

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**  
**на диссертацию на соискание учёной степени**  
**кандидата химических наук**  
**Нелюбина Алексея Владимировича**  
**«Синтез и реакционная способность производных клозо-додекаборатного**  
**аниона с экзо-полиэдрическими нитрилиевыми заместителями»**  
**по специальности 1.4.1 — неорганическая химия**

Диссертация Нелюбина А.В. посвящена развитию методологии получения производных клозо-додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическими нитрилиевыми заместителями и изучение их реакционной способности. Главной областью применения производных кластерных анионов бора в настоящее время является  $^{10}\text{B}$ -борнейтронозахватная терапия. Производное клозо-додекаборатного аниона  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}]$  используется в клинических исследованиях в качестве препарата сравнения. Главными недостатками данного соединения является достаточно высокая токсичность и малая селективность накопления в опухолевых клетках, что ограничивает его применение несмотря на значительное количество атомов бора в его молекуле. В связи с этим необходимо развивать методы функционализации клозо-додекаборатного аниона для получения нетоксичных производных, которые могли бы легко интегрированы в биологические системы. Это определяет **актуальность и практическую направленность** настоящего исследования. В качестве основного вектора исследований были выбраны нитрилиевые производные клозо-додекаборатного аниона, которые долгое время оставались в тени исследований в данной области. В связи с этим **цель** диссертационной работы заключалась в разработке методов синтеза замещенных производных клозо-додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическими нитрилиевыми заместителями, а также в создании и реализации подходов к их дальнейшей модификации.

Результаты, полученные соискателем, обладают значительной **новизной**, поскольку в работе предложены методы синтеза производных клозо-додекаборатного аниона  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  с экзо-полиэдрическими нитрилиевыми заместителями  $[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{N}\equiv\text{CR}]^-$ ; R=(Me, Et,  $^n\text{Pr}$ ,  $^i\text{Pr}$ ). Изучена реакционная способность данных соединений в условиях реакций нуклеофильного присоединения N-, O-, C-нуклеофилов к связи C≡N нитрилиевого заместителя.

Выявлена стерео- и региоселективность процессов нуклеофильного присоединения. Проведен сравнительный анализ реакционной способности полученных нитрилиевых производных с аналогичными функциональными производными других кластерных анионов бора, выявлен ряд отличительных особенностей и ограничений. Получено более 80 новых соединений имидольного, имидатного, амидинового, амидного и иминного типа. Для 22 соединений установлена кристаллическая структура методом РСА монокристаллов.

Работа построена по классическому образцу и состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованной литературы и приложений. Объем работы составляет 157 страниц и включает 36 рисунка и 3 таблицы. Материал диссертации обладает единством изложения.

**Достоверность** результатов и выводов, сформулированных в работе, обеспечивается использованием широкого круга современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования. Особое внимание обращает постановка воспроизводимых экспериментов в тщательно контролируемых условиях, что обеспечило полное раскрытие потенциала данной работы. Результаты работы были представлены и обсуждались на российских и международных конференциях: IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2019; X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2020; XI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2021; V Молодежная школа-конференция Физико-химические методы в химии координационных соединений, Туапсе 2021; XII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2022.

В целом, работа оставляет очень хорошее впечатление. Тем не менее, при прочтении диссертации возникли следующие вопросы к её автору:

- 1) В разделе «Практическая значимость» на мой взгляд, было бы лучше поменять местами первый и второй абзацы;
- 2) В тексте диссертации отсутствует нумерация схем синтеза соединений. Они, безусловно, помогают читателю понять суть происходящего, но было бы лучше это сделать;

3) В экспериментальной части отсутствует информация об источнике или методе получения  $(Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}]$  аниона.

