УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНЭОС РАН,

Член-корреспондент РАН, проф., д.х.н.

_____ А.А. Трифонов

«25» октября 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертационную работу **Турышева Евгения Сергеевича** на тему «Липофильные серосодержащие производные клозо-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Актуальность исследования. *Клозо*-боратные анионы являются представителями класса полиэдрических бороводородов, образованных многоцентровыми связями между атомами бора их остова. Они имеют высокую термическую стабильность и необычные электронную структуру и свойства, которые обуславливают перспективы их использования в современном материаловедении, катализе и передовой медицине. Исследования в этой области в течении многих лет ведутся под руководством академика РАН Н.Т. Кузнецова и член-корреспондента РАН К.Ю. Жижина. Эта научная школа является одним из мировых лидеров в области химии полиэдрических бороводородов и их производных. Значительный интерес представляет возможность варьирования молекулярного дизайна новых серосодержащих *клозо*-боратных анионов, что открывает возможности получения их комплексов с заданными свойствами для широкого круга применений. В частности, перспективным направлением является

использование *клозо*-декаборатных анионов для создания функциональных материалов (например, потенциометрических мембран), что представляет значительный интерес для дальнейшего **практического использования** соединений этого класса.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа Е.С. Турышева построена по классическому образцу, представлена на 139 страницах (включая 61 рисунок и 18 таблиц) и состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы, список литературы (139 первоисточников) и приложения. Представленные в диссертационной работе Е.С. Турышева результаты в полной мере отражены в её автореферате.

Во Введении (7 стр.) обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отражена его научная новизна, практическая и теоретическая значимость, степень разработанности тематики, перечислены методы исследования, положения, выносимые на защиту, сведения о личном вкладе автора работы, апробации и публикациях.

Литературный обзор (*Глава 1*) изложен на 29 стр. и охватывает 95 работ, опубликованных с 1964 по 2025 гг. Автором проанализированы основные методы синтеза серосодержащих высших кластерных анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, их строение, реакционная способность, стабильность и перспективы практического использования (в частности, в потенциометрических сенсорах и ионоселективных мембранах).

В Главе 2 (25 стр.) представлена экспериментальная часть работы: подробно описаны методики синтеза 25 новых соединений и их физико-химические характеристики, а также методы и методики получения полимерных пленок и потенциометрических мембран. Описана конструкция электроаналитической ячейки и методы исследования органических соединений. Представленные данные свидетельствуют о большом объеме проделанной Е.С. Турышевым синтетической работы и **достоверности сделанных им выводов**, которые

представлены в заключении.

Глава 3 (55 стр.) описывает синтез, строение и свойства новых *клозо*-декаборатных анионов, а также получение и изучение характеристик мембран на их основе. Раздел 3.1 автором посвящен синтезу, строению и спектральным характеристикам моносеросодержащих и несимметричных дисерозамещенных производных *клозо*-борато дианиона $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$. Раздел 3.2 описывает получение производных *клозо*-декаборана с липофильными заместителями, их строение и спектральные характеристики. В разделе 3.3 приведены данные РСА для ряда новых комплексов, их кристаллические упаковки и анализ межмолекулярных контактов с использованием метода поверхностей Хиршфельда. В разделе 3.4 представлены результаты теоретических расчетов структурных параметров методом DFT, атомных зарядов методом NPA и рассчитанные величины функции Фукуи. В разделах 3.5 – 3.7.5 представлены характеристики потенциометрических мембран на основе *клозо*-декаборатных анионов, а также приведены результаты измерений и потенциометрические функции.

Основные результаты диссертационного исследования Е.С. Турышева обобщены в *Выводах*, которые соответствуют поставленным целям и задачам работы, являются обоснованными и логичными.

Научная новизна, практическая и теоретическая значимость и ценность полученных соискателем результатов и выводов. К основным достижениям, определяющим научную новизну диссертационной работы Е.С. Турышева, относится получение нового класса соединений – несимметрично-дисерозамещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с различными функциональными заместителями при атоме серы. Е.С. Турышевым разработан новый метод получения сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона его многостадийным замещением с использованием легкоуходящей пропионитрильной группы; разработана методика включения ионных пар на основе серосодержащих производных

клозо-боратного аниона в полимерные матрицы; оптимизированы составы мембран для получения их наибольшего потенциометрического отклика; проведено сравнение новых электрод-активных компонентов и «классических» производных бора (тетрафенилборатных солей и их аналогов); установлено, что кластерные соединения бора имеют повышенную ионную проводимость и перспективны для создания селективных сенсоров; методом РСА установлены кристаллическая и молекулярная структура пяти новых соединений. Кроме того, Е.С. Турышевым определён оптимальный состав потенциометрических мембран; с использованием квантово-химических расчетов определена причина различий реакционной способности анионов *клозо*-декабората и *клозо*-додекабората и созданы высокочувствительные сенсоры для определения местных анестетиков (лидокаина, прокаина, артикаина) в водных растворах с пределом обнаружения до 1×10^{-8} М. Вышеизложенные результаты несомненно представляют фундаментальную и практическую ценность для неорганической химии и вносят значительный вклад в развитие одной из ее перспективных областей – химии кластерных соединений бора.

