ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Турышева Евгения Сергеевича** на тему **«Липофильные серосодержащие производные клозо-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность темы диссертационного исследования. Интерес к производным декаборат-аниона как основы для синтеза различных функциональных производных обусловлен их высокой стабильностью, что открывает широкие перспективы их практического применения при создании новых материалов для различных высокотехнологичных применений. Следует отметить, что несмотря на существенный прогресс в химии кластеров бора, наблюдаемый в последнее время, данная область по-прежнему остается мало изученной. Так, если производные *клозо*-декаборатного аниона типа $[2\text{-}B_{10}H_9SR_2]^-$ с двумя одинаковыми заместителями при атоме серы получены достаточно давно и подробно описаны в литературе, то их несимметрично замещенные аналоги, а также моно-S-замещенные соединения практически не исследованы. Таким образом, представленное Турышевым Е.С. диссертационное исследование, посвященное разработке методов получения новых серасодержащих производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих в своей структуре липофильные алкильные заместители, характеризуется высокой степенью новизны и актуальностью.

Представленная диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, состоит из введения, трех глав выводов, списка цитируемых литературных источников из 139 наименований и приложения с данными рентгеноструктурных экспериментов, содержит 18 таблиц и 61 рисунок.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором последовательно рассмотрены общие сведения о серосодержащих кластерах бора и их реакционная способность. Отдельный пункт литературного обзора посвящен рассмотрению возможностей практического применения производных *клозо*-боратных анионов, в том числе для изготовления потенциометрических сенсоров. Наличие ссылок на работы 2024 и 2025 годов, свидетельствует о том, что диссертант хорошо осведомлен и разбирается в текущем положении дел в области исследования. Во второй главе диссертации приведены методики получения новых соединений, характеристики полученных веществ, а также методы изготовления ион-селективных мембран. Изложение материала выглядит полным и целостным.

Третья глава посвящена обсуждению полученных в ходе исследования результатов. Турышевым Е.С. был предложен оригинальный синтетический подход к получению нового класса соединений – моно-*S*-замещенных и несимметрично ди-*S,S*-замещенных производных *клозо*-боратного аниона, что отражает **научную новизну** представленной работы. Суть нового метода заключается алкилировании аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ 3-бромпропионитрилом с

образованием соответствующего производного, содержащего две пропионитрильные группы при атоме серы. Указанное соединение благодаря способности легко элиминировать связанные с атомом серы алкилнитрильные фрагменты в виде молекулы акрилонитрила под действием ультразвука в присутствии основания является удобным прекурсором для получения серии отмеченных выше моно-*S*- и ди-*S,S*-замещенных производных. Диссертантом предложен постадийный метод синтеза указанных соединений. Полученное ди-*S,S*-пропионитрильное производное при элиминировании одного из заместителей дает соответствующее моно-*S*-производное, алкилированием которого получается несимметричное *S,S*-замещенное производное с одной пропионитрильной группой при атоме серы. Данная группа может быть легко элиминирована, давая целевое моно-*S*-производное, алкилированием которого можно получить нужное ди-*S,S*-замещенное соединение. Отмеченные реакции протекают с выходами, близкими к количественным, что позволяет использовать данный многостадийный метод для эффективного получения целевых продуктов.

С использованием описанной методологии диссертантом получено 25 новых соединений, что позволяет рассматривать предложенный метод как серьезный синтетический инструмент для получения подобных соединений, что отражает высокую **научную ценность** полученных результатов. Следует отметить, что впервые полученные соединения были надежно идентифицированы и охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования, включая спектроскопию ЯМР на разных ядрах, рентгеноструктурный и элементный анализы. Благодаря данным, полученным методом квантово-химического моделирования, объяснены различия в свойствах и реакционной способности ряда производных декаборатного и додекаборатного анионов. Данные, полученные с использованием различных физико-химических методов и проведенные расчеты хорошо согласуются между собой, что не позволяет сомневаться в **обоснованности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации и их достоверности**.

