

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВО  
«Санкт-Петербургский  
государственный  
технологический институт  
(технический университет)»

Д.т.н. Шевчик А. П.



2022 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Селиванова Никиты Алексеевича «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

Бороводородные соединения, благодаря возможностям их применения, уже более 50 лет продолжают входить в одну из наиболее перспективных областей современной неорганической химии. Эта область, начиная от низших предшественников - тетрагидроборатов, которые используются для получения и хранения водорода, продолжает развиваться в направлении высших бороводородов и их производных с уникальными свойствами, применяемыми в медицине, при создании особо прочных покрытий и материалов, фотолюминесцентных и каталитических систем, ионных жидкостей, мембран и др.

Низшие соединения бора, которым относятся соли аниона  $[BH_4]^-$ , и высшие с полиэдрическими бороводородами  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6 \div 12$ ) традиционно рассматриваются в обособленных разделах химии. Исследуемый Н. А. Селивановым октагидротриборатный анион  $[B_3H_8]^-$  находится на границе между двумя указанными группами и объединяет в себе их наиболее значимые свойства. Это позволяет рассматривать комплексный анион  $[B_3H_8]^-$  как исходный материал для направленного конструирования полиэдрических бороводородов с заданными структурой и

свойствами. В связи с изложенным выше **актуальность** настоящего диссертационного исследования для областей теоретической и прикладной неорганической химии не вызывает сомнений.

**Целью** диссертационной работы Селиванова Никиты Алексеевича является разработка новых методов синтеза и исследование реакционной способности солей с анионом  $[B_3H_8]^-$ , его замещенных производных и координационных соединений переходных металлов. Конкретными **задачами** работы являются оптимизация методов синтеза указанных соединений, установление условий проведения реакций конденсации и замещения в  $[B_3H_8]^-$ , выявление возможностей использования октагидротриборатного аниона в синтезах координационных соединений переходных металлов.

При проведении работы диссертант использовал широкий набор высокоточных физико-химических методов: мультаядерную ЯМР- и ИК-спектроскопию, элементный анализ (CHNS, ICP-MS), RCA, РФА и др. Проведенные экспериментальные исследования грамотно описаны, полученные выводы согласуются с приводимыми данными, что подтверждает **достоверность результатов и сформулированных выводов**.

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в следующем:

- методом ЯМР спектроскопии **выявлена принципиальная схема протекания** реакций нуклеофильного замещения водорода в анионе  $[B_3H_8]^-$ ;
- предложены **новые методы** получения замещенных производных  $[B_3H_7L]$  различными способами;
- установлены условия стабилизации аниона  $[B_3H_8]^-$  как во внутренней, так и во внешней координационной сфере ионов переходных металлов; разработаны новые методы синтеза внешнесферных координационных соединений  $[ML_3]\{B_3H_8\}_2$  с ионами d-металлов.

Таким образом, соискателем был решен ряд актуальных проблем современной химии бороводородных соединений и освещены ранее неизвестные стороны данной области науки.

**Личное участие соискателя** в данной работе является определяющим и заключается в постановке целей и задач данного исследования, анализе литературных данных, разработке методов синтеза исследуемых соединений, а также интерпретации полученных результатов в целом.

**Практическая значимость и ценность** работы Н. А. Селиванова заключается в разработке:

- **оптимизированных методик** получения солей аниона  $[B_3H_8]^-$  для использования при конструировании высших бороводородов, прекурсоров боридов металлов, а также в производстве материалов для водородной энергетики;
- **ионоселективного** электрода, способного определять концентрации аниона  $[B_3H_8]^-$  в водных растворах;
- **новых составов мембран** на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного о-нитрофенилоктиловым эфиром для ионоселективных электродов, обратимых к аниону  $[B_3H_8]^-$ ;
- **методов синтеза** целого ряда замещенных производных  $[B_3H_8]^-$  с N-, O-, S-, P-содержащими нуклеофилами.

Диссертация представлена в классическом виде и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем работы составляет 161 стр., в том числе 58 рисунков, 22 таблицы.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель и задачи диссертационной работы, научную новизну, теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, приводит информацию о личном вкладе в работу, степени достоверности, апробации результатов проведенного исследования.

**Литературный обзор** посвящён изучению и систематизации литературных данных по тематике диссертационной работы. Приведено краткое описание методов получения солей октагидротриборатного аниона, его строение и спектральные свойства. Детально описаны способы получения координационных соединений ионов металлов d-элементов, содержащих анион  $[B_3H_8]^-$  в качестве лиганда, а также получение, строение и физико-химические свойства замещенных производных  $[B_3H_7L]$  и изучение реакций ВН-конденсации.

