

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию

Кубасова Алексея Сергеевича

«Синтез и реакционная способность замещенных производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера»,

представленной на соискание степени кандидата химических наук по специальности

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация А.С. Кубасова направлена развитие химии каркасных соединений бора – боранов, которые представляют большой практический интерес с точки зрения таких применений как получение новых термостойких материалов и борнейтронозахватная терапия онкологических заболеваний. Существенно расширить сферу применения боранов возможно за счет их функционализации, в частности, синтеза серосодержащих производных. Данная область химии боранов была изучена недостаточно, в литературе были описаны отдельные примеры получения соединения этого типа, что обусловило высокую *актуальность* диссертационного исследования. Одной из основных проблем функционализации боранов является возможность образования нескольких изомеров. Эту возможность определяют, прежде всего, электронные факторы, чье влияние не может быть учтено *a priori* (например, с помощью популярного в наше время компьютерного моделирования) для всех возможных комбинаций исходных веществ и катализаторов. Соответственно, на первый план выходит чисто эмпирический поиск наиболее оптимальных методов для функционализации боранов, основанный на тщательной синтетической работе, что является одним из наиболее привлекательных сторон данной диссертации. В исследовании А.С. Кубасова большинство изученных соединений содержат *клозо-декаборановый* фрагмент, связанный с одним или несколькими атомами серы. Для получения серосодержащих производных с полиэдрическим *клозо-декаборановым* фрагментом диссертант разработал новые синтетические методики, установил закономерности реакций, протекающих по механизмам нуклеофильного, электрофильного и радикального замещения и, наконец, выделил и охарактеризовал конечные продукты с помощью физико-химических методов. Все это составило *научную новизну* данной работы.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор методов и подходов, применяемых для получения серосодержащих высших боранов и дальнейшей их модификации. В этой главе диссертант следует определенной схеме изложения литературных данных,

начиная со связи между строением боранов и возможной региоселективностью реакций получения их производных. На основании связи строения боранов с их реакционной способностью обоснована предпочтительность использования нуклеофильного замещения в условиях кислотного катализа для синтеза серосодержащих производных *клозо*-додекаборана. Эти реакции обладают высокой региоселективностью, что является важным преимуществом по сравнению с другими возможными реакциями. Несмотря на низкую селективность электрофильных и радикальных реакций, им также было уделено внимание в литературном обзоре, потому что они позволяют получить производные *клозо*-додекабора, которые иным образом не могут быть синтезированы. Важное место в данной главе уделено обзору реакций модификации серосодержащих производных. В схемах таких модификаций почти всегда фигурирует сульфонилдодекаборат-анион $[B_{10}H_{10}SH]^-$, являющийся там ключевым элементом. Таким образом, разнообразие химических свойств данного аниона оправдывается его использованием для выполнения большей части данной диссертационной работы.

Вторая глава является описанием методик синтеза и физико-химических исследований, кроме того, приводится описание изготовления мембран для проведения электрохимических процессов. Данное описание характеризуется лаконичностью и содержит только самую необходимую информацию.

Наиболее важной является третья глава, в которой обсуждаются полученные результаты. Она занимает наибольший объем и в ней можно выделить ряд частей, которые связаны единой логикой. Первый раздел описывает получение солей катиона $[B_{10}H_{10}SH]^+$. Для получения производных декаборана было решено использовать реакцию с нуклеофилами, результаты которой наиболее предсказуемы. Для этого на основе литературных данных были усовершенствованы существующие методики синтеза и разработаны новые. Для реакций с каждым типом нуклеофильных агентов (тиоэфирами, тиомочевинами, тиоаминами) выделены отдельные разделы, что упрощает для стороннего читателя анализ большого числа экспериментальных данных. Все превращения были проведены под тщательным контролем, который осуществлен с помощью спектроскопии ЯМР и ИК. Это позволило диссертанту детектировать промежуточные соединения и выявить влияние на конверсию концентрации катализатора (кислоты Льюиса или Брэнстеда). В итоге была получена тетрабутиламмониевая соль $[B_{10}H_{10}SH]^+$ в препаративных количествах с высоким выходом (~90%).