Достоверность и обоснованность сформулированных автором выводов и научных положений. Диссертационное исследование Турышева Е.С. характеризуется корректным выбором методов, находящихся в полном соответствии с поставленным кругом задач. Экспериментальные исследования выполнены с использованием современных методов анализа, физических и физико-химических методов исследований и рассчётов, что свидетельствует об их высоком научном уровне. Выводы, сделанные по результатам выполнения диссертационной работы Е.С. Турышева, являются обоснованными, достоверными и не противоречат полученным им экспериментальным данным.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Турышева Е.С. соответствует паспорту научной

специальности 1.4.1 - Неорганическая химия (отрасль наук – химические), 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.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы. Результаты и выводы по диссертационной работе Турышева Е.С. перспективны для использования в работах, проводимых в соответствующих областях неорганической химии и материаловедения в Обособленном структурном подразделении «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте катализа им Г.Л. Борескова СО РАН, Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН и других профильных научных организациях.

Несмотря на общее положительное впечатление о диссертации, при изучении рукописи возникли **некоторые замечания и вопросы**:

1) Были ли записаны масс-спектры полученных соединений? В тексте отсутствуют какие-либо упоминания о их результатах.
2) Были ли зарегистрированы $^{13}C\{^{1}H\}$ ЯМР-спектры или только ^{13}C ЯМР-спектры без развязки от протонов?
3) Не хватает более подробного описания подходов к селективному образованию моносерозамещенного производного. По-видимому, была проведена значительная экспериментальная работа, однако оценить ее по достоинству не удается. Пробовали ли использовать реакции с первичными галогеналканами в условиях псевдовысокого разбавления?
4) Обнаружено ли какое-либо влияние природы атома галогена в галогеноалканах на скорость и выход реакции? Тестировали ли иодалканы в этой реакции?
5) Изучали ли электрохимические характеристики целевых соединений? В тексте диссертации нет никаких сведений об этом, хотя электрохимическая стабильность важна для использования полученных анионов в потенциометрических мембранах.
6) Почему не для всех соединений приведены ИК-спектры, а в случае приведенных спектров нет отнесения полос, а только приведены числовые значения полос?
7) Каким образом получали кристаллы соединений, пригодных для экспериментов РСА?
8) Отсутствует описание получения исходного аниона $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$.
9) На рис. 41 и 46 представлены сравнения $^{11}B\{^{1}H\}$ ЯМР-спектров анионов, однако не очень понятно, это некие усредненные спектры *S*-замещенных анионов? Если это спектры индивидуальных соединений, то тогда нужно было привести их формулы.
10) Изображения рисунков-схем имеют различный тип (либо полиэдр, либо только структурная формула), что серьезно затрудняет восприятие материала.

11) В разделе «Обсуждение результатов» на схемах отсутствуют данные о выходах целевых соединений.
12) В тексте диссертации присутствует значительное количество опечаток, неудачных выражений; нарушена нумерация схем, разделов; некоторые рисунки приведены в плохом качестве; нет единства в номенклатуре соединений и языке подписей на рисунках; некоторые ссылки на первоисточники оформлены некорректно; отсутствует список сокращений, использованных в диссертации.

Тем не менее, вышеперечисленные замечания носят дискуссионный характер, не снижают общей научной новизны и практической значимости, а также общего высокого качества диссертационной работы Е.С. Турышева.

Заключение. Диссертация **Турышева Евгения Сергеевича** «Липофильные серосодержащие производные клозо-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд актуальных задач, имеющих большую значимость для развития современной неорганической химии в области высших кластерных анионов бора, а именно- разработаны новые методы и методики синтеза их серосодержащих производных, а также расширены области их практического использования: созданные ион-селективные мембраны на основе ряда полученных соединений перспективны для применения в современном материаловедении и передовой медицине.

Диссертация Турышева Е.С. по своей актуальности, а также новизне, достоверности, практической значимости и ценности полученных результатов и выводов полностью соответствует требованиям, изложенным в 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 марта 2024 г., а ее автор, Турышев Евгений Сергеевич, несомненно **заслуживает**

присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Отзыв подготовлен Федоровой Ольгой Анатольевной – доктором химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, заведующей Лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем, ведущим научным сотрудником Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Отзыв по диссертации Турышева Е.С. был заслушан, обсужден и утвержден на заседании Коллоквиума Лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН от 25.10.2025 г., протокол № 11.

Федорова Ольга Анатольевна

«25» октября 2025 г.

Почтовый адрес: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).
Тел составителя отзыва: +7 (499)1358098, электронный адрес составителя отзыва: fedorova@ineos.ac.ru

Подпись О.А. Федоровой заверяю:

Учёный секретарь ИНЭОС РАН,
к.х.н. Е.Н. Гулакова

«25» октября 2025 г.

