

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 «20» июня 2018 г. протокол № 30

О присуждении Кубасову Алексею Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и реакционная способность замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера» по специальности 02.00.01 - неорганическая химия принята к защите 13 апреля 2018 года, протокол № 27, 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 Кубасов Алексей Сергеевич 1989 года рождения, в 2014 году окончил «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова», в 2018 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 Кубасов Алексей Сергеевич 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:

Корлюков Александр Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Гришин Иван Дмитриевич, доктор 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 образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва, в своем положительном заключении, утвержденном ректором РХТУ им. Д.И. Менделеева доктором химических наук, профессором Мажугой Александром Григорьевичем составленном профессорами кафедры общей и неорганической химии РХТУ доктором химических наук Кузнецовым Виталием Владимировичем и кандидатом химических наук Дупалом Алексеем Ярославовичем, указала, что диссертационная работа Кубасова Алексея Сергеевича по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов для неорганической химии соответствует п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 №842.

1) Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе 18 работ по теме диссертации, из них – 4 статей, опубликованные в профильных рецензируемых научных журналах. В опубликованных диссертантом и соавторами работах, полностью отражены основные результаты диссертационной работы (1. Кубасов А.С. Новый метод получения сульфанилпроизводного *клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ / А.С. Кубасов, Е.Ю. Матвеев, И.Н. Полякова, Г.А. Разгоняева, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. — 2015. — Т. 60. — №2. — С. 238–242; 2. Матвеев Е.Ю. Взаимодействие аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с нуклеофилами в присутствии галогенидов элементов IIIA и IVB групп / Е.Ю. Матвеев, А.С. Кубасов, Г.А. Разгоняева, И.Н. Полякова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // Журн. неорг. хим. — 2015.— Т. 60. — №7. С. 858–868; 3. Kubasov A.S. The method for synthesis of 2-sulfanyl closo-decaborate anion and its S-alkyl and S-acyl derivatives / A.S. Kubasov, E.S. Turishev, I.N. Polyakova, E.Yu. Matveev, K.Yu. Zhizhin, and N.T. Kuznetsov // J. Organomet. Chem. — 2017. — V. 828. — P. 106-115; 4. Kubasov A.S. Synthesis and stability studies of derivatives of the 2-sulfanyl-closo-decaborate anion $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ / A.S. Kubasov, E.Yu. Matveev, E.S. Turyshev, I.N. Polyakova, A.I. Nichugovskiy, K.Yu. Zhizhin, N.T. Kuznetsov // Inorganica Chimica Acta. — 2018. — V. 477. — P. 277.), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так, разработаны методы направленной функционализации *клозо*-декаборатного аниона на основе производных с *экзо*-полиэдрической связью бор-сера, в том числе предложены и реализованы оригинальные подходы, позволяющие с высокими выходами и селективностью получать соединения с различным типом заместителей, содержащих *экзо*-полиэдрические связи бор-сера (сульфониевых, меркапто производных и тиоэфиров *клозо*-декаборатного аниона).

На автореферат поступили отзывы кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) **Ольшевской Валентины Антоновны;**

кандидата химических наук, доцента кафедры Неорганической химии им. А.Н. Реформатского института тонких химических технологий Российского Технологического Университета **Рукк Наталии Самуиловны**.

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 наличие опечаток в тексте реферата. 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:

Разработаны и реализованы новые подходы получения производных клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрической связью бор-сера на основе реакций экзо-полиэдрического замещения $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}H_{11}]^{-}$ с тиокарбонильными соединениями и тиоэфирами.

Предложен и применен новый способ получения сульфанил-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$.

Установлено, что в реакциях первичных галогеналканов с анионом $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ образуются сульфониевые соли клозо-декаборатного аниона состава $[2-B_{10}H_9SR_2]^{-}$ ($R=-n-C_4H_9$, $-n-C_8H_{17}$, $-n-C_{12}H_{25}$, $-n-C_{18}H_{37}$, $-CH_2CHCH_2$, $-CH_2CCH$, $-CH_2Ph$, $-CH_2(4-PhNO_2)$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2CN$, $-CH_2CH_2CN$, $-CH_2COOEt$), в то время как при взаимодействии с изопропилбромидом образуется монозамещенное производное $[2-B_{10}H_9SCHMe_2]^{2-}$.

Разработаны подходы к получению тиоэфиров клозо-декаборатного аниона состава $[2-B_{10}H_9SCOR]^{2-}$ (где $R=Me, Ph, CF_3$) а так же изучена устойчивость данных анионов к щелочному и кислотному гидролизу в водных растворах.

Разработаны и протестированы Li^+ и UO_2^{2+} - селективные электроды с полимерными мембранами на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил)фосфатом, содержащие в качестве активного компонента соль $Cs[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$.

