

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской  
академии наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от «07» июня 2017 г., протокол № 21

О присуждении Клюкину Илье Николаевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Методы направленной функционализации производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрической связью бор–кислород» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 29 марта 2017 года, протокол № 19, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Клюкин Илья Николаевич, 1991 года рождения, в 2013 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», в 2017 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук). Обучение в аспирантуре совмещал с работой в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории химии легких элементов и кластеров.

Диссертационную работу соискатель Клюкин Илья Николаевич выполнял в лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научный руководитель – **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.

Официальные оппоненты:

**Бокач Надежда Арсеньевна**, доктор химических наук, профессор кафедры физической органической химии, Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,

**Гришин Иван Дмитриевич**, кандидат химических наук, заведующий лабораторией органического синтеза и радикальных процессов, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ).

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, г. Москва, в своем положительном заключении, утвержденном директором ИНЭОС РАН академиком РАН Музафаровым Азизом Мансуровичем, составленном ведущим научным сотрудником лаборатории алюминий- и борорганических соединений ИНЭОС РАН, доктором химических наук Сиваевым Игорем Борисовичем, указала, что соискатель успешно справился с задачами исследования, и по своей новизне, объёму, научному и практическому значению диссертация Ильи Николаевича 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 Илья Николаевич



Клюкин заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе 11 работ по теме диссертации, из них – 4 статьи, опубликованные в профильных рецензируемых научных журналах. В опубликованных диссертантом и соавторами работах полностью отражены основные результаты диссертационной работы (1. Клюкин И.Н., Жданов А.П., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Новые методы получения гидроксид-к closo-декаборатов  $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$  (n=1, 2) // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. С. 1559–1563. 2. Klyukin I.N., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu., Razgonyaeva G.A., Grigoriev M.S., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Synthesis and reactivity of *closo*-decaborate anion derivatives with multiple carbon-oxygen bonds // Inorganic Chemistry Communications. 2014. V. 50, P. 28–30. 3. Klyukin I.N., Kubasov A.S., Limarev I.P., Zhdanov A.P., Matveev E.Yu., Polyakova I.N., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. The new approach to formation of *exo* Boron-Oxygen bonds from the decahydro-*closo*-decaborate(2–) anion // Polyhedron. 2015. V. 101, P. 215–222. 4. Zhdanov A.P., Klyukin I.N., Bykov A.Yu., Grigoriev M.S., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. Nucleophilic Addition of Alcohols to Anionic  $[2-B_{10}H_9NCR]^-$  (R = Et, t-Bu): An Approach to Producing New Borylated Imidates // Polyhedron. 2017. V. 23. P. 176–183), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так, разработаны методы направленной функционализации *к closo*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-кислород, в том числе предложены и реализованы оригинальные подходы, позволяющие с высокими выходами и селективностью создавать соединения с различным типом заместителей, содержащих *экзо*-полиэдрические связи бор-кислород (оксониевых, карбоксониевых, карбоксилатных и гидроксопроизводных).

На автореферат поступили отзывы доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения РАН **Салдина Виталия**

**Ивановича**; кандидата химических наук, доцента кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких химических технологий Московского Технологического Университета **Рукк Наталии Самуиловны**, кандидата химических наук, руководителя группы синтеза инновационных активных фармацевтических соединений ЗАО «Биокада» **Миндича Алексея Леонидовича**.

В поступивших отзывах отмечается новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечены единичные случаи вольного обращения с научной терминологией, наличие опечаток в тексте реферата, также не уточнено, чем продиктован выбор электрофильных индукторов для получения оксониевых и карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всем аспектам диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. *Разработаны и реализованы* новые подходы к направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе реакций экзо-полиэдрического замещения  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{10}H_{11}]^-$ .

2. *Предложен и применен* новый способ получения оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10-n}(OR'R'')_n]^{(2-n)-}$ , где  $n=1, 2$ .

3. *Установлено*, что взаимодействие аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  с карбоновыми кислотами и их сложными эфирами имеет ступенчатый характер. На первой стадии образуются монозамещенные производные *клозо*-декаборатного аниона [2-



$B_{10}H_9OC(OR')R]^-$ , склонные к внутримолекулярному замещению. Дальнейшее нагревание приводит к *орто*-дизамещенным продуктам  $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$ .

4. *Разработаны* подходы к получению бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно *экзо*-полиэдрические связи B–O и B–N.

Применительно к проблематике диссертации:

1. Результативно *использован* комплекс экспериментальных методик, позволяющих варьировать степень замещения и региоселективность в замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор–кислород.

2. В диссертационной работе *впервые изложены и научно обоснованы* аргументы, доказывающие возможность дипротонирования *клозо*-декаборатного аниона с образованием нейтрального кластера  $[B_{10}H_{12}]^0$ .

