

О Т З Ы В

официального оппонента Сиваева Игоря Борисовича
на диссертационную работу Кочневой Ирины Константиновны
«Координационные соединения Cu и Ag с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими
лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*); синтез, строение, свойства», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа К. И. Кочневой посвящена изучению комплексообразования *клозо*-додекаборатного аниона с ионами меди и серебра в присутствии хелатирующих азагетероциклических лигандов 2,2'-бириридила, 1,10-фенантролина и 2,2'-ди(пиридил)амин и является продолжением и развитием работ по изучению координационных свойств полиэдрических гидридов бора $[B_nH_n]^{2-}$, ведущихся под руководством докт. хим. наук. Е. А. Малининой в Лаборатории химии легких элементов и кластеров Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии наук - коллективе, который, безусловно, является признанным мировым лидером в этой области. Стоит отметить, что ряд соединений на основе додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона и его производных уже продемонстрировал хорошие перспективы использования в самых различных областях, начиная от компонентов ракетных топлив и заканчивая препаратами бор-нейтронозахватной терапии рака. Вместе с тем, его координационная химия до сравнительно недавнего времени находилась в тени его «младшего» брата - декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, который обладает гораздо большими координационными способностями, и «ближайшего родственника по карборановой линии» - карба-*клозо*-додекаборатного аниона $[CB_{11}H_{12}]^+$, галогенпроизводные которого позиционируются в качестве наименее координирующихся анионов, способных стабилизировать различные высокореакционные органические интермедиаты и координационно-ненасыщенные комплексы металлов. При этом, несмотря на то что способность аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ выступать в качестве внутрисферного лиганда была впервые показана Гринвудом и Кеннеди более 30 лет назад, в течение долгого времени он не рассматривался в качестве потенциального лиганда в координационной химии. Поэтому выбор в качестве объекта исследования комплексов *клозо*-додекаборатного аниона с ионами серебра, которые способны образовывать комплексы самой различной геометрии с координационными числами от 2 до 8, и меди, координационная химия

которой в степени окисления +1 во многом напоминает координационную химию серебра, безусловно, оправдан и интересен.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 170 страницах и содержит 23 схемы, 55 рисунков и 31 таблицу. Список литературы включает 91 наименование.

Во введении обоснован выбор темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана её научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, а также приведены данные об апробации результатов работы.

Литературный обзор состоит из двух частей, первая из которых посвящена координационным соединениям меди с азагетероциклическими лигандами и различными полиэдрическими борводородными анионами, включая данные по комплексам с бис(дикарболлид) кобальтом и производными карборанов в качестве анионов, а вторая - комплексам серебра с *клозо*-декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами. Здесь следует отметить подробный и вдумчивый анализ диссертантом строения известных в литературе комплексов.

В Экспериментальной части изложены методики получения синтезированных автором новых комплексов, а также приведены данные их элементного анализа, данные ИК спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В Обсуждении результатов подробно рассмотрено строение синтезированных диссертантом 25 новых комплексов меди и серебра с азогетероциклическими лигандами и *клозо*-додекаборатным анионом, структура которых была установлено методом рентгеноструктурного анализа, а также их ИК и ЭПР характеристики.

Основные **научные достижения** диссертации вкратце могут быть сформулированы следующим образом. Проведено систематическое исследование реакционной способности додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона в реакциях комплексообразования с ионами меди в присутствии хелатирующих азагетероциклических лигандов 2,2'-бириридила, 1,10-фенантролина и 2,2'-ди(пиридил)амина и установлено, что в зависимости от используемого источника меди, природы лиганда и растворителя происходит образование комплексов меди(II) различного состава и строения, в то время как для образования комплексов меди(I) и гетеровалентных комплексов меди(I/II) требуется введение в реакцию восстановителя. В результате разработаны методы синтеза моно-, би-, три- и тетраядерных комплексов меди с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами. Изучены реакции

комплексообразования додекагидро-клозо-додекаборатного аниона с ионами серебра в присутствии азагетероциклических лигандов и разработаны методы синтеза биядерных и полимерных комплексов. Впервые получены смешанно-лигандные комплексы серебра с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами (2,2'-бириридил, 1,10-фенантролин 2,2'-ди(пиридил)амин) и трифенилфосфином. Синтезирован уникальный комплекс серебра в котором две пары арентофильно-связанных комплексных катионов $[Ag(Bipy)]_2^{2+}$ выступают в роли мостиковых лигандов, связывающих два аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 7 статьях, опубликованных в журналах *Polyhedron*, *Inorganica Chimica Acta*, *Журнал неорганической химии*, *Доклады Академии наук* и *Неорганические материалы*, входящих в перечень научных изданий ВАК РФ и 9 тезисах докладов научных конференций. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Кочневой И. К., можно заявить, что **поставленные цели и задачи выполнены**. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Вместе с тем, при тщательном анализе диссертационной работы также возник ряд **замечаний и вопросов**.

Хотелось бы узнать, чем обусловлен выбор используемых автором азогетероциклических лигандов.

Не совсем понятно, почему в первой части литературного обзора диссертантом рассматриваются комплексы меди с самыми различными полиэдрическими борводородными анионами, включая карбораны и металлакарбораны, и азагетероциклическими лигандами, а во второй части - комплексы серебра только с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, но самыми разными лигандами.

Очень неудобная диссертации нумерация соединений - в главе Обсуждение результатов соединения появляются в порядке 5, 7, 11, затем 1, 4 и т.д., в Экспериментальной части - 2, 6, 7, 11, затем 10, 1, 4, 5, ... Непонятно, чем руководствовался диссертант в данном случае диссертант, но такая нумерация крайне затрудняет чтение диссертации.

