

ОТЗЫВ
официального оппонента на диссертацию
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

Диссертационная работа Клюкина И.Н. посвящена разработке методов направленного синтеза производных *клозо*-декаборатного кластера с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород. Актуальность работы определяется необходимостью создания новых медицинских препаратов для нейтронозахватной терапии опухолей на основе кластерных анионов бора. Выбор объектов исследования обусловлен относительной легкостью получения производных с *экзо*-полиэдрическими связями бор-кислород и потенциальной возможностью их дальнейшей модификации. В качестве универсального подхода к *экзо*-функционализации *клозо*-декаборатного кластера диссертантом использованы процессы, протекающие по механизму электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения.

Для достижения поставленной цели – разработки методов направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород, соискателем был решён целый ряд практических задач. Так, в работе было изучено взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ и системы $[B_{10}H_{10}]^{2-}/CF_3SO_3H$ с различными слабыми нуклеофилами, предложены подходы к получению оксониевых, карбоксилатных, карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона, разработаны новые методы получения гидрокси- и алкокси производных *клозо*-декаборатного аниона, созданы методы получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих *экзо*-полиэдрические связи В–О. Взаимодействием аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с простыми эфирами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты в качестве индуктора (1 или 2 эквивалента) получены моно- и дизамещенные оксониевые производные, соответственно. Плюсом предложенного метода является то, что в ходе реакции не наблюдается процессов раскрытия *клозо*-остова. Получены бифункциональные производные, содержащие одновременно две *экзо*-полиэдрические связи В–N и В–О, а именно, кластеры с карбимидатными и оксониевыми заместителями. При этом для получения стабильных соединений автором предложен оригинальный подход, заключающийся в проведении реакции нуклеофильного присоединения спиртов к нитрильной группе до выделения и очистки целевых *бис*-функционализованных продуктов. Разработаны подходы к получению карбоксилатных и карбоксониевых производных. Продемонстрирован ступенчатый характер реакции аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и их производными. Разработан способ получения гидроксипроизводных $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$ ($n = 1, 2$) с высокими выходами на основе реакции карбоксилатных и карбоксониевых производных с водно-спиртовым раствором гидразина. Все новые соединения надёжно охарактеризованы. Можно заключить, что цель работы достигнута – предложены разнообразные методы получения моно- и *бис*-замещённых производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород.

В ходе выполнения исследований автором получены новые научные результаты. Разработаны новые синтетические подходы, позволяющие с высокими выходами и селективностью получать оксониевые, карбоксониевые, карбоксилатные и

гидроксипроизводные *клозо*-декаборатного аниона. Предложены способы получения бис-функциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно *экзо*-полиэдрические связи В–N и В–O. Установлено, что взаимодействие аниона $[B_{10}H_{11}]^-$ с карбоновыми кислотами и сложными эфирами протекает в две стадии, с образованием карбоксоновых производных на первой и дизамещенных *клозо*-декаборатов с 2,6-мостиковым карбоксилатным заместителем на второй стадиях.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что разработанные автором методики *экзо*-функционализации *клозо*-декаборатного аниона могут служить основой для создания разнообразных неорганических и бионеорганических систем с практически значимыми свойствами. В частности, предложенные автором методики позволяют создавать борсодержащие системы, содержащие несколько различающихся функциональных групп, а также получать перспективные устойчивые к гидролизу производные с фрагментами биологически активных карбоновых кислот.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физико-химического анализа, наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным теоретическим анализом экспериментальных исследований, выполненных на высоком научном уровне.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В литературном обзоре, помимо рассмотрения реакций производных *клозо*-декаборатного кластера, есть сведения о функционализации *клозо*-додекаборатного аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, например, получение гидроксипроизводных и их дальнейшая модификация. Чем определялся выбор *клозо*-декаборатных анионов в качестве объекта исследования настоящей работы и в чем состоит преимущество декаборатных кластеров по сравнению с вышеназванными додекаборатами и другими полиэдрическими боргидридами при их *экзо*-модификации с целью создания различных неорганических и бионеорганических систем с полезными свойствами?
2. Является ли протонирование аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с помощью CF_3SO_3H обратимым, можно ли из нейтральной и моноанионной протонированных форм получить исходный дианионный кластер добавлением источника гидрида, проводились ли такие эксперименты или, возможно, известны литературные данные?
3. Автор наблюдал высокую реакционную способность нитрильных производных в отношении гидратации и реакции со спиртами. Можно ли сопоставить электрофильную активацию нитрильной группы в ранее известных монозамещенных анионных *клозо*-декаборатах $[B_{10}H_9(NCR)]^-$ и полученных автором работы дизамещенных производных $[B_{10}H_8(NCR)(OR'R'')]$, будет ли она различаться?
4. Диссертантом показано, что между карбоксилатными и карбоксоновыми производными возможно взаимопревращение. Не наблюдается ли конкуренции между атомом кислорода карбоксилатной группы и боргидридным кластером за протонирование при переходе от карбоксилатных производных к карбоксоновым в присутствии CF_3CO_2H , как была доказана селективность процесса протонирования?
5. На основании данных спектроскопии ЯМР ^{11}B для соединения $(Bu_4N)[2-B_{10}H_9\{OC(OH)Me\}]$ установлена возможность протон-гидридного взаимодействия гидроксигруппы и атома водорода боргидридного кластера. Подтверждается ли это предположение данными других методов анализа – спектроскопии ЯМР 1H и ИК?
6. Не приведены выходы продуктов в экспериментальной части для ряда соединений, например **27в**, **28в** и **29в**.

