

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Клюкина Ильи Николаевича «Методы направленной функционализации производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор-кислород», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Интерес к полиэдрическим бороводородам, характеризующимся наличием неклассических полицентровых ковалентных связей, обусловлен не только их необычным строением, но и возможностью практического применения, например в катализе и фотохимии, а также в медицине в качестве агентов для ^{10}B -нейтронозахватной терапии опухолей (^{10}B -НЗТ). Последняя область применения, связанная с созданием лекарственных препаратов на базе борных кластеров требует разработки новых методов их функционализации.

Среди соединений бора наибольший интерес в качестве основы препаратов для ^{10}B -НЗТ благодаря своей низкой токсичности, гидролитической и окислительной устойчивости, а также высокому удельному содержанию бора представляют производные аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$. Известные к настоящему времени методики получения производных клозо-декаборатного аниона отличаются сложностью аппаратного оформления, низкими выходами и неудобством выделения целевых продуктов. С этой точки зрения разработка новых эффективных методов направленного синтеза функциональных производных клозо-декаборатного аниона, явившаяся целью указанной диссертационной работы, является важной и актуальной.

Диссертационная работа Клюкина И.Н. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, сделанных на основе работы выводов, а также списка цитируемой литературы и приложения с характеристиками

кристаллографического эксперимента. Работа содержит 92 рисунка и изложена на 151 странице машинописного текста, список цитируемой литературы включает 102 наименования.

Во введении сформулирована цель диссертационного исследования, обоснована ее актуальность и практическая значимость работы, поставлены задачи, решение которых необходимо для ее достижения, а также выбраны методы их решения.

В литературном обзоре рассмотрены основные подходы к функционализации *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, описаны возможные механизмы осуществления указанного процесса. Основная часть литературного обзора посвящена рассмотрению механизма электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения в целом и его реализации в случае образования производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород в частности. Грамотное очерчивание проблематики в литературном обзоре способствует лучшей оценке научной значимости работы при ее прочтении. Содержание литературного обзора соответствует теме диссертации.

В экспериментальной части приведены методики синтеза ряда исходных соединений, а также подробное описание разработанных диссертантом методов с указанием основных характеристик полученных продуктов и их выходов. Размещение экспериментальной части перед главой, посвященной обсуждению полученных результатов, является несколько необычным, однако не сказывается на прочтении работы.

Глава III диссертации, посвященная обсуждению полученных результатов, представлена четырьмя разделами, посвященным синтезу оксониевых, дизамещенных бифункциональных, карбоксилатных и карбоксониевых, а также гидрокси- и алкокси- производных *клозо*-декаборатного аниона соответственно. В каждом из разделов описаны особенности синтеза каждой группы производных, приведены свойства и характеристики полученных веществ.

В процессе выполнения исследований Клюкиным И.Н. разработаны новые методы получения оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона по реакции последнего с простыми эфирами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты как катализатора. Достоинством разработанного метода является устранение побочной реакции раскрытия борного полиэдра, снижающей выход целевых продуктов. Автором детально исследован и установлен механизм превращений, приводящий к образованию моно- и дизамещенных производных. Показано, что степень замещения в *клозо*-декаборатном анионе зависит от условий синтеза. Предложенный подход к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, основанный на использовании в качестве индуктора для EINS-процессов трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, был в дальнейшем успешно применен для получения нитрилиевых производных. Автором было показано, что нитрилиевые производные являются гидролитически неустойчивыми, а процесс присоединения спиртов к нитрилиевым производным *клозо*-декаборатного аниона носит стереоселективный характер.

Важной частью представленной диссертационной работы стало исследование взаимодействия декаборатного аниона с карбоновыми кислотами. Показано, что в зависимости от условий протекания процесса могут быть получены либо карбоксилатные, либо карбоксоониевые производные, способные к взаимному превращению под действием кислот или оснований. Показано, что взаимодействие аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер. На первой стадии образуются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона, а при дальнейшем нагревании образуются производные общего вида $[\text{2,6-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3]^-$. При этом нуклеофильная атака по атому бора, соседнего экваториального пояса осуществляется атомом кислорода уже введенного заместителя. Клюкиным И.Н. показано, что полученные ацильные и карбоксоониевые производные *клозо*-

декаборатного аниона являются удобными прекурсорами для получения соответствующих гидроксипроизводных $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$ $n=1,2$ с высокими выходами. Разработанный автором подход, основанный на взаимодействии указанных производных с водно-спиртовым раствором гидразина, характеризуется отсутствием побочных процессов раскрытия *клозо*-остова и имеет важное практическое значение.