Модификации аниона $[B_{10}H_{10}SH]^-$ посвящена следующая часть, объединяющая несколько разделов. Реакции алкилирования дибромэтаном позволили соединить два полиэдрических фрагмента двумя алкильными мостиками (производное серосодержащего гетероциклдитиоксана). Наличие двух массивных заместителей позволило снизить барьеры инверсии шестичленного дитиоксанового цикла и наблюдать с помощью спектроскопии ЯМР

его конформационные превращения. Не менее интересной является реакция с иодацетамидом. С помощью реакции алкилирования было получено также сложноэфирное производное, которое, подвернувшись далее гидролизу, дало замещенный декаборан с двумя карбоксильными группами. По сути, диссертантом продемонстрировано, что длиной гидрофобной части молекулы можно относительно просто управлять, что очень важно для создания липофильных соединений или мембран. Кроме того, полученные производные аниона $[B_{10}H_{10}SH]^-$, несомненно, должны привлечь внимание как потенциальные лиганды для синтеза новых катализаторов и координационных металл-органических полимеров.

Полученные в реакции ацилирования тиоэфиры характеризовались достаточной гидролитической стабильностью. Закономерности их гидролиза были изучены с помощью спектроскопии ЯМР.

Отдельными частями является обсуждение данных рентгеноструктурного анализа, полученных для соединений, описанных в предыдущих частях. Тщательное обсуждение длины связи В-S_В серосодержащих производных декаборана можно считать своего рода данью традиции. К сожалению, точных закономерностей, связывающих структуру и реакционную способность, в диссертации вывести не удалось. С другой стороны, приведенные данные по длинам связей достаточно хорошо иллюстрируют электронодонорное/акценторное влияние серосодержащих заместителей на полиэдрический декаборановый фрагмент. Более важным является то, что в диссертации достаточно большое внимание уделено исследованию особенностей кристаллической упаковки изученных соединений. Действительно, некоторые из полученных соединений содержат амино-, гидроксильные или карбоксильные группы, за счет которых анионы в кристалле объединяются в различные ассоциаты в зависимости от числа таких групп. Дополнительным фактором ассоциации может быть также координация групп В-Р с металлами, а также слабые водородные связи. Энергия водородных связей была проанализирована с точки зрения межатомных расстояний А...D (А = О, D = О, N), что вполне достаточно для оценки общей прочности наиболее сильных межмолекулярных связей. Полученная информация может быть ценной для предсказания поведения анионов в водных растворах, тем более что одним из перспективных применений синтезированных производных аниона $[B_{10}H_{10}SH]^-$ являются материалы для мембран.

Перспективность использования диалкильных производных аниона $[B_{10}H_{10}SH]^-$ была продемонстрирована на примере соли, содержащей два длинноцепных декактильных фрагмента. Показано, что в полимерной мембране, изготовленной на основе данной соли, катион цезия селективно обменивается на катионы лития или уранила, что позволяет использовать ее в качестве сенсора. По аналогии с кристаллическими структурами можно предположить, что декаборановые фрагменты и катионы цезия в мембране образуют слои

(своего рода «микрофазы»), доступные для проникновения раствора, а декактильные фрагменты связаны с макромолекулами полимерной основы слабыми гидрофобными взаимодействиями.

Работа является значимым и целостным исследованием, но вместе с этим обладает и некоторыми недостатками, которые обусловили ряд замечаний:

1. Неудобная для восприятия сторонним читателям структура главы, посвященной обсуждению результатов. Диссертационная работа выполнена по классической схеме (три основные главы: обзор литературы, экспериментальная часть и обсуждение результатов). При обсуждении, возможно, было бы более уместным не выносить рассмотрение рентгеноструктурных данных в отдельную часть, а рассматривать их по ходу обсуждения синтеза соединений. Сопоставление спектроскопических и структурных данных могло быть особенно полезно для соединения, содержащего тиоксановый фрагмент (судя по данным рентгенодифракционного исследования, соединение разупорядочено, при этом в спектрах ЯМР наблюдаются конформационные превращения).
2. Сложная ситуация с нумерацией. Нумерация введена для полученных соединений и приведена в главе 2. Но при обсуждении синтеза эта нумерация почти не используется. Потом она опять возникает при обсуждении рентгеноструктурных данных. Но вместе с этим, в подписях рисунков для соединений приводится химическая формула, а номер соединения отсутствует. Все это затрудняет анализ данных.
3. Следовало бы полнее охарактеризовать характеристики мембран, изготовленных на основе производного с декактильными цепями. Одной из важных характеристик, определяющих эффективность использования мембран, является массовая доля обсуждаемого соединения и долговечность. Какое минимальное количество цезиевой соли необходимо мембране и в течение какого времени она покажет снижение селективности?
4. Неудачные выражения в тексте диссертации. Например, «высота N-пирамид», вместо более уместного «отклонение атома азота из плоскости заместителей» (лучше всего использовать сумму углов при атоме азота для оценки его пирамидальности). Кроме того, в тексте встречаются «создание контактов (водородных связей)», «независимая ячейка структуры» и др. Создаётся впечатление, что появление этих выражений является следствием калькирования англоязычных терминов.

