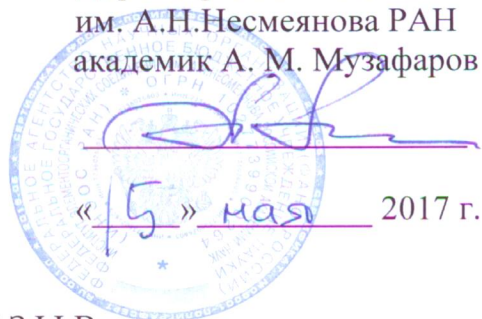


«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор ФГБУН ИНЭОС  
им. А.Н.Несмеянова РАН  
академик А. М. Музафаров



О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу

Клюкина Ильи Николаевича

на тему «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.

Стремительное расширение круга областей потенциального применения полиэдрических гидридов бора за последние 25 лет вызывает растущий интерес к разработке новых способов получения их разнообразных функциональных производных. При этом особый интерес представляет создание препаратов для бор-нейтронозахватной терапии рака, в основе которой лежит взаимодействие стабильного изотопа бор-10 с тепловыми нейтронами, приводящее к образованию высокоэнергетических продуктов — ядер гелия и лития. Селективное накопление таких препаратов в опухоли должно приводить к направленному разрушению исключительно раковых клеток без повреждения нормальных тканей в облучаемом объеме. Учитывая вышесказанное, диссертационная работа И.Н. Клюкина, направленная на разработку новых методов синтеза функциональных производных декагидро-*клозо-*декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  со связью бор-кислород, несомненно, является актуальной.

Диссертационная работа И.Н. Клюкина состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов и списка литературы. Во введении сформулированы цель и задачи диссертационной работы. В литературном обзоре рассмотрены основные подходы к функционализации декагидро-клозо-декаборатного аниона с акцентом на получение различных производных со связью бор-кислород. В экспериментальной части приведены как новые способы получения описанных ранее производных декагидро-клозо-декаборатного аниона, так и методики синтеза ряда новых производных декагидро-клозо-декаборатного аниона, а также их спектральные характеристики. Обсуждение результатов включает в себя следующие разделы: синтез оксониевых производных декагидро-клозо-декаборатного аниона, получение бифункциональных производных со связями бор-азот и бор-кислород, а также синтез карбоксилатных и карбоксоониевых производных декагидро-клозо-декаборатного аниона. Завершают диссертацию выводы и список литературы (102 ссылки).

Литературный обзор в целом достаточно хорошо отражает современное состояние развития химии клозо-декаборатного аниона, однако в некоторых случаях хотелось бы видеть не блоки ссылок в конце абзаца (как, например, на стр. 19), а конкретные ссылки на все упомянутые производные. Кроме того, диссертанту следовало бы более внимательно и критически отнестись к использованию предложенных в литературе схем механизмов реакций. Так, например, на Рис. 17 в левой части схемы одновременно присутствуют и электрофил и нуклеофил, которые в первую очередь должны реагировать между собой, а не с клозо-декаборатным анионом.

Экспериментальная часть содержит методики получения различных производных декагидро-клозо-декаборатного аниона со связью бор-кислород, а также их спектральные характеристики, включая ИК спектры и спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{11}\text{B}$ . В целом раздел производит хорошее впечатление и свидетельствует о большой проделанной работе и хорошей синтетической квалификации диссертанта. Автором разработан ряд методов направленной функционализации декагидро-клозо-декаборатного аниона, при этом к несомненным успехам автора можно отнести разработку методов получения дизамещенных оксониевых производных  $[2,7\text{-B}_{10}\text{H}_8(\text{OR}_2)_2]$  и циклических карбоксониевых производных  $[2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CR}]^-$  клозо-декаборатного аниона. В качестве замечания следует отметить необходимость указания загрузок всех реагентов в тех случаях, когда синтезы проводятся по аналогичным методикам и при этом указаны выходы целевых продуктов (стр. 44-45). Стоит также отметить необычный способ нумерации соединений, использованный автором — в результате, например, номерами **1a**, **1б**, **1в** и **1г** обозначены совершенно разные типы соединений, что вызывает некоторое недоумение. Более серьезным упущением является отсутствие нумерации соединений в разделе Обсуждение результатов, что создает достаточно большие проблемы при чтении работы. То же самое можно сказать и об отсутствии ссылок на рисунки и схемы.

