

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Селиванова Никиты Алексеевича «**Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона $[B_3H_8]^-$** », представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Октагидротриборатный анион $[B_3H_8]^-$ занимает в химии бороводородных соединений промежуточное положение между низшими комплексными гидридами бора и полиэдрическими бороводородами $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6 - 12$), и остаётся актуальным объектом исследований на протяжении нескольких десятилетий. Соединения аниона $[B_3H_8]^-$ могут быть использованы в водородной энергетике и выступать в качестве прекурсоров в синтезе боридов металлов. Данный анион является важным интермедиатом в реакциях синтеза высших полиэдрических борных кластеров из низкомолекулярного сырья. Многие из известных методик синтеза его солей отличаются значительными недостатками: взрывоопасностью, токсичностью исходных реагентов, сложностью проведения синтеза и малыми выходами целевых продуктов. Это обстоятельство и определяло дальнейшие сложности в изучении реакционной способности аниона $[B_3H_8]^-$. В диссертационной работе Селиванова Никиты Алексеевича сделан шаг к решению проблемы доступности солей октагидротриборатного аниона, что позволило внести вклад в исследование его комплексообразующих свойств, выявить условия протекания реакций замещения, деструкции и конденсации в анионе $[B_3H_8]^-$. Таким образом, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в получении результатов систематического исследования физико-химических свойств солей октагидротриборатного аниона, в том числе реакций комплексообразования, В-Н-конденсации и замещения атома водорода.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты диссертационного исследования Н.А. Селиванова вносят важный вклад в развитие химии соединений октагидротриборатного аниона, т.к. упрощают получение его солей, расширяют представления о протекании процессов замещения и конденсации. Так же в ходе работы был разработан ионоселективный электрод, обратимый к аниону $[B_3H_8]^-$ с помощью которого можно определять концентрацию аниона $[B_3H_8]^-$ в водных растворах. Найдены новые составы мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного *o*-нитрофенилкисловым эфиром, для ионоселективных электродов, обратимых к аниону $[B_3H_8]^-$.

Объём и структура диссертации. Диссертация изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 22 таблицы, 58 рисунков, список литературы включает 131 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов.

В **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации.

В **литературном обзоре** систематизированы и обобщены литературные данные по известным методикам получения солей аниона $[B_3H_8]^-$, предпринята попытка разбора

преимуществ и недостатков каждой из них. Следующий раздел литературного обзора посвящен физико-химическим и спектральным свойствам. Автор подробно останавливается на описании нежёсткости структуры $[B_3H_8]^-$ в растворах. В следующем разделе приводится описание координационных соединений с участием октагидроборатного аниона, рассмотрены способы координации аниона к металлу, структурные данные, а также особенности ИК и ЯМР-спектроскопии этого класса соединений. Из раздела, посвященного замещению атомов водорода в анионе $[B_3H_8]^-$ видно, что среди методик получения его замещенных производных преобладают непрямые, в частности, расщепление тетраборана-10. В этой главе также рассматриваются реакции ВН-конденсации. Обзор завершается логично сформулированными целями и задачами диссертационного исследования.

В экспериментальной части диссертационной работы приводятся все использованные методы и некоторые параметры проведённых физико-химических исследований. Приводятся описания методик получения, очистки исходных реагентов и соединений. Описаны как оптимизированные методики синтеза известных соединений, так и методики синтеза новых соединений. Чистота всех соединений подтверждена методами элементного анализа $^{11}B\{H\}$, 1H , $^{13}C\{H\}$ ЯМР, ИК-спектроскопией.

