{25})_4N^+$, $(CH_3)_3(C_{14}H_{29})N^+$), гексадецилпиридиниевом ($C_5H_5N^+-(CH_2)_{15}CH_3$), а также фосфониевым ($(C_6H_{13})_3(C_{14}H_{29})P^+$) катионами.

Глава 3.1. Галогенирование ди-S,S-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона

На основании литературных данных, наиболее удобным способом проведения реакции полного галогенирования борного остова в кластерных анионах бора является взаимодействие исходных солей борводородов с

SO_2Cl_2 , как хлорирующим агентом или с Br_2 как бромлирующим агентом. Данные методы отличаются достаточной простотой проведения реакции и не требуют специфического оборудования. Реакции протекают при комнатной температуре в ацетонитриле в инертной атмосфере, и заканчиваются через 60 и 24 часа для процесса хлорирования и бромирования соответственно (Схема 1).

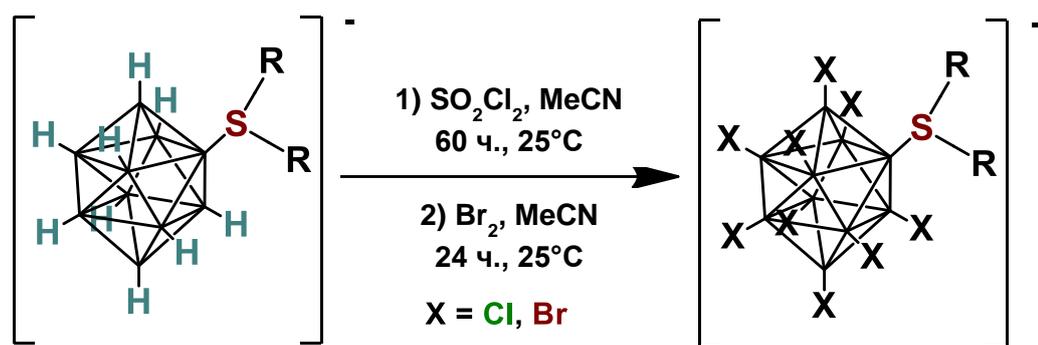


Схема 1. Схема синтеза пергалогенированных сульфониевых производных

Исследование протекания процесса хлорирования можно осуществить с помощью ^{11}B ЯМР спектроскопии. В первые минуты происходит активное замещение апикальных вершин (1,10) в борном остове, что сопровождается бурным выделением тепла и газа.

На втором этапе реакциям замещения подвергаются атомы водорода, находящиеся в противоположной части борного остова от ипсо-атома (4,7,8), при этом скорость протекания реакции сильно замедляется. Последними

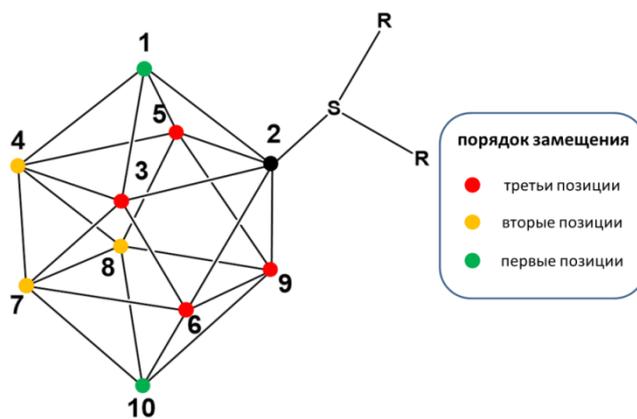


Рисунок 1. Порядок замещения в борном полиэдре аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$

протекания процесса галогенирования, являются позиции, которые находятся рядом с ипсо-атомом бора (3,5,6,9). Данное обстоятельство, скорее всего, связано со стерическими затруднениями для протекания реакции хлорирования (Рис. 1).

^{11}B ЯМР спектры конечных соединений после исчерпывающего галогенирования представлены на рисунке ниже (Рис. 2). В ^1H ЯМР спектре полученных соединений, сигнал от протонов α -метиленовых групп алкильного заместителя в сравнении с исходными негалогенированными соединениями смещается в слабое поле на 0.7-0.9 м.д., что связано с более высокими электронно-акцепторными свойствами перхлорированного кластера. Не

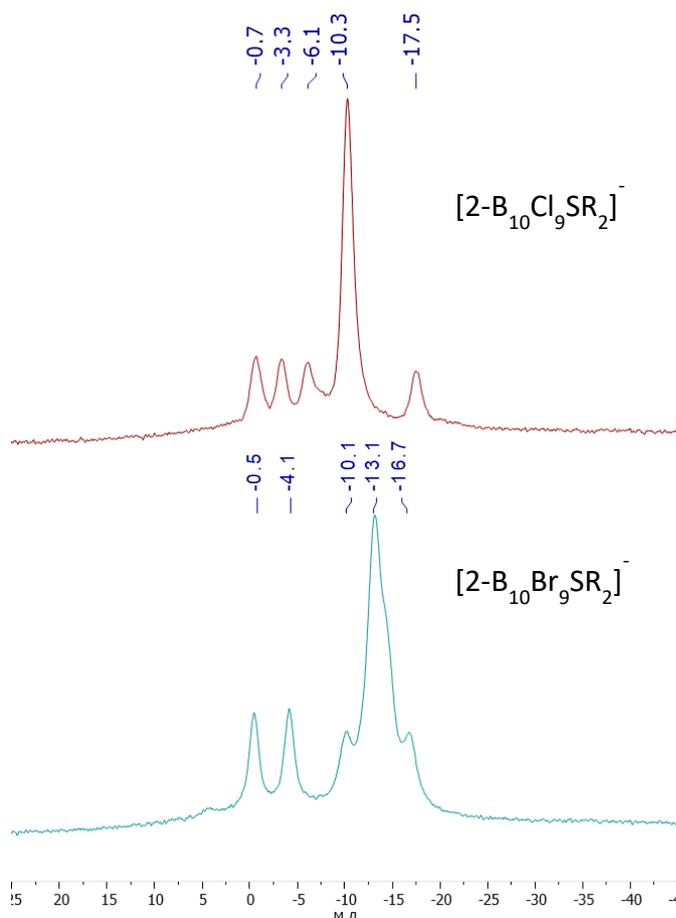


Рисунок 2. ^{11}B ЯМР спектры анионов $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SR}_2]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

наблюдается широкого сигнала в области 2.1-0.6 м.д., относящийся к атомам водорода в борном остове. А в ^{13}C ЯМР спектре сигналы от α -метиленовых групп находятся при 40.9 м.д., тогда как остальные сигналы практически не изменяются.

