

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Селиванова Никиты Алексеевича на тему:
«Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона $[B_3H_8]^-$ », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Актуальность темы исследования

Бороводородные структуры широко исследуются химиками ввиду возможных перспектив их использования в системах получения и хранения водорода, в качестве восстанавливающих агентов, как эффективных борсодержащих покрытий, элементов фотодинамической терапии опухолевых заболеваний и многое другое. Помимо этого, в структуру боратного остова можно вводить гетероатомы или целые группировки атомов, что открывает возможности для применения их в сфере катализа. Отдельный интерес в данной связи представляют *клозо*-боратные комплексы, в частности, гидротриборатные анионные структуры. Однако молекулы данного строения на текущий момент изучены недостаточно полно, но есть все основания полагать, что ввиду ряда структурных и геометрических особенностей гидротриборатных комплексов они могут проявлять интересные и выдающиеся свойства.

Таким образом, исследования в этой области открывают широкие возможности не только по созданию новых типов координационных соединений на основе бора, а также и перспективных материалов, что представляет значительный интерес для **практического использования**, в том числе и в области катализа.

В этой связи диссертационная работа Селиванова Никиты Алексеевича, которая ставит своей целью разработку новых методов синтеза солей, комплексных соединений и замещенных производных октагидротриборатного аниона, является **актуальной, имеет научную**

новизну и практическую значимость, соответствующие уровню кандидатской диссертации.

Научная новизна исследования, полученных результатов и выводов

К основным достижениям, определяющим научную новизну работы, относятся результаты, связанные с исследованием различных свойств синтезированных солей и координационных соединений замещенных производных октагидротриборатного аниона. Так, показано, что при температурах порядка $-40 - -50$ °С наблюдается образование комплексов переходных металлов, в которых октагидротриборатный анион находится во внутренней сфере. Последующее добавление хелатирующих лигандов приводит к стабилизации комплексов, в то время как взаимодействие галогенидов металлов с данным анионом приводит к деструкции борного остова. При помощи метода ЯМР-спектроскопии показано, что замещение атомов водорода в октагидротриборатном анионе происходит по механизму электрофильно-индуцированного нуклеофильного замещения. Помимо этого, показано, что в отсутствие нуклеофилов октагидротриборатный анион образует нейтральный тетраборан(10) под действием электрофилов.

Соответствие работы паспорту научной специальности

Научные положения диссертации соответствуют паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в соответствии с формуляром специальности в направлениях исследований по следующим пунктам: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. 7. Процессы комплексообразования

и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Личный вклад автора

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

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

По содержанию диссертационной работы можно констатировать, что синтетические подходы и методы исследования выбраны корректно в соответствии с поставленными задачами. Экспериментальные исследования выполнены с применением современных методов анализа, что соответствует требованиям, предъявляемым к таковым, и свидетельствует об их высоком научном уровне. Выводы по работе сделаны на основании полученных данных и являются обоснованными.

Апробация результатов работы

Основные научные результаты, полученные по итогам выполнения диссертационной работы, отражены в 17 публикациях, в том числе в 3 статьях в отечественных и зарубежных журналах из перечня ВАК РФ и рекомендуемых к защите в диссертационных советах на базе ИОНХ РАН и в тезисах 13 докладов на профильных международных и российских конференциях, а также в 1 патенте РФ.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа Селиванова Никиты Алексеевича характеризуется целостностью и направленностью исследований на решение поставленных задач. Работа имеет традиционную структуру, четкое распределение по главам и разделам, обладает внутренним единством.

Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 161 странице

машинописного текста, содержит 22 таблицы и 58 рисунков. Список литературы включает 131 наименование.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы и объектов исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель, основные задачи работы, положения, выносимые на защиту, сведения о личном участии автора, апробации и публикациях по полученным результатам исследования.

Глава 1. Литературный обзор. Автор подробно описывается строение и свойства октагидротриборатного аниона с упором на спектральные характеристики и поведение при различных условиях. Далее разбираются известные способы получения как солей, так и координационных соединений с данным анионом с описанием механизмов данных процессов. Важным является приведение в данной части структурных характеристик октагидротриборатного аниона и их анализ. Также в данной части приводится экскурс в химию вариативно замещенных октагидротриборатных анионов с приведением особенностей их строения, свойств, получения и реакционной способности. В заключении к обзору литературы проводится обобщение и обоснование актуальности, целей и задач диссертационной работы.

