



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454
тел.: (499) 215 65 65 доб. 1140, факс: (495) 434 92 87
e-mail: mirea@mirea.ru, http://www.mirea.ru

№ _____
на № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
Федерального государственного
бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«МИРЭА – Российский
технологический университет»



Прокопов Н.И.

2018 года

Отзыв

ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический
университет»

о 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 к защите на соискание учёной степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия в
диссертационный совет Д002.021.01 на базе Федерального государственного
учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН).

Диссертационная работа Кочневой И.К. посвящена изучению
реакционной способности аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в реакциях
комплексообразования металлов – мягких кислот по Пирсону (Cu(I) и Ag(I))
в присутствии N-донорных лигандов L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*), с учетом физико-
химических характеристик исходных веществ, выявлению закономерностей,
определяющих строение координационных соединений, а также

исследованию их физико-химических свойств. Комплексные соединения на основе кластерных анионов бора имеют широкое применение в различных областях науки и техники. В настоящее время активно развиваются направления, связанные с синтезом комплексных соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами, в том числе магнитными, на базе которых возможно применение подобных соединений для создания квантовых ячеек как элементов запоминающих устройств. При взаимодействии с электромагнитным полем такие комплексные единицы способны изменять свойства поля, что может быть использовано в лазерной технике, медицине, оптике и смежных областях науки и техники. Изучение закономерностей образования координационных соединений в присутствии аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и установление взаимосвязей между их составом, строением и физико-химическими свойствами имеет большой научный и прикладной интерес. Автор убедительно показал актуальность научного направления, в рамках которого выполнена данная работа.

Цель работы сформулирована как изучение процессов комплексообразования с участием аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, в зависимости от природы металла-комплексообразователя и конкурирующих лигандов, в том числе изучение процессов, сопровождающих реакции комплексообразования, а также как исследование влияния условий синтеза на состав и строение образующихся комплексов. Направление исследований конкретизирует выбор объектов исследования и специфику проведения эксперимента.

Задачи, поставленные для достижения указанной цели, сформулированы как

разработка методик синтеза и синтез комплексов меди и серебра(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азатетрациклическими лигандами L;

изучение процессов, сопровождающих реакции комплексообразования: окислительно-восстановительные реакции (ОВР) с участием солей металлов и кластера бора, не окислительно-восстановительные реакции;

определение состава и строения образующихся комплексов, условий и закономерностей их образования;

исследование особенностей строения и установление закономерности в ряду состав – структура – свойства для ряда новых комплексных соединений Cu(II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L.

Поставленные в работе задачи требовали от исследователя глубокого изучения теории в области неорганической химии, а также практических навыков синтеза, как самих кластерных анионов бора, так и координационных соединений на их основе. Можно отметить, что И. К. Кочнева успешно справилась с этими задачами.

Диссертационная работа представлена в традиционной форме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы (91 наименование), списка иллюстративного материала (55 наименований). Диссертационная работа изложена на 170 страницах, включает 55 рисунков, 31 таблицу и 23 схемы. Оформление диссертации в целом соответствует предъявляемым требованиям.

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы, дано обоснование актуальности темы диссертационного проекта.

В **литературном обзоре (глава 1)** приведен наукометрический анализ тематики, обсуждены особенности строения координационных соединений меди(II) и серебра(I) с борводородными анионами и азагетероциклическими лигандами.

Экспериментальная часть (глава 2) дает исчерпывающую информацию о масштабе синтетического исследования, подробно описаны методы синтеза, выделения и очистки конечных продуктов. Автором синтезировано 25 новых соединений, идентификация которых, проводилась на основании физико-химических методов исследования (элементный анализ, ИК-, КР- спектроскопия) и корреляции данных при помощи РСА. В

целом раздел производит хорошее впечатление и свидетельствует о высокой квалификации синтетика.

Обсуждение результатов (глава 3) включает в себя разделы: координационные соединения меди с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азаетероциклическими лигандами L (L = *biyu*, *phen*, *bpa*); координационные соединения серебра(I) с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азаетероциклическими лигандами L.