Другим удобным методом исследования полноты протекания процесса галогенирования является ИК-спектроскопия. В ИК-спектрах конечных соединений после галогенирования наблюдается полное исчезновение полосы в области $2600\text{-}2400\text{ см}^{-1}$, которые являются характеристическими для валентных колебаний В-Н. Наблюдается образование 3 сильных полос при $1033, 1001, 525\text{ см}^{-1}$, характеристичных для валентных колебаний В-Cl и $1125, 1101, 990, 434\text{ см}^{-1}$, характеристичных для валентных колебаний В-Br.

Строение полученных соединений было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (Рис. 3). На основании полученных данных можно утверждать, что в результате полного галогенирования сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона, во всех полученных соединениях

геометрия борного остова не искажена, длины связей В-В соответствуют аниону $[B_{10}H_{10}]^{2-}$: 1.68(1)– 1.74(1) для связей апикальной вершины и 1.81(1)– 1.88(1) для связей апикального пояса. Длины связей В-Cl для апикальных атомов бора В1 и В10 лежат в диапазоне 1.778(2) – 1.788(2) Å, что заметно короче соответствующих связей для экваториальных атомов бора В3-В9, лежащих в диапазоне 1.796(2) Å - 1.804(3) Å, что согласуется с длинами связей для незамещенного аниона в соли $(Ph_4P)_2[B_{10}Cl_{10}]$. А для бромированных производных длины связей В-Br для апикальных атомов бора В1 и В10 лежат в диапазоне 1.925–1.956 Å. Длины связей В-S для всех полученных сульфониевых производных лежат в диапазоне 1.88(1)–1.92(1) Å, что соответствует значениям негалогенированных производных клозо-декаборатного аниона сульфониевого типа.

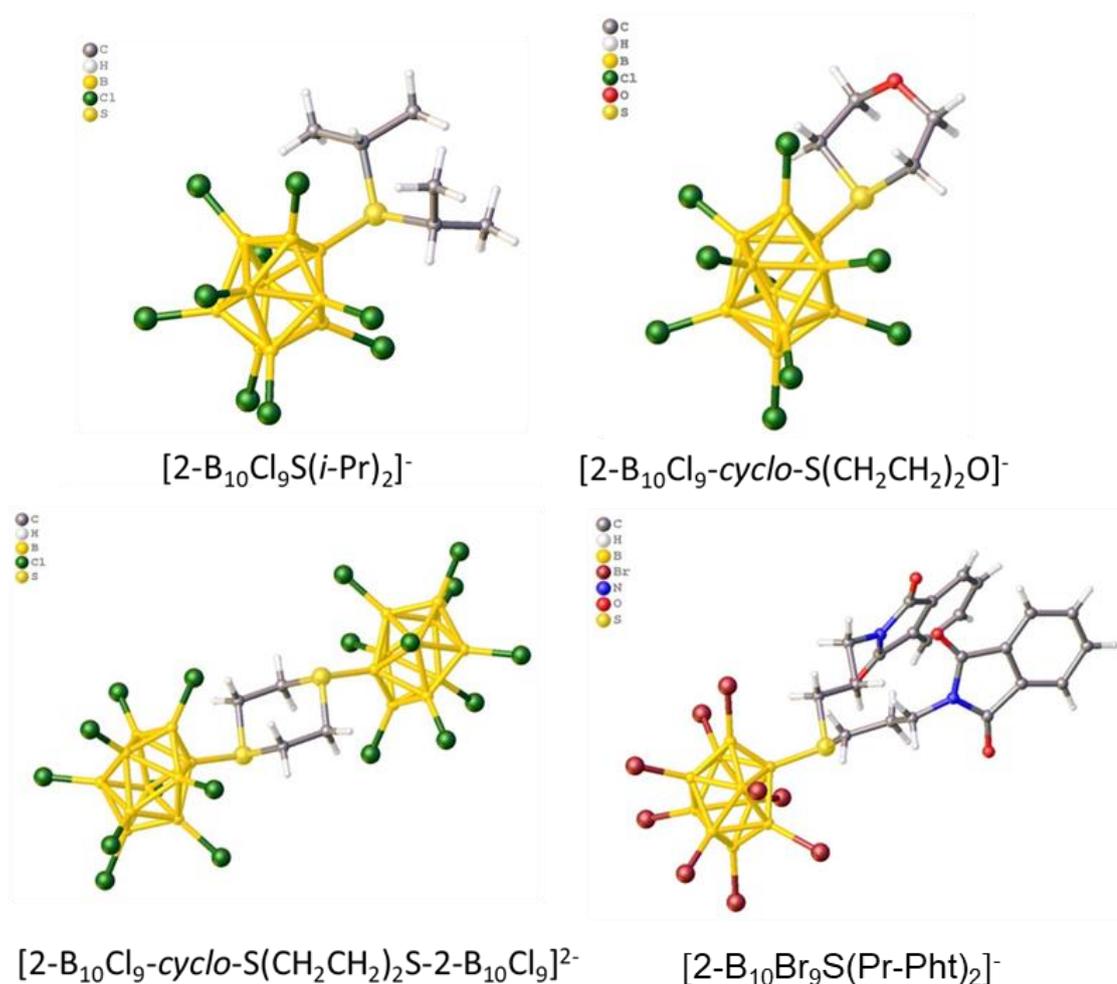


Рисунок 3. Структура перхлорированных сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона

Среди всех структур полученных дизамещенных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}X_9SR_2]^-$ установленных по данным рентгеноструктурного анализа монокристалла, особо можно отметить, структуру соединения $(Bu_4N)[2-B_{10}Br_9S(C_{18}H_{37})_2]$. В кристаллической упаковке данного соединения (Рис. 3) наблюдается образование послойного строения. Первый слой состоит из 2 анионов $[2-B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$, в котором алкильные группы от двух различных анионов направлены друг к другу. Между слоями анионов располагаются слои катионов $(n-Bu_4N)^+$.