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований, в том числе модифицирована препартивная методика получения октагидроборатов щелочных металлов путём замены растворителя диглима на диоксан. Разработаны методики синтеза внешнесферных комплексов типа $[ML_3]\{B_3H_8\}_2$. Показано, что соли переходных металлов ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiCl_2$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $CuCl$, $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $PdCl_2$, $AlCl_3$), а также I_2 , CH_3COOH , CF_3COOH в присутствии нуклеофилов (MeCN, t-BuCN, PhCHCN, PhCN, Et₃N и др.) способны выступать в качестве электрофилов и отщеплять гидрид-ион от октагидроборатного аниона, образуя триборан-7 B_3H_7 , который при взаимодействии с нуклеофилами (MeCN, t-BuCN, PhCHCN, PhCN, Et₃N и др.) способен давать аддукты $[B_3H_7\cdot Nu]$, а при их отсутствии подвергаться реакциям конденсации с образованием $[B_4H_{10}]$. Реакции конденсации аниона $[B_3H_8]^-$ – подробно изучены с $TiCl_4$ в инертной атмосфере, с последующим «симметричным расщеплением» образующегося тетраборана-10 под действием нуклеофилов (THF, MeCN, PPh₃, Et₃N). Также рассмотрена возможность получения замещённых производных путём обмена лигандов в THF· B_3H_7 при добавлении нуклеофилов (Et₃N, Py, PhNH₂) в условиях пониженной температуры ($-40^\circ C$). Данный метод реализован в условиях однореакторного («one pot») синтеза.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Н.А. Селиванова в большинстве случаев не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза целевых соединений, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты как правило коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания, комментарии и вопросы:**

1. В литературном обзоре отсутствуют данные об электронном строении аниона $[B_3H_8]^-$, знание которого должно являться ключом к пониманию и прогнозированию особенностей реакционной способности октагидротриборатного аниона.
2. При написании литературного обзора диссертант уделил значительное внимание работам 1960-х – 1970-х годов, при этом некоторые из новых работ, посвящённых исследованию структуры солей октагидротриборатного аниона, были упущены (M.S. Andersson, J.B. Grinderslev, X.-M. Chen, X. Chen, U. Häussermann, W. Zhou, T. R. Jensen, M. Karlsson, and T. J. Udovic // *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125, 3716–3724; J.B. Grinderslev, K.T. Møller, Y. Yan, X.-M. Chen, Y. Li, H.-W. Li, W. Zhou, J. Skibsted, X. Chen, T.R. Jensen // *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 8872-8881).
3. В экспериментальной части работы на с. 61 диссертации указано, что ^{11}B и 1H ЯМР спектры исследуемых веществ в CH_3CN и C_6H_6 записывали на спектрометре Bruker Avance II-300 с внутренней стабилизацией по дейтерию. В указанном фрагменте текста отсутствуют данные об использовании дейтерированных растворителей и внутреннего стандарта, без которых запись как минимум 1H ЯМР спектров на приборе с относительно низкой рабочей чистотой сложно себе представить.
4. В экспериментальной части на с. 62 диссертации указано, что работу со всеми координационными соединениями металлов и другими веществами, чувствительными к кислороду и влаге, проводили в атмосфере аргона в герметичном перчаточном боксе. Это вызывает большой ряд вопросов к методикам синтеза, в которых использовалось охлаждение, например, к группе методик, описанных на с. 77 диссертации. Проводились ли эти синтезы внутри бокса или же реакционная смесь в какой-то момент извлекалась из бокса? Каким образом в колбу с реакционной смесью перемещался растворитель: вакуумной конденсацией, через шприц в токе инертного газа или иным способом? Каким образом обеспечивалось охлаждение до $-50^\circ C$? Без всех этих подробностей оценить воспроизводимость методик синтеза весьма затруднительно.
5. Эксперименты по ЯМР-мониторингу реакций взаимодействия галогенидов металлов с октагидротриборатным анионом, приведённые на с. 68 диссертации, описаны поверхностно. В тексте указано, что спектры ^{11}B - $\{^1H\}$ записывались в $MeCN$. Если это так, то для получения разрешённых спектров необходимо использовать методику подавления сигналов растворителя. Однако, информация об особенностях её использования отсутствует.
6. В обсуждении результатов на с. 79 диссертации (соответствует с. 8 автореферата) приведена схема синтеза октагидротрибората лития. В уравнении химической реакции допущена фактическая ошибка – один из продуктов обозначен как RH_3 , при этом указано, что R – алкильный или арильный радикал. Очевидно, что радикал такого типа

не подразумевает возможность присоединения трёх атомов водорода. В этом же уравнении неверно расставлены коэффициенты, количество атомов водорода в левой и правой частях реакции не уравнено.

