

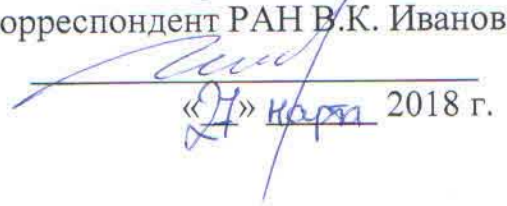
«Утверждаю»

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

  
«21» марта 2018 г.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

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

Диссертация «Синтез и реакционная способность замещенных производных  
клозо-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера»  
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 2014-2018 г.г. Кубасов Алексей Сергеевич  
обучался в аспирантуре ИОНХ РАН (удостоверение о сдаче кандидатских  
экзаменов № 21/18). С 2012 г. – по настоящее время, соискатель 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 Кубасовым Алексеем Сергеевичем проведен детальный анализ основных подходов направленной функционализации кластерных анионов бора, при этом особое внимание уделено реакциям экзо-полиэдрического замещения в *клозо*-декаборатном анионе  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ . Рассмотрены методы функционализации аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  основанные на электрофильных, радикальных и нуклеофильных процессах. Систематизированы и описаны основные подходы к созданию экзо-полиэдрических связей бор-сера в кластерных анионах бора, рассмотрены методы дальнейшей модификации соединений данного типа.

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 экзо-полиэдрического замещения в анионах  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{10}H_{11}]^{-}$  с тиокарбонильными соединениями и тетрагидротиофеном, разработаны новые методики получения сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}SH]^{2-}$ , получения сульфониевых производных и тиозфиров *клозо*-декаборатного аниона. Предложенные подходы позволяют с высокими выходами и селективностью создавать функционализированные производные с различным типом заместителей, содержащие экзо-полиэдрические связи бор-сера.

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

В диссертации Кубасова Алексея Сергеевича «Синтез и реакционная способность замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с экзо-полиэдрическими связями бор-сера» 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 Кубасова Алексея Сергеевича в работы, выполненные в соавторстве, состоял в участии в общей постановке задач (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.**

Исследование выполнено на передовом научном уровне, результаты работы были опубликованы в высокорейтинговых международных (*Inorganica Chimica Acta*, *J. Organometal. Chem.*) и ведущем отечественном (*Журн. неорг. хим.*) журналах, представлены на обсуждение в ряде российских и международных конференциях, что позволяет судить о достоверности проведенных исследований и корректности сделанных выводов.

Выводы, сделанные Кубасовым А.С. в диссертации, научно обоснованы и представляют собой аналитическое обобщение результатов экспериментальной работы, выполненной с применением современных методов физико-химического анализа.

### **Научная новизна результатов проведенных исследований.**

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 создавать соединения с различным типом заместителей, содержащих *экзо*-полиэдрические связи бор-сера (тиоэфиров, сульфониевых и меркаптопроизводных).

Созданы новые методы получения сульфанильного производного *клозо*-декаборатного аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ , позволяющие с высокими выходами получать целевое соединение: одностадийный метод на основе реакции аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с 2-имидазолидинтионом и двухстадийный метод, основанный на взаимодействии аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  с тетраметилтиомочевинной или тиодиметилформамидом и последующим восстановлением продуктов реакции гидразином.

При изучении реакционной способности аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  установлено, что в случае взаимодействия с первичными алкилгалогенидами происходит образование ди-S,S-замещенных сульфониевых производных состава  $[B_{10}H_9SR_2]^+$ , в то время как при взаимодействии с вторичными алкилгалогенидами образуются моно-S-замещенные тиоэфиры состава  $[B_{10}H_9SR]^{2-}$ .

При взаимодействии аниона  $[B_{10}H_9SH]^{2-}$  с ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот образуются сложные тиоэфиры сульфанил-*клозо*-декаборатного аниона соответствующей кислоты  $[B_{10}H_9SC(O)R]^{2-}$ .

#### **Практическая значимость результатов проведенных исследований.**

В ходе выполнения проекта разработаны методы синтеза различных синтонов, которые в дальнейшем можно использовать для получения различных типов неорганических и бионеорганических систем, в том числе новые подходы к получению производных *клозо*-декаборатного аниона со связью B-S, в частности методы получения сульфониевого производного *клозо*-декаборатного аниона, позволяющие с высокими выходами получать целевой продукт.

Созданы методы синтеза хелатирующих лигандов для получения координационных соединений с различными классами центральных атомов, на основе реакций получения сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона с различными функциональными группами, такими как аллильная, амидная, гидроксильная, карбоксильная, карбонильная и др.

Созданы компоненты катионообменных мембран на ионы лития и уранила, на основе сульфониевых производных *клозо*-декаборатного аниона состава  $Cs[B_{10}H_9SR_2]$  с длинными неполярными органическими радикалами ( $R = -C_{12}H_{25}$ ,  $-C_{16}H_{33}$ ,  $-C_{18}H_{37}$ ).



**Ценность научных работ соискателя** заключается в разработке новых методов получения сульфанил-клозо-декаборатного аниона, на основе реакций аниона  $[B_{10}H_{11}]^-$  с тетраметилтиомочевинной и диметилтиофармамидом и последующем восстановлении продуктов реакции гидразином и аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с этилентиомочевинной.

Показано, что в реакциях взаимодействия 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  $[2-B_{10}H_9SCHMe_2]^{2-}$ .

Взаимодействие аниона  $[2-B_{10}H_9SH]^{2-}$  с хлорангидридами и ангидридами карбоновых кислот приводит к образованию тиоэфиров состава  $[2-B_{10}H_9SCOR]^{2-}$  (где  $R=Me$ ,  $Ph$ ,  $CF_3$ ).

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  $Cs[2-B_{10}H_9S(C_{18}H_{37})_2]$ .

### **Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертация Кубасова Алексея Сергеевича 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, 14 тезисах российских и международных конференций:

- 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. — DOI 10.1016/j.ica.2018.03.013.

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

Таким образом, диссертация Кубасова Алексея Сергеевича является **научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача современной неорганической химии, а именно созданы методы направленной функционализации клозо-декаборатного аниона, позволившие синтезировать ряд новых производных со связями бор-сера, обладающих высоким практическим потенциалом для различных областей химии (хелатирующие лиганды, компоненты ионообменных мембран) и медицины (химическое конструирование соединений для бинарной лучевой терапии).**



Работа Кубасова Алексея Сергеевича 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 «Синтез и реакционная способность замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона с *экзо*-полиэдрическими связями бор-сера» Кубасова Алексея Сергеевича 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 27 марта 2018 г.

Присутствовало на заседании 24 человека, из них: докторов химических наук - 8, в том числе по специальности 02.00.01 - 6, кандидатов химических наук - 6.

Результаты голосования: «за»- 24 чел., «против»- 0 чел., «воздержалось»- 0 чел.  
Протокол № 3 от 27 марта 2018 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.