О Т З Ы В

официального оппонента Сиваева Игоря Борисовича
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

Диссертационная работа Н. А. Кхан посвящена изучению комплексообразования *клозо*-додекаборатного аниона серебра с производными бензимидазола, содержащими в заместителе дополнительные атомы азота, в присутствии *клозо*-декаборатного $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и *клозо*-додекаборатного $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ анионов. Представленная работа является логичным 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. Несмотря на то, что ряд производных полиэдрических гидридов бора уже продемонстрировал хорошие перспективы использования в самых различных областях, начиная от компонентов ракетных топлив и заканчивая препаратами бор-нейтронозахватной терапии рака, в координационной химии полиэдрические бороводородные анионы $[B_nH_n]^{2-}$, (n = 10, 12) в течение долгого времени рассматривались главным образом как внешнесферные анионы, крайне редко способные входить во внутреннюю координационную сферу классических переходных металлов, как правило, являющихся достаточно жесткими кислотами Пирсона, а их пергалогенированные производные в настоящее время относят к слабо координирующимся анионам (weakly coordinating anions, WCA). Настоящий переворот в этой области наступил благодаря работам Е. А. Малининой, показавшей, что *клозо*-декаборатный $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и *клозо*-додекаборатный $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ анионы могут выступать в качестве лигандов в комплексах металлов – мягких кислот Пирсона (Ag^+, Cu^+, Pb^{2+}), составляя конкуренцию таким традиционным лигандам как трифенилфосфин, 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил.

В то же время, в литературе отсутствуют сведения о комплексах серебра с этими кластерными гидридами бора и другими азотсодержащими гетероциклическими соединениями, способными выступать в качестве моно- и бидентатных лигандов. Поэтому выбор в качестве объекта исследования комплексов серебра с анионами

$[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и производными бензимидазола, содержащими в заместителе дополнительные атомы азота, безусловно является актуальным и обоснованным.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 147 страницах и содержит 21 схему, 109 рисунков и 14 таблиц. Список литературы включает 64 наименования.

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.

В литературном обзоре рассмотрены известные соли и комплексы серебра с *клозо*-декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами и их пергалогенированными производными.

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

В Обсуждении результатов подробно рассмотрены синтезированные диссертантом 28 новых комплексов серебра с различными производными бензимидазола, содержащими в заместителе дополнительные атомы азота, и *клозо*-декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами, строение которых было установлено методом рентгеноструктурного анализа, а также, в ряде случаев, данные их ИК и УФ спектров.

Научная новизна диссертационного исследования Кхан Н.А. вкратце может быть сформулирована следующим образом. Впервые изучено комплексообразование серебра - «мягкой» кислоты по Пирсону с производными бензимидазола, содержащими в заместителе дополнительные атомы азота, и *клозо*-декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12),в результате чего получено 30 новых комплексов серебра, строение 28 из которых установлено методом рентгено-структурного анализа. На основании полученных данных определены особенности координации бензимидазольных лигандов и полиэдрических бороводородных анионов. Полученные результаты позволили заключить, что исследуемые основания Шиффа являются конкурентноспособными «мягким» основаниям по отношению к кластерным анионам бора при формировании координационной сферы серебра.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 статьях, опубликованных в журналах *Polyhedron*, *Journal of Cluster Science* и *Inorganica Chimica Acta*, входящих в перечень научных изданий ВАК РФ и 4 тезисах докладов научных

конференций. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Кхан Н. А., можно заявить, что ***поставленные цели и задачи в основном выполнены***, а **степень обоснованности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации** Кхан Н.А., **их достоверность и новизна** не вызывают сомнений.

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

Не вполне понятно, чем обусловлен выбор в качестве лигандов конкретных использованных автором производных бензимидазола – было изучено 12 соединений, отличающихся друг от друга по ряду параметров, включая заместитель при атоме азота бензимидазольного фрагмента, природу связующего фрагмента между бензимидазольным и ароматическим (алифатическим) фрагментами (-CH=N-, -N=CH-, -CH_2-NH-, -NH-CH_2, -N=N-), наличие, природу и положение заместителей в ароматическом фрагменте. Обилие варьируемых параметров в структуре лиганда не позволяет адекватно оценить влияние каждого из них на строение образующихся комплексов.

