



«УТВЕРЖДАЮ»

«28» октября 2022 г.

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук,  
чл.-корр. РАН С.В. Гнеденков

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Голубева Алексея Валерьевича 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

Химия кластерных анионов бора, несомненно, является одной из ярких областей современной науки. В последние годы производные клозо-боратов все чаще рассматриваются как слабо координирующие анионы. Это стало возможно благодаря двум особенностям анионов  $[B_nH_n]^{2-}$ . Первая – это способность изменять заряд на 1- при введении некоторых экзополиэдрических заместителей, а вторая – возможность полной замены атомов водорода в связях B-H на галогены. Такие производные могут быть использованы для введения в органические полимеры или в качестве компонентов ионных жидкостей. Данная работа посвящена синтезу подобных соединений на основе пергалогенированных производных клозо-декаборатного с сульфониевыми и аммониевыми заместителями, что делает ее, несомненно, **актуальной**.

**Научная новизна и практическая значимость** работы заключается в том, что впервые были разработаны эффективные, технологичные методы синтеза полностью галогенированных сульфониевых  $[2-B_{10}X_9SR_2]^-$  и аммониевых  $[2-B_{10}X_9NR_3]^-$  производных клозо-декаборатного аниона, основанные на взаимодействии исходных негалогенированных производных с сульфурилхлоридом  $SO_2Cl_2$ , N-хлорсукцинимидом или элементарным бромом. Стоит отметить, что все представленные методики позволяют получать целевые соединения с высокими выходами (80-90%), что было достигнуто впервые в мировой практике. 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 N-хлорсукцинимид. 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. 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 *клоzo-декаборатного* аниона. Строение 23 соединений было впервые установлено с помощью рентгеноструктурного анализа. Получено 21 новое соединение на основе ди-S,S-замещенных производных *клоzo-декаборатного* аниона с октадецилкильными заместителями, которые являются новыми перспективными ионными жидкостями. Вышеизложенные обстоятельства отчетливо свидетельствуют о решении ряда актуальных задач в данной области химии и значимости настоящего исследования в развитии современной неорганической химии.

**Достоверность полученных результатов и сформулированных в работе выводов** обеспечивается использованием для исследований полученных соединений целого ряда высокоточных физико-химических методов анализа (элементный анализ, ЯМР спектроскопия на ядрах  $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК спектроскопия и рентгеноструктурный анализ), взаимодополняющих полученные сведения и выполненных на современном сертифицированном оборудовании, а также корректная интерпретация полученных данных в целом.

По материалам представленной диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах (*Inorganic Chemistry*, *Inorganica Chimica Acta*, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* и др.), рекомендованных к защите на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, РИНЦ, а также 8 работ представлены в виде тезисов докладов на научных конференциях. Все это дает основание считать, что выводы диссертационной работы обоснованы, достоверны и апробированы.

Рассматриваемая диссертация представляет собой результаты работы большого коллектива, при этом **личное участие соискателя** в данной работе является определяющим и заключается в постановке целей и задач данного исследования, анализе литературных данных, разработке методов синтеза новых соединений и их осуществлении, а также интерпретации полученных результатов в целом.

Диссертационная работа построена по классической форме и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части, включающей методики синтеза

и данные физико-химических методов анализа (глава 2), обсуждения полученных результатов (глава 3), списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и одного приложения с данными рентгеноструктурного анализа. Объем работы составляет 171 страницу и включает 48 рисунков, 37 схем, 3 таблицы и 1 приложение.

Во **введении** автор обосновывает актуальность представленной темы исследования, обозначает основную цель диссертационной работы и поставленные задачи, формулирует научную и практическую новизну работы, выносимые на защиту положения, приводит информацию о вкладе в данную работу, аprobации работы и достоверности результатов, количество публикаций по материалам диссертационной работы.