Скорей всего данный эффект вызван большим числом гидрофобных взаимодействий в данном соединении.

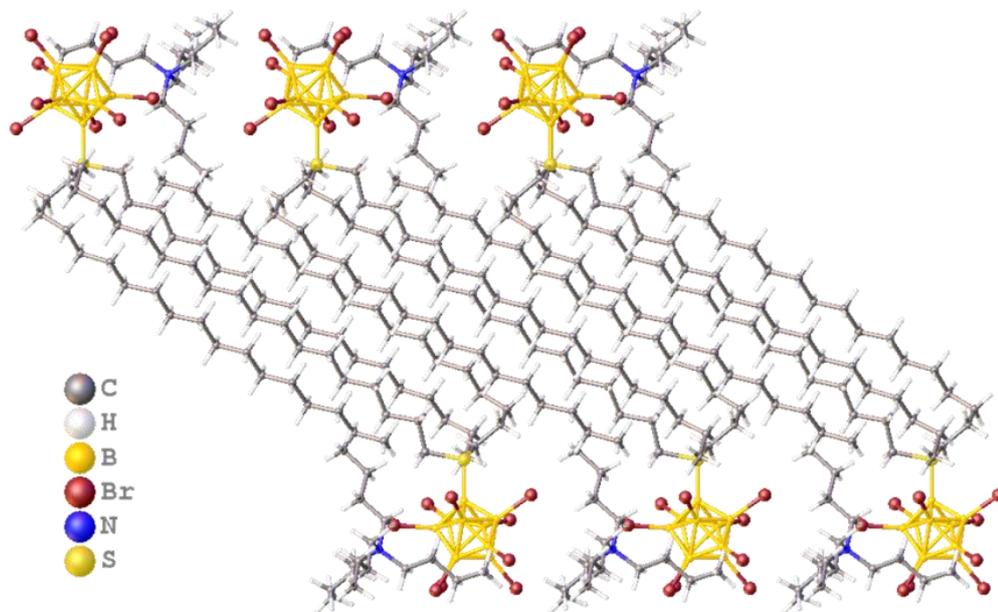


Рисунок 4. Фрагмент кристаллической упаковки соединения $(n-Bu_4N)[2-B_{10}Br_9S(n-C_{18}H_{37})_2]$

Глава 3.2. Получение пергалогенированных сульфанил-клозо-декаборатных анионов

Получение пергалогенированных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}X_9SH]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) прямым путем осуществить невозможно. Данную проблему можно решить путем полного галогенирования производных с тетраметилтиомочевинной $(Bu_4N)[B_{10}X_9SC(NMe_2)_2]$ ($X = Cl, Br$) с последующим гидролизом полученных соединений (Схема 2).

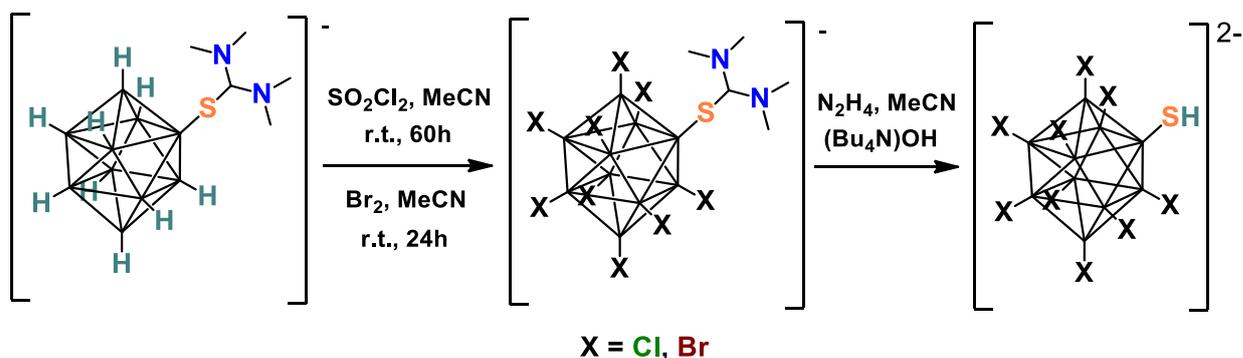


Схема 2. Схема получения пергалогенированных производных сульфанил клозо-декаборатного аниона

Общие изменения картины в ^{11}B ЯМР спектрах полученных соединений после галогенирования практически идентичны для пергалогенированных сульфониевых производных клозо-декаборатного аниона. По данным ^1H ЯМР спектроскопии, в ЯМР спектрах продуктов галогенирования не наблюдается существенных изменений для протонов в тиокарбоксылной группе в сравнении с исходным соединением, тогда как в ^{13}C ЯМР спектрах галогенированных соединений сигнал от карбоксылного атома углерода сдвигается в сторону сильного поля почти на 11 м.д. и наблюдается для хлорированного производного при 172.5 м.д., а для бромированного при 172.2 м.д. Строение полученных соединений также было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (Рис. 5).

