«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик РАН, д.х.н., В.К. Иванов

_____

(подпись)

«15» июля 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Неорганическая химия» Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Диссертация «Липофильные серосодержащие производные *клозо*-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров» выполнена в Лаборатории химии бора и гидридов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2020-2025 гг. соискатель Турышев Евгений Сергеевич, 21.09.1997 г.р., обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2020 года и в должности младшего научного сотрудника с 2022 года.

Научные руководители:

Жижин Константин Юрьевич - доктор химических наук, член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Кубасов Алексей Сергеевич - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Турышева Евгения Сергеевича носит фундаментальный характер и посвящена разработке методов синтеза несимметрично-замещенных ди-*S,S*-производных $[2\text{-}B_{10}H_9SRR']^-$ и моно-замещенных *S*-производных $[2\text{-}B_{10}H_9SR]^{2-}$ сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[2\text{-}B_{10}H_{10}SH]^{2-}$ и получение на их основе полимерных селективных потенциометрических мембранах.

Липофильные серосодержащие производные *клозо*-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров представляет собой активно развивающееся направление в неорганической химии бора. Исследования в этой области сосредоточены на синтезе и модификации серосодержащих производных для улучшения их липофильности и селективности. Ряд научных работ посвящен изучению катион- и анион-селективности, а также возможности тонкой настройки характеристик сенсоров путем изменения структуры замещающих групп.

В научных публикациях подчеркивается в том числе необходимость в дальнейших исследованиях оптимизации условий синтеза и структурной модификации вышеуказанных соединений для повышения их селективности и долговечности в реальных условиях. Таким образом, несмотря на значительные успехи и прогресс в рассматриваемой области, все еще существует широкое поле для дальнейших исследований и разработок.

Таким образом, несмотря на значительные успехи и прогресс в данной области, все еще существует широкое поле для дальнейших исследований и разработок.

В диссертации Турышева Евгения Сергеевича ««Липофильные серосодержащие производные *клозо*-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии:

1. Разработаны методики синтеза моно-*S*- $[2\text{-}B_{10}H_9SR]^{2-}$ и несимметрично-ди-*S,S*-замещенных производных $[2\text{-}B_{10}H_9SRR']^-$ сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона, включающие многостадийный синтез, который предусматривает образование промежуточных соединений с легко уходящей группой – пропионитрилом.
2. Получены индивидуальные производные $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$ с различными функциональными группами, определены их состав, структура и физико-химические свойства.
3. Сопоставлена реакционная способность серосодержащих производных *клозо*-додекаратного $[2\text{-}B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ и *клозо*-декаборатного $[2\text{-}B_{10}H_9SH]^{2-}$ анионов, выявлена зависимость условий химической реакции от степени нуклеофильности атома серы.
4. Получены полимерные потенциометрические мембраны и комплексно изучены сенсорные свойства электродов на основе несимметрично-ди-*S,S* и симметрично-ди-*S,S* замещенных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона, выявлены их

электродные характеристики и селективность по отношению к органическим и неорганическим соединениям.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.
Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы: проведение синтеза, выделение и очистка полученных веществ, поиск оптимальных условий синтеза, пробоподготовка образцов для их исследования физико-химическими методами анализа, получение полимерных мембран, составление электрохимической цепи для потенциометрического анализа, измерение на иономере электродных параметров сенсоров. Им выполнен литературный обзор по теме исследования. Автор принимал участие в разработке задач и плана работы, интерпретации и анализе полученных данных, формировании выводов.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.
Достоверность и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, определяется использованием большого массива экспериментальных данных, полученных с привлечением комплекса взаимодополняющих физико-химических методов анализа и исследования веществ и материалов, реализованных на современном сертифицированном оборудовании. Сформулированные выводы и результаты научно обоснованы и соответствуют современным научным химическим представлениям.
Результаты работы были представлены на ведущих российских и международных конференциях: XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Туапсе, 2021; IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», Казань, 2022; Международная научно-практическая конференция им. Д.И. Менделеева, Москва, 2023; Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, Москва (XI 2021, XII 2022 XIII 2023 XIV 2024).

Научная новизна работы.
Научная новизна настоящей работы заключается в получении нового класса соединений – ди-*S,S*-несимметрично-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, которые имеют различные функциональные заместители при атоме серы. Разработан новый метод получения сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона через многостадийный процесс замещения с участием легко уходящей группы – пропионитрила. Впервые получены и изучены кристаллические структуры новых соединений: $(Bu_4N)[2\text{-}B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)_2]$, $(Bu_4N)_2[2\text{-}B_{10}H_9SCH_2CH_2CN]$, $(Bu_4N)_2[2\text{-}B_{10}H_9SCH_2Ph]$, $(Bu_4N)[2\text{-}B_{10}H_9S(CH_2CH_2CN)CH_2CH{=}CH_2]$ и $(Bu_4N)_2[2\text{-}B_{10}H_9SCH_2CONH_2]$.