К сожалению, приходится также сказать ряд нелестных слов о списке цитируемой литературы, а именно о форме его представления. Диссертант использует в одном списке как ссылки на русские версии отечественных журналов (Журнал неорганической химии – ссылки 15, 45, 63, 64, 65, 75, 88, 90 Известия Академии наук, Серия химическая – ссылки 36, 77, 79, Доклады

Академии наук – ссылки 66, 70), так и на их переводные англоязычные версии (ссылки 5, 16, 17, 76, 80, 81, 85, 86, 89, 101, 102), что является недопустимым. В ряде ссылок вообще не указаны названия журналов (ссылки 15, 58, 82, 83, 84, 95) или номера страниц (ссылка 97). Кроме того, сокращения названий некоторых журналов приведены не в стандартной общепринятой форме, а названия некоторых из них даны неверно: например, Известия РАН вместо Известия Академии наук, Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V., J. Organomet. Chem. Elsevier Ltd. В некоторых случаях названия одних и тех же журналов приведены по-разному: Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie (ссылки 41-43) и ZAAC J. Inorg. Gen. Chem. (ссылка 47).

По материалам работы имеются также следующие замечания и вопросы:

1. Предположение диссертанта об образовании дипротонированной формы декагидро-клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{12}]^0$  не лишено оснований, но требуется дополнительное исследование этого соединения, в том числе с использованием низкотемпературной ЯМР  $^1H$  и  $^{11}B$  спектроскопии. Что же касается предложенного интермедиата  $[B_{10}H_{10}]^0$ , то хотелось бы знать, как диссертант представляет себе его структуру.

2. Отнесение минорного изомера в смеси дизамещенных оксониевых производных  $[B_{10}H_8(OR_2)_2]$  как 2,6-изомера исключительно на основании интегралов сигналов в спектре ЯМР  $^{11}B$  в смеси с 2,7-изомером не представляется окончательно убедительным по следующим причинам: 1) качество приведенных в диссертации спектров в ряде случаев невысоко, а количество минорного изомера слишком мало (10-15%), чтобы исключить ошибки интегрирования; 2) величины химических сдвигов сигналов

апикальных атомов бора в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$  для 2,6- и 2,7-изомеров отличаются очень сильно (2.7 и -6.5 м.д. для производных с тетрагидропирановыми заместителями **10a**), чего не должно быть, поскольку каждый из них связан только с одним замещенным атомом бора (для сравнения -5.7 и -6.5 м.д. для 2,6- и 2,7- $[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{OH})_2]^{2-}$  (**3г** и **2г**). Поэтому следует рассмотреть альтернативную возможность образования 2,4-изомера с возможным перекрытием части сигналов в спектрах ЯМР  $^{11}\text{B}$ . В пользу такой возможности также косвенно свидетельствует трудность хроматографического разделения образующихся изомеров, в то время как в случае 2,6- (оба заместителя на одном ребре полиэдра) и 2,7-изомеров их дипольные моменты и, как следствие, хроматографическая подвижность должны существенно различаться. Поэтому окончательное установление положения замещения невозможно без разделения продуктов и определения строения минорного изомера при помощи рентгеноструктурного анализа или ЯМР  $^{11}\text{B}$ - $^{11}\text{B}$  COSY спектроскопии.

3. Спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  соединений  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OH})\text{R}]^-$  (**5в**, **8в**, **10в**, **14в**) и  $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{OC}(\text{OR}')\text{R}]^-$  (**6в**, **7в**, **9в**, **11в**, **15в**) существенно различаются: химические сдвиги замещенных атомов бора при  $\sim -6.5$  и  $\sim 0.5$  м.д., соответственно, что подразумевает различное строение этих соединений. В тоже время, диссертант приписывает им схожее строение (Рис. 75). Чем в таком случае можно объяснить столь большое различие в ЯМР спектрах этих соединений?