7. Соединения пронумерованы в экспериментальной части работы, однако этих номеров нет в разделе «Обсуждение результатов», что несколько осложняет восприятие материала.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Клюкина И. Н. является законченным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано 4 статьи: 1 в российском журнале Перечня ВАК и 3 в реферируемых базой WoS международных журналах; материалы 7 докладов на Международных и Всероссийских конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации. На всех соавторов в диссертации даны ссылки. Результаты и выводы представленной работы логичны и обоснованы.

Диссертация Клюкина И. Н. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны методы направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона с созданием экзо-полиэдрической связи бор-кислород, на основании чего представленную диссертационную работу можно классифицировать как научное достижение в области неорганического и элементоорганического синтеза.

Таким образом, можно заключить, что диссертация Клюкина Ильи Николаевича «Методы направленной функционализации производных *клозо*-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор-кислород» полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), соответствует паспорту специальности по формуле и области исследования, а ее автор, Клюкин Илья Николаевич, несомненно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Профессор кафедры физической органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета,
доктор химических наук

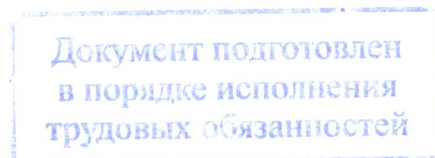
 Бокач Надежда Арсеньевна

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26. Институт химии СПбГУ.

n.bokach@spbu.ru

Тел. +7 905 218 52 54

Подпись проф. Н. А. Бокач заверяю



Сведения об оппоненте
 по диссертационной работе Клюкина Ильи Николаевича на тему
«Методы направленной функционализации производных кллозо-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	Бокач Надежда Арсеньевна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.08 – Химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет"
Занимаемая должность	профессор
Почтовый индекс, адрес	198504, СПб, Университетский пр., 26
Телефон	+7 905 2185254
Адрес электронной почты	n.bokach@spbu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. V. P. Boyarskiy, N. A. Bokach, K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin. Metal-mediated and metal-catalyzed reactions of isocyanides. <i>Chem. Rev.</i>, 2015, 2698–2779. 2. D.S. Bolotin, N.A. Bokach, V. Yu. Kukushkin, Coordination Chemistry and Metal-involving Reactions of Amidoximes. Relevance to the Chemistry of Oximes and Oxime Ligands, <i>Coord. Chem. Rev.</i>, 2016, 313, 62–93. 3. A. S. Smirnov, E. S. Butukhanova, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. V. Gurzhiy, V. Yu. Kukushkin. Novel (cyanamide)Zn^{II} complexes and zinc(II)-mediated hydration of the cyanamide ligands, <i>Dalton Trans.</i>, 2014, 43, 15798–15811. 4. D. S. Bolotin, K. I. Kulish, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. V. Gurzhii, V. Yu. Kukushkin. Zinc(II)-mediated nitrile–amidoxime coupling gives new insights into H⁺-assisted generation of 1,2,4-oxadiazoles, <i>Inorg. Chem.</i>, 2014, 53, 10312–10324. 5. D. S. Bolotin, M. Ya. Demakova, A. S. Novikov, M. S. Avdontceva, M. L. Kuznetsov, N. A. Bokach, V. Yu. Kukushkin. Bifunctional reactivity of amidoximes observed upon nucleophilic addition to metal-activated nitriles, <i>Inorg. Chem.</i>, 2015, 54, 4039–4046. 6. M. Ya. Demakova, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, R. M. Islamova, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin. Click-type Pt^{II}-mediated hydroxyguanidine–nitrile coupling provides useful catalysts for hydrosilylation cross-

linking, *ChemPlusChem*, **2015**, 80, 1607–1614.

7. E. V. Andrusenko, E. V. Kabin, A. S. Novikov, N. A. Bokach, G. L. Starova, A. A. Zolotarev, V. Yu. Kukushkin. Highly reactive Ni^{II}-bound nitrile–oxime coupling intermediate stabilized by substituting conventional nitriles with a dialkylcyanamide, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 4894–4904.

8. A. S. Smirnov, E. S. Yandanova, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. V. Gurzhiy, M. S. Avdontceva, A. A. Zolotarev, V. Yu. Kukushkin, Zinc(II)-Mediated Generation of 5-Amino Substituted 2,3-Dihydro-1,2,4-oxadiazoles and Their Further Zn^{II}-Catalyzed and O₂-Involving Transformations, *New. J. Chem.*, **2015**, 39, 9330–9344.

9. A.S. Smirnov, A.S. Kritchenkov, N.A. Bokach, M.L. Kuznetsov, S.I. Selivanov, V.V. Gurzhiy, A. Roodt, V.Yu. Kukushkin, Regio- and Stereoselective 1,3-Dipolar Cycloaddition of Cyclic Azomethine Imines to Platinum(IV)-Bound Nitriles Giving Δ^2 -1,2,4-Triazoline Species, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 11018–11030.

10. E. V. Andrusenko, E. V. Kabin, A. S. Novikov, N. A. Bokach, G. L. Starova, V. Yu. Kukushkin, Metal-mediated generation of triazapentadienate-terminated di- and trinuclear μ_2 -pyrazolate Ni^{II} species and control of their nuclearity, *New J. Chem.*, **2017**, 41, 316–325.

Официальный оппонент


ПОДПИСЬ

Н.А. Бокач

Верно
Ученый секретарь СПбГУ



А.В. Гнетов

«29» марта 2017 г.