

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Алексея Валерьевича Голубева на тему:
«Синтез пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - неорганическая химия

Кластерные анионы, построенные из атомов водорода и бора, являются интересными соединениями, характеризующимися неклассическим строением и высокой стабильностью по сравнению с другими боранами. Потенциальным применением данного типа соединений является создание на их основе ионных жидкостей, характеризующихся высокой термостабильностью. Для успешного применения борных кластеров в качестве компонентов ионной жидкости необходимо снизить координирующую способность кластерного аниона путем замены атомов водорода на галогены, а также превратить их в однозарядные анионы путем введения экзо-полиэдрических заместителей, поскольку наличие двойного отрицательного заряда будет приводить к увеличению ионного взаимодействия, возрастанию вязкости и температуры плавления.

Работа Алексея Валерьевича Голубева посвящена разработке методов синтеза пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами, исследованию их физико-химических свойств и оценке возможности применения полученных соединений в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей. За счет способности растворять многие полярные соединения ионные жидкости нашли применение в органическом синтезе, электрохимии, процессах полимеризации и биокатализе, приводя к интересным результатам, которые нельзя достигнуть с использованием классических растворителей. В этом плане разработка новых подходов к получению ионных жидкостей, представленная в работе, является **важной и актуальной** задачей современной неорганической химии.

Следует отметить, что несмотря на то, что в литературе описаны примеры применения производных на базе додекаборатного аниона в качестве компонентов ионных жидкостей, данные о синтезе и исследовании подобных производных на базе аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ практически отсутствуют, что обуславливает высокую степень научной **новизны** представленной работы.

Диссертационная работа построена по традиционной схеме, состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения с данными рентгеноструктурного анализа. Работа изложена на 171 странице

машинописного текста, содержит 47 рисунков, 37 схем и 3 таблицы. Список цитируемых источников содержит 91 наименование.

Во введении автором обоснован выбор темы и актуальность диссертационной работы, четко сформулирована цель и задачи, отражена научная новизна и значимость полученных результатов, ясно сформулирован личный вклад соискателя в представленную работу.

Первая глава диссертации посвящена анализу актуальных литературных данных по тематике диссертационной работы. В обзоре приведено краткое описание кластерных анионов бора и перечислены их основные производные. В частности, рассмотрены производные, содержащие связи бор-серебра, бор-азот, бор-кислород и основные методы их синтеза. Наряду с этим в литературном обзоре рассмотрены традиционные методы введения галогенов в кластерные анионы бора и карбораны и проанализирована их эффективность. Отдельная часть литературного обзора посвящена рассмотрению основных свойств ионных жидкостей и анализу публикаций, посвященных ионным жидкостям на основе карборанов и клозо-додекаборатов. Приведенная в литературном обзоре информация свидетельствует о том, что область, связанная с использованием производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ в качестве компонентов ионных жидкостей до настоящего времени была практически не исследована.

Во второй главе приведено подробное описание методик синтеза и анализа новых соединений. Следует отметить, что автором были успешно проведены сложные эксперименты с использованием опасных соединений, что характеризует его как грамотного химика-синтетика. Для всех синтезированных соединений детально приведены данные элементного анализа, спектроскопии ЯМР на различных ядрах (водород, бор, углерод) и ИК-спектроскопии. Описание проведенных экспериментов занимает 60 страниц диссертации, что отражает огромную экспериментальную работу, проведенную диссертантом.

Третья глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных результатов. В ходе выполнения работы автором 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 по реакции исходных негалогенированных производных с SO_2Cl_2 , N-хлорсукцинимидом и бромом. Следует отметить, что предложенные методы характеризуются высокими выходами (80-90%). Голубевым А.В. разработан метод синтеза новых 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 по атому серы приводит к образованию исключительноmonoалкил- и моноарилсульфониевых замещенных пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}X_9SR]^{2-}$ (X = Cl, Br). Интересные результаты были получены при галогенировании три-N,N,N-замещенных производных клозо-декаборатного аниона $[2-B_{10}H_9NR_3]^+$ с алкильными заместителями. Установлено, что в зависимости от природы галогенирующего агента и условий реакции хлорирование указанных производных может приводить как к $[1-B_{10}Cl_9NR_3]^+$, так и его изомерам $[2-B_{10}Cl_9NR_3]^+$, причем для проведения полного хлорирования необходимо использовать УФ-облучения. В то же время, бромирование элементарным бромом приводит исключительно к $[2-B_{10}Br_9NR_3]^+$. Диссертантом показано, что увеличение длины алкильной цепи R при атome серы в анионе $[B_{10}X_9SR_2]^+$ (X = H, Cl, Br) с одновременной полной заменой экзо-полиэдрических атомов водорода в борном осте 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 ионных жидкостей.

