

УТВЕРЖДАЮ



Ректор РХТУ им. Д.И.Менделеева
доктор химических наук, профессор


А. Г. Мажуга


2018 года

ОТЗЫВ

ведущей организации о диссертационной работе А.С. Кубасова "Синтез и реакционная способность замещенных производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Систематические исследования в области химии кластерных соединений бора, выполняемые в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова под руководством член-корр. РАН К.Ю. Жижина и акад. РАН Н.Т.Кузнецова, позволили создать методики модифицирования кластерных анионов бора и определить главные направления их использования. При этом анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ представляет собой удобный синтон для молекулярного дизайна перспективных веществ для создания фотолюминесцентных систем, разработки мембран для полимерных электродов и ионных жидкостей для биологического транспорта изотопов при проведении радиотерапии. Серосодержащие производные клозо-боратных анионов успешно используются в клинической практике лечения злокачественных опухолей головного мозга. Однако описанные в литературе методы получения таких производных мало селективны и имеют низкие выходы. Поэтому работа А.С. Кубасова, посвященная созданию методов направленного синтеза серосодержащих клозо-декаборатов и изучению их реакционной способности, несомненно, актуальна и своевременна.

Диссертационная работа построена традиционным образом и состоит из введения, трех глав основного текста, выводов и списка цитированной литературы, включающего 97 наименований. Во введении автором кратко сформулированы основные цели и задачи исследования, подчеркнута актуальность диссертации, акцентировано внимание на научной новизне и практической ценности диссертационной работы.

Первая глава диссертации представляет собой анализ и обобщение литературных данных по вопросам строения клозо-бороводородных анионов, вариантов модификации методов синтеза бороводородов со связью В – S, реакций образования комплексных соединений с участием названных веществ. Обзор производит хорошее впечатление, демонстрируя уверенное и активное владение литературой по теме диссертационной работы, критическое осмысление полученной из нее информации. По итогам литературного обзора автор делает заключение, в котором совершенно оправданно обращает внимание на тот факт, что реакционная способность серосодержащих производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ мало изучена, в литературе описано лишь небольшое число методов синтеза таких замещенных клозо-декаборатов, хотя перспективность этих соединений в силу их высокой реакционной способности, наличия возможности множества способов модификации и создания разнообразного круга производных с различными заместителями, очевидна.

Во второй главе, названной “Экспериментальная часть”, кратко перечислены использованные в работе приборы для снятия спектров (ИК-, ЯМР-, масс-), проведения рентгеноструктурного анализа, аналитических операций; описаны применявшиеся в работе методы очистки и синтеза исходных веществ, содержащих производные клозо-декаборатного аниона. Кроме того, в этой главе приведена информация о взаимодействии клозо-декаборатных анионов с тиокарбонильными соединениями и тиоэфирами, описана методика получения сульфанил-клозо-декаборатного аниона, результатов его алкилирования и ацилирования, включая информацию о стабильности этих производных. Страницы 72 и 73 представляют собой таблицу основных кристаллографических данных, параметров эксперимента и уточнений структур монокристаллов 12 соединений. Во второй главе также представлены результаты определения элементного состава синтезированных соединений и их спектральные характеристики. В результате в диссертационной работе А.С. Кубасова синтезированы более сотни новых соединений, для 12 из них установлены кристаллические структуры. Это, несомненно, большой и серьезный вклад в неорганическую химию производных бороводородов.

Последняя глава диссертации посвящена обсуждению полученных результатов, среди которых наиболее важными и значимыми представляются следующие.

Развиты и реализованы на практике новые подходы к синтезу соединений клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор – сера, базирующиеся на реакциях нуклеофильного замещения. В работе установлено, что реакции с тиоэфирами, тиоамидами и тиомочевинами в большинстве случаев ведут к замещению атома водорода на серосодержащий нуклеофил. Автором развиты два новых подхода к получению сульфанил-клозо-декаборатного иона, их методики характеризуются высокими выходами, значительно превышающими приводимые в настоящее время в литературе.

Автором синтезированы разнообразные сульфониевые соли клозо-декаборатного аниона, они оказались устойчивыми к действию различных нуклеофилов, щелочному и кислотному гидролизу в широком диапазоне концентраций кислот и оснований. Такой результат позволяет надеяться на дальнейшую успешную модификацию органического заместителя.

В результате взаимодействия аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот получены тиоэфиры и изучена их устойчивость к щелочному и кислотному гидролизу в водных растворах, найдены условия наибольшей устойчивости и времена полураспада.

Автором сконструированы и протестированы электроды, селективные на катионы лития и уранила, содержащие полимерные мембраны на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил) фосфатом, содержащие в качестве активного компонента соль $Cs[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$. Определены диапазоны линейности и пределы обнаружения. Разработанные автором электроды после дополнительных исследований могут быть с успехом использованы для анализа водных растворов различного состава, содержащих в том числе и соли уранила.