В литературном обзоре рассмотрены получение и строение известных солей и комплексов серебра с *клозо*-декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами и их пергалогенированными производными. Не очень понятно, почему из поля зрения диссертанта выпали соли и комплексы серебра с другими замещенными производными *клозо*-декаборатного и *клозо*-додекаборатного анионов (например моногалоген производными), в которых реализуются взаимодействия B-H···Ag, отсутствующие в солях и комплексах пергалоген производных. Также хотелось бы видеть здесь раздел, посвященный комплексам серебра с *N*-координированным бензимидазолом и его производными – если можно так выразиться, взгляд с другой стороны проблемы. Краткий анализ строения таких комплексов, число которых не превышает полутора десятков, мог бы в некоторой степени объяснить выбор использованных диссертантом производных бензимидазола, а также дать полезную информацию для анализа полученных автором результатов, в особенности для комплексов, не содержащих в своём составе полиэдрические бороводородные анионы (Раздел 3.1). В целом, литературный обзор невелик и содержит 29 ссылок, из которых 22 приходится на работы Лаборатории химии бора и гидридов. Стоит также отметить, что начиная с середины литобзора (ссылка 32 в списке литературы) наблюдаются значительные расхождения текста и приведенных литературных ссылок.

В Экспериментальной части, как методики получения комплексов, так их выходы приведены без указания массы используемых реагентов и полученных продуктов, что является методологически неправильным и может повлечь ошибки в воспроизведении полученных результатов. Данные элементного анализа для ряда полученных комплексов приведены без учета сольватных молекул (ацетонитрила и *N,N*-диметилформамида), однако процедура их удаления не описана. Не ясно также, относятся ли значения выхода к сольватам или комплексам после удаления сольватных молекул растворителя. К сожалению, в приведенных ссылках 53 и 54 отсутствуют методики синтеза исходных солей кластерных анионов бора $(Et_3NH)_2[B_{10}H_{10}]$ и $(Bu_4N)_2[B_{12}H_{12}]$. Что касается использованных диссертантом в качестве лигандов производных бензимидазола L^1–L^{12}, то сообщается, что они были предоставлены соавторами из НИИ физической и органической химии Южного федерального университета. Однако, здесь не мешало бы привести ссылки на их синтез, что дало бы возможность оценить синтетическую доступность этих лигандов, тем более что получение по крайней мере двух из них было описано в одной из не вошедших в диссертационную работу статей диссертанта (S. E. Nikiforova et al., *Crystals*, **2023**, *13*, 1449).

В главе Обсуждение результатов наконец-то обнаруживаются рисунки со строением использованных в качестве лигандов производных бензимидазола (Рис. 3.1.1, стр. 58 и Рис. 3.4.1, стр. 114), которые стоило бы привести во Введении (как и строение анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, предполагая, что представленная диссертационная работа может представлять интерес не только для специалистов в области полиэдрических гидридов бора). В Обсуждении результатов подробно описывается кристаллическая структура полученных диссертантом комплексов. При этом, на мой взгляд, с учетом того, что диссертант не является специалистом в рентгеноструктурном анализе, излишне большое внимание уделяется межмолекулярным взаимодействиям и кристаллической упаковке полученных соединений (особенно этим «грешит» раздел 3.1). При этом часть рисунков, относящаяся к кристаллической упаковке настолько мелкая, что их просто невозможно рассмотреть невооруженным глазом. В то же время, отсутствует какое-либо сравнение полученных комплексов с известными в литературе комплексами серебра с бензимидазолом и его производными (здесь ещё раз приходится вспомнить об отсутствии соответствующего раздела в Литературном обзоре), возможные параллели со строением комплексов меди, цинка и кадмия с аналогичными лигандами, клторые были получены в этой же лаборатории.

