

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Кубасова Алексея Сергеевича**

**«Синтез и реакционная способность замещенных производных  
клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера»,**  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Кластерные соединения бора наряду с их гетероатомными аналогами являются примером «неметаллических» кластеров, интерес к которым обусловлен не только их необычным строением и наличием пространственной ароматичности, но и возможностью практического применения, например в медицине, катализе и фотохимии, а также для создания мембран для полимерных электродов и ионных жидкостей. Отмеченные высокотехнологичные области применения, борных кластеров требуют разработки новых эффективных методов их функционализации.

Среди соединений бора наибольший интерес в качестве основы для создания новых соединений и материалов представляют производные аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . Известные к настоящему времени методики получения производных клозо-декаборатного аниона в основном направлены на введение в их структуру таких функциональных групп как -ОН, -OCOR, -OR<sub>2</sub>, -Hal, -N<sub>3</sub>, -COOH. Известные к настоящему времени методы получения серосодержащих производных клозо-декаборатного аниона отличаются малой селективностью, несмотря на то, что указанные производные представляют большой интерес для создания лекарственных препаратов и других практически значимых соединений. С этой точки зрения разработка методов синтеза серосодержащих клозо-декаборатов, явившаяся целью указанной диссертационной работы, является важной и актуальной.

Диссертационная работа Кубасова А.С. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных

результатов, сделанных на основе работы выводов, а также списка цитируемой литературы и приложения. Работа содержит 66 рисунков и изложена на 125 страницах машинописного текста, список цитируемой литературы включает 97 наименований.

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 и *клозо*-додекаборатного анионов серосодержащими фрагментами. Рассмотрены основные механизмы и особенности протекания подобных процессов. Приведенные сведения касаются в основном *клозо*-додекаборатов, которые к настоящему времени изучены гораздо больше по сравнению с аналогичными производными аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . 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.

Глава III диссертации, посвященная обсуждению полученных результатов, представлена тремя разделами, посвященными синтезу новых производных, исследованию их методом рентгеноструктурного анализа и применению для изготовления ионоселективных электродов. Все три раздела логично написаны и связаны между собой общей идеей. С учетом большого количества соединений, охарактеризованных методом рентгеноструктурного анализа, выделение указанных результатов исследования в отдельную главу является логичным и обоснованным.

В процессе выполнения исследований Кубасовым А.С. разработаны новые методы получения производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-

полиэдрической связью бор-сера. В качестве прекурсора для синтеза широкого спектра целевых продуктов автором было выбрано сульфанильное производное *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ , для получения которого в свою очередь также были разработаны новые эффективные методики, позволяющие добиться высокого выхода.

Установлено, что взаимодействие аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  с алкилгалогенидами и их производными позволяет получать различные серосодержащие производные *клозо*-декаборатного аниона. В зависимости от природы реагента возможно получение как ди-S,S-замещенных сульфониевых производных типа  $[B_{10}H_9SR_2]^+$ , так и моно-S-замещенных тиоэфиров состава  $[B_{10}H_9SR]^{2-}$ . Автором детально исследованы особенности протекания процесса и показано, что степень замещения при атоме серы в значительной степени зависит от стерических факторов и объема заместителя. Было обнаружено, что природа галогена также оказывает влияние на характер получающихся продуктов. Так, при использовании йодалканов для функционализации сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона наблюдается частичное йодирование кластерного остова.

Важной частью представленной диссертационной работы стало детальное рентгеноструктурное исследование полученных серосодержащих производных. Проведенный автором подробный анализ полученных данных свидетельствует о том, что связь B-S в *клозо*-декаборатных анионах короче, чем в *клозо*-додекаборатных анионах, что хорошо согласуется с известными сведениями о том, что анион  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  обладает большими электронодонорными свойствами по сравнению с  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ .

Основные научные результаты диссертационной работы Кубасова А.С. заключаются в следующем:

- предложены и реализованы новые подходы к получению соединений *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера, основанные на реакции нуклеофильного замещения в анионах  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{10}H_{11}]^-$ . Изучены особенности взаимодействия солей этих анионов с

тиоэфирами, тиоамидами и тиомочевинами. Показано, что реакции с данными классами органических соединений, как правило, приводят к замещению атома водорода на серосодержащий нуклеофил;

- разработаны два новых подхода к получению сульфанил-клозо-декаборатного аниона, характеризующиеся высокими выходами, существенно превышающими описанные в литературе;

- показано, что в реакциях первичных галогеналканов с анионом  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  образуются сульфониевые соли клозо-декаборатного аниона состава, в то время как при взаимодействии с изопропилбромидом образуется монозамещенное производное. Полученные сульфониевые производные устойчивы к действию различных нуклеофилов, а также щелочному и кислотному гидролизу в очень широком диапазоне концентраций кислот и оснований, что позволяет проводить дальнейшую модификацию органического заместителя;

- установлено, что взаимодействие аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот приводит к образованию тиоэфиров. Изучение устойчивости данных анионов к щелочному и кислотному гидролизу показало их наибольшую устойчивость при  $pH=5$ .