Основные научные результаты диссертационной работы Клюкина И.Н. заключаются в следующем:

- предложен и применен новый подход к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10-n}(OR'R'')_n]^{(2-n)-}$, где $n=1,2$, заключающийся в использовании в качестве электрофильного агента трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H ;

- разработаны подходы к получению бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно *экзо*-полиэдрические связи B-O и B-N, на основе реакций оксониевых производных $[B_{10}H_9(OR'R'')]^-$ с органическими нитрилами RCN в присутствии CF_3SO_3H ;

- найдено, что взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер и сначала приводит к монозамещенным производным *клозо*-декаборатного аниона вида $[2-B_{10}H_9OC(OR')R]^-$, способных к переходу в производные общего вида $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$ при дальнейшем нагревании;

- разработан новый метод синтеза гидрокси-*клозо*-декаборатов $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$, $n=1,2$, основанный на взаимодействии карбоксилатных и карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с водно-спиртовым раствором гидразина $N_2H_4 \cdot H_2O$.

Актуальность и научная новизна работы, сделанные выводы, практическая значимость и достоверность представленных результатов не вызывают сомнений.

Полученные производные могут выступать как перспективные синтоны для дальнейших химических модификаций с целью создания на их основе разнообразных неорганических и бионеорганических систем, в частности препаратов для ^{10}B -НЗТ, что обуславливает важную практическую значимость проведенного исследования. Работа производит приятное впечатление грамотно продуманного, целостного исследования в области химии борных кластеров.

Диссертация характеризуется логичным изложением материала, однако ряд недочетов в оформлении несколько снижает удобство восприятия материала. В частности, в тексте диссертации отсутствуют ссылки на приведенные рисунки, а отсутствие нумерации полученных соединений создает трудности при поиске условий проведения реакции и выходов целевых продуктов в экспериментальной части для оценки эффективности разработанного метода. К замечаниям по оформлению работы следует отнести и отсутствие спектров ^1H ЯМР, на которые автор ссылается при обсуждении результатов.

Внимательное прочтение диссертации вызвало ряд вопросов и замечаний.

1. Автором предложено два альтернативных метода получения дизамещенных оксониевых производных клозо-декаборатного аниона и отмечено образование изомерных продуктов в этой реакции. В то же время, не приводится сравнение региоселективности двух указанных методов. Кстати, аналогичный вопрос возникает и при анализе материала по синтезу бифункциональных производных (глава 3.2. диссертации, схема на рис. 66). Кроме того, приведенное на с. 98 диссертации соотношение между региоизомерами (1:4) не соответствует данным, представленным на с. 51 экспериментальной части (2,7-изомер 91%, 2,6-изомер 9 %).
2. На с. 124 диссертации указано, что автором получен монокристалл продукта $(\text{Ph}_4\text{P})_n[2,6,3,7\text{-B}_{10}\text{H}_6(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2]_n^-$. Его структура приведена на рисунке 83. На мой взгляд, это очень интересная реакция, поскольку в ее

процессе проходит внедрение карбоксильной группы в молекулу уксусной кислоты. Жаль, что авторам не удалось установить ее механизм. К сожалению, из текста диссертации не понятно, как проводился эксперимент, каковы условия и выход продукта.

3. В карбоксилатных производных карбоновых кислот присутствует гидроксильная группа, способная к образованию водородных связей. Удалось ли зафиксировать для подобных комплексов образование внутримолекулярных водородных связей? Аналогичный вопрос по поводу карбоксоновых производных. Наблюдается ли в них взаимодействие между атомами водорода боратного остова и карбонильным атомом кислорода?

4. Каков механизм реакции, представленной на рисунке 86? Возможно ли в указанных условиях получить алкоксипроизводное, если проводить процесс в среде спирта, а не в воде?

5. На рисунке 91 представлена схема реакции образования алкоксипроизводных исходя из оксоновых аналогов. Проводилась ли такая реакция с полученными в разделе 3.1 диссертации оксоновыми производными циклических эфиров?

Высказанные вопросы и замечания носят рекомендательный характер, не снижают научную значимость работы и не подвергают сомнениям сделанные выводы. Достоверность полученных результатов подтверждается проведением исследований с использованием апробированных методик и привлечением современного аналитического оборудования, а также их соответствие сведениям по данной проблематике, приведенным в актуальной литературе.

Автореферат диссертации и публикации автора по теме работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Клюкина И.Н. «Методы направленной функционализации производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор-кислород» соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (пункты 1,2,3,5).

Диссертация Клюкина И.Н. является научно-квалификационной работой, в ходе выполнения которой разработаны новые подходы к получению борсодержащих молекулярных платформ, являющихся перспективной основой для получения различных неорганических и бионеорганических систем, и вносит существенный вклад в развитие химии кластеров бора.