4) Обсуждение результатов (стр. 107-108). В  $^{11}B\{^1H\}$  ЯМР-спектрах полученных нитрилиевых производных наблюдается два сигнала: сигнал от замещенного атома бора в области 12,0...-12,5 м.д. и от незамещенных атомов бора B (2-12) в области -15,0...-15,2 м.д. Спектры полученных соединений не зависят от природы катиона, но дают информацию о составе полученных продуктов. Глядя на эти спектры, я не могу с уверенностью сказать о составе продукта.

5) Обсуждение результатов (стр. 110-111). При проведении реакции с использованием большого избытка аминов (свыше 3 мольных эквивалентов) может протекать процесс образования побочных продуктов амидной структуры из-за присутствия в исходных аминах и растворителях следовых количеств воды. Данная проблема может быть решена либо качественной подготовкой всех исходных соединений и растворителей, либо снижением избытка амина. Здесь не хватает схемы, отражающей строение побочных продуктов.

6) Рис. 29. Подпись к рисунку имеет странную формулировку.

7) Обсуждение результатов (стр. 119 и далее). Выражение «Структура полученных продуктов дополнительно установлена методами РСА» хотелось бы переформулировать.

8) Обсуждение результатов (стр. 123). Было установлено, что наилучшие результаты достигаются при использовании в качестве противоиона катиона тетраэтиламмония. Стоило бы добавить несколько комментариев относительно этого.

9) Обсуждение результатов (стр. 123). В случае реакции нитрилиевых производных с н-бутиллитием основным продуктом является продукт гидролиза нитрилиевого производного. Хотелось бы дать несколько комментариев этому процессу.

10) Обсуждение результатов (стр. 131). Длина внутримолекулярной водородной связи составляет 2,577 Å. Это расстояние между чем и чем?

Следует отметить, что указанные замечания не снижают значимости представленного исследования и полученных соискателем результатов, а

скорее обращают внимание на упущеные моменты в обсуждении результатов.

Диссертация Нелюбина А.В. является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой существенно дополняют и расширяют представления о реакционной способности координированных к клозо-додекаборатному аниону нитрилиевых лигандов. Благодаря полученным данным открылись удивительные возможности дальнейшего использования таких производных клозо-додекаборатоных анионов, в первую очередь, в синтезе борилированных пептидов.

Полученные соискателем производные могут быть использованы в практически-ориентированных исследованиях в области бионеорганических систем, в т.ч. модельных, проводимых в целом ряде профильных научно-исследовательских организаций России.

В диссертации решены такие актуальные задачи неорганической химии как создание методологии получения производных клозо-додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическими нитрилиевыми заместителями и изучение их реакционной способности. Разработаны подходов к синтезу нитрилиевых производных клозо-додекаборатного аниона и оптимизация процесса их получения в препаративных количествах. Изучены реакции присоединения N-, O-, C-нуклеофилов к анионам  $[B_{12}H_{11}NCR]^-$  ( $R = CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7, i-C_3H_7$ ), а также процессов восстановления кратной связи азот-углерод нитрилиевого заместителя.

Диссертация полностью соответствует паспорту специальности «Неорганическая химия» в пп. 1-3, 5, 6.

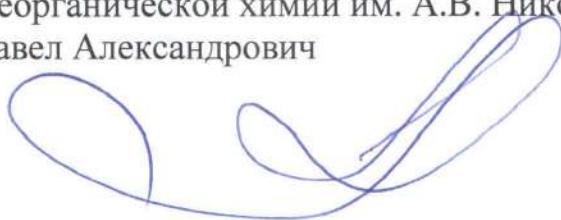
По материалам диссертации соискателем опубликовано 4 статьи в международных и российских научных журналах из списка ВАК, и рекомендованных для защиты на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и 4 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Публикации довольно полно отражают содержание диссертации.

