

ОТЗЫВ

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

Полиэдрические борводороды состава $[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6 - 12$), которые с относительно недавних пор стали называться кластерными анионами по причине наличия в них прямых связей В-В (хотя согласно Ф. Коттону, предложившему этот термин, к кластерам относили только соединения типичных металлов и металлические частицы, содержащие не менее трех атомов, связанных прямыми межатомными связями), имеют очень интересную, просто героическую историю, весьма непростую химию, далеко не раскрытый потенциал практического применения и, видимо, вследствие этого вообще составляют самостоятельный раздел в химии гидридов. Их история, прежде всего, связана с теорией химической связи. Научные баталии 40-60 годов завершились Нобелевской премией У.Н. Либкомбу «За исследование структуры боранов (боргидридов), проясняющих проблемы химических связей». В то же время применение этих соединений в прикладных областях оказалось достаточно скромным: космические корабли с борводородным топливом летали только у Станислава Лема, но высокотемпературные клеи для керамических плиток сделаны на основе карборанов, да и самая мощная на сегодняшний день кислота является производной от этого класса соединений. Поскольку бор имеет наибольшее значение сечения захвата нейтронов, в последние 10-15 лет появилось огромное количество публикаций посвящено разработке соединений бора и композиций с их участием, в том числе и, в общем-то, достаточно инертных высших борводородов, для применения в онкотерапии. К сожалению, эти соединения и работы по этому направлению пока не вошли в лечебную практику. Тем не менее, только этого уже достаточно для утверждения, что выбранная И.К. Кочневой тема работы достаточно актуальна. Но актуальна она не только в смысле практического использования борводородов, но и в

развитии химии этих соединений, без чего невозможно и развитие прикладных работ с их участием. Однако химия бороводородов оказалась не только не простой, но и достаточно трудоемкой, поскольку высшие бороводороды $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ относительно инертны. Более того, будучи электронодефицитными молекулами их даже трудно воспринимать как лиганды, которые *a priori* воспринимались как молекулы, которые должны иметь избыточную электронную плотность. Возможно, именно это восприятие лиганда как обязательного нуклеофила накладывало шоры на исследователей и отрицательно влияло на развитие координационной химии электрондефицитных бороводородов. В действительности оказалось, что $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ замечательно образует комплексы с металлами – мягкими кислотами по Пирсону, в том числе и в присутствии конкурентных и «нормальных» лигандов. Однако в этом отношении дела с менее активным, с менее выраженными восстановительными свойствами кластерным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ обстояли существенно хуже. По этому направлению были сделаны единичные работы и это маловспаханное поле досталось И.К. Кочневой.

Целью ее исследования явилось изучение реакций комплексообразования анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ с металлами, являющимися мягкими кислотами по Пирсону (Cu(I) и Ag(I)), в присутствии N-донорных (азагетероциклических) лигандов.

Для реализации этой цели решались задачи, связанные с разработкой методик синтеза комплексов в режимах протекания окислительно-восстановительных реакций и без оных, определение состава и строения образующихся комплексов, установление закономерности в ряду «состав – структура – свойства» для ряда из вновь полученных соединений Cu(II).

Диссертационная работа написана по классическому формату: введение, литературный обзор, экспериментальная часть и обсуждение результатов (последнее было бы правильнее назвать «Результаты и их обсуждение»).

Литературный обзор вполне добротный. В нем в основном рассматриваются комплексы металлов с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, что, как уже отмечалось выше, вполне закономерно. Но вот то, что он заканчивается без обобщений и каких-либо выводов, из которых следует постановка задач

собственного исследования, это уже ненормально, поскольку становится непонятным: а зачем он вообще нужен в диссертации?

В экспериментальной части работы описаны методы подготовки регентов и методики синтеза комплексов, но почему-то отсутствуют данные о методах и методиках исследования полученных веществ. Также непонятно зачем диэтиловый эфир сушился на алюмогидридом лития, когда все остальные растворители использовались в нативном виде, а сами синтезы проводились на воздухе? Или это касалось только синтеза триэтиламинборана с применением боргидрида лития? Кстати формула триэтиламинборана на странице 49 написана неправильно.