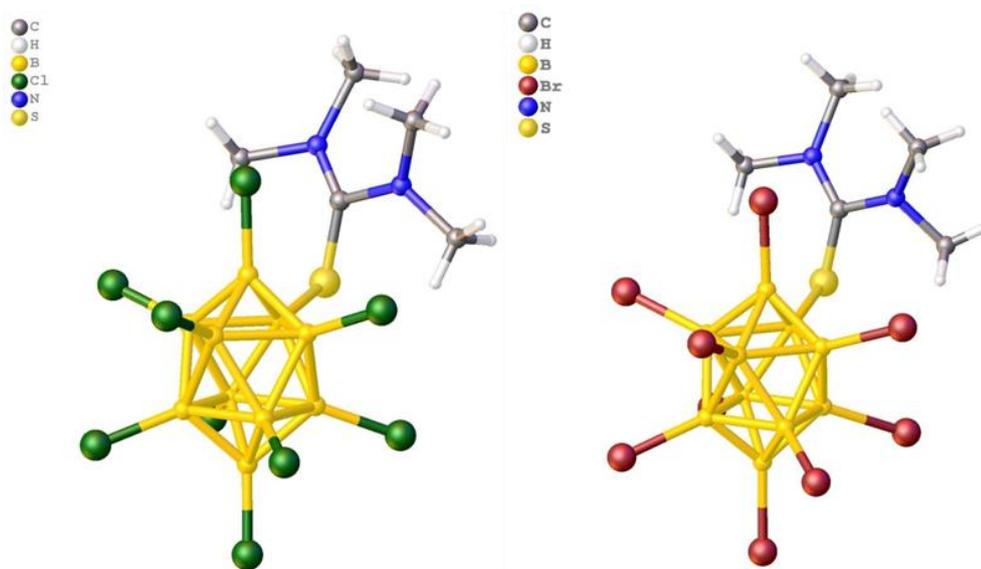


Рисунок 5. Строение анионов $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]^-$ ($X = \text{Cl, Br}$) по данным РСА монокристалла

В ^{11}B ЯМР спектрах конечных соединений после гидролиза наблюдается незначительное смещение сигналов от всех атомов бора в полиэдре в область слабого поля, при этом сигналы от апикальных вершин борного остова сливаются в один сигнал и наблюдаются при -2.5 и -1.1 м.д., сигналы от экваториальных атомов сдвигаются на 2.5 м.д., и наблюдаются при -12.0 и -16.6 для хлорированного, и -13.7 для бромированного производных. В результате полного галогенирования борного остова, в ^1H ЯМР спектрах полученных соединений наблюдается смещение сигнала от протона сульфониевой группы в область слабого поля, при этом, чем сильнее электроно-акцепторные свойства атома галогена, тем сильнее смещение сигнала. Для хлорированного данная величина составляет почти 0.8 м.д., а для бромированного – 1 м.д.

Глава 3.3. Получение пергалогенированных аммониевых три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона

Следующим объектом исследования процессов галогенирования производных *клозо*-декаборатного аниона являлись 3-алкил-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NR}_3]^-$ ($\text{R} = \text{n-Pr}$, n-Bu , $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}$). Отличительной особенностью галогенирования данных соединений заключается в том, что при использовании SO_2Cl_2 в качестве галогенирующего агента происходит перестройка борного остова, в результате чего *inco*-атом бора становится апикальным (Схема 3). Можно точно сказать, что данный процесс происходит на первых стадиях галогенирования. Так как если использовать более слабый галогенирующий агент, такой как NCS, которому для протекания данного процесса необходим нагрев, не наблюдается перестройки борного остова и *inco*-атом остается на своем месте. Тем не менее, в обоих случаях в один заход получить полностью галогенированные производные не представляется возможным, что скорей всего связано со стерическими затруднениями позиций в борном остове при атоме с триалкилзамещенным аммониевым заместителем.

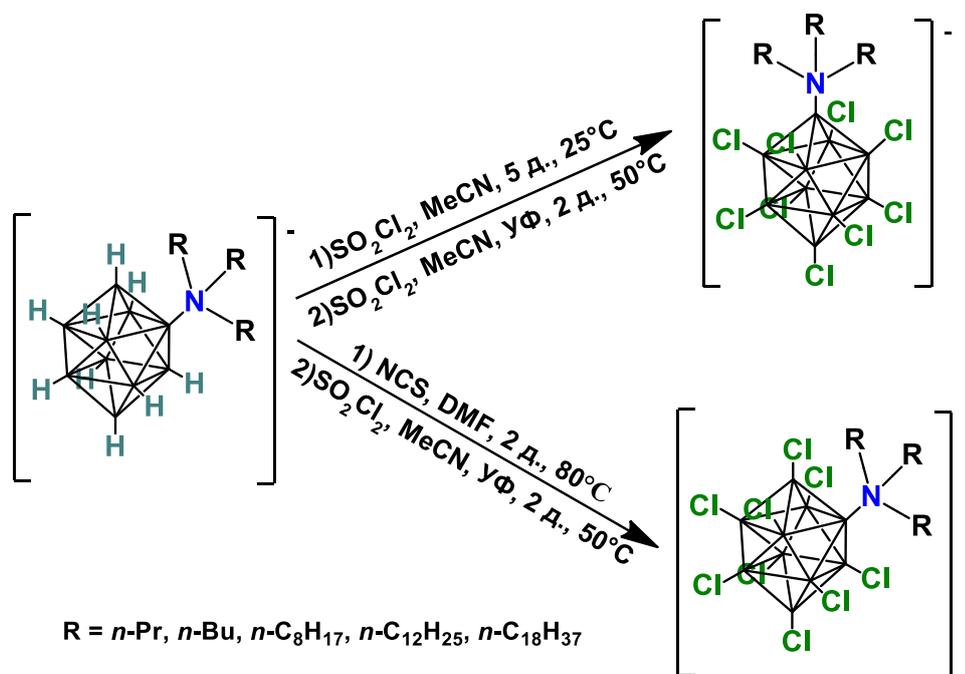


Схема 3. Схема синтеза перхлорированных аммониевых производных

Анализ ¹¹B ЯМР спектров (Рис. 6) показал, что в первом случае при использовании сульфурилхлорида с самого начала, через 5 дней в реакционной смеси присутствует смесь изомеров с различной степенью замещения. По аналогии с получением частично галогенированных карборанов или замещенных аммониевых производных *клозо*-додекаборатного аниона, можно утверждать, что в данном случае последними позициями являются атомы в полиэдре, находящиеся в экваториальном поясе, который находится ближе к *ипсо*-атому бора. Процесс галогенирования можно завершить обработкой соединений ультрафиолетом в ацетонитриле в присутствии новой порции