**Заключение.** С учетом вышеизложенного, считаю, что по актуальности, объему выполненных исследований, поставленным задачам, научной новизне

и практической значимости, а также личному вкладу автора, представленная диссертация Нелюбина А.В. «Синтез и реакционная способность производных клозо-додекаборатного аниона с экзо-полиэдрическими нитрилиевыми заместителями» полностью соответствует критериям, изложенным в пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)» от 11 мая 2022 г., а соискатель, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

**Официальный оппонент:**

Доктор химических наук,  
Ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН  
Абрамов Павел Александрович



19.10.2022

**Контактные данные:**

тел.: +7(952)9014053, e-mail: abramov@niic.nsc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 1.4.1 – Неорганическая химия

Адрес места работы: 630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Тел.: +73833309490; e-mail: niic@niic.nsc.ru

Подпись Абрамова П.А. заверяю

И.о. учёного секретарь ИОНХ СО РАН,

к.х.н.



Филатов Е.Ю.

**Сведения об официальном оппоненте**  
 по диссертационной работе Нелюбина Алексея Владимировича  
 на тему «**СИНТЕЗ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ**  
**КЛОЗО-ДОДЕКАБОРАТНОГО АНИОНА**  
**С ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ НИТРИЛИЕВЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ,**  
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
 по специальности 1.4.1 — неорганическая химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Абрамов Павел Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.1 – неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук (химические науки)
Ученое звание	-
Полное наименование организаций, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	630090, Проспект Академика Лаврентьева, 3 Новосибирск
Телефон	+79529014053
Адрес электронной почты	abramov@niic.nsc.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Moussawi M.A., Leclerc-Laronze N., Floquet S., Abramov P. A., Sokolov M. N., Cordier S., Ponchel A., Monflier E., Bricout H., Landy D., Haouas M., Marrot J., Cadot E. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and <math>\gamma</math>-Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2017, 139 (36), 12793–12803, DOI: 10.1021/jacs.7b07317.</p> <p>2. Moussawi M. A., Haouas M., Floquet S., Shepard W. E., Abramov P. A., Sokolov M. N., Fedin V. P., Cordier S., Ponchel A., Monflie E., Marrot J., Cadot E. Nonconventional Three-Component Hierarchical Host-Guest Assembly Based on Mo-Blue Ring-Shaped Giant Anion, <math>\gamma</math>-Cyclodextrin, and Dawson-Type Polyoxometalate. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2017, 139 (41), 14376–14379, DOI: 10.1021/jacs.7b08058.</p> <p>3. Abramov P. A., Ivanov A. A., Pozmogova T. N., Solovieva A. O., Frolova T. S., Sinitsyna O. I., Lundovskaya O. V., Tsygankova A. R.; Haouas M., Landy D., Benassi E., Shestopalova L. V., Falaise C., Cadot E., Shestopalov M. A., Sokolov M. N. From Specific <math>\gamma</math>-CD/[Nb<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> Recognition to Biological Activity Tuning. <i>Chem. – A Eur. J.</i> 2020, DOI: 10.1002/chem.202000739.</p> <p>4. Ivanov A. A., Falaise C., Abramov P. A., Shestopalov M. A., Kirakci K., Lang, K., Moussawi M. A., Sokolov M. N., Naumov N. G., Floquet S., Landy D., Haouas M.,</p>