В основной части диссертации - главе «Обсуждение результатов» - рассмотрены и сами результаты и проведено их обсуждение. Из приведенных данных видно, что диссертант провел очень большую работу по синтезу разнообразных комплексов додекагидро-клозо-додекаборатного аниона с медью в степенях окисления +1 и +2, смешанных степенях окисления +1/+2 и серебра+1 в присутствии таких N-донорных лигандов, как 2,2'-бипиридил (*bipy*), 2,2'-бипиридиламин (*bpa*), 1,10-фенантролин (*phen*), и трифенилфосфина. И однозначно показала, что и этот клозо-боран также замечательно вступает в реакции комплексообразования, как и $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, и образует комплексы близкие по составу с последним. Всего автором получено 25 новых соединений. Большая часть из них выделена в виде монокристаллов, что открыло возможность прямого определения их структуры методом РСтА.. Так что дискуссии относительно их состава и возможных вариаций их строения становится бессмысленными. Более того, при отсутствии этих данных была бы бессмысленна и вся работа, поскольку, например, предположить и обосновать на основе косвенных данных строение комплексов с неожиданно возникшими CO_3 или OH группами, биядерных, тетраядерных и полимерных комплексов с серебром+1, связывание фрагментов через валентные мостиковые трехцентровые и межметаллические связи, и невалентный $\pi\pi$ -стэкинг было бы просто невозможно. Таким образом, диссертантка очень основательно и достоверно выполнила два пункта своей программы – разработала методы синтеза комплексов меди и серебра с $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ анионом и провела однозначное

определение их строение. Несколько хуже обстоят дела с третьей задачей работы - установление закономерности в ряду «состав – структура – свойства». Фактически только для трех соединений проведено определение магнитной восприимчивости и записаны и обчислены их ЭПР спектры, но никаких значимых выводов в рамках заявленной триады не сделано. Так, для меня осталось совершенно непонятным вывод о тетраэдрическом искажении координационного полиэдра в комплексе 17, сделанном на основании данных ЭПР, который по данным РСТА описывается где-то между тригональной бипирамидой или тетрагональной пирамидой.

Из значимых (с моей точки зрения) замечаний следует отметить следующее. И.К. Кочнева сильно упростила себе задачу, рассматривая комплексообразование как бы в трех-, максимум четырехкомпонентной системе, хотя в действительности она была, как минимум пяти-, а может быть даже и шестикомпонентной. Что имеется в виду? В диссертации описаны соединения, в состав которых входят гидроксильные группы и карбонаты. Откуда они поступили? Или из растворителя или из воздуха. Других вариантов нет. Об этом очень скромно упоминается в диссертации, но не в автореферате. Далее, что являлось окислителем меди⁺¹ в медь⁺²? Скорее всего, кислород, но об источниках окислителя в работе сведений не приводится. И здесь возникают вопросы: почему автор как бы не замечает этих фактов и не обсуждает, откуда что появилось, и почему не проведены исследования тех же реакций в абсолютных растворителях, с безводными реагентами в анаэробных условиях, т.е. в атмосфере инертных и сухих газов? Мне кажется, что это будет совсем другая химия, причем вполне возможно с полным отсутствием взаимодействия между компонентами. Тем не менее, считаю, что отсутствие подобных экспериментов, хотя бы в единичных случаях, есть упущение и основной недостаток данной работы. Остальные незначительные замечания идут по тексту отзыва. Помимо них, следует отметить не всегда удачные формулировки выводов и ошибки в грамматике и синтаксисе. Но последнее стало типичным в дипломных и диссертационных работах (не зря же выдумали олбанский язык!) и обращать внимание на ошибки в тексте стало как-то неприлично. Есть разночтения в автореферате и диссертации. Так, в димерном комплексе 12 в

автореферате димеризация осуществляется за счет связи Cu-O, а в диссертации Cu-Cu, что для конфигурации d^{10} требует применения особых доказательных методов.