Разработана методика внедрения ионных пар на основе серосодержащих производных *клозо*-боратного аниона в полимерные матрицы. Оптимизированы составы мембран для получения наибольшего потенциометрического отклика. Проведено сравнение новых электрод-активных компонентов и классических борных солей, используемых в ионометрии. Установлено, что кластерные соединения обладают повышенной ионной проводимостью и могут быть использованы для создания селективных сенсоров.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработан метод синтеза несимметрично-ди-*S,S*- и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с выходами 85-93%. Получено 10 соединений с различными заместителями [2-$B_{10}H_9SRR']^-$, где R ≠ R′ = -CH_2CH_2CN, -Bu, -Bz, -CH_2CONH_2, -$CH_2CH{=}CH_2$. Всего получено 25 новых соединений, 9 из которых использованы в потенциометрических сенсорах. Определено оптимальное соотношение состава потенциометрических мембран на основе *клозо*-декаборатного аниона: активный компонент – 1,2%, ПВХ – 28,8%, пластификатор – 70,0%.

Выполнены квантово-химические расчеты, определены функция Фукуи и поверхности Хиршфельда и установлено, что нуклеофильные свойства атома серы для анионов $[B_{12}H_{11}SR]^{2-}$ и $[B_{12}H_{11}SH]^{2-}$ больше, чем в соединениях $[B_{10}H_9SR]^{2-}$ и $[B_{10}H_9SH]^{2-}$. Полученные результаты объясняет различия в их реакционной способности: реакции алкилирования сульфанил-*клозо*-додекаборатного аниона протекают при комнатной температуре, а аналогичные реакций с сульфанил-*клозо*-декаборатным анионом при нагревании до 70-90°C.

Получены ион-селективные сенсоры для детектирования местных анестетиков в водных растворах. Для лидокаина, прокаина и артикаина получены мембраны с самым низким, описанным в литературе, пределом обнаружения. Сенсор с лучшими характеристиками обладает высокой избирательностью по отношению к изучаемым ионом, пределом обнаружения до 1×10^{-8} M, линейным диапазоном при концентрациях 4×10^{-8}–1×10^{-2} M.

Ценность научных работ соискателя. Данная диссертация направлена на решение комплекса практически важных взаимосвязанных фундаментальных, технологических и прикладных задач. Исследование посвящено изучению химии бора, разработке новых синтетических методик, расширению областей применения кластерных анионов бора. Проведено комплексное изучение новых полученных соединение современными физико-химическими методами анализа, определены закономерности нуклеофильности атома бора в серосодержащих кластерных анионах бора от условий реакций. Предложен метод синтеза моно-*S*-замещенных и несимметрично-ди-*S,S*-замещенных производных сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$, основанный на β-элиминировании пропионитрильной группы -CH_2CH_2CN в сульфониевых производных [2-$B_{10}H_9S(R)CH_2CH_2CN$] под действием основания. Показано, что несимметрично ди-*S,S*-замещенные производные сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона [2-$B_{10}H_9SH]^{2-}$,

благодаря высокой активности сульфанильного атома серы, могут быть получены в одну стадию путем алкилирования моно-*S*-замещенных производных $[2\text{-}B_{10}H_9SR]^{2-}$ алкилгалогенидами. Синтез $[2\text{-}B_{10}H_9SR_1R_2]^-$ позволяет значительно модифицировать свойства кластерных соединений, раскрывая их химический потенциал для новых областей применения. Получены ион-селективные мембраны на основе синтезированных соединений, всесторонне изучены потенциометрические характеристики сенсоров, сделано сравнение новых мембран с описанными в литературе. Установлено, что на электродные параметры потенциометрических сенсоров с мембранами, содержащими производные *клозо*-боратных анионов, прежде всего, влияет липофильность соединения. При сравнении мембран с новыми активными компонентами и мембран с традиционными борсодержащими компонентами, выявлено, что сенсоры с кластерными *клозо*-боратными соединениями обладают лучшими потенциометрическими характеристиками. На основе сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона разработан ион-селективный сенсор для определения лидокаина, прокаина и артикаина в водных растворах.

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа Турышева Евгения Сергеевича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1- Неорганическая химия (отрасль науки – 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.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликовано 10 статей в рецензируемых зарубежных и российских научных журналах, рекомендованных ВАК, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science, ядро РИНЦ, а также 8 работ представлены в виде тезисов докладов на вышеуказанных научных конференциях.

Статьи в рецензируемых изданиях:

1. Kubasov A.S., **Turishev E.S.**, Golubev A.V., Bykov A.Yu., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. The method for synthesis of 2-sulfonium closo-decaborate anions derivatives with exo-

polyhedral aminogroups // Inorganica Chim Acta. 2020. T. 507. C. 119589. doi.org/10.1016/j.ica.2020.119589

2. Golubev A.V., Kubasov A.S., **Turyshev E.S.**, Bykov A. Yu., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Perbrominated Sulfonium-Substituted closo-Decaborates with exo-Polyhedral Amino Groups $[2\text{-}B_{10}Br_9S((CH_2)_nNH_2)_2]^-$ (n = 1–3) // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2020. T. 65. № 9. C. 1333–1342. doi.org/10.1134/S0036023620090041