4. На Рис. 82 представлены спектры ЯМР  $^{11}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  предполагаемого замещенного *нидо*-декаборана  $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ , однако

очевидно, что вид спектра (2 : 5 : 3) плохо согласуется как с симметричным, так и с асимметричным дизамещением в корзине декаборана. Очевидно, что представленная диссертантом характеристика этого соединения недостаточна (требуется, как минимум данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и масс-спектрометрии) и вряд ли оно заслуживало включения в данную диссертационную работу.

5. Также неясно, что представляет собой структура продукта “ $(\text{Ph}_4\text{P})_n[2,6,3,7\text{-B}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{CCH}_3]_n$ ” или “ $(\text{Ph}_4\text{P})_n[2,6,3,7\text{-B}_{10}\text{H}_6(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2]_n$ ” (похоже обе формулы неверны), если судить по Рис. 83, то имеется полимерная цепочка из *клозо*-декаборатных фрагментов, связанных малонатными мостиками в карбоксониевой форме. В таком случае заряд каждого *клозо*-декаборатного аниона должен полностью компенсироваться двумя заместителями и становится непонятным присутствие тетрафенилфосфониевого катиона. К сожалению, диссертант не приводит никакого объяснения данного несоответствия.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Подводя итог вышесказанному, следует отметить, что работа И.Н. Клюкина представляет собой современное научное исследование, имеющее практический интерес. Результаты исследования можно рекомендовать к использованию на Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Московском технологическом университете, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и в ряде других организаций.

Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают результаты диссертационной работы.

Оценивая диссертационную работу в целом, считаем, что соискатель успешно справился с задачами исследования и по своей новизне, объему, научному и практическому значению диссертация И.Н. Клюкина соответствует пунктам 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК № 842 от 24.09.2013 года и отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор И. Н. Клюкин заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден 12 мая 2017 года на заседании коллоквиума № 164 Лаборатории алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС РАН.

Ведущий научный сотрудник  
Лаборатории алюминий- и  
борорганических соединений  
ИНЭОС РАН,  
доктор химических наук



И. Б. Сиваев

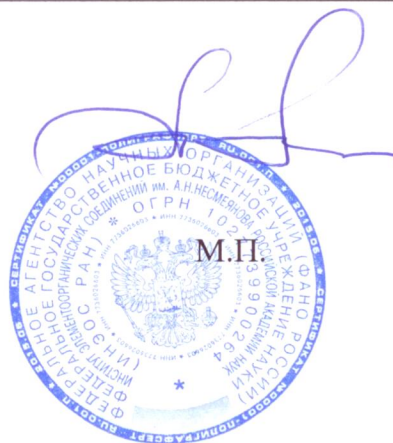
### Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Клюкина Ильи Николаевича на тему  
«Методы направленной функционализации производных клозо-  
декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор-кислород»  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Полное наименование 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
Почтовый индекс, адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 28.
Веб-сайт	<a href="http://www.ineos.ac.ru">http://www.ineos.ac.ru</a>
Телефон	+8(499) 135-61-65
Адрес электронной почты	larina@ineos.ac.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. M.Yu. Stogniy, M. V. Zakharova, I.B. Sivaev, I.A. Godovikov, A.O. Chizov, V.I. Bregadze (2013), Synthesis of new carborane-based amino acids, Polyhedron. V.55, P.117–120. 2. M.V. Zakharova, I.B. Sivaev, S.A. Anufriev, S.V. Timofeev, K.Yu. Suponitsky, I.A. Godovikov, V.I. Bregadze (2014), A new approach to the synthesis of functional derivatives of <i>nido</i> -carborane: alkylation of [9-MeS- <i>nido</i> -7,8-C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ]-, Dalton Trans., V.43, № 13, P. 5044-5053. 3. A.V. Shmal'ko, M.Yu. Stogniy, G.S. Kazakov, S.A. Anufriev, I.B. Sivaev, L.V. Kovalenko, V.I. Bregadze (2015). Cyanide free contraction of disclosed 1,4-dioxane ring as a route to cobalt bis(dicarbollide) derivatives with short spacer between the boron cage and terminal functional group. Dalton Trans., V.44, № 21, P.9860–9871.

Директор ИНЭОС РАН,  
академик

«И» марта 2017 г.



А.М. Музафаров