Являются ли эти замечания принципиальными? Конечно, нет. Я не терплю заключений типа «законченное исследование». Это смерть. Данная работа отнюдь не закончена, поскольку она ставит вопросы, на которые надо получить ответы, а это уже жизнь заявленной тематики.

Таким образом, считаю, что диссертационная работа И.Н.Кочневой заслуживает высокой оценки. По поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, достоверности и научной новизне она удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013г. №842), а ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01–неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий лабораторией химии высоких давлений кафедры Химической технологии и новых материалов Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

БУЛЫЧЕВ Борис Михайлович

(08/10/2018)

Контактные данные:

тел.: 7(495)9393691, e-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1 стр. 3

Химический факультет ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», кафедра Химической технологии и новых материалов

Тел.: 7(495)9393691; e-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru



Сведения об оппоненте

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

Фамилия Имя Отчество оппонента	Булычев Борис Михайлович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
Занимаемая должность	Заведующий лабораторией химии высоких давлений
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет
Телефон	(495) 9393691
Адрес электронной почты	b.bulychev@highp.chem.msu.ru, bmbulychev@gmail.com
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. Novel titanium(IV) complexes stabilized by 2-hydroxybenzyl alcohol derivatives as catalysts for UHMWPE production, V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, D. A. Kurmaev, S. V. Zubkevich, N. A. Kolosov, E. K. Golubev, G. G. Nikiforova, V. N. Khrustalev, B. M. Bulychev, 2018, Journal of Organometallic Chemistry, 867, p. 266-272. DOI 10.1016/j.jorgchem.2017.12.027 2. Studies on microstructure of activated aluminum and its hydrogen generation properties in aluminum/water reaction, A. V. Ilyukhina, O. V. Kravchenko, B. M. Bulychev, 2017, Journal of Alloys and Compounds, 690, p. 321-329. DOI 10.1016/j.jallcom.2016.08.151 3. Vanadium (V) and titanium (IV) compounds with 2-[hydroxy(diaryl)methyl]-8-hydroxyquinolines: Synthesis, structure and catalytic behaviors to olefin polymerization, N. A. Kolosov, V. A. Tuskaev, S. Ch. Gagieva, I. V. Fedyanin, V. N. Khrustalev, O. V. Polyakova, B. M. Bulychev, 2017, European Polymer Journal 87, p. 266-276. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2016.12.025 4. Multilayer graphane synthesized under high hydrogen pressure, V. E. Antonov, I. O. Bashkin, A. V. Bazhenov, B. M. Bulychev, V. K. Fedotov, T. N. Fursova, A. I. Kolesnikov, V. I. Kulakov, R. V. Lukashev, D. V. Matveev, M. K. Sakharov, Y. M. Shufga, 2016, Carbon, 100, p. 465-473. DOI 10.1016/j.carbon.2015.12.051 5. Hydrogen generation by oxidation of “mechanical alloys” of magnesium with iron and copper in aqueous

	<p>salt solutions, Sevastyanova L.G., Genchel V.K., Klyamkin S.N., Larionova P.A., Bulychev B.M., <i>International Journal of Hydrogen Energy</i>, 2017, 42, № 27, 16961-16967 DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.05.242</p> <p>6. Superconductivity of Fullerides with Composition AGa_xC_{60} and AGa_xMyC_{60} ($A = K, Rb$; $M = In, Sn, Bi$), Kulbachinskii V.A., Lunin R.A., Velikodny Y.A., Bulychev B.M., <i>Journal of Low Temperature Physics</i>, 2016, 185, № 5/6, . 502-507 DOI 10.1007/s10909-016-1476-1</p>

Ученый секретарь химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова, кхн Н.Л. Зверева