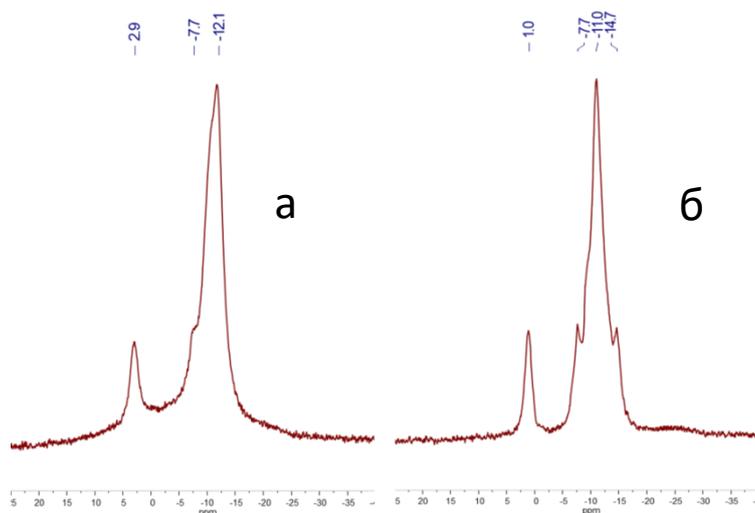


Рисунок 6. ¹¹B ЯМР спектры соединений анионов [1-B₁₀Cl₉NR₃]⁻ (а) и [2-B₁₀Cl₉NR₃]⁻

SO₂Cl₂ с нагревом до 50 градусов в течение 2 дней. Анализ протекания

процесса галогенирования с помощью NCS позволил установить с высокой степенью надежности, что происходит галогенирование практически всего борного остова, кроме позиций 6 и 9, что опять же связано со стерическими затруднениями. Как и в 1 случае, процесс можно завершить с помощью сульфурилхлорида и обработкой УФ при нагревании.

Другим подтверждением перестройки в результате хлорирования трехзамещенных аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона являются структуры анионов $[1-B_{10}Cl_9N(C_3H_7)_3]^-$ и $[2-B_{10}Cl_9N(C_3H_7)_3]^-$ установленные с помощью РСА монокристалла (Рис. 7).

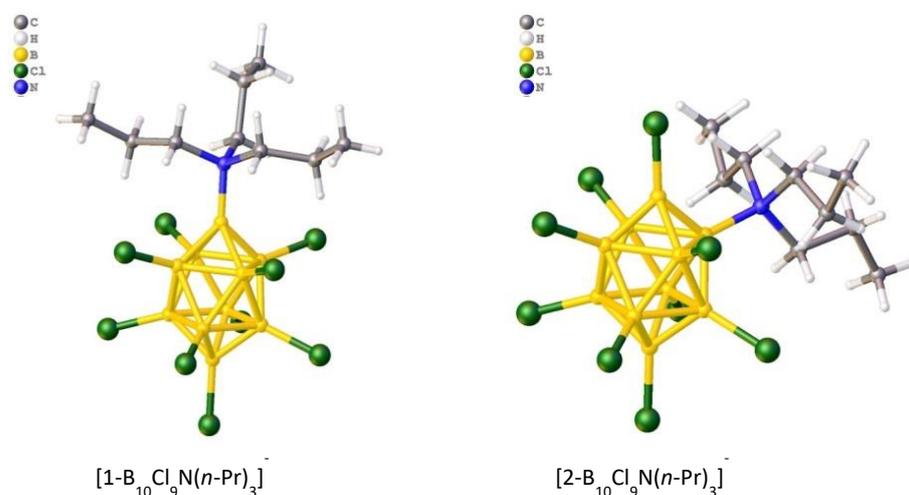


Рисунок 7. Структура перхлорированных аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона

В то же время, проведение реакции бромирования с использованием элементарного брома не затрагивает *ипсо*-позицию в борном остове, а приводит только к замене всех атомов водорода на атомы брома в полиэдре. Сам процесс проведения галогенирования представлен на схеме 4:

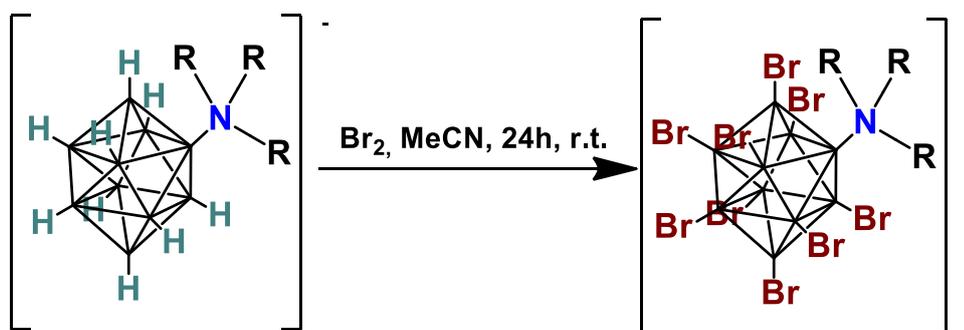


Схема 4. Схема синтеза пербромированных аммониевых производных

^{11}B ЯМР спектры бромированных соединений практически не отличаются от своих хлорированных аналогов (Рис. 8).

