

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного  
Учреждения науки Института общей  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, чл. корр. РАН,  
А.А. Вошкин



«09» ноября 2022 г.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Лаборатории химии легких элементов и кластеров  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Диссертация «Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона  $[B_3H_8]^-$ » 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).

В период подготовки диссертации в 2015-2022 гг. соискатель Селиванов Никита Алексеевич обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2015 года и в должности младшего научного сотрудника с 2019 года.

#### **Научные руководители:**

– Жижин Константин Юрьевич, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

– Быков Александр Юрьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

#### **Оценка выполненной соискателем работы.**

Диссертационная работа Селиванова Н.А. носит фундаментальный характер и посвящена исследованию и оптимизации методов синтеза солей октагидротриборатного аниона, использованию их в синтезе координационных соединений, определении условий протекания реакций конденсации и замещения в анионе  $[B_3H_8]^-$ , а так же исследованию ряда

физико-химических свойств полученных соединений. Соединения октагидротриборатного аниона являются перспективными прекурсорами для получения борсодержащих покрытий и материалов, а также компонентов систем-аккумуляторов водорода.

В рамках работы осуществлен детальный анализ литературных данных по методам синтеза, спектральным свойствам, строению как самого октагидротриборатного аниона, так и координационных соединений на его основе, а также замещенных производных  $B_3H_7L$  и условий реакции В-Н конденсации, протекающей с участием аниона  $[B_3H_8]^-$ .

В экспериментальной части описаны примененные в работе инструментальные методы анализа, методики подготовки, синтеза и очистки, как исходных, так и целевых соединений. Разработанные новые методики позволили существенно упростить получение солей октагидротриборатного аниона ( $Li[B_3H_8]$ ,  $Bu_4N[B_3H_8]$ ,  $Cs[B_3H_8]$ ), позволили получить ряд новых координационных соединений с переходными металлами (Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Fe(II), Co(II), Ni(II)) и замещенных производных ( $B_3H_7NCMe$ ,  $B_3H_7OC_4H_8$ ,  $B_3H_7P(C_6H_5)_3$  и др.) с его участием. Использование высокоточных методов анализа позволило изучить процесс замещения в октагидротриборатном анионе и предположить схему его протекания.

В диссертации Селиванова Никиты Алексеевича «Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона  $[B_3H_8]^-$ » поставлены и решены такие актуальные задачи современной неорганической химии, как

- Усовершенствована препаративная методика получения солей аниона  $[B_3H_8]^-$ . Разработаны методы синтеза внешнесферных комплексов с его участием.

- Изучено образование малоустойчивых комплексов переходных металлов с участием аниона  $[B_3H_8]^-$  и показано, что они являются промежуточными соединениями в процессах замещения в борном остове или реакциях конденсации.

- Разработаны методы получения замещенных производных октагидротриборатного аниона, основанные на взаимодействии октагидротриборатного аниона с кислотами Льюиса ( $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $CuCl$ ,  $AlCl_3$  и др.), реакции конденсации аниона  $[B_3H_8]^-$  и обмена лигандов в  $THF \cdot B_3H_7$  при добавлении нуклеофилов ( $Et_3N$ ,  $Pu$ ,  $PhNH_2$  и др.).

**Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Личный вклад диссертанта состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, обобщении, анализе и интерпретации полученных результатов.

**Степень достоверности и апробация результатов исследования.**

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена использованием комплекса высокоточных физико-химических методов исследования, взаимодополняющих полученные сведения.

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в отечественных и зарубежных журналах из перечня ВАК и рекомендуемых к защите на диссертационных советах на базе

ИОНХ РАН, 1 патенте РФ и 13 тезисах докладов на профильных научных конференциях- всероссийских и международных.

### **Новизна и практическая значимость исследования.**

Впервые зафиксировано образование комплексов переходных металлов, в которых при пониженных температурах (-40 - 50 °С) анион  $[B_3H_8]^-$  находится во внутренней сфере, в качестве лиганда. Впервые было показано, что при добавлении хелатирующих лигандов происходит стабилизация данных комплексов, в то время как взаимодействие галогенидов металлов с анионом  $[B_3H_8]^-$  при комнатной температуре приводит к деструкции борного остова.

