О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу **Кхан Надежды Анишевны "Синтез и строение новых бензимидазол-содержащих комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12)"**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность представленной диссертационной работы обусловлена интенсивным развитием координационной химии кластерных соединений бора, в частности производных *клозо*-бороводородных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12). Их уникальная способность образовывать неклассические трехцентровые двухэлектронные связи с атомами металлов, а также высокая термическая устойчивость делают их перспективными полидентатными лигандами. Несмотря на значительное количество исследованных комплексов серебра(I) с такими анионами, подавляющее большинство из них включает ограниченный круг лигандов (преимущественно *N,N'*-дииминовые и фосфиновые производные), что сдерживает дальнейшее развитие данной области. В этой связи использование производных бензимидазола и оснований Шиффа в качестве альтернативных *N*- и *N,N'*-донорных лигандов представляется перспективным направлением исследований, поскольку их структурная вариативность открывает широкие возможности для создания новой библиотеки перспективны комплексов. Дополнительную значимость работе придает тот факт, что как исследуемые пролиганды, так и анионы $[B_nH_n]^{2-}$ обладают широким спектром функциональных свойств (биологическая и каталитическая активность, люминесценция), что создает предпосылки для получения новых гибридных материалов с интересными физико-химическими характеристиками. Таким образом, разработка подходов к синтезу подобных соединений является ***актуальной*** задачей современной неорганической и координационной химии.

Целью диссертационной работы являлась разработка методов синтеза новых комплексов Ag(I) с *клозо*-(до)декаборатным анионами $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) в присутствии производных бензимидазола – оснований Шиффа на основе бензимидазол-2-карбальдегида, а также их гидрированных (по связи C=N) аналогов. Для достижения поставленной цели были систематически исследованы реакции в системах $AgNO_3$/L, $AgNO_3/[B_nH_n]^{2-}$/L и $\{Ag_2[B_nH_n]\}_m$/L, установлены состав, строение и основные характеристики образующихся соединений.

Структура диссертационной работы соответствует общепринятым требованиям. Она включает введение, обзор литературных источников, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы, список использованной литературы (60 наименований), перечень публикаций, в которых представлены основные результаты исследования, раздел с благодарностями, а также приложение с аналитическими данными. ***Автореферат*** диссертации в

полной мере отражает ее содержание. Текст изложен грамотным научным языком, работа аккуратно оформлена и качественно проиллюстрирована.

В ***литературном обзоре*** проведён систематический анализ данных по координационной химии серебра(I) с *клозо*-бороводородными анионами. Показано, что, несмотря на значительное разнообразие известных соединений, исследования в основном сосредоточены на системах с «классическими» органическими лигандами, тогда как влияние других типов лигандов и условий синтеза изучено недостаточно. Сделанные автором выводы логично обосновывают постановку цели и задач исследования.

Экспериментальная часть содержит подробное описание методик синтеза и методов исследования. Для аттестации полученных соединений использованы современные физико-химические методы: рентгеноструктурный анализ монокристаллов, ИК-, КР- и УФ-спектроскопия, а также элементный анализ, что обеспечивает ***достоверность*** полученных данных.

В разделе «*Обсуждение результатов*» представлены результаты исследования процессов комплексообразования Ag(I) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) в присутствии производных бензимидазола. Установлено, что основания Шиффа на основе бензимидазола эффективно конкурируют с борокластерными анионами при формировании координационного окружения Ag(I). Показано влияние природы исходных реагентов и строения лигандов (тип линкерной группы, характер заместителей) на направление реакций и возможность протекания сопутствующих процессов, включая гидролиз по иминной связи, внутримолекулярный перенос протона и циклизацию.

Продемонстрирована значительная вариативность состава и строения полученных соединений: от мономерных и биядерных комплексов до координационных полимеров и солей с комплексными катионами и анионами. Особого внимания заслуживает получение и структурная характеристика большого числа новых соединений, для большинства из которых строение установлено методом рентгеноструктурного анализа.

Определены реализуемые в данных системах типы координации производных бензимидазола (бидентатная циклическая, монодентатная с внутримолекулярным контактом, монодентатная и их комбинации) и кластерных анионов бора (координация через ребро, грань или вершину полиэдра и их сочетания). Обнаружено явление позиционно-связевой изомерии для ряда комплексов с *клозо*-декаборатным анионом. Проанализирована роль невалентных взаимодействий в формировании структуры соединений.