Работа характеризуется логичным изложением материала и представляет собой целостное исследование в области неорганической химии. Присутствие большого числа спектров ЯМР и результатов рентгеноструктурного анализа, наряду с другими методами исследования, а также их корректная интерпретация свидетельствует о достоверности полученных результатов и обоснованности выводов.

Вместе с тем, внимательное прочтение работы вызывает ряд **вопросов и замечаний:**

1. В литературном обзоре приводятся структуры ряда борных кластеров и их производных, однако не приводится обсуждение характерных геометрических параметров: длин связей и валентных углов и их зависимости от природы заместителей. То же относится и к обсуждению результатов. В тексте диссертации отсутствуют традиционные для рентгеноструктурных исследований таблицы с основными геометрическими параметрами новых соединений и их обсуждение.

2. К сожалению, процесс перегруппировки борного остова при галогенировании три-*N,N,N*-замещенных производных исследован не достаточно подробно. Не понятно, определяется ли он природой реагента или температурой процесса. Автор объясняет неполное хлорирование стерическими факторами. При этом бромирование, то есть замещение водорода на объемный атом брома проходит полностью даже без УФ-облучения, что не согласуется с высказанным предположением.

3. В диссертации ничего не сказано о вероятном механизме реакций галогенирования: является ли он радикальным или ионным.

4. Диссидентом получен большой спектр пергалогенированных производных декаборатного аниона, однако в качестве компонентов ионных жидкостей были исследованы только сульфоневые производные с октадецильными группами. К сожалению, в работе не указана причина выбора именно этих соединений, а также возможность применения для обозначенных целей их аналогов.

5. Текст диссертации, особенно литературный обзор, изобилует наличием опечаток, грамматических и лексических ошибок, а также неудачных фраз. Например, «замена нижнего пояса на хлор» (с. 45); «очень низком давлении» (с. 43, интересно, каком?); «пятивалентного олова $SbCl_5$ » (с. 29); «добить до перхлорированных соединений» (с. 26) и многие другие.

Тем не менее, приведенные выше замечания ни в коей мере не затрагивают основные выводы диссертации и научные положения, которые защищает автор этой работы. Обсуждаемая работа – цельное и законченное в рамках сформулированных задач научное исследование, которое вносит существенный вклад в развитие современной неорганической химии. Результаты диссертационной работы представляют интерес для исследователей, работающих в областях соединений клозо-бороводородных анионов и ионных жидкостей, их можно рекомендовать для использования в ИОНХ РАН, ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, ИХР РАН и др.

Автореферат работы А.В. Голубева и публикации полностью отражают содержание диссертации. Сделанные по материалам экспериментальных исследований выводы вполне логичны, достоверны и обоснованы.

Таким образом, диссертационная работа Алексея Валерьевича Голубева является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены новые научные результаты, на основании которых решена задача разработки методов полного галогенирования производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими

функциональными группами и показана возможность использования продуктов в качестве компонентов ионных жидкостей.

По объему выполненных исследований, новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа А.В. Голубева полностью соответствует требованиям, изложенным в 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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений)
профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

Гришин Иван Дмитриевич

Подпись Гришина И.Д. заверяю
Ученый секретарь совета Нижегородского
государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
кандидат социологических наук



Л.Ю. Черноморская

Почтовый адрес: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского», Химический факультет.

тел. +7 (831) 462-35-50

e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

«24 » октябрь 2022 г.