Методом спектроскопии ЯМР показано, что замещение атомов водорода в анионе  $[B_3H_8]^-$  происходит по механизму электрофильно-индуцированного нуклеофильного замещения.

Установлено, что анион  $[B_3H_8]^-$  в отсутствие нуклеофила под действием электрофилов образует нейтральный тетраборан(10)  $B_4H_{10}$ , который способен как подвергаться дальнейшей конденсации, так и при введении нуклеофила в реакционную среду подвергаться «симметричному расщеплению» с образованием замещенных производных триборана.

При использовании  $Cr_2MCl_2$  (M=Ti, Zr) в качестве электрофилов образуется производное  $\{CrM[B_3H_5 \cdot 2BH_3]MCr\}$  (M=Ti, Zr), стабилизированное двумя металлоцентрами.

Разработана и оптимизирована методика получения солей аниона  $[B_3H_8]^-$ , который может быть использован как строительный фрагмент высших бороводородов, и как исходное соединение для получения прекурсоров боридов металлов, при производстве материалов для водородной энергетики,

Разработан метод определения концентрации аниона  $[B_3H_8]^-$  в водных растворах при помощи ионоселективных электродов, обратимых к аниону  $[B_3H_8]^-$ , а также новые составы мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного о-нитрофенилоктиловым эфиром для ионоселективных электродов, обратимых к аниону  $[B_3H_8]^-$ .

Разработаны и апробированы методы синтеза замещенных производных аниона  $[B_3H_8]^-$  с -N, -O, -S, -P нуклеофилами на основе реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения и «симметричного» расщепления тетраборана(10).

**Ценность научных работ соискателя** состоит в оптимизации методики получения солей аниона  $[B_3H_8]^-$ , изучении образования малоустойчивых комплексов переходных металлов с участием аниона  $[B_3H_8]^-$ , определении роли галогенидов некоторых металлов в процессах замещения в борном остове или реакции конденсации, разработке ряда новых методов синтеза замещенных производных различными способами: прямым взаимодействием октагидротриборатного аниона с электрофилом в присутствии нуклеофила, по реакции конденсации в ненуклеофильной среде под действием электрофилов с последующим симметричным расщеплением получающегося тетраборана(10), а также реакцией обмена лигандов в замещенном производном октагидротриборатного аниона.

**Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа Селиванова Никиты Алексеевича соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (отрасль наук - химические), а именно по пунктам:

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. Реакции координированных лигандов.

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

**Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Основные материалы диссертации представлены в 3 статьях в журналах из перечня ВАК и рекомендуемых для защиты на диссертационных советах ИОНХ РАН, в 1 патенте РФ и 13 тезисах докладов на научных конференциях.

**Публикации:**

**- Статьи в рецензируемых научных журналах**

1. Shulyak, A.T.; Bortnikov, E.O.; Selivanov, N.A.; Grigoriev, M.S.; Kubasov, A.S.; Zhdanov, A.P.; Bykov, A.Y.; Zhizhin, K.Y.; Kuznetsov, N.T. Nucleophilic Substitution Reactions in the  $[B_3H_8]^-$  Anion in the Presence of Lewis Acids. **Molecules** 2022, 27, 746.

2. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Координационные соединения никеля(II) и железа(II) с октагидротриборатным(1-) анионом  $[ML_3]\{B_3H_8\}_2$  ( $M = Fe^{2+}, Ni^{2+}$ ;  $L = bipy, phen$ ). **Доклады академии наук** 2016, том 467, № 1, с. 43-47.

3. Быков А.Ю., Селиванов Н.А., Жданов А.П., Ретивов В.М., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Низкотемпературные смазочные материалы с антикоррозионными свойствами на основе соединений *клозо*-боратных анионов  $[BNH_{n-1}NH_3]^-$  ( $n = 10, 12$ ). **Химическая технология** 2018 год, том 19, номер 14, с. 667-672

**- Патент РФ**

1. Копытин А.В., Жижин К.Ю., Быков А.Ю., Селиванов Н.А., и др. Мембрана ионоселективного электрода для определения октагидротриборатного аниона//**Патент на ИЗ № 2621888 по заявке № 2016111491**. Приоритет от 29 марта 2016 г. Дата регистрации: 07.06.2017. Опубл. 07.06.2017 Бюл.№16.