Не менее важной частью представленного диссертационного исследования является установленная возможность применения полученных соединений в качестве основы сенсоров для селективного детектирования различных ионов в растворах. Диссертантом были разработаны композиции для изготовления потенциометрических мембран. Было показано, что системы на основе замещенных *клозо*-боратных анионов способны выступать в качестве основы сенсоров на катион тетрабутиламмония. При этом чувствительность сенсоров на основе борных кластеров выше по сравнению с таковой для тетрафенилборатного аниона. Основываясь на полученных результатах, диссертантом было предложено использовать полученные борные кластеры для разработки сенсоров на местные анестетики, востребованные при проведении медицинских анализов. Разработанные сенсоры на местные анестетики обладают высокой избирательностью по отношению к целевым ионам, широким

линейным диапазоном и высокой чувствительностью, что свидетельствует о высокой **практической значимости** полученных результатов.

Диссертация Турышева Е.С. является научно-квалификационной работой, в которой решены ряд актуальных задач, имеющих значение для развития современной неорганической химии. В частности:

1. Диссертантом разработаны методики синтеза моно-*S*-замещенных $[2\text{-}B_{10}H_9SR]^{2-}$ и несимметрично-ди-*S,S*-замещенных $[2\text{-}B_{10}H_9SRR']^{-}$ производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона.

2. Получены в индивидуальном виде и охарактеризованы физико-химическими методами анализа 25 новых соединений на основе замещенного декаборатного аниона $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$ с боковыми функциональными группами, обладающими разной липофильностью.

3. Объяснены различия в реакционной способности серосодержащих производных *клозо*-додекаборатного $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ и *клозо*-декаборатного $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$ анионов, установлена связь между реакционной способностью соединений и нуклеофильностью атома серы.

4. Показана возможность использования ди-*S,S*-замещенных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона в качестве активного компонента потенциометрических мембран. Определены электродные характеристики полученных мембран и их селективность по отношению к органическим и неорганическим соединениям.

Результаты, отраженные в диссертационном исследовании, неоднократно докладывались на профильных научных конференциях всероссийского и международного уровней, а также изложены в 10 статьях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных исследований, что существенно превышает формальные требования. Содержание отмеченных публикаций соответствует изложенному в диссертации материалу и является достаточным для диссертационного исследования.

Несмотря на то, что диссертантом получены оригинальные научно-значимые результаты, представляющие высокую теоретическую и практическую ценность, их изложение вызывает ряд **замечаний и вопросов:**

1. Следует отметить большое число грамматических, лексических и логических ошибок и опечаток:

- с. 14 «с более высокими выходами». Не понятно, какими и по сравнению с чем,

- с.18 «…тип реакций более разнообразен и представляет собой отдельное направление исследований реакционной способности…» Не понятно, что имел в виду диссертант.

- с.19 «лекгоуходящей»

- с.20 «в полной мере химию сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона» Предложение не дописано и не согласовано.

- с. 28-29. «.. структура образующихся соединений (рис. 30) существенно зависит от условий реакции и стехиометрического соотношения исходных реагентов (рис. 31).» При этом рисунки 30 и 31 не согласуются между собой, на них приведены различные соединения.

- с. 31 «пендадиенилкобальта»

- с. 69. «Сигналы .... перераспределяются в новом интегральн**ым** соотношени**ем**». Не совсем удачная фраза, написанная еще и с ошибками.

- с. 71 «..сложный процесс с неоднозначными результатами…» Очень интригующая фраза, которая далее подробно не объясняется.

- с. 73 «химические сдвиги **боровых** атомов в разных модификациях *клозо*-декаборатного аниона демонстрируют определенные тенденции». Похоже, на результат машинного перевода текста из англоязычной статьи. Там же ниже «на 2 м». Какая-то опечатка (возможно, 2 м.д. как в автореферате?). И еще ниже «сигнал … сдвигается … приблизительно на те же 15.0-15.6 м.д». Ранее про 15 м.д. нигде не было написано.

- Таблицы 7 и 8. Из описания таблиц и заголовков столбцов не понятно, что является аналитом в обоих случаях.