Применительно к проблематике диссертации:

1. Результативно использован комплекс экспериментальных методик, позволяющих селективно получать производные клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера.
2. Разработаны два новых подхода к получению сульфанил-клозо-декаборатного аниона: первый основан на взаимодействии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ с N,N' -этилентиомочевинной в присутствии трифторуксусной кислоты, второй – на восстановлении производных $[2-B_{10}H_9SC(N(CH_3)_2)_2]^-$ и $[2-B_{10}H_9SCH(N(CH_3)_2)]^-$ гидразином в водно-спиртовом растворе.
3. Показано, что в реакциях первичных галогеналканов с анионом $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ образуются сульфониевые соли клозо-декаборатного аниона состава $[2-B_{10}H_9SR_2]^-$ ($R=-n-C_4H_9, -n-C_8H_{17}, -n-C_{12}H_{25}, -n-C_{18}H_{37}, -CH_2CHCH_2, -CH_2CCH, -CH_2Ph, -CH_2(4-PhNO_2), -CH_2CH_2OH, -CH_2CN, -CH_2CH_2CN, -CH_2COOEt$), в то время как при взаимодействии с изопропилбромидом образуется монозамещенное производное $[2-B_{10}H_9SCHMe_2]^{2-}$. Полученные сульфониевые производные устойчивы к действию различных нуклеофилов, а также щелочному и кислотному гидролизу в очень широком диапазоне концентраций кислот и оснований. Данный факт позволяет проводить дальнейшую модификацию органического заместителя. Так, гидролизом аниона $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOEt)_2]^-$ было получено производное $[2-B_{10}H_9S(CH_2COOH)_2]^-$.
4. Изучено взаимодействие аниона $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$ с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот, которое приводит к образованию тиоэфиров состава $[2-B_{10}H_9SCOR]^{2-}$ (где $R=Me, Ph, CF_3$). Была изучена устойчивость данных

анионов к щелочному и кислотному гидролизу в водных растворах.

5. Разработаны Li^+ и UO_2^{2+} - селективные электроды с полимерными мембранами на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил)фосфатом, содержащие в качестве активного компонента соль $\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$. Диапазоны линейности для литий и уранил - селективных электродов составляют $10^{-2} - 10^{-4}$ и $10^{-2} - 10^{-6}$ М, вычисленные пределы обнаружения 2.1×10^{-5} и 1.6×10^{-7} , соответственно.

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

1. Разработаны новые методы получения сульфанил-клозо-декаборатного аниона, на основе реакций аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{11}]^-$ с тетраметилтиомочевинной и диметилтиофармамидом и последующем восстановлении продуктов реакции гидразином и аниона $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ с этилентиомочевинной.

2. Показано, что в реакциях взаимодействия первичных галогеналканов с анионом $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ образуются сульфониевые соли клозо-декаборатного аниона состава $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$ ($\text{R} = \text{-n-C}_4\text{H}_9, \text{-n-C}_8\text{H}_{17}, \text{-n-C}_{12}\text{H}_{25}, \text{-n-C}_{18}\text{H}_{37}, \text{-CH}_2\text{CHCH}_2, \text{-CH}_2\text{CCH}, \text{-CH}_2\text{Ph}, \text{-CH}_2(4\text{-PhNO}_2), \text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{-CH}_2\text{CN}, \text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}, \text{-CH}_2\text{COOEt}$), в то время как при взаимодействии с изопропилбромидом образуется монозамещенное производное $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCHMe}_2]^{2-}$.

3. Установлено, что взаимодействие аниона $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот приводит к образованию тиоэфиров состава $[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{SCOR}]^{2-}$ (где $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CF}_3$).

4. Разработаны и протестированы Li^+ и UO_2^{2+} - селективные электроды с полимерными мембранами на основе супрамолекулярных систем, пластифицированных трис(2-этилгексил)фосфатом, содержащие в качестве активного компонента соль $\text{Cs}[2\text{-B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]$.

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 позволяет утверждать 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 – Кубасова Алексея Сергеевича – состоял в участии в общей постановке задачи (в соответствии с развиваемым направлением), а также во всех экспериментальных и теоретических этапах исследования, разработке и реализации экспериментальных методик синтеза исследуемых кластерных соединений (некоторые эксперименты проведены совместно с коллегами, чья роль отмечена в диссертации и автореферате), обобщении, анализе и интерпретации их результатов, а также подготовке их к публикации в рецензируемых изданиях и представлению на российских и международных конференциях.

Таким образом, диссертация Кубасова Алексея Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача неорганической химии – предложена и реализована система новых методов модификации *клого-*

декаборатного аниона, в основе которой лежат реакции замещения при экзо-полиэдрическом атоме серы. Разработанные методы синтеза позволяют направленно создавать производные высших бороводородных анионов с заданным соотношением практически значимых свойств (гидрофильность/гидрофобность, тип и число донорных атомов/групп и др.)

Диссертационная работа Кубасова Алексея Сергеевича 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 «20» июня 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Кубасову Алексею Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве - **19** человек, из них - **13** 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 - **18**, против - **нет**, недействительных бюллетеней - **1** (протокол заседания счетной комиссии №12 от 20.06.2018).

Председатель диссертационного
совета, академик



Кузнецов Николай Тимофеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Быков Александр Юрьевич

21.06.2018