Предложенный автором подход к синтезу, основанный как на прямом взаимодействии реагентов, так и на использовании предварительно полученных серебросодержащих прекурсоров, является методически обоснованным и эффективным. Полученные результаты существенно расширяют представления о координационной химии Ag(I) с борокластерными анионами и могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов.

Полученные данные определяют ***научную новизну***, ***практическую значимость*** и ***ценность*** результатов с перспективой дальнейшего расширения найденных закономерностей на другие семейства *клозо*-(до)декаборатных комплексов Ag(I) с азагетероциклическими лигандами.

Несколько незначительных ***замечаний и вопросов***, возникших при знакомстве с диссертацией:

1. Представленные данные о полученных комплексах Ag(I) целесообразно было бы дополнить сведениями об их стабильности (при хранении, в том числе на свету), склонности к десольватации в случае сольватных форм, а также их растворимости в различных средах.
2. Проводились ли исследования, подтверждающие фазовую чистоту полученных комплексов?
3. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, соединение L^{11} кристаллизуется в цвиттер-ионной форме (рис. 3.4.7), тогда как на схеме 3.4.3 оно представлено как преходящее из нейтральной формы в цвиттер-ионную. Интересно было бы прокомментировать этот момент.
4. Значительный интерес представляет образование триазиниевой соли в реакции L^{12} с $AgNO_3$ и $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$. Однако, предложенная схема образования катиона триазиния через нуклеофильную атаку имидазольного атома азота на "электрофильный *орто*-углерод нафтильного кольца" (Рис. 3.4.10) представляется маловероятной, так же, как и внутримолекулярная атака C-H связи на имидазольный атом азота (Схема 3.5.3).
5. Имеются ли теоретические или литературные основания для отнесения полосы КР-спектра при 230 $см^{-1}$ (с. 87) к межмолекулярным взаимодействиям Ag···Ag (3.455 Å) в упаковке соединения **13**?

Перечисленные замечания не влияют на высокий научный уровень выполненной работы. Полученные ***результаты, сформулированные научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными***; для их достижения был использованы современные физико-химических методов исследования. Работа прошла апробацию на пяти профильных конференциях, а её результаты опубликованы в трех статьях в специализированных научных журналах.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия по ряду направлений исследований, включая изучение процессов комплексообразования и реакционной способности координационных соединений, а также исследование взаимосвязи их структуры и свойств (пункты 1–3, 5–7).

Диссертация Кхан Н.А. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена актуальная задача, имеющая значение для развития неорганической и координационной химии, а также ряда смежных дисциплин. В частности, разработаны методы синтеза *клозо*-(до)декаборатных комплексов Ag(I) с бензимидазольными лигандами.

Заключение. Данное диссертационное исследование по актуальности, поставленное задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29.03.2024 г., а его автор – Кхан Надежда Анишевна – достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Отзыв составил:
Доктор химических наук,
главный научный сотрудник
лаборатории металл-органических
координационных полимеров
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им.
А.В. Николаева Сибирского
отделения Российской академии наук

Артемьев Александр Викторович

630090, г. Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, 3.
E-mail: chemisufarm@yandex.ru
Телефон: +7-993-011-5017

Подпись руки А.В. Артемьева заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН О.А. Герасько

26 апреля 2026 г.

Сведения об оппоненте
по диссертационной работе Кхан Надежды Анишевны
“Синтез и строение новых бензимидазол-содержащих комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12)”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 — Неорганическая химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Артемьев Александр Викторович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.08 – Химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	-
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России)
Занимаемая должность, структурное подразделение	Главный научный сотрудник, Лаборатория металл-органических координационных полимеров
Почтовый индекс, адрес	Пр-т Академика Лаврентьева, 3 Новосибирск, 630090
Телефон	+7 (383) 330-94-90
Адрес электронной почты	chemisufarm@yandex.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. A. Y. Baranov, E. P. Doronina, M. I. Rakhmanova, I. Y. Bagryanskaya, K. A. Brylev, T. S. Sukhikh, and A. V. Artem'ev, Coinage metal(I) clusters based on a flexible $P,P'(N,N')_2$-ligand: colorful phosphorescence, abnormal thermal quenching behavior and anticounterfeiting application, *Inorg. Chem. Front.* **2025**, 12, 6618-6630. https://doi.org/10.1039/D5QI00813A 2. A. V. Artem'ev, M. I. Rogovoy, I. M. Odud, M. P. Davydova, M. I. Rakhmanova, P. A. Petrov, V. K. Brel, O. I. Artushin, K. A. Brylev, D. G. Samsonenko, A. S. Berezin, D. E. Gorbunov and N. P. Gritsan, Toward highly efficient TADF-active Cu(I), Ag(I) and Au(I) carbene complexes using