**- Тезисы докладов на конференциях**

1. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новые подходы к созданию прекурсоров боридов металлов VIII группы. Успехи синтеза

- и комплексообразования, тезисы докладов I Всероссийской молодёжной школы-конференции. Российский университет дружбы народов. Москва. 2016, с. 233.
2. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез и строение координационных соединений с участием октагидротриборатного аниона. VI Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии, тезисы докладов, ИОНХ РАН. 2016, с. 200
  3. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жданов А.П., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Производные клозо-боратных анионов в качестве добавок к базовым маслам, работающим в условиях низких температур. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, тезисы докладов в пяти томах. Екатеринбург 2016, том 2b, с. 87.
  4. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Полякова И.Н., Малинина Е.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новые прекурсоры для боридов на основе октагидротриборатного и клозо-боратных анионов. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, тезисы докладов в пяти томах. Екатеринбург 2016, том 2а, с. 113.
  5. Селиванов Н.А., Бортников Е.О., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. New methods for the functionalization of the octahydrotriborate anion  $[B_3H_8]^-$ . 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers "Physicochemical Methods in Coordination Chemistry". Novgorod, Russia, 2017, p126.
  6. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новый способ получения нейтрального комплекса  $[(Cp_2Zr)_2B_5H_{11}]$ . VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической. Москва, 2017, 180-181.
  7. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Координационные соединения переходных металлов с участием октагидротриборатного аниона (1-). VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2018, 242.
  8. Селиванов Н.А., Бортников Е.О., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Октагидротриборатный анион в реакциях нуклеофильного замещения с N- и O-нуклеофилами. VIII Конференция по общей и неорганической химии. Москва. 2018, 111.
  9. Селиванов Н.А., Бортников Е.О., Быков А.Ю., Жижин К.Ю. Octahydrotriborate anion in reactions of nucleophilic substitution. The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018», Астрахань 2018.
  10. Selivanov N.A., Bortnikov E.O., Shulyak A.T., Grigor'ev M.S., Bykov A. Yu., Zhizhin K. Yu., Preparation of trimethylamine- and triphenylphosphine-triborane in the reactions of octahydrotriborate anion with Lewis acid, XXI Mendeleev congress of general and applied chemistry, V. 2b, 389, Saint Petersburg 2019
  11. Н. А. Селиванов, А. Т. Шуляк, М. С. Григорьев, А. Ю. Быков, К. Ю. Жижин, Реакционная способность октагидротриборатного аниона (1-)  $[B_3H_8]^-$ , X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва 2020
  12. Селиванов Н.А., Шуляк А.Т., Григорьев М.С., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Взаимодействие октагидротриборатного аниона (1-)  $[B_3H_8]^-$  с галогенидами переходных металлов, XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 59, Москва 2021.
  13. Селиванов Н.А., Шуляк А.Т., Быков А.Ю., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез и реакционная способность октагидротриборатного аниона (1-) $[B_3H_8]^-$ , XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 314, Туапсе 2021.

Такими образом, диссертация Селиванова Никиты Алексеевича является законченной научно-квалификационной работой, в которой систематически исследован октагидротриборатный анион: усовершенствован метод получения его солей, изучены новые реакции комплексообразования, замещения, расщепления и конденсации с его участием, а также установлены закономерности их протекания.

Диссертационная работа Н.А. Селиванова полностью 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., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона  $[B_3H_8]^-$ » Селиванова Никиты Алексеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии легких элементов и кластеров от 27 октября 2022г. Присутствовало на заседании 26 человек, из них докторов химических наук – 7, кандидатов химических наук – 12.

Результаты голосования «за» - 26 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Протокол № 4 от 27 октября 2022г.

Председатель коллоквиума, зав. Лабораторией химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик РАН



Кузнецов Н.Т.

Секретарь коллоквиума Лаборатории химии легких элементов и кластеров,  
д.х.н., в.н.с.



Авдеева В.В.