- с. 138 «Данные **п**ристаллических структур…»

2. На с. 32 диссертации автор делает вывод о том, что «Лиганды на основе $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$ представляют собой уникальные молекулы, обладающие огромным потенциалом в области координационной химии и катализа». Не понятно, на основании чего сделан данный вывод, если выше рассматриваются производные карборанового, а не декаборанового кластера.

3. На с. 70-71 приведены спектры ЯМР ^1H полученных соединений, однако их описание занимает всего 8 строчек. На мой взгляд, спектры следовало обсудить более подробно.

4. С. 66 диссертации. «Был получен ряд … производных *клозо*-декаборатного аниона с различными функциональными группами». Не понятно, чем обусловлен выбор именно этих функциональных групп, а не каких-то других. Схема многостадийной методики, предложенной диссертантом, приведена на рис. 40. Из ее анализа можно предположить, что на второй стадии теоретически возможно элиминирование как одной, так и двух молекул акрилонитрила с образованием исходного $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$. При взаимодействии соединения **3** со щелочью возможно элиминирование бутена-1 с образованием соединения **2** вместо **7**. К сожалению, диссертантом данные вопросы, касающиеся селективности не обсуждаются. В случае других полученных соединений вопросов по селективности не возникает, поскольку элиминирования алкена происходить не может. Вместе с тем, анализ перечня полученных продуктов наводит на вопрос о том, имеет ли предложенная методика ограничения по целевым продуктам?

5. С. 86. «Все данные подробно представлены в таблицах 4 и 5, которые предоставляют детализированный анализ..». Диссертанту следовало подробно обсудить данные, приведенные в этих таблицах. В диссертации должен быть приведен результат анализа представленного массива данных, а не только сами данные. Без обсуждения, приведенные цифры не имеют смысла.

6. В работе используется ряд узкоспецифических понятий и сокращений (метод NPA, наклон потенциометрической функции, функция Фукуи, потенциометрические коэффициенты селективности). К сожалению, физический смысл данных величин и методов, а также их важность в контексте данной работы не объясняется. Например, предложение на с. 103 «Как видно из

таблицы 12, приготовленные сенсоры демонстрируют высокую селективность по отношению к выбранным МА» вызывает вопросы. Без объяснения физического смысла величины $\log K^{pot}_{LAH+/j}$ не представляется возможным оценить значимость результатов, приведенных в таблице.

7. Схемы, приведенные на рисунках в литературном обзоре, скопированы из цитируемых статей. При этом качество ряда рисунков достаточно низкое, а на ряде схем под соединениями приведены их номера, не связанные с нумерацией соединений в диссертации. Диссертанту стоило перерисовать схемы в редакторе формул.

Следует отметить, что перечисленные замечания в большей степени относятся к оформлению диссертации, **и не подвергают сомнению достоверность полученных в ходе исследования результатов и справедливость сделанных на их основании выводов.**

Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Соответствие диссертации паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Диссертация Турышева Е.С. соответствует пп. 1-3, 5 и 6 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Заключение. Таким образом, диссертация **Турышева Евгения Сергеевича «Липофильные серосодержащие производные клозо-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров»** по актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 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 29.03.2024 г.. Автор данной диссертационной работы, **Турышев Евгений Сергеевич**, вне всякого сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

Гришин Иван Дмитриевич

27.10.2025

Доктор химических наук, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ).

Контактный телефон: +79051934233
e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ

НАЧАЛЬНИК УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ННГУ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО

Т.А. ЛАПОНОГ

Сведения об официальном оппоненте
по диссертационной работе **Турышева Евгения Сергеевича** на тему
«Липофильные серосодержащие производные клозо-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Фамилия, имя и отчество оппонента	Гришин Иван Дмитриевич
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.08 – химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	доцент
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской федерации
Занимаемая должность, структурное подразделение	Профессор, кафедра химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета
Почтовый индекс, адрес	**603022**, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
Телефон	8 (831) 462-31-58
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. N.A. Knyazeva, I.D. Grishin. Features of Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of New Ruthenium(II) and Ruthenium(III) Carborane Complexes with Chelate P–O–P Ligands. Polym. Sci. Ser. B. 2024. V. 66 PP. 11–18. DOI: 10.1134/S1560090424600219 2. A.N. Artemov, A.S. Kolesova, E.V. Sazonova, P.S. Ushakova, A.Yu. Shishkin, N.V. Somov, Y.B. Malysheva, I.D. Grishin, N.Yu. Grishina. (η^6-arene)tricarbonylchromium complexes of 1,3-benzodioxoles, J. Organomet. Chem. 2024. V. 1008 Art. 123072. DOI:

	10.1016/j.jorganchem.2024.123072. 3. M.Yu. Stogniy, S.A. Anufriev, E.V. Bogdanova, N.A. Gorodetskaya, A.A. Anisimov, K.Yu.Suponitsky, I.D. Grishin, I.B. Sivaev. Charge-compensated nido-carborane derivatives in the synthesis of iron(II) bis(dicarbollide) complexes. Dalton Trans. 2024. V. 53 PP. 3363–3376. DOI: 10.1039/d3dt03549b 4. I.D. Grishin, O.S. Gulyaeva, Yu.A. Kuznetsova, E.I. Zueva, D.F. Grishin. Salts of Organic Acids as Reducing Agents in Atom Transfer Controlled Radical Polymerization. Polym. Sci. Ser. B. 2024. V. 66 PP. 237–244. DOI: 10.1134/S156009042460044X. 5. А.А. Кальтенберг, А.Д. Башилова, Н.В. Сомов, Ю.Б. Малышева, И.Д. Гришин. Комплексы рутения на основе C2B9-нидо-карборана и тридентатных фосфор- и азотсодержащих лигандов. Журн. Неорг. Хим. 2023. Т. 68, С.1277-1286. DOI: 10.31857/s0044457X23700241 6. D.F. Grishin, M.V. Pavlovskaya, I.P. Kriulichev, E.D. Dolganov, I.D. Grishin. Controlled synthesis of (co)polymers of stearyl methacrylate with acrylonitrile and their use as depressants for diesel fuel. Russ. Chem. Bull. 2025. V. 74. PP. 201–209. DOI: 10.1007/s11172-025-4515-8 7. D.F. Grishin, I.D. Grishin. Controlled synthesis of polymers in the light of green chemistry. Russ. Chem. Rev. 2025. V. 94. Art. RCR5164. DOI: 10.59761/RCR5164 8. I.R. Lednev, I.D. Grishin, E.V. Salomatina, S.D. Zaitsev, L.A. Smirnova. Ring-opening polymerization of ε-caprolactone and D,L-lactide catalyzed by a low toxic and eco-friendly titanium salicylate catalyst. Polym. Bull. 2025. DOI: 10.1007/s00289-025-05850-z 9. T.V. Balashova, S.K. Polyakova, V.A. Ilichev, I.D. Grishin, R.V. Rumyantcev,

	G.K. Fukin, A.V. Marugin, M.N. Bochkarev. Synthesis and Luminescent Properties of Lanthanide Complexes with Naphthylboronic Acid. Organometallics. 2025. V. 44 PP. 1067–1074. DOI: 10.1021/acs.organomet.5c00071 10. I.D. Grishin, A.M. Zimina, V.N. Kirpichnikova, S.A. Anufriev, N.V. Somov, I.I. Vorobyov, I.B. Sivaev. Ruthenacarboranes Based on 5-Phenyl- and 5,6-Diphenyl Dicarbollide Ligands. Synthesis and Transformations. J. Clust. Sci. 2025. V.36 Art. 154. DOI: 10.1007/s10876-025-02868-1

Гришин Иван Дмитриевич

27.10.2025 г.

Доктор химических наук, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ)

Контактный телефон: 8 (831) 462-31-58
e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
Начальник управления кадров
ННГУ им. Н.И. Лобачевского
Т.А. Лапоног

Согласен на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета 01.4.001.91.