3. Kubasov A.S., **Turyshev E.S.**, Novikov I.V., Gurova O.M., Starodubets P.A., Golubev A.V., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T.Sulfonium closo-hydridodecaborate anions as active components of a potentiometric membrane sensor for lidocaine hydrochloride // Inorganica Chim Acta. 2021a. T. 514. C. 119992. doi.org/10.1016/j.poly.2021.115347

4. Kubasov A.S., **Turyshev E.S.**, Novikov I.V., Gurova O.M., Starodubets P.A., Golubev A.V., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Theoretical and experimental comparison of the reactivity of the sulfanyl-closo-decaborate and sulfanyl-closo-dodecaborate anions and their mono-S-substituted derivatives // Polyhedron. 2021b. T. 206. C. 115347. doi.org/10.1016/j.poly.2021.115347

5. **Turyshev E.S.**, Kopytin A.V., Zhizhin K.Yu., Kubasov. A. S., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T. Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor // Talanta. 2022. T. 241. C. 123239. doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123239.

6. Zhizhin K.Yu., **Turyshev E.S.**, Kopytin A.V., Shpigun L.K., Kuznetsov N.T., Simonenko N.P., Zamyatina N.N., Madraimov M.S., Betenev G.I. Polymer nanocarbon materials as ion-to-electron transducers in solid-contact ion-selective electrodes // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2022. T. 13. № 6. C. 688–697. doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-6-688-697.

7. Kopytin, A.V., **Turyshev, E.S.**, Madraimov, M.S., Kubasov, A.S., Zhizhin, K.Yu., Shpigun, L.K., Kuznetsov, N.T. Ion-Selective Membrane Electrode for Determination of the Octahydrotriborate Anion // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. T. 68. № 1. C. 6–12. doi.org/10.1134/S0036023622700103

8. **Turyshev, E.S.**, Kubasov, A.S., Golubev, A.V., Zhizhin, K.Yu., Kuznetsov, N.T. Potentiometric Method for Determining Biologically Non-Degradable Antimicrobial Substances // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2023. T. 68. № 12. C. 1841–1847. doi.org/10.1134/S0036023623602386

9. Zhizhin, K.Yu., **Turyshev, E.S.**, Shpigun, L.K., Gorobtsov, P.Yu., Simonenko, N.P., Simonenko, T.L., Kuznetsov, N.T. Poly(vinyl chloride)/Nanocarbon Composites for Advanced Potentiometric Membrane Sensor Design // Int J Mol Sci. 2024a. T. 25. № 2. C. 1124. doi.org/10.3390/ijms25021124

10. Zhizhin K.Yu., **Turyshev E.S.**, Pautova A.K., Beloborodova N.V., Kuznetsov N.T. Methodology for the determining aromatic monocarboxylic acids as products of phenylalanine and tyrosine metabolism: current advances and trends // Russian Chemical Reviews. 2024b. T. 93. № 5. C. RCR5119. doi.org/10.59761/RCR5119

Таким образом, диссертация Турышева Евгения Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для неорганической химии – разработан метод синтеза несимметричных и моно-*S*-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения большого числа различных типов неорганических и органических систем. Разработана методика включения *клозо*-боратных анионов в полимерную матрицу. Определены оптимальным составы потенциометрических мембран. Изучены электроаналитические параметры сенсоров при определении различных ионов. Получены ион-селективные сенсоры для детектирования в водных растворах различных органических веществ, в частности местных анестетиков. Для лидокаина, прокаина и артикаина получены мембраны с самым низким, описанным в литературе, пределом обнаружения.

Диссертационная работа Турышева Евгения Сергеевича «Липофильные серосодержащие производные клозо-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров» на соискание ученой степени кандидата химических наук полностью соответствует требованиям пп. 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 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

По результатам заседания секции «Неорганическая химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Неорганическая химия» по диссертации Турышева Евгения Сергеевича «Липофильные серосодержащие производные *клозо*-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров» на соискание ученой степени кандидата химических наук.
2. Рекомендовать диссертацию «Липофильные серосодержащие производные *клозо*-декаборатного аниона и их использование для создания мембран селективных потенциометрических сенсоров» к защите по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (Химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91.
3. Назначить в качестве научных руководителей: Чл.-корр., г.н.с. Жижина Константина Юрьевича, к.х.н., с.н.с. Кубасова Алексея Сергеевича с их письменного согласия.
4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):

- д.х.н., профессор Гришин Иван Дмитриевич (Федеральное государственное автономно образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»);
- д.х.н., г.н.с. Барановская Василиса Борисовна (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук);
5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на заседании секции «Неорганическая химия» учёного совета ИОНХ РАН 11 июля 2025 г. (протокол № 3). Присутствовало на заседании 11 человек, в том числе: членов секции «Неорганическая химия» - 11 (из 11 чел.), докторов химических наук – 10, кандидатов химических наук – 1.

Результаты голосования: «**за**» - **11** человек, «**против**» - **0** человек, «**воздержалось**» - **0** человек.

Председатель секции «Неорганическая химия» Ученого совета ИОНХ РАН, чл.-корр. РАН

Жижин К.Ю.

Учёный секретарь секции «Неорганическая химия» Учёного совет ИОНХ РАН, кандидат химических наук

Симоненко Н.П.