

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01

На базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической им. Н. С. Курнакова Российской академии  
наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от «28» ноября 2018 г. протокол № 33

О присуждении Кочневой Ирине Константиновне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Координационные соединения Cu и Ag с анионом  $[B_{12}H_{12}]^2-$  и азагетероциклическими лигандами L ( $L = bipy, phen, bpa$ ); синтез, строение, свойства» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 19 сентября 2018 года, протокол № 32, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения Института общей и неорганической им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета №105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель Кочнева Ирина Константиновна, 1993 года рождения, в 2014 году окончила «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова», диплом магистра по направлению «Химическая технология». В 2018 году освоила программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической им. Н. С. Курнакова Российской академии наук). Обучение в аспирантуре совмещала с работой в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической им. Н. С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории химии легких элементов и кластеров.

Диссертационную работу соискатель Кочнева Ирина Константиновна выполняла в лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научный руководитель – **Малинина Елена Анатольевна**, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической им. Н. С. Курнакова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

**Булычев Борис Михайлович**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии высоких давлений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова».

**Сиваев Игорь Борисович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

**Ведущая организация** - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, в своем положительном заключении, утвержденном первым проректором «МИРЭА – Российский технологический университет», доктором химических наук, профессором Прокоповым Николаем Ивановичем, составленном доцентом кафедры неорганической химии «МИРЭА – Российский технологический университет», кандидатом химических наук Рукк Натальей Самуиловной, указала, что диссертационная работа Кочневой Ирины Константиновны по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 №842. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 —

неорганическая химия в областях исследований: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, 3. Химическая связь и строение неорганических соединений, 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы, 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ, в том числе 16 работ по теме диссертации, из них – 7 статей, опубликованных в профильных рецензируемых научных журналах. В опубликованных диссидентом и соавторами работах, полностью отражены основные научные результаты диссертационной работы (1. Kochneva, I. K. Mixed-ligand polymeric and binuclear silver(I) complexes with the dodecahydro-closo-dodecaborate anion and bipyridylamine / I. K. Kochneva, V. V. Avdeeva, I. N. Polyakova, E. A. Malinina // *Polyhedron* – 2016. – V. 109 – P. 19; 2. Kochneva, I. K. New Coordination Polymers of Silver(I) Based on Dodecahydro-closo-Dodecaborate Anion: Synthesis and Structure / I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, L. V. Goeva, V. V. Avdeeva, E. A. Malinina, and Academician N. T. Kuznetsov // *Dokl. Chem.* – 2017. – V. 475 – No. 2 – P. 164; 3. Kochneva, I. K. New Binuclear Copper(II) Complexes  $[\text{Cu}_2(\text{L})_4(\mu\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  ( $\text{L} = \text{bipy, phen}$ ): Synthesis, Structure, and Magnetic Properties / I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, V. V. Avdeeva, N. N. Efimov, E. A. Ugolkova, V. V. Minin, E. A. Malinina, and Academician N. T. Kuznetsov // *Dokl. Chem.* – 2017 – V. 474 – No. 2 – P. 137; 4. Skachkova, V. K. Composites based on triethylammonium dodecahydro-closo-Dodecaborate

(( $Et_3NH$ )<sub>2</sub>[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]) and sodium silicate water glass / V. K. Skachkova, L. V. Goeva, A. V. Grachev, I. K. Kochneva, E. A. Malinina, A. Yu. Shaulov, A. A. Berlin, N. T. Kuznetsov // *Inorg. Materials* – 2017. – V. 53 – No. 2 – p. 207; 5. **Кочнева, И. К.** Химические превращения в системах Cu<sup>I</sup>(Cu<sup>II</sup>)/L/[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>/solv (L = bipy, phen; solv = CH<sub>3</sub>CN, DMF, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>) // И. К. Кочнева, В. В. Авдеева, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // *ЖХХ* – 2018. – Т.63 – № 5 – С. 1; 6. **Malinina, E. A.** Redox processes in the Cu/(phen)/[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>/solv system: Selective preparation of copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I/II) compounds / E. A. Malinina, I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, V. V. Avdeeva, L. V. Goeva, V. V. Minin, E. A. Ugolkova, N. T. Kuznetsov // *Inorg. Chim. Acta* – 2018. – 477 – P. 284; 7. **Malinina, E. A.** Structure and magnetic properties of trinuclear copper(II) complex [Cu<sub>3</sub>(bipy)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>)[B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>]<sub>2</sub>·4,5DMF·2H<sub>2</sub>O / E. A. Malinina, I. K. Kochneva, V. V. Avdeeva, G. A. Buzanov, N. N. Efimov, E. A. Ugolcova, V. V. Minin, N. T. Kuznetsov // *Inorg. Chim. Acta* - 2018. – 479 – P.249.), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. В этих работах изложены результаты систематического исследования и реакционной способности додекагидро-клозо-додекаборатного аниона в реакциях комплексообразования меди и серебра с азагетероциклическими лигандами L (L = *bpa*, *bipy*, *phen*).