В заключение можно сказать, что получение пергалогенированных производные *клозо*-декаборатного аниона с длинными алкильными цепями возможно как для сульфониевых, так и для аммониевых производных *клозо*-боратного аниона. Однако, хотя тризамещенные аммониевые производные выглядят более перспективными для использования их в получении ионных жидкостей на их основе, остается не совсем ясен механизм перестройки данных соединений

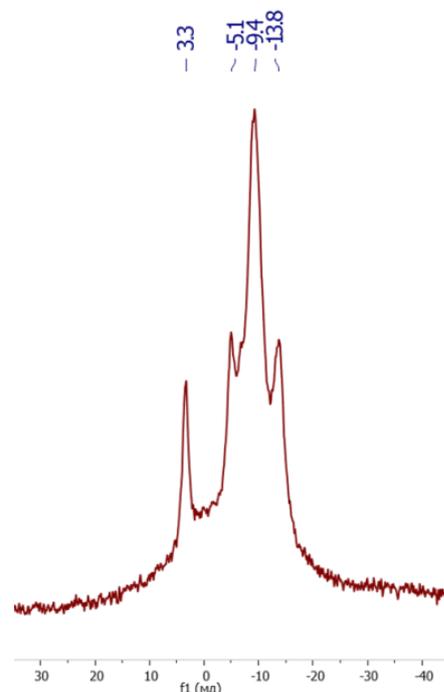


Рисунок 8. ^{11}B ЯМР спектр аниона $[2\text{-B}_{10}\text{Br}_9\text{NR}_3]^-$

в результате галогенирования. Кроме того, низкая стерическая доступность соседних с *ипсо*-атомом позиций в полиэдре делает процесс полного замещения достаточно трудоемким. Исходя из этого, для изучения ионных жидкостей на основе этих соединений нами были выбраны сульфониевые производные *клозо*-декаборатного аниона в качестве анионного компонента конечных соединений.

Глава 3.4. Исследование анионов $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$)

как потенциальных компонентов для ионных жидкостей

Для получения ионных жидкостей на основе пергалогенированных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона нами было предложено использовать несколько методов (Схема 5). Лучше всего показал себя следующий подход, в котором можно выделить несколько стадий:

- 1) Получение исходного сульфониевого производного *клозо*-декаборатного аниона с октадецилалкильными заместителями в виде цезиевой соли.

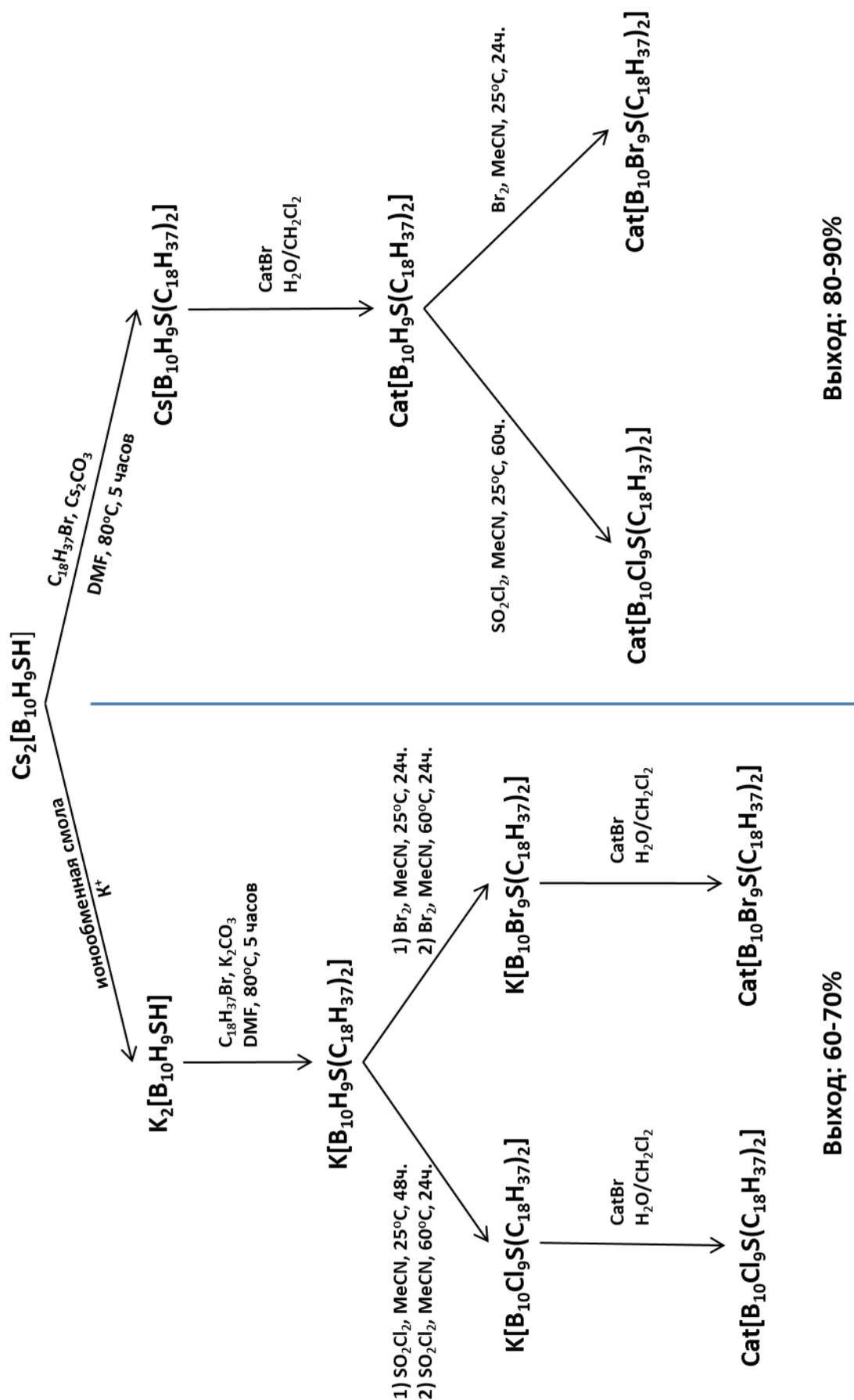


Схема 5. Методы получения ионных жидкостей на основе анионов [2-B₁₀X₉S(C₁₈H₃₇)₂]⁻ (X = H, Cl, Br)

2) Замена щелочного металла на интересующий органический катион путем реакции метатезиса.