**Литературный обзор (глава 1)** посвящен исследованию и систематизации литературных данных по тематике диссертационной работы. В начале обзора приведено краткое описание кластерных анионов бора и перечислены их основные производные. Производные систематизированы по типу связи (бор-сера, бор-азот, бор-кислород). Далее следуют разделы с подробным описанием методов синтеза каждого типа производных, при этом практически отсутствует описание их физико-химических свойств. Следующий раздел обзора литературы посвящен методикам галогенирования незамещенных кластерных анионов бора. Приведены примеры реакций с элементарными фтором, хлором и бромом (реакции с бромом протекают наиболее легко) так и с другими галогенирующими агентами. Показано, что данные процессы не отличаются высокой селективностью. Далее рассмотрены способы галогенирования карборанов и производных клозо-боратов с различными заместителями. Завершается раздел анализом литературных данных, посвященных ионным жидкостям на основе упомянутых выше компонентов. В заключении по литературному обзору справедливо упомянуто, что внимание исследователей было сконцентрировано, в основном, на использовании карборанов и клозо-додекаборатов для получения компонентов ионных жидкостей, а анион  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  практически был оставлен без внимания в этом направлении исследований.

**В экспериментальной части (глава 2)** приведено описание характеристик оборудования, использованного для изучения физико-химических свойств синтезированных соединений. Приведено описание различных методик: выращивания монокристаллов, пригодных для РСА, обработки ультразвуком, работы в вакууме, подготовки реагентов, а также выделения и очистки целевых веществ. Второй раздел экспериментальной части посвящен синтезу исходных соединений по описанным в литературе методам, среди которых получение клозо-декаборатного аниона из декаборана-14 и его протонированной формы  $[B_{10}H_{11}]^+$ , процедуры получения

сульфониевых и аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. Далее следует описание оригинальных методик галогенирования полученных производных с использованием сульфурилхлорида, N-хлорсукцинимида и элементарного брома. В заключительной части описываются методики введения длинноцепных фрагментов в экзо-полиэдрические заместители *клозо*-боратного аниона и галогенирование полученных производных с целью получения ионных жидкостей. В главе для всех синтезированных соединений тщательно приведены данные элементного анализа, ЯМР спектроскопии на различных ядрах ( $^{11}\text{B}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) и ИК-спектроскопии.

В главе 3 «**Результаты и обсуждение**» соискателем проанализированы и систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из 4 основных разделов. Первые два раздела посвящены обсуждению результатов галогенирования сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. В третьем разделе обсуждается галогенирование аммониевых производных *клозо*-декаборатного аниона и влияние выбора галогенирующего агента на процесс хлорирования. В четвертом разделе представлена информация о методиках получения новых ионных жидкостей на основе анионов  $[2\text{-B}_{10}\text{X}_9\text{S}(n\text{-C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) и исследование температуры плавления данных соединений. Обсуждение результатов проведено на хорошем научном уровне.

Хочется отметить положительные стороны работы:

- 1) Для синтеза соединений был осуществлен выбор в сторону методик, не требующих специального оборудования или высокой температуры для проведения реакций галогенирования, что важно для практического получения этих соединений.
- 2) На основании тщательно написанного литературного обзора, описания экспериментальных данных можно заключить, что автор диссертации исчерпывающим образом владеет не только методиками синтеза бороводородных соединений, получения их производных, но и хорошими навыками в области органической химии.

Диссертация Голубева А.В. соответствует паспорту специальности 1.4.1-«Неорганическая химия» в пунктах:

- 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.

Полученные в диссертации результаты являются решением актуальных задач в области неорганической и органической химии и могут быть использованы при решении ряда задач прикладного характера, в частности, в процессах синтеза новых функциональных материалов с заданными свойствами. Результаты могут быть использованы в научной работе в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН) и др.

Тем не менее, по рассмотренной диссертационной работе имеется несколько **вопросов и замечаний:**

- 1) Почему для синтеза галогенированных производных *клозо*-декаборатного аниона в качестве исходных были выбраны именно сульфоневые и аммониевые производные, а не, например, оксониевые или карбоксильные?
- 2) Автор констатирует, что в результате галогенирования три-*N,N,N*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона происходит перегруппировка борного остова, но отсутствует объяснение возможного механизма этого процесса. Возможно, следовало более подробно рассмотреть вопрос стерической затрудненности в три-*N,N,N*-замещенных производных, ведь в случае галогенирования незамещенного аммониевого производного  $[2-\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]^+$  данного процесса не наблюдается.
- 3) Автор утверждает, с. 5: «...наличие *двойного отрицательного заряда препятствует их дальнейшему использованию, так как практически все полученные соединения обладают высокой температурой плавления и вязкостью.» (речь идет о соединениях с *клозо*-боратными анионами»). Каким образом связаны эти характеристики? В чем смысл получения однозарядных анионов?*
- 4) На с. 6 (и далее по тексту) автор употребляет термины «...исследование полученных соединений в качестве перспективных компонентов ионных жидкостей» и ниже «Разработка методов синтеза ионных жидкостей ...» Так о чём идет речь, о компонентах или об ионных жидкостях?