На автореферат поступили отзывы кандидата химических наук, старшего научного сотрудника, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмиянова Российской академии наук **Ольшевской Валентины Антоновны**; доктора химических наук, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, **Кочиной Татьяны Александровны**; доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, **Земской Ларисы Алексеевны**.

В поступивших отзывах отмечается новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов диссертационной работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечено наличие опечаток в тексте реферата. В отзывах отмечен непринципиальный и дискуссионный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, которые предъявляются ВАК Российской Федерации к работам такого уровня.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

*Предложены и реализованы* новые синтетические подходы к получению моноядерных, биядерных, трехядерных, тетраядерных и полимерных комплексов меди и серебра с органическими лигандами (азагетероциклическими соединениями, трифенилfosфином) и кластерным анионом бора  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  в качестве внутри- и внешнесферных лигандов.

С применением метода РСА монокристаллов и спектральных методов анализа выявлены особенности строения синтезированных соединений, такие, как: *вторичные взаимодействия* с участием кластерных анионов бора, *образование* трехцентровых двухэлектронных связей металл-анион и связей металл-металл в комплексах.

**Применительно к проблематике диссертации:**

1. Синтезирован и исследован различными физико-химическими методами (элементный анализ, ИК-, КР-, ЭПР-спектроскопия, РФА) ряд новых комплексных соединений меди и серебра с органическими лигандами и кластерным анионом бора  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  во внутренней и внешней координационной сфере, катион-анионных соединений с анионом  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ . Методом РСА монокристаллов установлено строение 25 новых соединений.
2. Изучены реакции комплексообразования меди с анионом  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  в присутствии азагетероциклических лигандов ( $L = bipy, phen, bpa$ ), которые сопровождаются как окислительно-восстановительными реакциями, так и

протекают в их отсутствии. Выявлено влияние типа исходного соединения и условий проведений реакций на состав и строение образующихся комплексов.

3. Впервые разработаны методы синтеза биядерных и полимерных комплексов серебра(I) с анионом  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами L ( $L = bipy, phen, bpa$ ).

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

1. Разработаны оригинальные методики и показана возможность синтеза моно- и полиядерных координационных соединений Cu(II) с анионом  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и лигандами L в условиях ОВР. Установлено, что в зависимости от типа исходного соединения, природы азагетероциклического лиганда L и растворителя образуются комплексные соединения Cu(II) различного состава и строения.
2. Установлены 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.
3. Разработаны оригинальные методики 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.
4. Полученные в работе комплексные соединения Cu(II) могут быть использованы в качестве моделей молекулярных магнетиков для изучения обменных процессов между атомами металлов. Координационные полимеры серебра на основе аниона  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  за счет его размера и многообразия вариантов координации борного кластера образуют

элементарные кристаллические ячейки различного строения, в которых формируются полости разного размера, позволяющие потенциально сорбировать малые молекулы и атомы.

Разработанные методы синтеза комплексных соединений могут быть успешно применены научными коллективами, работающими в области химии бороводородов и карборанов в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова, Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Институте неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук и других организациях.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила**, что для экспериментальных работ использовано современное сертифицированное оборудование, синтетические эксперименты выполнены с применением стандартного лабораторного оборудования и воспроизводимых методик с использованием доступных материалов и могут быть легко проверены; строение полученных соединений независимо подтверждается рядом физико-химических методов анализа, данные которых не противоречат друг другу; данные экспериментов, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, согласуются с данными других исследователей; выдвинутые положения согласуются с опубликованными данными по смежным отраслям координационной химии.

**Личный вклад автора** – Кочневой Ирины Константиновны, состоял в самостоятельном формулировании основных задач, выполнения всего объема экспериментальных исследований по синтезу новых координационных соединений металлов с анионом  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , отработки методик получения монокристаллов для РСА. Совместно с соавторами проведены физико-химические исследования синтезированных соединений, проанализирован массив полученных физико-химических данных, на основании чего сформулированы выводы.

**Таким образом, диссертация Кочневой Ирины Константиновны является научно-квалификационной работой, в которой решена важная**

**задача неорганической химии: разработаны новые методы получения смешаннокатионных, полиядерных, в том числе полимерных соединений металлов Cu, Ag с анионом  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами L ( $L = bipy, bpa, phen$ ) и установлены закономерности в ряду состав – структура – свойства.**

Диссертационная работа Кочневой Ирины Константиновны полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842 (в редакции от 21.04.2016), предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 — неорганическая химия (пп. 1, 2, 3, 5, 7).

На заседании от «28» ноября 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить Кочневой Ирине Константиновне ученую степень кандидата химических наук.

На проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 12 докторов химических наук по специальности рассматриваемой диссертации, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту - нет человек, проголосовали: за- 16, против- нет, недействительных бюллетеней- 2 (протокол заседания счетной комиссии № 13 от 28.11.2018 г.)

Председатель диссертационного  
совета, академик

Кузнецов Николай Тимофеевич



Ученый секретарь диссертационного совета,  
Кандидат химических наук

Быков Александр Юрьевич

28.11.2018