Таким образом диссертация А.С. Кубасова представляет собой законченную научно-исследовательскую работу в области неорганической химии производных бороводородов, в которой развиты новые подходы к синтезу замещенных производных клозо-декаборатного аниона, базирующиеся на реакциях нуклеофильного замещения и ведущие к образованию экзо-полиэдрических связей бор-сера. Должным образом изучены физико-химические свойства этих соединений, их реакционная способность. Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне и, как уже отмечалось, является весомым вкладом в неорганическую химию бора и бороводородов.

Вопросы и замечания по работе.

1. В тексте диссертации и автореферата очень мало информации о точности (погрешности) использованных в диссертации физико-химических методов, в частности химического анализа и РСА. Необходимо было привести краткое обоснование числа значащих цифр (точности) получаемых аналитических и спектральных данных.
2. При характеристике использованных в работе гигроскопичных веществ, в частности растворителей, нет информации о содержании воды в них и ее возможном влиянии на результаты синтеза и физико-химические характеристики полученных соединений.
3. Согласно автореферату диссертации "личный вклад автора состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы..." и тут же приводится список из шести исследователей из различных организаций, выполнявших те или иные физико-химические измерения и анализы. Так что же делал автор из эксперимента, только синтез?
4. Не совсем ясно, почему автор изучал электроаналитические характеристики изготовленных ионселективных электродов именно в отношении катионов лития и уранила. Какое это имеет отношение к синтезированным в работе соединениям состава $Cs[B_{10}H_9S(C_nH_{2n+1})_2]$.
5. Данные РСА для 12 соединений приведены на стр. 72-73 без малейшего комментария.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер, подчеркивая активный интерес к диссертационной работе А.С.Кубасова, и не влияют на общую положительную оценку работы. Перед нами добротная, современная диссертационная работа в области неорганической химии соединений бора с весомым научным и практическим выходом.

Результаты диссертационной работы А.С. Кубасова могут представлять интерес для исследователей, работающих в области соединений бора и бороводородов, их можно рекомендовать для использования в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, ИФХ и Э РАН им. А.Н.Фрумкина, химическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова, институте химии Дальневосточного отделения РАН, институте неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева.

Опубликованные по теме диссертации статьи и тезисы докладов, а также автореферат диссертации, в достаточно полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Отзыв заслушан, обсужден и утвержден на заседании кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И.Менделеева от 16 мая 2018 года, протокол №9.

По объему и качеству синтетического и физико-химического эксперимента, практической значимости результатов и выводов работы для химии и технологии производных бороводородов диссертация А.С.Кубасова соответствует требованиям "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, отвечает паспорту специальности 02.00.01 по формуле и области исследования. Алексей Сергеевич Кубасов заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И.Менделеева, докт. хим. наук



В.В. Кузнецов

Профессор кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И.Менделеева, канд. хим. наук



А.Я. Дупал

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9,
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»,
+7(499)978-86-60, vitkuzn1@mail.ru

Подпись *В.В. Кузнецова, А.Я. Дупала*
УДОСТОВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Вадим Валентинович М.А.*
РХТУ им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РХТУ им. Д.И. Менделеева
Почтовый индекс, адрес организации	125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9
Веб-сайт	http://www.muctr.ru
Телефон	+7 (499) 978-86-57
Адрес электронной почты	asherbina@muctr.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)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Стандартная энтальпия образования иона Sn⁺⁴ в водном растворе. Гуров А.А., Соловьев С.Н., Горчакова Е.А., Дупал А.Я. Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки, № 6, с. 79-87 2. Термохимия растворов фуллерена C₆₀ в бензоле, толуоле, о-ксилоле и о-дихлорбензоле при 298.15 К. Ахапкина Т.Е., Крушева М.А., Соловьев С.Н., Фирер А.А. Журнал физической химии, том 91, № 2, с. 304-307 3. Corrosion resistance of Co–Cr–W coatings obtained by electrodeposition. Kuznetsov V.V., Filatova E.A., Telezhkina A.V., Kruglikov S.S. Journal of Solid State Electrochemistry, № 3, с. 1-10 4. Peculiarities of chromium electrodeposition from water – dimethylformamide solutions. Kuznetsov V.V., Pavlov L. N., Filatova E.A., Vinokurov E.G. Journal of Solid State Electrochemistry, том 22, № 1, с. 217-225 5. Novel push-pull fluorescent dyes – 7-(diethylamino)furo- and thieno[3,2- c]coumarins derivatives: structure, electronic spectra and TD-DFT study. Akchurin I.O., Yakhutina A. I., Bochkov A. Y., Solovjova N. P., Medvedev M.G., Traven V.F. Journal of Molecular Structure, I. 1160, s. 215-221 6. Экстракционное разделение U(VI), Pu(IV) и

	<p>Am(III) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом МТОА. Вольф А.С., Абашев Л.М., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Успехи в химии и химической технологии, том 31, № 10, с. 67-69</p> <p>7. Химия экстракции U(VI) из карбонатно-фторидных растворов карбонатом метилтриоктиламмония. Степанов С.И., Бояринцев А.В., Сан Тун, Чехлов А.А., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Доклады Академии наук, , том 460, № 5, с. 549-553</p>
--	--

Проректор по науке РХТУ им. Д.И. Менделеева,
доктор химических наук

Щербина А.А.

«30» мая 2018 г.