- Brylev K. A., Mironov Y. V., Molard Y., Cordier S., Cadot E. Host-Guest Binding Hierarchy within Redox- and Luminescence-Responsive Supramolecular Self-Assembly Based on Chalcogenide Clusters and  $\gamma$ -Cyclodextrin. *Chem. - A Eur. J.* 2018, 24 (51), 13467–13478, DOI: 10.1002/chem.201803923.
5. Ivanov A. A., Falaise C., Laouer K., Hache F., Changenet P., Mironov Y. V., Landy D.; Molard Y., Cordier S., Shestopalov M. A., Haouas M., Cadot E. Size-Exclusion Mechanism Driving Host–Guest Interactions between Octahedral Rhenium Clusters and Cyclodextrins. *Inorg. Chem.* 2019, 58 (19), 13184–13194, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02048
6. Falaise C., Khelifi S., Bauduin P., Schmid P.;, Shepard W., Ivanov A. A., Sokolov M. N., Shestopalov M. A., Abramov P. A., Cordier S., Marrot J., Haouas M., Cadot E. “Host in Host” Supramolecular Core–Shell Type Systems Based on Giant Ring-Shaped Polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60 (25), 14146–14153, DOI: 10.1002/anie.202102507
7. Usoltsev A. N., Elshobaki M., Adonin S. A., Frolova L. A., Derzhavskaya T., Abramov P. A., Anokhin D. V., Korolkov I. V., Luchkin S. Y., Dremova N. N., Stevenson K. J., Sokolov M. N., Fedin V. P., Troshin P.A. Polymeric Iodobismuthates  $\{[Bi_3I_{10}]\}$  and  $\{[BiI_4]\}$  with N-Heterocyclic Cations: Promising Perovskite-like Photoactive Materials for Electronic Devices. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7 (11), 5957–5966, DOI: 10.1039/C8TA09204D
8. Romashev N. F., Abramov P. A., Bakaev I. V., Fomenko I. S., Samsonenko D. G., Novikov A. S., Tong K. K. H., Ahn D., Dorovatovskii P. V., Zubavichus Y. V., Ryadun A. A., Patutina O. A., Sokolov M. N., Babak M. V., Gushchin A. L. Heteroleptic Pd(II) and Pt(II) Complexes with Redox-Active Ligands: Synthesis, Structure, and Multimodal Anticancer Mechanism. *Inorg. Chem.* 2022, 61 (4), 2105–2118, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03314
9. Korenev V. S., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V. A., Abramov P. A., Sokolov M. N. Structural Features of Selenate Based  $\{Mo_{132}\}$  Keplerate Capsules. *CrystEngComm* 2022, 24 (2), 321–329, DOI: 10.1039/D1CE01121A
10. Maksimchuk N. V., Evtushok V. Y., Zalomaeva O. V., Maksimov G. M., Ivanchikova I. D., Chesalov Y. A., Eltsov I. V., Abramov P. A., Glazneva T. S., Yanshole V. V., Kholdeeva O. A., Errington R. J., Solé-Daura A., Poblet J. M., Carbó J. J. Activation of  $H_2O_2$  over Zr(IV). Insights from Model Studies on Zr-Monosubstituted Lindqvist Tungstates. *ACS Catal.* 2021, 11 (16), 10589–10603, DOI: 10.1021/acscatal.1c02485
11. Abramov P. A., Dmitriev A. A., Kholin K. V.,

- Gritsan N. P., Kadirov M. K., Gushchin A. L., Sokolov M. N. Mechanistic Study of the [(Dpp-Bian)Re(CO)<sub>3</sub>Br] Electrochemical Reduction Using in Situ EPR Spectroscopy and Computational Chemistry. *Electrochim. Acta* 2018, 270, 526–534, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.111
12. Shmakova A. A., Berezin A. S., Abramov P. A., Sokolov M. N. Self-Assembly of Ag<sup>+</sup>/[PW<sub>11</sub>NbO<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> Complexes in Nonaqueous Solutions. *Inorg. Chem.* 2020, 59 (3), 1853–1862, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03064
13. Dashitsyrenova D. D., Adonin S. A., Gorokh I. D., Kraevaya O. A., Pavlova A. V., Abramov P. A., Frolova L. A. Sokolov M. N., Fediën V. P., Troshin, P. A. Memory Devices Based on Novel Alkyl Viologen Halobismuthate(III) Complexes. *Chem. Commun.* 2020, 56 (64), 9162–9165, DOI: 10.1039/D0CC03732J

Верно

Учёный секретарь ИНХ СО РАН,  
д.х.н.

Герасько О.А.

« 7 » октября 2022 г.



М.П.