	symmetry-based design strategy, *Inorg. Chem. Front.* **2024**, 11, 8778-8788. https://doi.org/10.1039/D4QI01996B 3. Y. A. Bryleva, M. I. Rakhmanova, A. V. Artem'ev, A. Y. Baranov and L. A. Glinskaya, Dual emissive Ln(III)-Ag(I) heterometallic chains based on tris(2-pyridyl)phosphine oxide, *New J. Chem.* **2024**, 48, 6430-6437. https://doi.org/10.1039/D4NJ00617H 4. A. V. Artem'ev, U. A. Kuzmina, A. Y. Baranov, A. S. Novikov and I. Y. Bagryanskaya, Ag(I), Au(I) and Au(I)-Ag(I) clusters based on tris[(6-methylpyridin-2-yl)methyl]phosphine, *Inorg. Chem. Commun.* **2024**, 161, 112131. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112131 5. Y. V. Demyanov, T. S. Sukhikh, I. Y. Bagryanskaya, A. S. Novikov, M. I. Rakhmanova and A. V. Artem'ev, Homo- and heterometallic complexes designed on group 11 metals and tris(6-methyl-2-pyridyl)phosphine: Synthesis, metallophilic interactions and room-temperature phosphorescence, *Polyhedron* **2024**, 252, 116901. https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.116901 6. A. V. Artem'ev, E. H. Sadykov, S. S. Shilo, A. Yu. Baranov, M. I. Rakhmanova, A. S. Novikov, D. G. Samsonenko and I. Yu. Bagryanskaya, 1D, 2D and 3D networks based on group 11 metal ions and (pyrazin-2-ylmethyl)phosphines: synthesis, metallophilic interactions and emission properties, *Inorg. Chim. Acta* **2024**, 564, 121964. https://doi.org/10.1016/j.ica.2024.121964 7. Y. V. Demyanov, I. Y. Bagryanskaya and A. V. Artem'ev, Cu^{I} and Ag^{I} scorpionate-like complexes based on sterically hindered tris(6-methyl-2-

	pyridyl)phosphine oxide, *Mendeleev Commun.* **2024**, 34, 812-814. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.10.014 8. A. P. Olbrykh, V. M. Korshunov, A. Yu. Baranov, A. S. Goloveshkin, A. F. Smol'yakov, N. S. Kurochkin, I. V. Taydakov, A. V. Artem'ev, O. A. Filippov, A. A. Titov, E. S. Shubina, Solvent-driven tuning of the emission properties of dinuclear Cu(I) and Ag(I) pyrazolate-phosphine complexes, *Inorg. Chem. Commun.* **2025**, 182, 115539. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.115539 9. Y. V. Demyanov, E. H. Sadykov, M. I. Rakhmanova, A. S. Novikov, I. Y. Bagryanskaya and A. V. Artem'ev, Tris(2-Pyridyl)Arsine as a New Platform for Design of Luminescent Cu(I) and Ag(I) Complexes, *Molecules* **2022**, 27, 6059. https://doi.org/10.3390/molecules27186059

Доктор химических наук _____ Артемьев Александр Викторович

26.04.2026

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Контактная информация: Пр-т Академика Лаврентьева, 3 Новосибирск, 630090
Тел.: +7 (383) 330-94-90; e-mail: chemisufarm@yandex.ru

Согласен на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета 01.4.001.91.

_____ Артемьев Александр Викторович

Подпись Артемьева А.В. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН ИНХ СО РАН,
Доктор химических наук

Герасько Ольга Анатольевна