Также хотелось бы видеть не просто перечисление длин связей в координационной сфере серебра, но и сравнение структурных параметров по крайней мере в тех случаях, когда пары лигандов на основе бензимидазола отличаются лишь одним структурным элементом – например L^2 и L^3. Например, как влияет замена фенильного кольца циклогексильным на длины связей в координационном окружении серебра в однотипных комплексах **10** и **11** и **14** и **15** (в комплексе **15** в диссертации перепутаны длины связей Ag-N, а что касается комплекса **14**, то в опубликованных статьях его нет, а CCDC номер отсутствует), и чем диссертант может это объяснить. В общем, хотелось бы не только самих результатов, но и их обсуждения.

Отдельного комментария заслуживает описание координации серебра с *клозо*-декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами. Насколько я понимаю, атомы водорода в последних были не локализованы из карт электронной плотности, а рассчитаны геометрически и уточнены в модели "наездника", что делает бессмысленным обсуждение длин связей Ag-H и углов Ag-H-B.

Что касается производного бензимидазола $L^{11'}$, строение которого было установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа, то нет оснований считать, что оно чем-то отличается от исходного соединения L^{11}. При этом я бы рекомендовал внимательно рассмотреть длины связей в его структуре на предмет возможного преобладания хиноидной формы над цвитерионной (к сожалению, в диссертации отсутствуют подробные данные и CCDC номер). В любом случае это хорошо объясняет, почему это производное не участвует в комплексообразовании.

В диссертации также имеются опечатки (например, на Рис. 1.13 перепутаны обозначения комплексов) и неудачные выражения («нераспространенный семичленный металлоцикл», «стабилизует крупный органический катион (Pr_4N^+, Ph_4P^+, Ph_4As^+), либо комплексный катион $[Ag(CH_3CN)_3]^+$» и т.п.).

В списке литературы в диссертации вместо ссылок на русскоязычные версии отечественных журналов приведены ссылки на переводные версии, чего следует избегать, поскольку сама диссертация написана на русском языке и её защита проходит в России.

Вместе с тем, следует отметить, что приведенные замечания касаются в основном формы изложения представленных результатов и ни в коей мере **не снижают высокой положительной оценки самой работы**.

В целом, диссертация Кхан Н. А. полностью соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в следующих пунктах: 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 «Синтез и строение новых бензимидазол-содержащих комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12)» представляет собой научно-квалификационную работу, которая по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, степени обоснованности научных положений и выводов удовлетворяет требованиям, 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 29 марта 2024 г., а её автор, Кхан Надежда Анишевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий Лабораторией алюминий- и борорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28

Сиваев Игорь Борисович

Тел. +7-916-5902025
E-mail: sivaev@ineos.ac.ru

24.04.2026

Подпись руки Сиваева И.Б. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
канд. хим. наук

Гулакова Елена Николаевна

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации ***Кхан Надежды Анишевны «Синтез и строение новых бензимидазол-содержащих комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12)»***