Считаю, что диссертация Клюкина И.Н. «Методы направленной функционализации производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор-кислород» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (пункты 9-14), а ее автор, Клюкин Илья Николаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

заведующий научно-исследовательской лабораторией «Органического синтеза и радикальных процессов» кафедры химии нефти химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Кандидат химических наук (02.00.06 – высокомолекулярные соединения; 02.00.08 – химия элементоорганических соединений),



Гришин Иван Дмитриевич

Рабочий адрес: 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Химический факультет;

Тел. +7 (831) 462-35-50; +7 (905) 193-42-33,

e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Клюкина Ильи Николаевича на тему
**«Методы направленной функционализации производных клозо-декаборатного
 аниона с экзо-полиэдрической связью бор-кислород»**
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Гришин Иван Дмитриевич
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.06 – высокомолекулярные соединения; 02.00.08 – химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук
Ученое звание	Нет
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского»
Занимаемая должность	Заведующий научно-исследовательской лабораторией «Органического синтеза и радикальных процессов» кафедры химии нефти
Почтовый индекс, адрес	603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23, корп. 5, Химический факультет
Телефон	+7 (831) 462-35-50 +7 (905)193-42-33
Адрес электронной почты	grishin_i@ichem.unn.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Grishin I.D., Chizhevsky I.T. / The influence of the phosphine/diphosphine ligand nature on the structure and reactivity of exo-nido- and closo- ruthenacarboranes: A quantum chemical study // J. Organomet. Chem, 2014, v. 760, P. 24-29. 2. Tyurin A.P., Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Grishin I.D., D'yachihin D.I., Turmina E.S., Grishin D.F. , Chizhevsky I.T. / Synthesis and characterization of mixed-ligand ferracarboranes. Direct metalation of the nido-carborane [nido-7,8-C ₂ B ₉ H ₁₂]- mono-anion with 14-e [Ph ₂ P(CH ₂) _n PPh ₂]FeCl ₂ (n = 2, 3) // J. Organomet. Chem, 2013, v.747, P.148-154. 3. Гришин И.Д., Агафонова К.С., Костюкович А.Ю., Дьячихин Д.И., Годовиков И.А., Долгушин Ф.М., Гришин Д.Ф., Чижевский И.Т. / Синтез металлакарборановых комплексов рутения (II) и рутения (III) с хелатным 1,3-бис(дифенилфосфино) пропановым лигандом и их взаимные превращения в условиях одноэлектронных окислительно- восстановительных реакций / // Изв. АН. Сер. хим. - 2016. - № 6. - С.1574-1579. 4. Grishin I. D., Kiseleva N. E., Grishin D. F. / ATRP

catalysed by ruthenacarboranes for successful synthesis of random and block-copolymers based on methacrylic monomers // J. Polym. Res. - 2015. - V. 22. - № 11. – 209.

5. Тюрин А. П., Костюкович А. Ю., Писарева И. В., Смольяков А. Ф., Долгушин Ф. М., Гришин И. Д., Чижевский И. Т. / Синтез и структурная идентификация 10-вершинного closo-никелакарборана с необычным расположением кластерных углеродных атомов в полиэдре // Изв. АН. Сер. хим. - 2015. - № 7. - С. 1693-1695.

6. Гришин И. Д., Киселева Н. Е., Дьячихин Д. И., Чижевский И. Т., Гришин Д. Ф. / Амины как активаторы контролируемого синтеза полимеров в присутствии рутенакарборанов // Изв. АН. Сер. хим. - 2015. - № 8. - С.1942-1948.

7. Дьячихин Д. И., Гришин И. Д., Пискунов А. В., Годовиков И. А., Костюкович А. Ю., Смольяков А. Ф., Долгушин Ф. М., Чижевский И. Т., Гришин Д. Ф. / Эффективные методы получения бромсодержащих экзо-нидо- и клозо-рутенакарборановых кластеров // Изв. АН. Сер. Хим. – 2014. - № 10. – С. 2325-2333.

8. Гришин И. Д., Агафонова К. С., Тюрин А. П., Дьячихин Д. И., Чижевский И. Т., Гришин Д. Ф. / Исследование парамагнитных металлакарборанов железа и рутения методами циклической вольтамперометрии и времяпролетной масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией // Изв. АН. Сер. хим. - 2014. - № 4. - С.945-952.

9. Гришин И. Д., Тюрина Е. С., Дьячихин Д. И., Перегудова С. М., Чижевский И. Т., Гришин Д. Ф. / Карборановые комплексы рутения: взаимосвязь строения, электрохимических свойств и реакционной способности в катализе полимеризационных процессов // Изв. АН. Сер. хим. – 2013. – № 3. – С.691-698.

10. Zolotukhin A.A., Bubnov M.P. Bogomyakov A.S., Protasenko N.A., Fukin G.K., Grishin I.D., Cherkasov V.K. / Binuclear bis(o-semiquinonato)cobalt(II) complexes with bridging tetradentate N-donor ligand // Inorg. Chim. Acta, 2016, V.440, P. 16-20.

Сведения заверяю

Ученый секретарь Совета ННГУ, канд. соци. наук



Л.Ю.Черноморская