

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Голубева Алексея Валерьевича на тему:

**«Синтез пергалогенированных производных клозо-декаборатного**

**аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Кластерные полиэдрические анионы бора, благодаря особенностям электронного строения и высокой реакционной способности, являются собой один из интереснейших объектов химии бора и его соединений. Основные области практического применения кластерных соединений бора связаны с их высокой энергоемкостью, например, в качестве компонентов ракетного топлива. Специфические свойства замещенных производных клозо-декаборатного аниона позволили предложить их литиевые соли в качестве добавок в электролиты для электрохимических источников тока. Один из ведущих трендов в практическом применении кластерных анионов бора сегодня –  $^{10}\text{B}$ –нейтронозахватная терапия злокачественных новообразований.

Важно обратить внимание здесь на еще одну уникальную особенность этих кластеров – их можно рассматривать как слабо координирующие анионы, без которых трудно себе представить катализ с участием координационно ненасыщенных комплексов переходных металлов. Их выгодно отличает высокая химическая и термическая стабильность, наличие реакционных центров, способных к модификации и др.

Исходя из выше изложенного, можно с полной уверенностью утверждать, что диссертационная работа Алексея Валерьевича Голубева, посвящённая синтезу пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с S- и N-содержащими функциональными группами, выявлению свойств и строения синтезированных соединений, выполнена на актуальную тему. Полная замена атомов водорода в кластере на атомы галогенов, а также введение экзо-полиэдрического заместителя приводит к

понижению общего заряда аниона, что позволит найти новые возможности для применения выделенных соединений, в частности, как компонентов ионных жидкостей.

Диссертационная работа А.В. Голубева традиционно включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, в которой фактически приведен весь банк методик синтеза пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона. Далее идет глава, в которой обсуждаются полученные результаты (состоит из 4-х разделов). Работу завершают выводы, список сокращений и условных обозначений и список цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 166 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков, 37 схем, 3 таблицы (в литературном обзоре) и 5 таблиц с рентгеноструктурными данными – в приложении.

Остановлюсь подробно на каждой главе.

**Введение** по структуре соответствует основным позициям автореферата, то есть в нем присутствует обоснование актуальности темы диссертационной работы, формулировка цели, задач, научной новизны и практической значимости, положений, выносимых на защиту, сведения об апробации диссертации и публикациях. Сформулирован личный вклад автора в рецензируемую работу.

**В первой главе** – обзоре литературы (в библиографическом списке существует 91 ссылка) обобщены и проанализированы опубликованные сведения по синтезу производных декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью В—S, В—N и В—O (разделы 1.1-1.2). Описаны известные к настоящему времени методы галогенирования кластерных анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и карборанов  $[HCB_{11}H_{11}]^-$  (разделы 1.3-1.4). В разделе 1.5 рассмотрены литературные данные, касающиеся синтеза пергалогенированных производных клозо-додекаборатного аниона. Раздел 1.6 посвящен ионным жидкостям. И в последнем разделе 1.7 приведено

заключение по литературному обзору, в котором диссертант вновь возвращается к обоснованию актуальности стоящих перед ним задач.

**Вторая глава** диссертационной работы содержит ценнейшую информацию по синтезу сульфониевых и аммониевых производных декаборатного аниона, их пергалогенированных (хлорированных и бромированных аналогов. Наряду с описанием конкретных методик, здесь содержатся аналитические данные, спектральные данные, полученные на современном оборудовании описанными здесь же методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, химического анализа, рентгеноструктурного анализа, фланж-хроматографии и др. Синтезировано 48 ранее не описанных соединений, для 23 соединений расшифрована кристаллическая структура. Отдельно дается описание методик выращивания монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Очевиден огромный объем экспериментальной работы, позволивший найти пути решения непростой задачи синтеза большого класса соединений, вызывающих научный и практический интерес. Несомненным достижением диссертанта является выявленная им возможность получения пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами с выходом 80–90% и даже в ряде случаев выше 90%, что важно в дальнейшем для наработки крупных партий соединений с целью применения – в рецензируемой работе это компоненты ионных жидкостей, синтез которых также описан в главе 2.

**Третья глава** диссертационной работы посвящена обсуждению полученных результатов, важнейшими из которых являются:

⇒ предложен метод синтеза пергалогенированных производных сульфанил-клозо-декаборатного аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{SH}]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) путем галогенирования исходных солей  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SC}(\text{NMe}_2)_2]^-$  с последующим их гидролизом, чего нельзя достичь прямым галогенированием аниона  $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ . Установлено, что последующее алкилирование приводит

к образованию только моноалкил- и моноарилзамещенных производных.