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	Гришин Иван Дмитриевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.08 – химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Нет
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского»
Занимаемая должность	Профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета
Почтовый индекс, адрес	603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23, корп. 5, Химический факультет
Телефон	+7 (831) 462-35-50 +7 (905) 193-42-33
Адрес электронной почты	grishin_i@ichem.unn.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Kaltenberg A.A., Somov N.V., Malysheva, Y.B., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Grishin I.D. / Novel carborane complexes of ruthenium with tridentate phosphine ligands: Synthesis and application in Atom Transfer Radical Polymerization // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. - V. 917. - 121291. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121291</p> <p>2. Kaltenberg A.A., Somov N.V., Malysheva Y.B., Vorozhtsov D.L., Grishin I.D. / Synthesis of novel pseudoclosolo ruthenacarboranes based on an unsubstituted nido-C₂B₉H₁₁²⁻ ligand // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. - V. 46. - P. 4868-4874. https://doi.org/10.1002/ejic.202100765</p> <p>3. Penkal' A.M., Dyachihin D.I., Somov N.V., Shchegrevina E.S., Grishin I.D. / Synthesis of novel closo-carborane complexes of ruthenium (II) with triphenylphosphine or acetonitrile ligands via reduction of paramagnetic Ru(III) derivatives // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. - V. 872. - P. 63-72. https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.07.002</p> <p>4. Penkal' A.M., Somov N.V., Shchegrevina E.S., Grishin I.D. Ruthenium diphosphine closo-C₂B₉-carborane clusters with nitrile ligands: synthesis and structure determination // Journal of Cluster Science. – 2019. - V. 30. - № 5. - P. 1317–1325.</p>

- <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01605-9>
 5. Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М. Новые карборановые комплексы рутения(II) и (III) с дифосфиновыми лигандами и их применение в радикальной полимеризации// Известия академии наук. Серия химическая. - 2020. - Т. 8. - С. 1520-1529.
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2931-3>
6. Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V., Dolgushin F.M., Somov N.V., Vorozhtsov D.L., Malysheva Yu.B., Grishin I.D. Revising the chemistry of κ^2 -dppe-closo-RuC₂B₉H₁₁ fragment: Synthesis of novel diamagnetic complexes and its transformations // Journal of Organometallic Chemistry.- 2021. - № 946-947. - 121908.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.121908>
7. А. А. Кальтенберг, А. М. Пенкаль, Н. В. Сомов, И. Д. Гришин. Синтез нового клозо-рутенакарборанового комплекса с тридентатным лигандом — 3,3,3-(Ph₂P)₃CH-клозо-3,1,2-RuC₂B₉H₁₁ // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2019. - № 4. – С. 770-776.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2484-5>
8. Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Dolgushin F.M. Sivaev I.B. Synthesis and Catalytic Properties of Novel Ruthenacarboranes Based on nido-[5-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]⁽²⁻⁾ and nido-[5,6-Me-2-7,8-C₂B₉H₉]⁽²⁻⁾ Dicarbollide Ligands // Catalysts. – 2021. - V. 11- 1409.
<https://doi.org/10.3390/catal1111409>
9. Зимина А.М., Ануфриев С.А., Дерендяева М.А., Князева Н.А., Сомов Н.В., Малышева Ю.Б., Сиваев И.Б., Гришин И.Д. Комплексы рутения на основе 5-MeC₂B₉-карборанового лиганда: синтез и преминение в катализе полимеризационных процессов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. - 2021.- Т. 498. - № 1.-С. 34-41.
<https://doi.org/10.31857/S2686953521030110>
10. Rogozhin A.F., Silantyeva L.I., Yablonskii A.N., Andreev B.A., Grishin I.D., Illichev V.A. Near infrared luminescence of Nd, Er and Yb complexes with perfluorinated 2-mercaptobenzothiazolate and phosphine oxide ligands. Optical Materials – 2021 - № 118 - 111241.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111241>

Доктор химических наук, профессор
 кафедры химии нефти
 (нефтехимического синтеза)

И.Д. Гришин

Сведения заверяю

17.10.2022 г.

Ученый секретарь Совета ННГУ канд. соц. наук

Л.Ю.Черноморская