7. В автореферате и диссертации используется термин «параметр расщепления» (например, с. 11 автореферата, с. 12, с. 97 диссертации). Правильнее использовать термин «константа спин-спинового взаимодействия» (J).
8. Наблюдая уширение сигналов в ^{11}B ЯМР-спектрах реакционных смесей солей Ni(II), Fe(II) и Co(II) с цезиевой солью октагидроборатного аниона, автор делает не вполне обоснованный вывод об успешном протекании реакции комплексообразования (рис. 3 на с. 12 автореферата, рис. 42 на с. 92 диссертации). На мой взгляд, форма спектральной и базовой линий как минимум в случае спектров реакционных смесей, содержащих соли кобальта(II) и железа(II), определяется прежде всего значительным парамагнитным уширением. Это не противоречит гипотезе о комплексообразовании, но и ни коим образом не подтверждает её.
9. На с. 90 диссертации (с. 11 автореферата) при обсуждении спектральных свойств комплекса $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]\{\text{B}_3\text{H}_8\}_2$ сказано: «Участие в связывании с металлом концевых атомов водорода возможно и приводит к смещению сигнала на 2 м.д. в слабое поле и изменению его мультиплетности». Маловероятно, что участие атомов водорода в связывании с металлом вызовет изменение мультиплетности и приведёт к столь существенному смещению сигнала.
10. Автором не до конца раскрыт тезис об усовершенствовании препаративной методики синтеза солей октагидроборатного аниона. С одной стороны, автор предложил использование диоксана вместо высококипящего диглима, мотивируя это совпадением температуры кипения диоксана с оптимальной температурой протекания процесса синтеза. Однако, нет никаких сведений о том, что синтез должен проходить именно при кипячении. В таком случае аппаратура позволяет надёжно контролировать температурный режим реакции в диглиме, а также любом другом высококипящем растворителе. Отсутствует обоснование или хотя бы перечисление требований к оптимальному растворителю (вязкость, диэлектрическая проницаемость, полярность и т.д.). С другой стороны, автор предлагает использовать LiBH_4 вместо ранее используемого NaBH_4 . Тем не менее, обращение к литературным данным (например, ссылка [25] из списка цитируемой литературы) показывает, что LiBH_4 использовался для генерации производных $[\text{B}_3\text{H}_8]^-$ задолго до начала работ автора в этой области. Необходимо было чётче описать собственные нововведения и детально конкретизировать их отличия от работ предшественников.
11. В работе имеется значительное количество опечаток, несогласованных предложений и технических погрешностей, затрудняющих понимание смысла полученных результатов. Например,
 - На с. 15 автореферата сказано: «В случае ацетонитрила нагревание не только не

влияет на выход замещенного производного [B₃H₇NCCH₃], но и способствует образованию значительного количества побочных продуктов». Очевидно, что если увеличивается выход побочных продуктов, то выход основного продукта обязан уменьшаться.

- Список литературы оформлен небрежно и плохо отформатирован. В частности, ссылка [14] не содержит данных о журнале и страницах, приведена информация лишь о первом авторе, названии статьи и где её опубликования.

Высказанные замечания несколько снижают качество диссертационной работы и ухудшают восприятие сути её результатов, но не затрагивают выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Н.А. Селиванова является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации. Диссертационное исследование 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.

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах «Molecules», «Доклады академии наук» и «Химическая технология», входящих в перечень, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН, и соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Получен 1 патент на изобретение. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Селиванова Никиты Алексеевича «Синтез и реакционная

способность октагидротриборатного(1-) аниона $[B_3H_8]^-$ по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных 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., а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Николаевский Станислав Александрович

07.12.2022 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: 8(495)775-65-75 (доб. 4-02); E-mail: sanikol@igic.ras.ru



Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе Селиванова Никиты Алексеевича
 на тему «Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-)
 аниона $[B_3H_8]^-$ »,
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 1.4.1 — неорганическая химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Николаевский Станислав Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.4 — физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук (химические науки)
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук
Занимаемая должность	старший научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский пр., 31
Телефон	+7 (495) 955 48 17
Адрес электронной почты	sanikol@igic.ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. S.N. Melnikov, I.S. Evstifeev, S.A. Nikolaevskii, I.V. Ananyev, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko. The effect of terminal N-donor aromatic ligands on the sensitization and emission of lanthanide ions in Zn_2Ln ($Ln = Eu, Tb$) complexes with 4-biphenylcarboxylate anions. New Journal of chemistry. – 2021. – V. 45, № 36. – P. 13349-13359, DOI: 10.1039/D0NJ05994C.</p> <p>2. D.S. Yambulatov, S.A. Nikolaevskii, M.A. Shmelev, K.A. Babeshkin, D.V. Korchagin, N.N. Efimov, A.S. Goloveshkin, P.A. Petrov, M.A. Kiskin, M.N. Sokolov, I.L. Eremenko. Heterometallic Co^{II}-Li^I carboxylate complexes with N-heterocyclic carbene, triphenylphosphine and pyridine: a comparative study of magnetic properties. Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31, № 5. – P. 624-627, DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.011.</p> <p>3. D.S. Yambulatov, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, K.V. Kholin, M.N. Khrizanforov, Y.G. Budnikova, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, A.S. Goloveshkin, V.K. Imshennik, Y.V. Maksimov, E.M. Kadilenko, N.P. Gritsan, I.L. Eremenko. Generation of a Hetero Spin Complex from Iron(II) Iodide with Redox Active Acenaphthene-1,2-</p>

- Diimine. *Molecules*. – 2021. – V. 26, №10. – Article 2998, DOI: 10.3390/molecules26102998.
4. I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, S.A. Nikolaevskii, Yu.V. Nelyubina, P.V. Primakov, A.S. Goloveshkin, V.K. Imshennik, Yu.V. Maksimov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Nontrivial structural organization of pivalate complexes with the fragment $\{\text{Fe}_2\text{Li}(\mu_3\text{-O})\}$. *Mendeleev Communications*. – 2020 – V. 30, №3, P. 273–275, DOI: 10.1016/j.mencom.2020.05.003.
5. D.S. Yambulatov, P.A. Petrov, Yu.V. Nelyubina, A. A. Starikova, A.A. Pavlov, D.Yu. Aleshin, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, M.N. Sokolov, I.L. Eremenko. Rare example of structurally characterized mononuclear N-heterocyclic carbene containing zinc carboxylate. *Mendeleev Communications*. – 2020 – V. 30, №3, P. 293–295, DOI: 0.1016/j.mencom.2020.05.010.
6. S.A. Nikolaevskii, D.S. Yambulatov, J.K. Voronina, S.N. Melnikov, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, A.S. Goloveshkin, M.A. Kiskin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. The First Example of 3d-4f-Heterometallic Carboxylate Complex Containing Phosphine Ligand. *ChemistrySelect*. – 2020. – V. 5, № 41. – P. 12829-12834, DOI: 10.1002/slct.202002982.
7. D.S. Yambulatov, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, T.V. Magdesieva, O.A. Levitskiy, D.V. Korchagin, N.N. Efimov, P.N. Vasil'ev, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Complexes of Cobalt(II) Iodide with Pyridine and Redox Active 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene: Synthesis, Structure, Electrochemical, and Single Ion Magnet Properties. *Molecules*. – 2020. – V. 25, №9. – Article 2054, DOI: 10.3390/molecules25092054.
8. S. A. Nikolaevskii, P. A. Petrov, T. S. Sukhikh, D. S. Yambulatov, M. A. Kiskin, M. N. Sokolov, I. L. Eremenko. Simple synthetic protocol to obtain 3d-4f-heterometallic carboxylate complexes of N-heterocyclic carbenes. *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – V. 508. – Article 119643, DOI: 10.1016/j.ica.2020.119643.
9. I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, S.A. Nikolaevskii, A.A. Starikova, N.N. Efimov, A.V. Khoroshilov, A.S. Bogomyakov, I. V. Ananyev, J.K. Voronina, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Ferromagnetically Coupled Molecular Complexes with a $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}$ Pivalate Core: Synthesis, Structure,

Magnetic Properties and Thermal Stability. Chemistry Select. – 2019. – V. 4, № 48. – P. 14261-14270, DOI: 10.1002/slct.201904585.

10. S.R. Kiraev, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, I.V. Ananyev, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, G.G. Aleksandrov, A. S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, K.A. Lyssenko, I. L. Eremenko. Synthesis, structure and photoluminescence properties of {Zn₂Ln₂} heterometallic complexes with anions of 1-naphthylacetic acid and N-donor heterocyclic ligands. Inorganica Chimica Acta. – 2018. – V. 477. – P. 15-23, DOI: 10.1016/j.ica.2018.02.011

«Верно»

Официальный оппонент, к.х.н

С.А. Николаевский

«18» ноября 2022 г.