Сведения о ведущей организации

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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки).

Полное название организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru
Телефон	+7(499)135-92-02
Адрес электронной почты	larina@ineos.ac.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. A.D. Zubenko, O.V. Tarasenko, A.A. Shchukina, Irina S. Ikonnikova, L.S. Zamurueva, M.N. Ivashkovskaya, B.V. Egorova, E.Y. Chernikova, V.A. Karnoukhova, I.V. Fedyanin, Y.V. Fedorov, O.A. Fedorova. Effect of pendant groups in double-armed crown ethers on lead radionuclide chelation. Inorg. Chem. 2025. V. 64. PP. 14414 – 14427. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c01689 2. P.A. Panchenko, M.A. Pavlova, A.V. Efremenko, U.A. Kutsevalova, M.A. Ustimova, A.V. Feofanov, Y.V. Fedorov, O.A. Fedorova. Selective and sensitive ratiometric fluorescent probe for copper(II) cations in an aqueous solution based on resonance energy transfer and "1,8-naphthalimide–styrylpyridine" dyad bearing dipicolylamine receptor. Front. Chem. Sci. Eng. 2025. V. 19. Art.number 82. DOI: 10.1007/s11705-025-2594-6 3. A.D. Zubenko, A.V. Pashanova, S.P. Mosaleva, E.Y. Chernikova, V.A. Karnoukhova, I.V. Fedyanin, B.V. Egorova, A.A. Shchukina, Y.V. Fedorov, O.A. Fedorova. Double-armed 18- and 21-membered macrocycles as potential chelators for lead and bismuth radiopharmaceuticals. Inorg. Chem. 2024. V. 63. PP. 21652 – 21669. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c03116 4. A.D. Zubenko, A.A. Shchukina, E.Y. Chernikova, B.V. Egorova, I.S. Ikonnikova, A.B. Priselkova, A. A. Larenkov, V.B. Bubenshchikov, A.A. Mitrofanov, Y.V. Fedorov, O.A. Fedorova. Synthesis of new acyclic chelators H4aPyta and H6aPyha and their complexes with Cu2+, Ga3+, Y3+, and Bi3+. Dalton Trans. 2024. V. 53. PP. 1141–1155. DOI: 10.1039/D3DT03451H 5. A.A. Shchukina, A.D. Zubenko, O.A. Fedorova. A novel method for the synthesis of acyclic ligands with combined chelating groups. Tetrahedron. 2024. V. 150. Art.number 133773. DOI: 10.1016/j.tet.2023.133773 6. E.V. Matazova, B.V. Egorova, A.D. Zubenko, A.V. Pashanova, A.A. Mitrofanov, O.A. Fedorova,

	S.V. Ermolaev, A.N. Vasiliev, S. N. Kalmykov. Insights into actinium complexes with tetraacetates–AcBATA versus AcDOTA: thermodynamic, structural, and labeling properties. Inorg. Chem. 2023. V. 62. PP. 12228 –12236. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00314 7. L.S. Zamurueva, B.V. Egorova, I.S. Ikonnikova, A.D. Zubenko, A.V. Pashanova, V.A. Karnoukhova, A.A. Mitrofanov, A.L. Trigub, A.A. Moiseeva, A.B. Priselkova, O.A. Fedorova, S.N. Kalmykov. Effect of the type of N-substituent in the benzo-18-azacrown-6 compound on copper(ii) chelation: complexation, radiolabeling, stability in vitro, and biodistribution in vivo. Dalton Trans. 2023. V. 52. PP. 8092 – 8106. DOI: 10.1039/D3DT00742A 8. A.S. Efimova, M.A. Ustimova, M.A. Maksimova, A.Yu. Frolova, V.I. Martynov, S.M. Deyev, A.A. Pakhomov, Y.V. Fedorov, O.A. Fedorova, Synthesis and optical characteristics of 4-styrylpyridinium dyes and their conjugates with antibody. Mendeleev Commun. 2023. V. 33. PP. 384 – 386. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.04.027 9. S.Khabirova, G.Aleshin, E.Anokhin, A. Shchukina, A.Zubenko, O.Fedorova, A. Averin, L.Trusov, S.Kalmykov. Novel candidate theranostic radiopharmaceutical based on strontium hexaferrite nanoparticles conjugated with azacrown ligand. Dalton Trans. 2023. V. 52. PP. 1731 – 1741. DOI: 10.1039/D2DT03548K 10. A.V. Khoroshutin, D.A. Lypenko, A.A. Korlyukov, A.E. Aleksandrov, P.A. Buikin, A.A. Moiseeva, A. Botezatu, S.D. Tokarev, A.R. Tameev, O.A. Fedorova. Methoxy-substituted naphthothiophenes – Single molecules' vs. condensed phase properties and prospects for organic electronics applications. Synthetic Metals. 2022. V. 287. Art. number 117094

«Верно»

Учёный секретарь ИНЭОС РАН,

к.х.н. Е.Н. Гулакова