3. *Изучено* взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с циклическими эфирами в присутствии трифторметансульфоновой кислоты  $CF_3SO_3H$ . Степень замещения в *клозо*-декаборатном анионе зависит от количества  $CF_3SO_3H$  и условий синтеза. Так, в присутствии одного эквивалента индуктора образуются монозамещенные оксониевые производные  $[2-B_{10}H_9(OR'R'')]^-$ , тогда как в случае 2 эквивалентов  $CF_3SO_3H$  образуются  $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR'R'')]_2^0$ .

4. *Изучена* реакционная способность бифункциональных производных  $[B_{10}H_8(OR'R'')(NCR)]^0$  по отношению к спиртам с целью получения гидролитически стабильных продуктов  $[B_{10}H_8(OR'R'')(N(OCH_2CH_3)CR)]^0$ .

5. *Разработан* новый метод синтеза гидрокси-*клозо*-декаборатов  $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$ ,  $n=1, 2$ , основанный на взаимодействии карбоксилатных и карбоксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с водно-спиртовым раствором гидразина  $N_2H_4 \cdot H_2O$ . Для дизамещенных продуктов получены два региоизомера  $[2,7-B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$  и  $[2,6-B_{10}H_8(OH)_2]^{2-}$  (получен впервые).

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1. В ходе выполнения диссертационной работы *разработаны* новые подходы к получению борсодержащих молекулярных платформ на основе производных *клозо*-декаборатного анион с *экзо*-полиэдрической связью В–О. Полученные производные могут выступать как перспективные синтоны для дальнейших химических модификаций с целью создания на их основе разнообразных неорганических и бионеорганических систем.

2. *Разработаны* удобные схемы получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_8(OR'R'')(N(OCH_2CH_3)CR)]^0$ , а также дизамещенных оксониевых производных  $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR'R'')_2]^0$ . Полученные соединения позволяют создавать борсодержащие молекулярные ансамбли, содержащие несколько активных групп, например, транспортную и флуоресцирующую.

3. *Предложены* подходы к получению производных общего вида  $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$ . Карбоксониевые производные *клозо*-декаборатного аниона обладают повышенной гидролитической устойчивостью и не окисляются кислородом воздуха. Данный класс соединений является перспективным для создания производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих фрагменты биологически активных кислот.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

1. Синтетические эксперименты выполнены с применением стандартного оборудования, по воспроизводимым методикам.

2. Применение методик синтеза и физико-химических исследований новых соединений аргументированы и научно обоснованы.

3. Анализ состава и свойств синтезированных соединений осуществлялся в соответствии с апробированными методиками на современном оборудовании мирового уровня, прошедшем необходимую сертификацию, что позволяет гарантировать получение достоверных результатов (ЦКП ИОНХ РАН, ЦКП ИРЕА, ЦКП ИФХЭ РАН).

4. Достоверность и корректность интерпретации полученных результатов инструментальных методов анализа обусловлены использованием новейших



версий сертифицированных и постоянно обновляемых программ и баз данных, что позволяет полностью исключить возможность неоднозначной интерпретации.

5. Использование современных методик анализа и обработки полученных данных свидетельствует о практически полном нивелировании влияния отрицательных факторов, как-то: случайных погрешностей, выбросов и др., на результаты эксперимента.

6. Данные, полученные в работе, согласуются с достоверными литературными сведениями.

Личный вклад соискателя – Клюкина Ильи Николаевича состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), а также на всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, разработки и реализации экспериментальных методик синтеза исследуемых кластерных соединений (некоторые эксперименты проведены совместно с коллегами, чья роль отмечена в диссертации и автореферате), в обобщении, анализе и интерпретации полученных результатов, а также подготовке их к публикации в рецензируемых изданиях и представлению на российских и международных конференциях.

Таким образом, *диссертация Клюкина Ильи Николаевича является **научно-квалификационной работой**, в которой решена важная задача неорганической химии – разработаны методы направленной функционализации аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с использованием в качестве стартовых соединений производных с экзополлиэдрической связью бор–кислород, в том числе предложены и реализованы оригинальные подходы, позволяющие с высокими выходами и селективностью создавать соединения с различным типом заместителей (оксониевых, карбоксониевых, карбоксилатных и гидроксопроизводных).*

Диссертационная работа Клюкина Ильи Николаевича соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и областям исследований, а также критериям, установленным в пп. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор является

высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

На заседании от «07» июня 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Ключину Илье Николаевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве **21** человек, из них **14** докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из **25** человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту - **нет** человек, проголосовали: за - **21**, против - **нет**, недействительных бюллетеней - **нет** (протокол заседания счетной комиссии №8 от 07.06.2017).

Председатель диссертационного совета,  
академик



Кузнецов Николай Тимофеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Быков Александр Юрьевич

07.06.2017