К несомненным успехам автора можно отнести разработку методов получения координационных соединений Cu(I), Cu(II) и Ag(I) в присутствии аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Автором было установлено, что снижение скорости окислительно-восстановительного процесса наблюдается в системе Cu/(*phen*)/ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ /solv при использовании в качестве растворителя ацетонитрила. Выявлена несомненная роль растворителя в процессе окисления ионов меди(I). Для оптимизации окислительно-восстановительного процесса в системе $Cu^I/L/[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и стабилизации комплексов меди(I) в реакционную систему вводили восстановитель. В качестве восстанавливающих агентов автором были выбраны редокс-активные реагенты, включающие растворитель (CH_2I_2) и лиганд (Ph_3P).

Автором успешно решены задачи по синтезу комплексов серебра с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и лигандами L. Найдены оригинальные решения и определены условия формирования биядерных и полимерных комплексов.

Диссертация завершается списком **выводов**.

К числу наиболее значимых результатов работы диссертанта можно отнести:

- Разработаны оригинальные методики синтеза моно- и полиядерных координационных соединений меди(II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и лигандами L в том числе в условиях ОВР.

- Определены условия формирования гетеровалентных комплексов Cu(I/II) и комплексов Cu(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и L в присутствии редокс-активных реагентов.

- Осуществлен синтез и определены условия образования би- и полиядерных комплексов Ag(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и лигандами L. Установлено, что в присутствии реакционноспособных терминальных лигандов или молекул растворителя образуются преимущественно биядерные комплексы Ag(I) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в качестве мостикового лиганда.

- Впервые синтезирован и идентифицирован тетраядерный комплекс Ag(I) состава $[Ag_4[\mu-B_{12}H_{12}]_2(bipy)_4]$.

- Методом РСА определено строение 25 новых комплексных соединений, а также выявлено влияние природы металла-комплексобразователя на формирование внутри- или внешнесферных комплексов; проведено обсуждение трехцентровых двухэлектронных связей (МНВ), связей М-М и специфических взаимодействий различной природы.

- Изучены обменные процессы в моно-, би- и трехядерных комплексах Cu(II) состава: $[Cu_2(phen)_2Cl_2]_2[B_{12}H_{12}] \cdot 2CH_2I_2$, $[Cu_2(\mu-CO_3)(L)_4][B_{12}H_{12}]$, (L = *bipy*, *phen*), $[Cu_3(bipy)_6(\mu_3-CO_3)][B_{12}H_{12}]_2 \cdot 4,5DMF \cdot 2H_2O$.

Интерпретация полученных результатов, а также выводы носят непротиворечивый характер.

По работе можно сделать ряд замечаний:

В качестве одной из задач исследования (с. 11) было указано:

1. "Исследование особенностей строения и установление закономерности в ряду состав – структура – свойства для ряда новых комплексных соединений меди(II) с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азатетрациклическими лигандами L", однако в выводах закономерности в составе и строении указанных соединений не отражены. В Выводах в основном говорится о том, что сделано.
2. Нет выводов из литературного обзора.
3. Большая часть настоящего исследования посвящена изучению строения соединений методом РСА. Однако, в таблицах (Табл. 6, с. 65; Табл. 14, с. 70) рентгенографические данные для комплексов (критерии качества

уточнения структур) не представлены. Там же указана температура -250 К? Все ли верно?

4. В табл. 11 с. 68 не указаны номера депонированных в CCDC структур для комплексов 8-10, что не соответствует заявлению на с. 48.

5. В литературной ссылке [39] имеются данные на 2014 г. (скорее, на 2013 г. или ранее). Хотелось бы, чтобы поиск структурных аналогов был бы произведен по последней версии структурной базы данных.

6. Не представлена характеристика исходных веществ (с. 49, п. 2.2).

7. Нет списка сокращений, формально транскрибируемые сокращения не всегда узнаются: ВНЗТ (с. 7), КБСД (с. 22, 104), DMD (с. 53).

8. Не совсем обоснован выбор восстановителя (с. 122) и растворителя для получения монокристаллов (с. 131).

9. Не совсем понятно объяснение причин расхождения экспериментальных и литературных данных (с. 134).