- 5) Соискатель предполагает в качестве одного из потенциальных применений синтезированных им соединений как компонентов ионных жидкостей, при этом автор не затрагивает вопрос о термической устойчивости и поведении полученных веществ.

На с. 154 автор приводит текст «*Для всех полученных соединений, которые могли бы быть использованы в качестве ионных жидкостей, была измерена температура плавления.*» По каким критериям отбирали соединения для измерения  $t_{\text{плавл}}$ . Хорошо было бы привести эти температуры в отдельной таблице, или указать в разделе 2.2, где приведены данные о синтезированных соединениях.

- 6) Значительная часть работы посвящена изучению кристаллических структур полученных соединений. Классическим примером изучения однородности фазового состава поликристаллических веществ является рентгенофазовый анализ с последующим сопоставлением его данных с расчетными дифрактограммами, рассчитанных по данным РСА. Почему это не было выполнено в данной работе?
- 7) С. 155. Во втором выводе: “*При этом установлено, что полная замена атомов водорода в кластере на галогены приводит к снижению нуклеофильности по атому серы...*”. А разве это было неожиданно при введении электрофилов в кластер?

К сожалению, в тексте присутствуют опечатки и некорректные выражения.

1. В разделе «актуальность» на с. 5 приведены противоречащие друг другу заключения.

«...но было установлено, что *увеличение длины алкильной цепи в анионной части приводит к росту температуры плавления данных соединений...*» и «*Введение замещенного экзо-полиэдрического заместителя позволило решить проблему двойного отрицательного заряда, а увеличение длины алкильной цепи привело к существенному снижению температуры плавления данных соединений...*»

2. С. 29. Написано “с хлоридом пятивалентного олова” (чего не бывает), хотя приведен, на самом деле, хлорид сурьмы (V),  $\text{SbCl}_5$ .

3. С. 32. Рисунок 8. Строение клозо-додекаборатного аниона с двумя функциональными группами и его перфторированные аналоги. Показано строение аналогов, а самого клозо-додекаборатного аниона с двумя функциональными группами не показано.

4. С. 47, подпись к рис. 14. Структура раскрытоого карборана [nido-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>12</sub>]. Нет необходимости в слове “раскрытоого”. Это видно из рисунка и приставки нидо-.
5. С. 26. Реакция с газообразным хлором в водном растворе приводила к образованию смеси хлорированных продуктов, которые затем можно было добить до перхлорированных соединений, путем проведения реакции с элементарным хлором в автоклаве при высоком давлении и температуре [4].
6. Схемы на страницах 68,78, 85 и 94 без подписей. Если они иллюстрируют заголовки, то подписи всё же нужны.
7. На рисунках, зачастую, нет соответствия подписей содержимому, например, на Рисунке 28 подписанном «11B ЯМР спектры соединений (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[2-B10X9SH] (X = Cl, Br)» верхний спектр соответствует бромированному, а нижний – хлорированному соединению. Из текста обсуждения рисунка 29 можно заключить, что порядок расположения производных на нем обратный, однако на рисунке отсутствуют сигналы при -12 и -16.6 м.д., обсуждаемые в тексте.

Следует отметить, что приведенные вопросы имеют дискуссионный характер, а замечания не затрагивают положений, выносимых на защиту, и не ставят под сомнение сформулированные в работе выводы.

**Заключение.** Таким образом, диссертационная работа Алексея Валерьевича Голубева по теме «Синтез пергалогенированных производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами» является законченной научно-квалификационной работой в которой решены такие актуальные проблемы современной неорганической химии, как разработка методов полного галогенирования производных клозо-декаборатного аниона с сера- и азотсодержащими функциональными группами, а также оценена возможность использования полученных анионов в качестве компонентов ионных жидкостей.

По объёму выполненных исследований, новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов, диссертационная работа Алексея Валерьевича 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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Материалы диссертационной работы были заслушаны, обсуждены и одобрены на заседании объединенного семинара лаборатории химической радиоспектроскопии (протокол № 3 от 27.10.2022).