⇒ разработаны методы полного галогенирования ди-S,S-замещенных [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>SR<sub>2</sub>]<sup>-</sup> и три-N,N,N-замещенных [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NR<sub>3</sub>]<sup>-</sup> производных *клозо*-декаборатного аниона путем их взаимодействия с такими галогенирующими агентами, как сульфурилхлорид, N-хлорсукцинимид и элементарный бром.

⇒ выявлена ранее не известная особенность протекания реакций галогенирования для три-N,N,N-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона [2-B<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NR<sub>3</sub>]<sup>-</sup> в зависимости от выбранного галогенирующего агента. Так, при использовании сульфурилхлорида SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> происходит перегруппировка борного остова с переносом замещенной позиции из экваториального положения в апикальное. Такой эффект не наблюдается, если галогенирующим агентом служит N-хлорсукцинимид. Проведение реакции бромирования с использованием элементарного брома не затрагивает ипсо-позицию в борном остове и приводит только к замене всех атомов водорода в полиэдре на атомы галогена с образованием [2-B<sub>10</sub>Br<sub>9</sub>NR<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.

⇒ впервые предложены две методики получения соединений анионов [2-B<sub>10</sub>X<sub>9</sub>SR<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (X = H, Cl, Br) с такими органическими катионами, как 1-этил-3-метилимидазолий, 1-бутил-3-метилимидазолий, 1-метил-3-октилимидазолий, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>)<sup>+</sup>. Установлено влияние длины алкильной цепи в замещенной позиции аниона с одновременной полной заменой атомов водорода в борном кластере на галогены на температуру плавления конечных соединений. Указанное обстоятельство позволяет рассматривать анионы [2-B<sub>10</sub>X<sub>9</sub>SR<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (X = H, Cl, Br) в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей.

Совокупность важнейших результатов, достигнутых диссертантом в ходе выполнения работы, убедительно доказывают их научную новизну и практическую значимость.

Таким образом, диссертационная работа А.В. Голубева представляет собой законченное исследование в области неорганической химии. Взаимодополняющие данные физико-химических исследований и результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о достоверности полученных результатов и обоснованности сделанных выводов.

**Публикации.** Основные результаты работы представлены в 6 статьях в отечественных и зарубежных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, рекомендованных для защиты диссертаций на Диссертационных советах ИОНХ РАН, и 8 тезисах докладов на научных конференциях. Автореферат диссертационной работы полностью отражает содержание диссертации.

По рецензируемой работе есть несколько замечаний:

- 1) Практически не исследован процесс перегруппировки при хлорировании три-N,N,N-замещенного производного. Остается невыясненным вопрос, чем вызвана перегруппировка борного остова: в процессе бромирования подобное явление не наблюдается.
- 2) В качестве компонентов ионных жидкостей диссертант предлагает использовать сульфониевые производные *клозо*-декаборатного аниона. Диссертация и автореферат не содержат соответствующего разъяснения.
- 3) В тексте диссертации содержатся не совсем корректные формулировки, грамматические и лексические ошибки.

Следует отметить, что указанные замечания не затрагивают суть выполненной работы и никоим образом не снижают значимости представленного исследования и полученных соискателем результатов, а скорее обращают внимание на упущенные моменты в обсуждении результатов и оформлении диссертации.

**Заключение.** Диссертационная работа А.В. Голубева является законченной научно-квалификационной работой, содержащие новые научные результаты, представляющие собой решение таких актуальных проблем неорганической химии, как разработка новых методов исчерпывающего галогенирования сульфониевых и аммониевых производных клоэдекаборатного аниона и установление перспективной возможности использования полученных соединений в качестве компонентов ионных жидкостей. Полученные результаты вносят значительный вклад в развитие химии бора и его гидридных соединений.

Диссертационная работа А.В. Голубева 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., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а соискатель А.В. Голубев достоин присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

**Официальный оппонент:**

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 «Неорганическая химия»

Профессор по специальности 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных веществ»

Профессор кафедры химии и технологий редких элементов им. К.А. Большакова ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет».

Буслаева Татьяна Максимовна

«24» октября 2022 г.