В главе «**Экспериментальная часть**» описываются применяемые методы и характеристики оборудования, используемого для изучения физико-химических свойств полученных соединений. Приводятся методики получения, очистки исходных реагентов и соединений. Описывается методика синтеза октагидротриборатного аниона с использованием в качестве растворителя диоксана вместо диглима с удобной для исследования температурой кипения. Подробно рассмотрены реакции комплексообразования, в том числе с изучением динамики эксперимента методом ЯМР при пониженных температурах. Предложены методики получения замещенных производных  $[B_3H_7L]$  как прямым способом, так и через расщепление тетраборана-10. Для всех впервые полученных соединений приводятся данные о практическом выходе целевых продуктов, а также спектральные данные: спектры  $^{11}B\{H\}$ ,  $^1H$ ,  $^{13}C\{H\}$  ЯМР, ИК-спектры, и данные элементного анализа.

В главе «**Обсуждение результатов**» отчетливо прослеживается новизна и практическая значимость исследования. Модернизирована и оптимизирована методика получения солей аниона  $[B_3H_8]^-$ . Разработан ионоселективный электрод, обратимый к аниону  $[B_3H_8]^-$ , который способен определять концентрации аниона  $[B_3H_8]^-$  в водных растворах, а также к этому электроду получены новые составы мембран на основе поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного о-нитрофенилоктиловым эфиром для ионоселективных электродов, обратимых к аниону  $[B_3H_8]^-$ .

Предложены методы синтеза замещенных производных октагидротриборатного аниона с  $-N$ ,  $-O$ ,  $-S$   $-P$  нуклеофилами, основанные на реакциях электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения, обмена лиганда и «симметричного» расщепления тетраборана(10). При помощи ЯМР-спектроскопии впервые зафиксировано образование комплексов d-металлов, в которых при пониженных температурах ( $-40 - 50^\circ C$ ) анион  $[B_3H_8]^-$  находится во внутренней сфере в качестве лиганда и обоснован факт того, что эти комплексы являются промежуточными соединениями в реакциях замещения. Показано, что в отсутствие нуклеофила при взаимодействии солей аниона  $[B_3H_8]^-$  с электрофилами образуется тетраборан(10). Из полученного  $[B_4H_{10}]^-$  синтезированы новые замещенные производные при помощи реакции «симметричного расщепления». Кроме того, тетраборан(10) подвергался дальнейшей конденсации с целью получения полиэдрических бороводородов.

Сделанные соискателем выводы обоснованны и достоверны. Они вполне отражает объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. Материалы работы опубликованы в 3 статьях в международных и российских научных журналах, рекомендованных для защиты на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, 13 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях и 1 патенте РФ. Публикации полностью отражают содержание диссертации.

По работе имеются следующие **замечания и вопросы**:

- в диссертации не указано количество полученных новых соединений и разработанных новых методик. Эти данные помогли бы сразу оценить объем проделанной работы.
- диссертантом протестированы различные кислоты Льюиса для проведения процессов замещения в кластерном остове. Удалось ли подобрать наиболее универсальный электрофильный индуктор для данных процессов, или же его выбор будет обусловлен вводимым нуклеофилом?

- в работе упомянуто, что способность аниона  $[B_3H_8]^-$  к образованию внутрисферных комплексов с переходными металлами связана с возможностью солей этих металлов выступать в качестве электрофилов и отщеплять гидрид-ион от октагидротриборатного аниона, образуя  $[B_3H_7]$ . Можно ли избежать процесса ухода гидрид-ион из аниона  $[B_3H_8]^-$  и каким образом?
- в работе часто используется слово «аддукт», чем аддукт отличается от замещенного производного октагидротриборатного аниона?
- в тексте встречаются неудачные формулировки и опечатки: стр. 80 - «... сложный уширенный мультиплет...» удачнее было бы использовать «... широкий сигнал с мультиплетностью...»; на стр. 113 автор пишет «Если использовать растворитель, не имеющий сильных нуклеофильных свойств («инертный» растворитель)...» - насколько известно, нитрилы и простые эфиры также не являются соединениями с сильно выраженными нуклеофильными способностями, с этой точки зрения данный термин представляется не совсем корректным; в работе для одних соединений указаны их рациональные формулы, тогда как для других указаны их аббревиатуры (THF, THТ и т.п.); в списке литературы некорректно отформатированы подстрочные и надстрочные символы, которые отображаются как обычные строчные.