Сформулированные замечания не умаляют значения полученных результатов. Диссертация А.С. Кубасова прфодолжает лучшие традиции научной школы в области изучения бороводородов, возглавляемой акад. Н.Т. Кузнецовым.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания в Московском государственном университете, Новосибирском государственном университете, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте элементоорганических соединений РАН и других учреждениях.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 4 статьях в научных журналах, рекомендованных и определенных перечнем ВАК, 14 тезисах докладов научных конференций. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные. По актуальности, новизне и значимости полученных результатов, уровню решения научной задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа А.С. Кубасова отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции), а ее автор Кубасов Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,

ведущий научный сотрудник

Лаборатории рентгеноструктурных исследований

Федерального государственного учреждения науки

Института элементоорганических соединений

им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук,

доктор химических наук по специальностям

02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Корлюков Александр Александрович

Тел.: 8 (499) 135-92-14; e-mail: alex@xrlab.ineos.ac.ru

Корлюкова А.А. _____

А.А. Корлюкова

«30» мая 2018 г.

Подпись А.А. Корлюкова заверяю.

Ученый секретарь

Иванов И.И.



Гудак В.А. (И.)

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Кубасова Алексея Сергеевича на тему
**«Синтез и реакционная способность замещенных производных клозо-
 декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера»**
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Корлюков Александр Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04- Физическая химия 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
Подразделение	Лаборатория рентгеноструктурных исследований
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28
Телефон	+7 (499) 135-9214
Адрес электронной почты	alex@xrlab.ineos.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Kravchenko EA, Gippius AA, Korlyukov AA, Vologzhanina AV, Avdeeva VV, Malinina EA, Ulitin EO, Kuznetsov NT (2016) Secondary interactions in decachloro-closo-decaborates $R_2[B_{10}Cl_{10}]$ ($R = Et_3NH^+$, Ph_4P^+, and $[Ag(NH_3)_2]^+$): ^{35}Cl NQR, PW-DFT, and X-ray studies. Inorg Chim Acta 447:22–31 . doi: 10.1016/j.ica.2016.03.025</p> <p>2. Vologzhanina AV, Korlyukov AA, Avdeeva VV, Polyakova IN, Malinina EA, Kuznetsov NT (2013) Theoretical QTAIM, ELI-D, and Hirshfeld Surface Analysis of the Cu–(H)B Interaction in $[Cu_2(bipy)_2B_{10}H_{10}]$. J Phys Chem A 117:13138–13150 . doi: 10.1021/jp405270u</p> <p>3. Smol'yakov AF, Korlyukov AA, Dolgushin FM, Balagurova EV, Chizhevsky IT, Vologzhanina AV (2015) Studies of Multicenter and Intermolecular Dihydrogen B–H···H–C Bonding in $[4,8,8'-exo\{-PPh_3Cu\}-4,8,8'-(\mu-H)^3\text{-commo-}3,3'\text{-Co}(1,2-C_2B_9H_9)(1',2'\text{-}C_2B_9H_{10})]$. Eur J Inorg Chem 2015:5847–5855 . doi: 10.1002/ejic.201501029</p> <p>4. Vologzhanina AV, Belov AS, Novikov VV, Dolganov AV, Romanenko GV, Ovcharenko VI, Korlyukov AA, Buzin MI, Voloshin YZ (2015) Synthesis and Temperature-Induced Structural Phase and Spin Transitions in Hexadecylboron-Capped Cobalt(II) Hexachloroclatrochelate and Its</p>

Diamagnetic Iron(II)-Encapsulating Analogue. *Inorg Chem* 54:5827–5838 . doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00546
5. Bilyachenko AN, **Korlyukov** AA, Vologzhanina AV, Khrustalev VN, Kulakova AN, Long J, Larionova J, Guari Y, Dronova MS, Tsareva US, Dorovatovskii PV, Shubina ES, Levitsky MM (2017) Tuning linkage isomerism and magnetic properties of bi- and tri-metallic cage silsesquioxanes by cation and solvent effects. *Dalton Trans* 46:12935–12949 . doi: 10.1039/C7DT02017A

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н.



Гулакова Е.Н.