3) Галогенирование полученных солей с последующей очисткой конечных соединений.

Синтез цезиевой соли сульфониевого производного *клозо*-декаборатного аниона проводили согласно разработанной в нашей лаборатории методике [15].

Для проведения реакции метатезиса между солью щелочного металла и хлоридом или бромидом интересующего органического катиона было испробовано несколько различных способов. Хорошим методом оказалось растворение соли $\text{Cs}[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{n-C}_{18}\text{H}_{37})_2]$ и **CatHal** (Рис. 7) в смеси

ацетонитрил/вода для достижения однородности последующим растворителям на роторном испарителе. После чего остаток досушивали на глубоком вакууме с помощью пластинчато-роторного насоса до полного удаления остатков воды. К полученной твердой массе приливали дихлорметан и обрабатывали на ультразвуковой ванне, после чего отфильтровывали от хлорида или бромида цезия, а раствор упаривали.

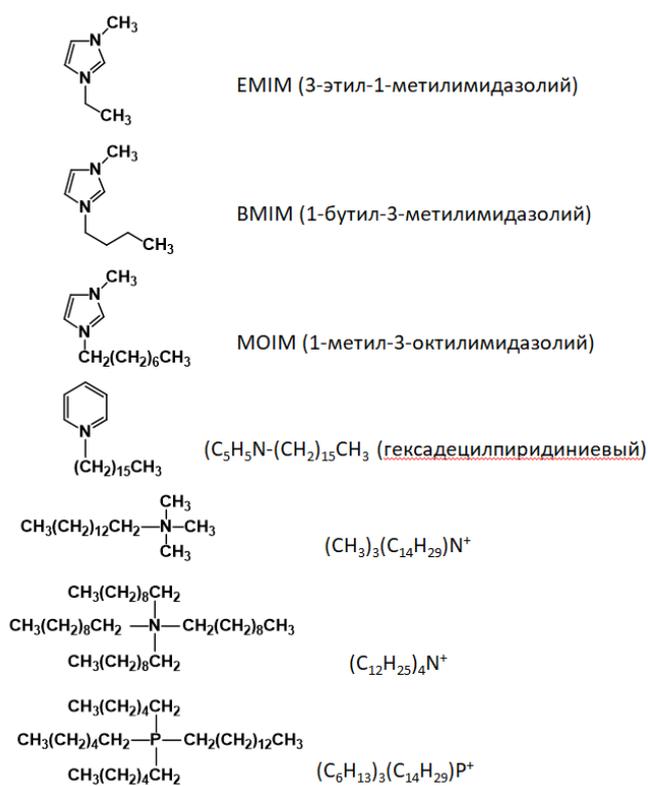


Рисунок 9. Структура исследуемых катионов

Методика проведения галогенирования полученных соединений не отличается от таковой для тетрабутиламмониевых солей. Однако, для большинства синтезов, способ выделения конечных соединений не подходил. Побочным продуктом галогенирования в среде ацетонитрила является

полимерный остаток из ацетонитрила, который в дальнейшем мешает очистке необходимых соединений, повышая растворимость интересующих соединений в таких растворителях, как диэтиловый эфир или гексан.

Для решения этой проблемы реакционную массу после упаривания небольшими порциями очищали с помощью флэш-хроматографии, а полученный продукт после колонки обрабатывали в ультразвуковой ванне с водой. После чего не растворившийся остаток центрифугировали и повторяли процедуру несколько раз.

В ^{11}B ЯМР спектрах конечных соединений наблюдается аналогичную картину как для исследуемых ранее пергалогенированных сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. Кроме того, по данным ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии, в реакцию галогенирования при данных условиях не вступают ни один катион из исследуемых образцов, а интегральное соотношение протонов в ^1H ЯМР спектре от катиона и аниона соответствует 1:1, что говорит о получении однородного соединения. Общие закономерности изменений в спектрах соединений после полного галогенирования наблюдаются только для сигналов от аниона. В ^1H ЯМР спектрах сигнал от протонов α -метиленовых групп алкильного заместителя в сравнении с исходными негалогенированными соединениями смещается в слабое поле на 0.7 м.д. для хлорированных, и на 0.9 м.д. для бромированных. Тогда как в ^{13}C – сигнал от α -метиленовых групп смещается в сильное поле больше чем на 2 м.д.

Для всех полученных соединений, которые могли бы быть использованы в качестве ионных жидкостей, была измерена температура плавления. На основании анализа было установлено, что галогенирование борного остова во всех случаях приводит к понижению температуры плавления конечных соединений. При использовании имидазольных катионов наблюдается снижение температуры плавления с 83 градусов для EMIM до 60 для MOIM. Тогда как для галогенированных данные значения составляют 74 и 54 градуса соответственно. Аналогичная картина

наблюдается и для ряда соединений на основе аммониевых катионов. Единственными соединениями, которые находятся в жидком состоянии при комнатной температуре (25 градусов) являются соли с катионом $(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{25})^+$ и анионами $[2-B_{10}X_9S(C_{18}H_{37})_2]^-$ ($X = H, Cl, Br$), температура плавления данных соединений составляет ниже комнатной ($25^\circ C$).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы полного галогенирования диалкил- и диарилзамещенных сульфониевых $[B_{10}H_9SR_2]^-$ и триалкилзамещенных аммониевых $[B_{10}H_9NR_3]^-$ производных *клозо*-декаборатного аниона с высокими выходами 80-90% взаимодействием исходных негалогенированных производных с SO_2Cl_2 , NCS, Br_2 .
2. Разработан метод синтеза пергалогенированных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}X_9SH]^{2-}$ ($X = Cl, Br$) путем галогенирования исходных солей $[B_{10}H_9SC(NMe_2)_2]^-$ с последующим их гидролизом. При этом, установлено, что полная замена атомов водорода в кластере на галогены приводит к снижению нуклеофильности по атому серы в результате чего последующее их алкилирование приводит к образованию исключительно моноалкил- и моноарилсульфониевых замещенных пергалогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}X_9SR]^{2-}$ ($X = Cl, Br$).
3. Установлено, что использование сульфурилхлорида SO_2Cl_2 при хлорировании три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NR_3]^-$ с алкильными заместителями приводит к перегруппировке борного остова с переносом замещенной позиции из экваториального положения в апикальное с образованием $[1-B_{10}Cl_9NR_3]^-$.
4. Установлено, что стерическая затрудненность позиций борного остова у *ипсо*-атома в дизамещенных сульфониевых $[B_{10}X_9SR_2]^-$ и тризамещенных аммониевых $[B_{10}X_9NR_3]^-$ производных *клозо*-декаборатного аниона увеличивает время протекания процесса их галогенирования. Например,