10. Имеются незначительные ошибки в оформлении, опечатки, а также отсутствие в тексте ссылок на некоторые таблицы и рисунки (Табл. 1, с. 59; Табл. 2, с. 62), схемы 1 (с. 90), 3, 4 (с. 104), 11 (с. 116); Рис. 33 (с. 108) и др.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, представляющей собой современное научное исследование, имеющее практическую значимость и удовлетворяющее критериям новизны. Полученные автором экспериментальные данные дополняют и расширяют имеющиеся сведения о реакционной способности додекагидро-клозо-додекаборатного аниона в реакциях комплексообразования металлов – мягких-кислот по Пирсону в присутствии азаетероциклических лигандов. Результаты исследования представляют научную новизну работы и могут быть использованы при проведении НИР в области неорганической химии. Кроме того, указанные данные могут найти применение в общих и специальных курсах химии, а

также в соответствующих справочниках, обзорах и монографиях. Полученные результаты следует рекомендовать для использования в лабораториях и на предприятиях, связанных с производством борсодержащих материалов, а также в МГУ им. М.В. Ломоносова, «МИРЭА-Российском технологическом университете», РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новосибирском государственном университете, Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН и ряде других исследовательских институтов.

Таким образом, диссертационная работа И.К. Кочневой соответствует пп. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (пп. 1, 2, 3, 7). Диссертация является **научно-квалификационной работой, в которой решена важная для неорганической химии задача** – а именно: установлены закономерности в ряду состав–структура–свойства для ряда новых комплексных соединений меди и серебра с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L ($L = bipy, bra, phen$), и соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении научных степеней», предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню и объему проведенных исследований Кочнева И.К. достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Основные положения и результаты диссертации опубликованы, они прошли апробацию на российских и международных конференциях. Текст автореферата полностью отражает содержание опубликованных работ и самой диссертации.

Диссертационная работа рассмотрена на заседании кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского Института тонких

химических технологий им. М.В. Ломоносова «МИРЭА–Российского технологического университета» (РТУ МИРЭА) (протокол № 3 от «24» сентября 2018 г.). Отзыв составлен доцентом кафедры неорганической химии им. А.Н. Реформатского, кандидатом химических наук Рукк Н.С.

Доцент кафедры неорганической химии
Федерального государственного
Бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический
университет», кандидат химических наук
(02.00.01 – неорганическая химия)

Рукк Наталия Самуиловна

Федеральное государственное бюджетное
Образовательное учреждение высшего
образования «МИРЭА – Российский
технологический университет»
119571, г. Москва, пр-т Вернадского 86,
Тел. +7(499) 215-65-65 доб. 1140
e-mail: rukk@mirea.ru

Сведения о ведущей организации

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

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	РТУ МИРЭА
Почтовый индекс, адрес организации	119454, г. Москва, пр-кт Вернадского 78
Веб-сайт	https://www.mirea.ru/
Телефон	+7 499 215-65-65 доб. 1140
Адрес электронной почты	mirea@mirea.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Голубева И.С., Бармашов А.Е., Рудакова А.А., Барышникова М.А., Рукк Н.С., Скрябина А.Ю., Апрышко Г.Н. / Цитотоксическая активность комплексов иодидов цинка и кадмия с антипирином, кофеином и фенантролином // Российский биотерапевтический журнал. 2017. Т. 16. №3. с. 75-78. DOI: 10.17650/1726-9784-2017-16-3-75-78.</p> <p>2. Голубева И.С., Яворская Н.П., Барышникова М.А., Афанасьева Д.А., Рудакова А.А., Апрышко Г.Н., Рукк Н.С., Скрябина А.Ю./ Исследование потенциальной противоопухолевой активности некоторых координационных соединений редкоземельных элементов с антипирином // Российский биотерапевтический журнал, 2016. Т. 15. №4. с.89-95. DOI: 10.17650/1726-9784-2016-15-4-89-95.</p> <p>3. Селиванов Н.А., Быков А.Ю., Григорьев М.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. // Координационные соединения никеля(II) и железа(II) с октагидротриборатным(1-) анионом $[ML_3]\{B_3H_8\}_2$ (M = Fe^{2+}, Ni^{2+}; L = <i>VIPIY</i>, <i>PHEN</i>) // Доклады Академии наук. 2016. Т. 467. № 1. С. 43-47.</p> <p>4. Рукк Н.С., Закалюкин Р.М., Скрябина А.Ю. /</p>