Отзыв ведущей организации составлен Земской Ларисой Алексеевной, доктором химических наук(1.4.4- физическая химия), ведущим научным сотрудником лаборатории сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН).

Земская Лариса Алексеевна  
«27» октября 2022 г.  
Тел.: +7 (914) 661-96-08, e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Подпись сотрудника Института химии ДВО РАН Л.А. Земской заверяю.

Ученый секретарь Института химии ДВО РАН,  
кандидат химических наук  Д.В. Маринин

Контактная информация:

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

Адрес: 690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159

Тел.: +7 (423) 2-311-889, e-mail: [chemi@ich.dvo.ru](mailto:chemi@ich.dvo.ru), веб-сайт: <http://www.ich.dvo.ru/>

**Сведения о ведущей организации**  
 по диссертационной работе Голубева Алексея Валерьевича "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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХ ДВО РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159
Веб-сайт	<a href="http://www.ich.dvo.ru">www.ich.dvo.ru</a>
Телефон	+7 (423) 2-311-889
Адрес электронной почты	<a href="mailto:chemi@ich.dvo.ru">chemi@ich.dvo.ru</a>
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет. (не более 15 публикаций)	<p>1. Салдин В.И., Слободюк А.Б., Савченко Н.Н., Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Спектроскопические исследования полугидрата додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамин-1,3,5-триазина // Журн. физ. хим. – 2018.–Т.22 – № 11.– С.1738-1742.          DOI:10.1134/S0044453718110353.</p> <p>2. Салдин В.И., Бузник В.М., Михайлов Ю.М., Ганина Л.В. Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората гексаметилентетраммония // Журн. физ. хим. –2018.– Т. 92– № 4. С. 548–551. DOI: 10.7868/S0044453718040052</p> <p>3. Салдин В.И., Савченко Н.Н., Игнатьева Л.Н., Машталяр Д.В. Синтез и исследование додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамин-1,3,5-триазина. // Вестник ДВО РАН.–2018.– № 5.– С. 56-65. DOI 10.25808/08697698.2018/201.5.008.</p> <p>4. Салдин В.И., Суховей В.В., Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н.. Слободюк А.Б., Кавун В.Я. Перспективы производства бороводородных соединений // Химическая технология.–2019. – Т. 20.– №13. – С. 615–619. DOI: 10.31044/1684-5811-2019-20–13-615-619.</p> <p>5. Патент № 2693700 (РФ).Дигидратдодекагидро-клозо-додекабората 5-аминотеразол кобальта и способ его получения /Салдин В.И., Суховей В.В. Опубл. 04.07.2019. Б.И. № 19.</p> <p>6. Салдин В.И., Суховей В.В. Термодинамические свойства додекагидро-клозо-додекабората 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина // Вестник ДВО РАН.– 2020.– № 6.– С. 56–60. DOI:</p>

- 10.37102/08697698.2020.21.6/006
7. Патент № 2762546 (РФ) Додекагидро-клозо-додекаборат бис(аминогуанидин) никеля и способ его получения / Салдин В.И., Суховей В.В. №2020120692; заявл. 23.06.2020. Опубл. 21.12.2021. Бюл. № 36
8. Mirochnik A.G., Tretyakova G.O., Fedorenko E.V., Podlozhnyuk N.D. Luminescence properties of boron difluorideenaminedibenzoylmethanates and their oxygen analogs // Optics and Spectroscopy. – 2021. –Vol. 129. –No. 6. –p. 670  
DOI:10.1134/S0030400X21050118
9. Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Karpenko A.A., Size-dependent luminescence of boron difluoride 1-(2'-naphthyl)butanedionate-1,3 //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2021. – 420. 113508.  
DOI: 10.1016/j.jphotochem.2021.113508
10. Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E.V., Svistunova I.V. Synthesis and spectroscopy of substituted benzoylacetones of boron difluoride // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – 67. № 9. Р. 1425 - 1432.  
DOI: 10.1134/S003602362209008X
11. Saldin V.I., Slobodyuk A.B., Sukhovei V.V., Synthesis of the Silver(I) Complex  $[Ag_2[B_{12}H_{12}]]$  // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – V. 67. №7. – P. 1012 - 1017.  
DOI: 10.1134/S003602362207021X

«11» октября 2022 г.

Ученый секретарь Института химии ДВО РАН,  
кандидат химических наук

  
Д.В.Маринин