представленной к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Фамилия, имя, отчество	Сиваев Игорь Борисович
Ученая степень, наименование отрасли науки, научная специальность, по которой защищена диссертация	Доктор химических наук (1.4.8. - химия элементоорганических соединений)
Ученое звание	-
Должность, структурное подразделение	Заведующий лабораторией алюминий- и борорганических соединений
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Веб-сайт	https://ineos.ac.ru
Телефон организации	+7-499-135-92-02
Телефон оппонента	+7-916-5902025
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях за последние пять лет по тематике диссертации (не более 15 публикаций)	1. M.Yu. Stogniy, S.A. Anufriev, A.V. Shmal'ko, S.M. Antropov, A.A. Anisimov, K.Yu. Suponitsky, O.A. Filippov, I.B. Sivaev, The unexpected reactivity of 9-iodo-*nido*-carborane: from nucleophilic substitution reactions to the synthesis of tricobalt tris(dicarbollide) Na[4,4′,4″-($MeOCH_2CH_2O$)3-3,3′,3″-$Co_3(\mu^3\text{-}O)(\mu^3\text{-}S)(1,2\text{-}C_2B_9H_{10})_3$]. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 2671-2688. https://doi.org/10.1039/D0DT03857A 2. M.Yu. Stogniy, S.A. Erokhina, K.Yu. Suponitsky, V.Yu. Markov, I.B. Sivaev, Synthesis and crystal structures of nickel(II) and palladium(II) complexes with *o*-carboranyl amidine ligands. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 4967-4975. https://doi.org/10.1039/D1DT00373A 3. I.B. Sivaev, M.Yu. Stogniy, V.I. Bregadze, Transition metal complexes with carboranylphosphine ligands. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *436*, 213795. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213795 4. S.A. Anufriev, A.V. Shmal'ko, K.Yu. Suponitsky, I.B. Sivaev, Synthesis of 3-aryl-*ortho*-carboranes with sensitive functional groups. *Molecules*, **2021**, *26*, 7297. https://doi.org/10.3390/molecules26237297 5. А.А. Друзина, А.В. Шмалько, И.Б. Сиваев, В.И. Брегадзе, Циклические оксониевые производные бис(дикарболлидов) кобальта и железа и их использование в органическом синтезе, *Усп. химии*, **2021**, *90*, 785-930. https://doi.org/10.1070/rcr5000 6. J. Laskova, I. Ananiev, I. Kosenko, A. Serdyukov, M. Stogniy, I. Sivaev, M. Grin, A. Semioshkin, V.I. Bregadze. Nucleophilic addition reactions to nitrilium

	derivatives $[B_{12}H_{11}NCCH_3]^-$ and $[B_{12}H_{11}NCCH_2CH_3]^-$. Synthesis and structures of *closo*-dodecaborate-based iminols, amides and amidines. *Dalton Trans.*, **2022**, *51*, 3051-3059. https://doi.org/10.1039/D1DT04174F 7. A.V. Shmal'ko, P. Cendoya, S.A. Anufriev, K.Yu. Suponitsky, D. Gabel, I.B. Sivaev, New approaches to the functionalization of the 1-carba-*closo*-decaborate anion. *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 3775-3778. https://doi.org/10.1039/D1CC06395B 8. I. B. Sivaev, Decaborane: From Alfred Stock and rocket fuel projects to nowadays. *Molecules*, **2023**, *28*, 6287. https://doi.org/10.3390/molecules28176287 9. D. K. Semyonov, M. Yu. Stogniy, S. A. Anufriev, S. V. Timofeev, K. Yu. Suponitsky, I. B. Sivaev, Nickel(II) and palladium(II) complexes with η^5:κ^1(*N*)-coordinated dicarbollide ligands containing pendant pyridine group. *Int. J. Mol. Sci.*, **2023**, *24*, 15069. https://doi.org/10.3390/ijms242015069 10. S. Okada, K. Nishimura, Q. Ainaya, K. Shiraishi, S. A. Anufriev, I. B. Sivaev, Y. Sakurai, M. Suzuki, M. Yokoyama, H. Nakamura, Development of a gadolinium–boron-conjugated albumin for MRI-guided neutron capture therapy. *Mol. Pharmaceutics*, **2023**, *20*, 6311-6318. https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.3c00726 11. M. Yu. Stogniy, S. A. Anufriev, E. V. Bogdanova, N. A. Gorodetskaya, A. A. Anisimov, K. Yu. Suponitsky, I. D. Grishin, I. B. Sivaev, Charge-compensated nido-carborane derivatives in the synthesis of iron(II) bis(dicarbollide) complexes. *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 3363-3376. https://doi.org/10.1039/D3DT03549B 12. I. B. Sivaev, Bis(dicarbollide) complexes of transition metals: How substituents in dicarbollide ligands affect the geometry and properties of the complexes. *Molecules*, **2024**, *29*, 3510. https://doi.org/10.3390/molecules29153510

«Сведения верны»

_____ / Сиваев Игорь Борисович/

24.04.2026 г.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН
к.х.н. Гулакова Е.Н.