5) Разработаны и протестированы литий- и уранил-селективные электроды с полимерными мембранами на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил)фосфатом, содержащие в качестве активного компонента 2-(диоктадецил)сульфонио-клозо-декаборат цезия, характеризующиеся широкими диапазонами линейности и низкими пределами обнаружения указанных катионов

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

Разработанные методики могут быть использованы для получения широкого спектра серосодержащих производных декаборатного аниона, необходимых для создания на их основе разнообразных неорганических и бионеорганических

систем, в частности медицинских препаратов и катионообменных мембран, 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 отсутствует ряд ссылок на приведенные рисунки, а отсутствие нумерации полученных соединений в главе, посвященной получению новых соединений, создает трудности при сопоставлении представленных результатов по синтезу с результатами рентгеноструктурного исследования. Качество представления структур ряда соединений в литературном обзоре не позволяет детально рассмотреть их строение. Подписи к рисункам 44, 45, 63 и 65 не в полной мере отражают их содержание.

Внимательное прочтение диссертации вызвало ряд вопросов и замечаний.

1. Автором рассмотрено несколько альтернативных методов получения сульфанил-клозо-декаборатного аниона, однако в тексте диссертации отсутствует сравнение эффективности указанных методов как с точки зрения выхода конечного продукта, так и с точки зрения сложности осуществления процесса и затрат на исходные реагенты. На мой взгляд, в конце раздела 3.1.2 диссертации следовало бы привести вывод о наиболее предпочтительном методе синтеза указанного производного.

2. Автор диссертации грамотно использует в своей работе спектроскопию ЯМР на ядрах  $^{11}\text{B}$ . В то же время, представленные на с. 85-86 диссертации спектры ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  описаны не достаточно подробно. В тексте диссертации отсутствует ссылка на рисунок 36, на котором представлен двумерный  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY ЯМР спектр и его описание. Высказанное предположение о наличии двух конформационных изомеров для соединения, схема которого представлена на с. 85, должно быть аргументировано более детально.

3. В диссертации показано, что алкилирование аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$  с целью получения S- замещенных производных клозо-декаборатного аниона может

быть осуществлено под действием как бром-, так и хлоралканов. К сожалению, автором не указано, как природа галогена влияет на эффективность протекания процесса.

4. На основании синтезированных соединения автором были созданы ионоселективные электроды. Из текста диссертации не понятно, какие конкретные соединения из синтезированных автором использовались при создании селективных электродов на катионы лития и уранила. Чем обусловлен их выбор? Есть ли связь между строением соединения и селективностью созданного на его основе электрода?

Высказанные вопросы и замечания носят рекомендательный характер, не снижают научную значимость работы и не подвергают сомнению 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 Кубасова А.С. «Синтез и реакционная способность замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера» соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (пункты 1,2,3,5).

Диссертация Кубасова А.С. является научно-квалификационной работой, в ходе выполнения которой разработаны новые подходы к получению серосодержащих борных кластеров, являющихся перспективной основой для создания ион-селективных электродов, а также для препаратов для  $^{10}\text{B}$ -нейтронозахватной терапии опухолей и вносит существенный вклад в развитие химии кластеров бора.

Считаю, что диссертация Кубасова А.С. «Синтез и реакционная способность замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера» 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, Кубасов Алексей Сергеевич, 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»

Доктор химических наук (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 Кубасова Алексея Сергеевича на тему  
**«Синтез и реакционная способность замещенных производных клозо-  
декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера»**  
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	02.00.08 – химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор 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	<a href="mailto:grishin_i@ichem.unn.ru">grishin_i@ichem.unn.ru</a>
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. 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 металлокарборановых 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. 3. 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. 4. Kostyukovich A.Yu., D'yachihin D.I., Grishin I.D., Godovikov I.A., Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Grishin D.F., Chizhevsky I.T., Balagurova E.V. /

Synthesis and molecular structure of exo-nido-ruthenacarborane containing vinylene bridge group // Mend. Commun. – 2017. – V.27. – № 4. – P. 392-393.

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 металакарборанов 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. Balashova T.V., Pushkarev A.P., Yablonskiy A.N., Andreev B.A., Grishin I.D, Rumyantsev R.V., Fukin G.K., Bochkarev M.N. / Organic Er-Yb complexes as potential upconversion materials // J. Luminescence. – 2017. – V. 192. – P. 208-211.

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 НИГУ, канд. соц. наук



Л.Ю.Черноморская