Формулы соединения **1** в Экспериментальной части (стр. 59?) и Обсуждении результатов (стр. 96) не совпадают, то же самое можно сказать о его структуре - см. Схема 3 (октаэдр) и Рисунок 25 (плоский квадрат). На стр. 96 обсуждается получение комплексов **1** и **4**, но при этом обсуждаются структуры комплексов **1** и **3**, причем ни строение комплекса **4**, ни получение комплекса **3** больше нигде не обсуждаются.

В структуре соединения **17** наблюдаются короткие контакты Cl...I между катионом и молекулой дийодметана. Следовало бы подробнее рассмотреть геометрию этих контактов с точки зрения образования галогенной связи и сравнения с имеющимися в литературе аналогами. То же самое можно сказать и структуре соединения **21**, в которой наблюдаются Ag...Ag аргентофильные взаимодействия и π - π стекинговые взаимодействия между 2,2'-бипиридилными лигандами.

В списке литературы в диссертации часть ссылок дана на российские издания отечественных журналов, часть на их переводные версии, чего категорически следует избегать, поскольку диссертация написана на русском языке и её защита проходит в России. То же самое относится и к списку публикаций самого диссертанта в автореферате.

В автореферате часть схем и рисунков настолько мелкая, что просто невозможно их рассмотреть; то же самое касается подстраничных сносок. При этом излишне подробно (на 3-х страницах) излагаются результаты ЭПР исследования двух комплексов. В целом же, по стилю и языку автореферат напоминает не самостоятельный документ, а сильно урезанную и не переработанную версию диссертации, что в некоторых случаях приводит к техническим казусам. Так, на стр. 12 автореферата рисунок комплекса **1** на Схеме 2 и его формула в тексте подразумевают октаэдрическую координацию атома меди, в то же время самом тексте написано «в комплексе **1** впервые реализуется неискаженная плоско-квадратная геометрия координационного окружения атомов Cu».

В диссертации и автореферате также имеются опечатки (например, ВНЗТ вместо БНЗТ) и неудачные выражения («тетраэдр меди(I) в комплексе **16** сплюснен» и т.п.).

Однако, необходимо отметить, что приведенные замечания качаются, главным образом, оформления диссертационной работы и ни в коей мере не снижают высокой положительной оценки самой работы.

Диссертация Кочневой И. К. соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в областях исследований: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, 3. Химическая связь и строение неорганических соединений, 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы и 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Координационные соединения Cu и Ag с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*); синтез, строение, свойства» представляет собой научно-квалификационную работу, которая по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет всем требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 29.09.2013 № 842 в редакции от 01.10.2018), а её автор, Кочнева Ирина Константиновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник Лаборатории
алюминий- и борорганических соединений
ИНЭОС РАН
Тел. +7-916-5902025
E-mail: sivaev@ineos.ac.ru

Сиваев Игорь Борисович

01.11.2018

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт
элементо-органических соединений им.
А.Н. Несмеянова Российской академии
наук (ИНЭОС РАН)
119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д.
28

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
канд. хим. наук



Гулакова Елена Николаевна

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Кочневой Ирины Константиновны на тему «Координационные соединения Cu и Ag с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*); синтез, строение, свойства» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Сиваев Игорь Борисович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	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 (ИНЭОС РАН)
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.
Телефон	
Адрес электронной почты	sivaev@ineos.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Synthesis of new nido-carborane based carboxylic acids and amines, S. A. Erokhina, M. Yu. Stogniy, K. Yu..Suponitsky, I. D. Kosenko, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, 2018, Polyhedron, 153, p. 145-151. DOI 10.1016/j.poly.2018.07.009 2. First molecular conductors of BPDT-TTF with metallacarborane anions: (BPDT-TTF)[3,3'-Cr(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] and (BPDT-TTF)[3,3'-Co(1,2-C₂B₉H₁₁)₂] – Synthesis, structure, properties, O. N. Kazheva, D. M. Chudak, G. V. Shilov, E. A. Komissarova, I. D. Kosenko, A. V. Kravchenko, I. A. Shilova, E. V. Shklyayeva, G. G. Abashev, I. B. Sivaev, V. A. Starodub, L. I. Buravov, V. I.

Bregadze, O. A. Dyachenko, 2018, Journal of Organometallic Chemistry, 867, p. 375-380. DOI

10.1016/j.jorganchem.2018.01.050

3. Intramolecular non-covalent interactions in *nido*-carboranes and metallacomplexes, I. B. Sivaev, S. A. Anufriev, K. Yu. Suponitsky, I. A. Godovikov, V. I. Bregadze, 2018, Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 193(2), p. 104-109, DOI 10.1080/10426507.2017.1417306
4. Nitrogen heterocyclic salts of polyhedral borane anions: from ionic liquids to energetic materials, I. B. Sivaev, 2017, Chemistry of Heterocyclic Compounds, 53(6-7), p. 638-658. DOI 10.1007/s10593-017-2106-9
5. Synthesis of 10-Methylsulfide and 10-Alkylmethylsulfonium *nido*-Carborane Derivatives: B–H··· π Interactions between the B–H–B Hydrogen Atom and Alkyne Group in 10-RC \equiv CCH₂S(Me)-7,8-C₂B₉H₁₁, S. A. Anufriev, I. B. Sivaev, K. Yu. Suponitsky, I. A. Godovikov, V. I. Bregadze, 2017, European Journal of Inorganic Chemistry, 38, p. 4436-4443. DOI 10.1002/ejic.201700785

Ученый секретарь ИИЭОС РАН

К.Х.Н.



Е.Н. Гулакова