Глава 2. Экспериментальная часть. Глава содержит описание физико-химических методов исследования, использованных диссертантом, для идентификации полученных соединений, их структурных характеристик и общих методик получения октагидротриборатных анионов, а также их солей и комплексных соединений различного типа. Также приведены характеристики индивидуальности синтезированных соединений. Кроме того, в главе приводятся методики проведения исследований по взаимодействию галогенидов металлов с данным анионом и реакциям замещения водорода, деструкции и конденсации с участием его солей.

Глава 3. Обсуждение результатов. Глава содержит два раздела, посвященных разработке методик синтеза солей и координационных соединений октагидротриборатного аниона, а также изучению их реакционной способности. Диссертантом была проведена оптимизация известных методик получения данных структур. Далее с помощью реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения были изучены процессы конденсации, деструкции и замещения атома водорода, входящего в состав октагидротриборатного аниона.

Раздел 3.1 описывает получение соединений октагидротриборатного аниона, а также процессы комплексообразования и взаимодействие галогенидов металлов с его участием. В работе предлагается упрощенный способ получения октагидротриборатного аниона посредством использования диоксана вместо диглима в качестве растворителя. Данный подход существенно упрощает выделение целевого продукта, что делает его эффективным и перспективным в использовании. Помимо этого, в данном разделе описывается разработанный экспресс-метод количественного определения октагидротриборатного аниона в водных средах, основанный на использовании оригинальных ионоселективных электродов.

В разделе 3.2 автор приводит подробное описание методов получения замещенных производных октагидротриборатного аниона, а также описание процессов обмена лигандов, конденсации и деструкции аниона. Важно отметить, что все приводимые результаты подтверждаются при помощи спектроскопии ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа.

В выводах по работе обобщены основные результаты диссертационной работы, которые соответствуют поставленным цели и задачам исследования. Выводы следуют из полученных данных, являются обоснованными и логичными.

После прочтения рукописи диссертации имеются некоторые вопросы и **замечания:**

1) В работе приведены сведения о возможности быстрого количественного определения $[B_3H_8]^-$ в водных средах и даются ряды чувствительности при различном содержании побочных ионов (стр.82-83). Влияют ли на чувствительность параметры самой среды такие как, температура, рН, наличие в системе неионизированных частиц?

2) Автором обсуждается (стр. 99), что при использовании ряда галогенидов металлов замещение в октагидротриборатном анионе происходит достаточно легко, при этом в случае использование хлорида никеля(II) этого не происходит для всех рассматриваемых в работе нуклеофилов. Чем вызван данный факт?

3) Автором указывается, что предложенная в работе методика конденсации борных фрагментов превосходит известные аналоги, прежде всего, сокращением синтеза до одной стадии. Вместе с тем, на стр. 119 отмечается, что для некоторых комплексов ($[Cr_2HfCl_2]$) провести процесс конденсации с $[B_3H_8]^-$ не удалось. В этой связи возникает вопрос: какие условия определяют применимость предложенного в работе метода?

4) В диссертации имеется некоторое количество опечаток, а также неудачных, иногда, жаргонных выражений (отмечу, что некоторые из них лишь подчеркивают увлеченность соискателя как химика), например, «... строения металлоборанов вообще и выше описанных...» стр. 25, «Надо подчеркнуть...» стр. 31, «Природа кислоты Льюиса определяет электрофильность атома бора» стр. 112 и др. Некоторые реакции не уравнены, или отсутствуют степени окисления соединений, там, где это имело бы смысл. Дублируются рисунки 7 и 10, при этом указан разный их источник.

Тем не менее, высказанные замечания носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение выносимые на защиту положения, полученные результаты и выводы.