- Оксоиодиды лантанидов // Тонкие химические технологии, 2016, Т. 11. №1. с. 5-22.
5. Kuzovlev A.S., Savinkina E.V., Chernyshev V.V., Grigoriev M.S., Volov A. N. / Copper and palladium complexes with substituted pyrimidine-2-thiones and 2-thiouracils: syntheses, spectral characterization, and X-ray crystallographic study // Journal of Coordination Chemistry. 2016. V. 69. №3. P. 508-521.
6. Savinkina E.V., Golubev D.V., Grigoriev M.S. / Synthesis and structural characterization of polyiodides of rare-earth urea complexes: crystal structures of $[\text{Ho}(\text{Ur})_7][\text{I}_3]_3$ and $[\text{Pr}(\text{Ur})_8][\text{I}_5][\text{I}_3]_2[\text{I}_2]$ // Journal of Coordination Chemistry. 2015. V. 68. No.23. P. 4119-4129.
7. Rukk N.S., Kuzmina L.G., Albov D.V., Shamsiev R.S., Mudretsova S.N., Davydova G.A., Mironova E.A., Retivov V.M., Volkov P.A., Apryshko G.N., Streletskii A.N. / Synthesis, X-ray crystal structure and cytotoxicity studies of zinc(II) and cadmium(II) iodide complexes with antipyrine // Polyhedron. 2015. V 102. P. 152-162.
8. Rukk N.S., Kuzmina L.G., Davydova G.A., Skryabina A.Yu., Retivov V.M., Kravchenko V.V., Apryshko G.N., Mironova E.A., Mudretsova S.N., Streletskii A.N. / Neodymium(III) iodide complex with 1,10-phenanthroline: Synthesis, structure, and properties // Monograph Series of the International Conferences on Coordination and Bioinorganic Chemistry held periodically at Smolenice in Slovakia. 2015. V. 12. 163-177. Slovak Chemical Society, Bratislava © 2015.
9. Рукк Н.С., Альбов Д.В., Шамсиев Р.С., Мудрецова С.Н., Осипов Р.А., Замалютин В.В., Скрыбина А.Ю., Кравченко В.В. / Синтез, строение и свойства перхлоратов антипириния, гекса(антипирин)тулия и гекса(антипирин)иттербия. Квантово-химическое изучение протонирования лигандов // Журнал неорганической химии. 2014. Т.59. № 5. С. 622-622.
10. Savinkina E.V., Zamilatskov I.A., Kuzovlev A.S., Albov D.V., Golubev, D.V., Chernyshev V.V. / Zinc and cadmium iodide complexes with (thio) amides: Transformations of formamide complexes and effects of substitution on structure and bonding // Polyhedron.

2014.V.69. P. 68-76

11. Volov A.N., Zamilatskov I.A., Chernyshev V.V., Savinkina E.V., Chuvaev V. F., Kurochkina N.M., Tsivadze A.Y./ Cobalt(II), nickel(II), and copper(II) complexes of 14-membered hexaazamacrocycles: synthesis and characterization // Journal of Coordination Chemistry. 2014. V. 67. №.19. P. 3121-3134.

12. Savinkina, E. V., Golubev, D. V., Podgornov, K. V., Albov, D. V., Grigoriev, M. S., Davydova, M. N. (2013). Different Types of Coordinated Urea Molecules in its Complexes with Rare-Earth Iodides and Perchlorates. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2013. V.639. №1. P. 53-58.

13. Антоненко, Т. А., Аликберова, Л. Ю., Альбов, Д. В., Рукк, Н. С. / Особенности строения тиокарбамидных производных иодидов некоторых лантаноидов // Журнал структурной химии. 2013. Т.54. №.1. С. 141-145.

14. Антоненко, Т. А., Аликберова, Л. Ю., Альбов, Д. В., Кравченко, В. В., Федорова, Г. А., Рукк, Н. С. / О продуктах взаимодействия хлоридов лантанидов с биуретом // Координационная химия. 2013. Т. 39. №3. С. 187-187.

15. Акимов С.С., Матвеев Е.Ю., Кубасов А.С., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. / Полидентатные лиганды на основе клозодекаборатного аниона для синтеза комплексов гадолиния(III) // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. Т.6. С. 1417-1417.

Первый проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «МИРЭА-Российский технологический
университет

« 8 » ноября 2018 г.



Н.И. Прокопов