Высказанные замечания никоим образом не снижают значимости представленного исследования и полученных соискателем результатов.

Полученные автором диссертации результаты по синтезу, структуре и реакционной способности аниона  $[B_3H_8]^-$ , пограничного между обладающими некоторыми общими свойствами низшими соединениями бора  $[BH_4]^-$  и высшими полиэдрическими борводородами  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6 \div 12$ ) расширяют современные представления о формировании, строении и свойствах исследуемых соединений и вносят существенный вклад в развитие как теоретической, так и прикладной химии борводородных систем, а также неорганической химии в целом. Практические результаты работы Н. А. Селиванова по новым методикам синтеза соединений и созданию

ионоселективного электрода с соответствующими мембранами, способного определять концентрации аниона  $[B_3H_8]^-$  в водных растворах, представляют научный и технологический интерес для пользователей и разработчиков новых технологий в современной химии бороводородных систем. Представленные результаты являются новыми и достоверными и могут быть широко использованы в исследованиях, проводимых при решении прикладных и фундаментальных задач в данной и смежных областях в ряде научных центров РФ: ИНЭОС РАН, г. Москва; ИОХ РАН, г. Москва; РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва; ИНХ СО РАН, г. Новосибирск; и др.

Диссертация Н.А. Селиванова 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.

**Заключение.** Диссертационная работа Селиванова Никиты Алексеевича по теме «Синтез и реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона  $[B_3H_8]^-$ » является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд актуальных задач современной неорганической химии, что имеет большое значение для развития данной области науки и ряда смежных дисциплин.

По объёму выполненных исследований, новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Селиванова Никиты Алексеевича полностью соответствует требованиям, изложенным в п. 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.

Отзыв ведущей организации составлен Паниной Наталией Сергеевной, кандидатом химических наук (специальность 02.00.01- неорганическая химия), доцентом, доцентом кафедры неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» - СПбГТИ(ТУ).

Отзыв о диссертационной работе Селиванова А. Н. обсужден и одобрен на заседании кафедры неорганической химии СПбГТИ(ТУ) (протокол № 3 от 01.12.2022).



Панина Наталия Сергеевна

«02» декабря 2022 г.

Контактные данные: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д.24-26/49 лит.А, тел.: +7(921)311-90-32 (моб.), e-mail: nataliepanina2707@gmail.com

Подпись сотрудника СПбГТИ(ТУ), доц. Паниной Н.С. заверяю

Подпись Паниной Натальи Сергеевны  
Начальник отдела кадров



Контактные данные организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»(СПбГТИ(ТУ)) 190013, г.Санкт-Петербург, Московский пр., д.24-26/49 лит. А, телефон: +7 (812) 316-13-12, e-mail: [office@technolog.edu.ru](mailto:office@technolog.edu.ru)



**СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**  
**по диссертационной работе Селиванова Никиты Алексеевича «Синтез и**  
**реакционная способность октагидротриборатного(1-) аниона [B<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]<sup>-</sup>»,**  
**представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по**  
**специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.**

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	СПбГТИ(ТУ)
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	190013, г.Санкт-Петербург, Московский пр., д.24-26/49 лит.А
Веб-сайт	<a href="http://technolog.edu.ru">http://technolog.edu.ru</a>
Телефон	+7 (812) 494-93-75
Адрес электронной почты	<a href="mailto:office@technolog.edu.ru">office@technolog.edu.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)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bi- and polynuclear coordination compounds of d-elements as catalysts of homogeneous selective oxidation of thiol groups. Panina N.S., Talgatov A.T. Suezov R.V. Medvedskiy N.L., Eremin A.V., Belyaev A.N. // Mediterranean Journal of Chemistry. - 2018.- V.7.- № 3.- P. 172-182. doi.org/10.13171/mjc73181017-eremin</li> <li>2. Новые смешанные комплексы меди(II) и этилендиамина: синтез, кристаллическая структура и каталитическая активность в реакции кросс-сочетания 1-фенил-5<i>H</i>-тетразол-5-тиола и иодбензола Мызников Л.В., Фишер А.И., Дмитриева У.Н., Артамонова Т.В., Зевацкий Ю.Э. // ЖОХ. -2018. -Т. 88.- № 3. -С. 468-472. doi: 10.1134/S1070363218030155</li> <li>3. Crystal structures of two dimeric nickel diphenylacetate complexes. Nikiforov A.A., Blinou D.O., Dubrov E.N., Panina N.S., Ponyaev A.I., Gurzhiy V.V., Eremin A.V., Fischer A.I. // Acta Cryst. -2019.- E75. -P. 1768-1773. doi: 10.1107/S2056989019014063</li> <li>4. Формирование координационных соединений ионов металлов с анионами яблочной кислоты: квантовохимическое моделирование. Панина Н.С. Давыдова М.К., Никандров Е.М., Рузанов Д.О.,</li> </ol>