Подпись руки заверяю:

Зам. первого проректора

РТУ МИРЭА

Ю.А. Ефимова



Контактные данные:

Почтовый адрес: 119571, Москва, пр. Вернадского, 86

ИТХТ им. М.В. Ломоносова, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”

раб. тел. +7 (499) 215-65-65, д. 2-58

моб. тел. +7 (926) 204-98-37

e-mail: [buslaevatm@mail.ru](mailto:buslaevatm@mail.ru)

**Сведения об оппоненте**  
 по диссертационной работе Голубева Алексея Валерьевича на тему  
**«Синтез пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами»,**  
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
 по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Буслаева Татьяна Максимовна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 “Неорганическая химия”
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор по специальности 05.17.02 “Технология редких, рассеянных и радиоактивных веществ”
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “МИРЭА – Российский технологический университет”
Занимаемая должность	Профессор кафедры химии и технологий редких элементов им. К.А. Большакова ИТХТ им. М.В. Ломоносова
Почтовый индекс, адрес	119571, г. Москва, пр. Вернандского, 86
Телефон	раб. тел. +7 (499) 215-65-65, д. 2-58 моб. тел. +7 (926) 204-98-37
Адрес электронной почты	buslaevatm@mail.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Bodnar', N. M., Buslaeva, T. M., Ehrlich, G. V., Maryutina, T. A., Kopylova, E. V., &amp; Mingalev, P. G. (2021). Sorption of iridium complexes with supported ionic liquids. <i>Russian Journal of Inorganic Chemistry</i>, 66(4), 586-593.          doi:10.1134/S0036023621040045</p> <p>2. Buslaeva, T. M., Bodnar, N. M., Gromov, S. P., Kopylova, E. V., Lisichkin, G. V., &amp; Ehrlich, H. V. (2018). Role of macrocyclic effect in complex formation of palladium(II) with ligands anchored on a solid support. <i>Russian Chemical Bulletin</i>, 67(7), 1190-1195.          doi:10.1007/s11172-018-2200-x</p> <p>3. Buslaeva, T. M., Ehrlich, G. V., Volchkova, E. V., Mingalev, P. G., &amp; Panina, N. S. (2022). Complexation during sorption of palladium(II) ions by chemically modified silica. <i>Russian Journal of Inorganic Chemistry</i>, 67(8), 1191-1202.          doi:10.1134/S0036023622080058</p> <p>4. Buslaeva, T. M., Volchkova, E. V., &amp; Boryagina, I. V. (2022). SORPTION OF RHODIUM(III) CHLORIDE COMPLEXES BY SILICA CHEMICALLY MODIFIED WITH <math>\gamma</math>-AMINOPROPYLTRIETHOXYSILANE GROUPS. <i>Tsvetnye Metally</i>, 2022(6), 37-44.          doi:10.17580/tsm.2022.06.04</p>

5. Fesik, E. V., Buslaeva, T. M., & Arkhipushkin, I. A. (2020). Reaction of  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  with  $NH_4VO_3$  in an alkaline solution at  $190^\circ C$  in autoclave. *Russian Journal of General Chemistry*, 90(11), 2147-2151.  
doi:10.1134/S1070363220110201

6. Fesik, E. V., Buslaeva, T. M., Mel'nikova, T. I., & Tarasova, L. S. (2018). Solid-state thermal transformations in a mixture of palladium tetraammine dichloride with ammonium chromate. *Inorganic Materials*, 54(12), 1299-1307.  
doi:10.1134/S0020168518120038

7. Fesik, E. V., Buslaeva, T. M., Melnikova, T. I., & Tarasova, L. S. (2020). Solid-phase reaction of tetraammineplatinum(II) chloride with ammonium heptamolybdate. *Russian Journal of General Chemistry*, 90(6), 1020-1024.  
doi:10.1134/S1070363220060134

8. Fesik, E. V., Buslaeva, T. M., Melnikova, T. I., Tarasova, L. S., & Laptenkova, A. V. (2019). Thermolysis of  $Pd(NH_3)_4]Cl_2-(NH_4)_2Cr_2O_7$  mixtures in an inert atmosphere. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93(6), 1011-1016.  
doi:10.1134/S0036024419060098

9. Fesik, E. V., Buslaeva, T. M., Tarasova, L. S., & Sirotinkin, V. P. (2020). Thermal interaction in the system  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2-(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 65(10), 1558-1565.  
doi:10.1134/S0036023620100058

10. Ehrlich, G.V., Buslaeva, T.M., Maryutina, T. A. Trends in Sorption Recovery of Platinum Metals: A Critical Survey *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Vol. 62, No. 14. pp. 1797-1818.  
doi: 10.1134/S0036023617140030

11. Khabibullina, G.R., Fedotova, E.S., Akhmetova V.R., Buslaeva, T.M., Ibragimov A.G. Efficient synthesis of bis(1,5,3-dithiazepanes). Sorption of palladium(II) from nitric acid solutions. *Russian Journal of General Chemistry*. 87 (5), pp. 963-968.  
doi: 10.1134/S1070363217050127

Доктор химических наук, профессор  
кафедры химии и технологий редких элементов  
им. К.А. Большакова ИТХТ им. М.В. Ломоносова

Т.М. Буслаева

## Сведения заверяю

17.10.2022 г.

Зам. первого проректора  
РТУ МИРЭА

Ефимова Ю.А.