полное хлорирование триалкилзамещенных аммониевых производных может быть завершено только при использовании УФ-облучения, и увеличении общего времени протекания реакции до нескольких суток.

5. Установлено, что увеличение длины алкильной цепи R при атоме серы в анионе $[B_{10}X_9SR_2]^-$ (X = H, Cl, Br) с одновременной полной заменой экзо-полиэдрических атомов водорода в борном остове на галогены приводит к понижению температуры плавления солей полученных анионов вплоть до комнатной. Это позволяет рассматривать соли анионов $[2-B_{10}X_9S(C_{18}H_{37})_2]^-$ (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.

Список цитируемой литературы

1. Rosenthal M.R. The myth of the non-coordinating anion // J. Chem. Educ. 1973. Vol. 50, № 5. P. 331–335.
2. Strauss S.H. The Search for Larger and More Weakly Coordinating Anions // Chem. Rev. 1993. Vol. 93, № 3. P. 927–942.
3. Knapp C. Weakly Coordinating Anions: Halogenated Borates and Dodecaborates // Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications. Elsevier Ltd., 2013. Vol. 1. 651–679 p.
4. Knoth W.H. et al. Chemistry of Boranes. IX. Halogenation of $B_{10}H_{10}^{-2}$ and $B_{12}H_{12}^{-2}$ // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, № 2. P. 159–167.
5. Reed C.A. H^+ , CH_3^+ , and R_3Si^+ carborane reagents: When triflates fail // Acc. Chem. Res. 2010. Vol. 43, № 1. P. 121–128.
6. Kim K.C. et al. Et_2Al^+ alumenium ion-like chemistry. Synthesis and reactivity toward alkenes and alkene oxides // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124, № 26. P. 7662–7663.
7. Sivaev I.B., Prikaznov A. V., Naoufal D. Fifty years of the closo-decaborate anion chemistry // Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 2010. Vol. 75, № 11. P. 1149–1199.
8. Zhizhin K.Y., Zhdanov A.P., Kuznetsov N.T. Derivatives of closo-decaborate anion $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ with exo-polyhedral substituents // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, № 14. P. 2089–2127.
9. Kubasov A.S. et al. Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-closo-

- decaborate anion $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ // *Inorganica Chim. Acta*. Elsevier B.V., 2018. Vol. 477. P. 277–283.
10. Zhou N. et al. Investigations on a series of novel ionic liquids containing the [*closo*- $B_{12}Cl_{12}$] $^{2-}$ dianion // *RSC Adv.* 2012. Vol. 2, № 26. P. 9830.
 11. Sivaev I.B. Nitrogen heterocyclic salts of polyhedral borane anions: From ionic liquids to energetic materials // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2017. Vol. 53, № 6–7. P. 638–658.
 12. Jenne C., Kirsch C. Alkoxy substituted halogenated *closo*-dodecaborates as anions for ionic liquids // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 29. P. 13119–13124.
 13. Zhang Y., Liu J., Duttwyler S. Synthesis and Structural Characterization of Ammonio/Hydroxo Undecachloro-*closo*-Dodecaborates $[B_{12}Cl_{11}NH_3]^+$ / $[B_{12}Cl_{11}OH]^{2-}$ and Their Derivatives // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 2015, № 31. P. 5158–5162.
 14. Bolli C. et al. Halogenated *closo*-Dodecaborate Anions Stabilize Weakly Bound $[(Me_3NH)_3X]^{2+}$ (X = Cl, Br) Dications in the Solid State // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 2017, № 38. P. 4552–4558.
 15. Kubasov A.S. et al. Sulfonium *closo*-hydridodecaborate anions as active components of a potentiometric membrane sensor for lidocaine hydrochloride // *Inorganica Chim. Acta*. Elsevier, 2021. Vol. 514, № June 2020. P. 119992.

Основные результаты диссертации представлены в работах

Статьи

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(CH₂)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: ³⁵Cl 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 exopolyhedral aminogroups, **Inorganica Chimica Acta**, 2020, V. 507, 119589. DOI: 10.1016/j.ica.2020.119589;
5. **Golubev, A.V.**, Kubasov, A.S., Turyshev, E.S., Bykov, A.Y., Zhizhin, K.Y., Kuznetsov, N.T. Perbrominated Sulfonium-Substituted closo-Decaborates with exo-Polyhedral Amino Groups $[2-B_{10}Br_9S((CH_2)_nNH_2)_2]^-$ ($n = 1-3$) **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2020, V. 65 (9), pp. 1333-1342. DOI: 10.1134/S0036023620090041;
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.

Конференции

7. **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;

8. **Golubev A.V.**, Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Preparation of perhalogenated substituted derivatives of *closo*-decaborate anion $[B_{10}Cl_9X]^-$ ($X = NH_3, NH_2CH_2CH_3, NH_2(CH_2)_2CH_3$), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Санкт-Петербург, Россия, 2019, Тезисы докладов, 197;

9. **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;

10. **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;

11. **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;

12. 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 $[B_{10}Br_9NR_3]^-$ ”, “XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии”, Москва, Россия, 2021, Тезисы докладов, 138-139;

13. **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;

14. **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.