- Беляев А.Н. // ЖНХ. – 2019. – Т. 64. – № 2. – С. 190 – 195. DOI: 10.1134/S0036023619020153
5. Особенности формирования комплекса  $[(O)V^{IV}(C_2O_4)(phen)(H_2O)]$  в процессе окисления яблочной кислоты. Панина Н.С., Никандров Е.М., Лаптенкова А.В., Селютин А.А., Рузанов Д.О., Беляев А.Н. // ЖОХ. - 2019.- Т. 89. - № 4. – С. 613-619. doi: 10.1134/S0044460X19040176
  6. Формирование олигоядерных карбоксилатных комплексов никеля(II) с азотсодержащими лигандами: квантово-химическое DFT моделирование. Панина Н.С., Никифоров А.А., Блинов Д.О., Дубров Е.Н., Поняев А.И., Еремин А.В., Беляев А.Н. //ЖОХ.- 2019. - Т. 89. - № 11. - С. 1755–1765. doi: 10.1134/S0044460X19110179
  7. Синтез, структурное и масс-спектрометрическое исследование комплексов  $[Ni_2(\mu-OH_2)(\mu-O_2CCH(CH_3)_2)_2L_{2-4}((CH_3)_2CHCO_2)_2]$ . Блинов Д.О. Никифоров А.А., Гуржий В.В., Минкович А.Е., Максимов М.Ю., Панина Н.С., Беляев А.Н., Еремин А.В. // Координационная химия. -2020.- Т. 46.- № 2. - С.- 73-80. doi: 10.31857/S0132344X20020036
  8. Водорастворимые люминесцирующие комплексы лантаноидов на основе сополимеров 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусной кислоты. Некрасова Т.Н., Соловский М.В., Борисенко М.С., Фишер А.И., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021.- Т. 497. -№1. -С. 3–8. doi: 10.31857/S2686953521020084
  9. Penta- and dinuclear carboxylate nickel(II) complexes with pyrazole-based ligands: syntheses, magnetic properties and DFT calculations/ Alexey A. Nikiforov A.A., Dubrov E.N., Blinou D.O., Gurzhiy V.V., Selyutin A.A., Klykin I.N., Zhdanov A.P., Minkovich A.E., Panina N.S., Eremin A.V. // Polyhedron, V. 195, February 2021 (art.114971). doi.org/10.1016/j.poly.2020.114971
  10. Люминесценция ионов тербия в водных растворах сополимеров стиролсульфоната натрия с 4-метакрилоиламидосалициловой кислотой. Некрасова Т.Н., Нестерова Н.А., Фишер А.И., Гаврилова И.И., Катасонова А.П., Панарин Е.Ф. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2022. -Т. 503.- №1.- С. 16–20. doi: 10.31857/S2686953522020054
  11. Плотность и диэлектрическая проницаемость водных

	<p>водных растворов хлоридов РЗЭ средне-тяжелой группы в присутствии хлорида натрия. Курмаева Ю.И., Афонин М.А., Фишер А.И. // Известия СПбГТИ(ТУ).-2022.-Т. 61.- С. 915. doi: 10.36807/1998-9849-2022-61-87-9-15</p> <p>12. Растворимость в четырехкомпонентной системе <math>C_{60}(OH)_{24} - NdCl_3 - PrCl_3 - H_2O</math> при 25 °С. Малышева П.В., Гурьева А.А., Герман В.П., Кескинов В.А., Чарыков Н.А., Фишер А.И., Куленова Н.А., Шаймарданова Б.К., Блохин А.А., Саденова М.А., Шушкевич Л.В., Летенко Д.Г. // Известия СПбГТИ(ТУ).- 2022. -Т. 62. -С. 35–40. doi: 10.36807/1998-9849-2022-62-88-35-40</p> <p>13. Комплексообразование в процессе сорбции ионов палладия(II) химически модифицированными кремнеземами. Буслаева Т.М., Эрлих Г.В., Волчкова Е.В., Мингалев П.Г., Панина Н.С. // ЖНХ.- 2022.- Т. 67.- № 8.- С. 1095 -1107. doi: 10.31857/S0044457X22080050</p>
--	---

Ученый секретарь ФГБОУ ВО  
«Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет)  
к.х.н., доцент



Пантелеев И.Б.

подпись

М.П.

