

«Утверждаю»
Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им.
Н.С.Курнакова Российской академии наук
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН В.К. Иванов

«14» марта 2017 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Методы направленной функционализации производных *клозо-* декаборатного аниона с *экзо-*полиэдрической связью бор-кислород» выполнена в Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2013-2017 г.г. обучался в аспирантуре ИОНХ РАН (удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 6/17). С 2014 г. – по настоящее время, соискатель Клюкин Илья Николаевич работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук старшим лаборантом с высшим профессиональным образованием.

Научный руководитель - член-корреспондент РАН, доктор химических наук Жижин Константин Юрьевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Клюкиным Ильей Николаевичем проведен детальный анализ основных подходов к функционализации кластерных анионов бора, особое внимание уделено реакциям экзо-полиэдрического замещения в *клозо*-декаборатном анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Рассмотрены подходы к функционализации аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ на основе электрофильных, радикальных и нуклеофильных процессов. Систематизированы основные методы создания экзо-полиэдрической связи бор-кислород на основе реакций электрофильно-индуцируемого нуклеофильного замещения.

В методической части диссертации описаны физико-химические методы анализа и приемы, примененные при выполнении экспериментов.

Экспериментальная часть посвящена разработке и описанию новых методик, а также последовательности их применения при проведении исследования.

Рассматриваемое исследование является актуальным, поскольку в данной работе разработаны методы направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе реакций экзополиэдрического замещения $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с простыми циклическими и ациклическими эфирами, а также карбоновыми кислотами. Предложенные подходы позволяют с высокими выходами и селективностью создавать функционализированные производные с различным типом заместителей, содержащие экзо-полиэдрические связи бор-кислород (оксониевые, карбоксониевые, карбоксилатные и гидроксопроизводные).

Полученные данные о методах направленной функционализации *клозо*-боратных анионов вносят весомый вклад в развитие разработки молекулярных борсодержащих платформ для ^{10}B -нейтронозахватной терапии опухолей.

В диссертации Клюкина Ильи Николаевича «Методы направленной функционализации производных *клозо*-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор-кислород» поставлены и решены практически значимые и актуальные проблемы неорганической химии, заключающиеся в разработке подходов к получению новых неорганических веществ – замещенных производных *клозо*-боратных анионов и созданию материалов на их основе.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад Клюкина Ильи Николаевича в работы, выполненные в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), а также во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, обобщении, анализе и интерпретации их результатов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Использование в работе современных методов исследования, данные которых не противоречат друг другу, представление и обсуждение полученных результатов на ряде российских и международных конференциях позволяют судить о достоверности проведенных исследований и корректности сделанных выводов.

Выводы, сделанные Клюкиным И.Н. в диссертации научно обоснованы и представляют собой аналитическое обобщение результатов экспериментальной работы, выполненной с применением современных методов физико-химических методов анализа.

Научная новизна результатов проведенных исследований.

Разработаны методы направленной функционализации *клозо*-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).

Изучено взаимодействие *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с простыми эфирами в присутствии электрофильного индуктора трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H . Так в присутствии одного эквивалента индуктора образуются монозамещенные оксониевые производные $[2-B_{10}H_9(OR_1R_2)]^-$. Тогда как в случае 2 эквивалентов CF_3SO_3H , образуются $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR_1R_2)_2]$.

Созданы основы для получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно *экзо*-полиэдрические связи В-О и В-N. На основе взаимодействия оксониевого производного $[B_{10}H_8(OR_1R_2)]^+$ с органическими нитрилами RCN в присутствии трифторметансульфоновой кислоты были получены производные общего вида $[B_{10}H_8(OR_1R_2)(NCR)]^+$.

Найдено, 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 вида $[2-B_{10}H_9OC(OR_2)R_1]^-$, При дальнейшем нагревании образуются производные общего вида $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$.

Практическая значимость результатов проведенных исследований.

В ходе выполнения проекта 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.

Разработаны удобные схемы получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_8(OR_1R_2)(N(OCH_2CH_3)CR_3)]^+$, а также дизамещенных оксониевых производных $[2,7(6)-B_{10}H_8(OR_1R_2)_2]^+$. Полученные соединения позволяют создавать борсодержащие молекулярные ансамбли, содержащие несколько активных групп, например транспортную и флуоресцирующую.

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.

Ценность научных работ соискателя заключается в разработке новых подходов к получению оксониевых производных *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10-n}(OR_1R_2)_n]^{(2-n)-}$, где $n=1,2$, заключающихся в использовании в качестве электрофильного агента трифторметансульфоновой кислоты CF_3SO_3H .

Созданы основы для получения бифункциональных производных *клозо*-декаборатного аниона, содержащих одновременно *экзо*-полиэдрические связи В-О и В-N. На основе взаимодействия оксониевого производного $[B_{10}H_8(OR_1R_2)]^+$ с органическими нитрилами RCN в присутствии трифторметансульфоновой кислоты были получены производные общего вида $[B_{10}H_8(OR_1R_2)(NCR)]$.

Найдено, 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 вида $[2-B_{10}H_9OC(OR_2)R_1]^-$, а нуклеофильная атака осуществляется карбонильным атомом кислорода реагента. При дальнейшем нагревании образуются производные общего вида $[2,6-B_{10}H_8O_2CR]^-$.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертация Ключкина Ильи Николаевича соответствует паспорту специальности 02.00.01- неорганическая химия по формуле и областям исследований(П.1, П.2, П.3, П.5.).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты работы полностью опубликованы в 4 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включённых Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, 7 тезисах российских и международных конференций:

1) И.Н.Ключкин, А.П.Жданов, Г.А.Разгоняева, К.Ю.Жижин, Н.Т.Кузнецов Новые методы получения гидроксидов *клозо*-декаборатов $[B_{10}H_{10-n}(OH)_n]^{2-}$ ($n=1,2$).//

Журнал неорганической химии, 2013, 58, С. 1559–1563.

2) I.N. Klyukin, A.P. Zhdanov, E.Yu. Matveev, G.A. Razgonyaeva, M.S. Grigoriev, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov 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., A.S.Kubasov, I.P. Limarev, A.P.Zhdanov, E.Yu.Matveev, I.N. Polyakova, K.Yu.Zhizhin, N.T.Kuznetsov 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., I.N.Klyukin, A.Yu. Bykov, M.S.Grigoriev, K.Yu.Zhizhin, N.T.Kuznetsov Nucleophilic Addition of Alcohols to Anionic [2-B₁₀H₉NCR]- (R = Et, t-Bu): An Approach to Producing New Borylated Imidates. // Polyhedron 2017 V 23 P. 176-183.

В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

Таким образом, диссертация Клюкина Ильи Николаевича является **научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для неорганической химии – разработка методов направленной функционализации клозо-декаборатных анионов.**

Работа Клюкина Ильи Николаевича полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в редакции от 21.04.2016), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Методы направленной функционализации производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор-кислород» Клюкина Ильи Николаевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров от 14 марта 2017 г.

Присутствовало на заседании 25 человек, из них докторов химических наук - 9, в том числе по специальности 02.00.01 - 6, кандидатов химических наук - 7.

Результаты голосования: «за»- 25 чел., «против»- 0 чел., «воздержалось»- 0 чел.

Протокол № 2 от 14 марта 2017 г.

Председатель коллоквиума, Заведующий лабораторией химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, академик



Кузнецов Н.Т.

Ученый секретарь коллоквиума лаборатории химии лёгких элементов и кластеров, старший научный сотрудник, кандидат химических наук



Авдеева В.В.