Заключение

Диссертационная работа Селиванова Никиты Алексеевича «Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона $[B_3H_8]^-$ » является завершенной научно-квалификационной работой, в которой автором решены актуальные научные задачи, связанные с развитием химии борводородных структур *клозо*-боратного типа. По научной новизне, актуальности, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям, изложенным в п.п. 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 **Селиванов Никита Алексеевич** заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. - Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедрой неорганической химии

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный

химико-технологический университет»

доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия и 02.00.01 – неорганическая химия), доцент

Вашурин Артур Сергеевич



153000 г. Иваново, пр. Шереметевский, 7

Тел.: +7 (4932) 32-72-56

E-mail: vashurin@isuct.ru

5 декабря 2022



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	Вашурин Артур Сергеевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 – физическая химия 02.00.01 – неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	доктор химических наук
Ученое звание	доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО "ИГХТУ")
Занимаемая должность	заведующий кафедрой неорганической химии
Почтовый индекс, адрес	153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
Телефон	+7(4932) 32-72-56
Адрес электронной почты	vashurin@isuct.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. D. Erzunov, I. Sarvin, A. Belikova, A. Vashurin Synthesis and spectroscopic and luminescent properties of Er, Yb and Lu complexes with cyano-substituted phthalocyanine ligands // <i>Molecules</i> . – 2022. – V. 27, № 13. – p. 4050. DOI 10.3390/molecules27134050 2. А.А. Ботнар, С.А. Знойко, Н.П. Домарева, К.Ю. Казарян, Т.В. Тихомирова, М.Б. Абрамова, А.С. Вашурин Синтез и люминесцентные свойства комплексов магния с фталоцианиновыми лигандами, содержащими феноксильные заместители // <i>Журнал неорганической химии</i> . – 2022. – Т. 67, № 3. – С.326-333. DOI 10.1134/S0036023622030044 3. С.Г. Пуховская, Ю.Б. Иванова, Н.Н. Крук, А.О. Плотникова, А.С. Вашурин, С.А. Сырбу Координационные и спектральные свойства оксазамещенных производных тетрафенилпорфирина // <i>Журнал неорганической химии</i> . – 2022. – Т. 67, № 3. – С.334-341. DOI 10.1134/S003602362203010X 4. П. Р. Смирнов, О.В. Гречин, А.С. Вашурин Координация ионов в водных растворах хлорида и нитрата лантана согласно данным по дифракции рентгеновских лучей // <i>Журнал неорганической химии</i> . – 2022. – Т. 67, № 3. – С.403-408. DOI 10.1134/S0036023622030111 5. D. Erzunov, A. Botnar, N. Futerman, S. Pukhovskaya, A. Vashurin. A simple way to obtain stable mono-decker porphyrin complexes with heavy metal atoms //

Inorganic and Nano-Metal Chemistry. – 2022. – V. 52 – P.181-184. DOI 10.1080/24701556.2021.1884712

6. А. А. Ботнаръ, Н.П. Домарева, Д.А. Ерзунов, Н.А. Футреман, Т.В. Тихомирова, В.Е. Майзлиш, А.С. Вашурин. Металлокомплексы тетраakis-4-(2-карбокисфенилсульфанил) фталоцианина. синтез, спектральные и каталитические свойства // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – №. 7. – С. 1297-1303. DOI 10.1007/s11172-021-3214-3

7. А.А. Филиппова, А.А. Кернер, С.А. Знойко, Т.В. Тихомирова, А.С. Вашурин Агрегация и молекулярное комплексообразование бифункционально замещенных фталоцианинатов кобальта в водных средах // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 2. – С.243-251. DOI 10.1134/S0036023620020047

8. A. Pogonin, A. Shagurin, M. Savenkova, F. Telegin, Yu. Marfin, A. Vashurin Quantum chemical study aimed at modeling efficient aza-BODIPY NIR dyes: Molecular and electronic structure, absorption, and emission spectra // Molecules. – 2020. – V. 25, №. 22. – n. 5361. DOI 10.3390/molecules25225361

9. A. Goncharenko, I. Tarasyuk, Yu. Marfin, K. Grzhegorzhevskii, A. Muslimov, A. Bondarenko, M. Lebedev, I. Kuzmin, A. Vashurin et. al. DDAO controlled synthesis of organo-modified silica nanoparticles with encapsulated fluorescent boron dipyrrens and study of their uptake by cancerous cells // Molecules. – 2020. – V. 25, №. 17. – n. 3802. DOI 10.3390/molecules25173802

«Верно»

Учёный секретарь
ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
к.э.н., доцент

«23» ноября 2022 г.



Хомякова А.А.