

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им.

Н.С. Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН В.К. Иванов

«08» июня 2018 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Диссертация «Координационные соединения Cu и Ag с анионом $[V_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = bipy, phen, bra); синтез, строение, свойства» выполнена в лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации (2014-2018 г.) соискатель Кочнева Ирина Константиновна обучалась в аспирантуре ИОНХ РАН (удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 26/18). С 2015 г. по настоящее время соискатель Кочнева Ирина Константиновна работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук старшим лаборантом с высшим профессиональным образованием.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Малинина Елена Анатольевна, ведущий научный сотрудник лаборатории химии легких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Кочневой Ириной Константиновной проведен анализ способов получения комплексных соединений меди и серебра с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*); рассмотрены реакции комплексообразования додекагидро-клозо-додекаборатного аниона с металлами-мягкими кислотами по Пирсону в условиях ОВР и в их отсутствии. Установлено влияние условий реакций на состав и строение конечных продуктов.

Экспериментальная часть посвящена разработке и описанию новых методик получения комплексных соединений металлов Cu, Ag с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*).

В данной работе впервые разработаны оригинальные методы получения комплексных соединений Cu и Ag с додекагидро-клозо-додекаборатным анионом, проявляющим низкую восстановительную способность в реакциях комплексообразования. По предложенным методикам выделены моно-, би-, три- и тетраядерные комплексы меди(II). Впервые синтезирован смешанно-катионный комплекс Cu(I,II), полученный селективно и в смеси с комплексом Cu(II). Разработаны способы стабилизации Cu(I) в присутствии аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, которые позволили получить комплекс Cu(I). В результате комплексообразования в присутствии серебра были выделены полимерные комплексы, а также разработаны способы получения биядерных комплексов серебра с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *bpa*, *phen*). Полученные данные о методах синтеза комплексных соединений с клозо-додекаборатным анионом вносят весомый вклад в развитие координационной химии кластерных анионов бора.

В диссертации Кочневой Ирины Константиновны «Координационные соединения Cu и Ag с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L (L = *bipy*, *phen*, *bpa*); синтез, строение, свойства» поставлены и решены практически значимые и актуальные задачи неорганической химии, которые

заканчиваются в разработке подходов к получению ряда комплексов меди и серебра с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азаетероциклическими лигандами L (L = *biyu*, *bra*, *phen*) и в определении закономерностей в ряду состав – структура – свойства.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Автором самостоятельно сформулированы основные задачи; проведен критический анализ литературных источников по теме диссертации; выполнен основной объем синтетической части работы, часть исследований выполнена совместно со студентами; совместно с соавторами проанализирован массив полученных физико-химических данных синтезированных соединений, на основании которого автором обобщены закономерности протекания процессов комплексообразования и сопутствующих процессов, выявлены особенности координации кластерных анионов бора в комплексах металлов, включающие вопросы многоцентровых связей и вторичных взаимодействий, сформулированы выводы.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Использование в работе современных методов исследования, данные которых не противоречат друг другу, представление и обсуждение полученных результатов на всероссийских и международных научных конференциях позволяют судить о достоверности проведенных исследований и корректности сделанных выводов.

Выводы, сделанные Кочневой И. К. в диссертации, научно обоснованы и представляют собой аналитическое обобщение результатов экспериментальной работы, выполненной с применением современных физико-химических методов анализа.

Научная новизна результатов проведенных исследований.

Получены фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов Cu(I)/Cu(II), Ag(I) с кластерным анионом бора $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ в присутствии нейтральных органических лигандов L. Определено влияние металла,

кластерного аниона бора, лиганда и растворителя на ход процессов комплексообразования, состав и строение образующихся продуктов.

Впервые систематически исследованы процессы, сопровождающие реакции комплексообразования с участием кластерного аниона бора, определено влияние реагентов и условий реакций на ход процессов, состав и строение образующихся продуктов. Изучены процессы комплексообразования, в том числе в условиях ОВР, в системах $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ag}^{\text{I}})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{L}$, $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$, $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$.

Разработаны методы синтеза биядерных и полимерных комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L ($\text{L} = \text{bipy}, \text{bpa}, \text{phen}$). Впервые получены первые примеры биядерных комплексов серебра(I) с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L ($\text{L} = \text{bipy}, \text{bpa}, \text{phen}$) и Ph_3P . Получен тетраядерный комплекс $\text{Ag}(\text{I})$ с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическим лигандом *bipy*, в котором наблюдается связь $\text{Ag}-\text{Ag}$.

Разработаны методы синтеза моно-, би-, три- и тетраядерных комплексов $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и смешанно-катионного комплекса $\text{Cu}(\text{I},\text{II})$ с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L ($\text{L} = \text{bipy}, \text{bpa}, \text{phen}$).

Обобщены особенности строения синтезированных соединений. Для ряда соединений меди(II) изучены магнитные свойства.

Практическая значимость результатов проведенных исследований.

В ходе выполнения исследования разработаны способы получения комплексных соединений металлов Cu , Ag с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L ($\text{L} = \text{bipy}, \text{bpa}, \text{phen}$). Полученные в работе комплексные соединения меди(II) могут быть использованы в качестве моделей молекулярных магнетиков для изучения обменных процессов между атомами металлов; координационные полимеры серебра на основе *клозо*-додекаборатного аниона за счет его размера и многообразия вариантов координации борного кластера образуют элементарные ячейки различного строения, в которых формируются полости разного размера, позволяющие потенциально сорбировать малые молекулы и атомы.

Ценность научных работ соискателя заключается в разработке фундаментальных основ синтеза комплексных соединений металлов Cu, Ag с анионом $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L ($L = bipy, bpa, phen$).

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертация Кочневой Ирины Константиновны соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по формуле и областям исследований (П.1, П.2, П.3, П.7).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты работы опубликованы в 7 статьях в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, включённых Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание учёной степени кандидата наук, 7 тезисах российских и международных конференций:

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. Кочнева, И. К. Новые координационные полимеры серебра(I) на основе додекагидро-клозо-додекаборатного аниона: синтез и строение / И. К. Кочнева, И. Н. Полякова, Л. В. Гоева, В. В. Авдеева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // ДАН - 2017. - Т. 475 - № 5 - С. 524.

3. Кочнева, И. К. Новые биядерные комплексы меди $[Cu_2(L)_4(\mu-CO_3)] [B_{12}H_{12}]$ ($L = bipy, phen$): синтез, строение, магнитные свойства / И. К. Кочнева, И. Н. Полякова, В. В. Авдеева, Н. Н. Ефимов, Е. А. Уголкова, В. В. Минин, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // ДАН - 2017 - Т. 474 - № 5 - С. 581.

4. Скачкова, В. К. Композиции на основе додекагидро-клозо-додекабората триэтиламмония $((Et_3NH)_2[B_{12}H_{12}])$ и силикатов натриевого жидкого стекла / В. К. Скачкова, Л. В. Гоева, А. В. Грачев, И. К. Кочнева, Е. А.

Малинина, А. Ю. Шаулов, А. А. Берлин, Н. Т. Кузнецов // Неорг. Материалы - 2017. - Т. 53 - № 2 - С. 192.

5. Кочнева, И. К. Химические превращения в системах $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Cu}^{\text{II}})/\text{L}/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{solv}$ ($\text{L} = \text{bipy}, \text{phen}$; $\text{solv} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{DMF}, \text{CH}_2\text{I}_2$) // И. К. Кочнева, В.В. Авдеева, Л. В. Гоева, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // ЖНХ - 2018. - Т.63 - No 5 - С. 1

6. Malinina, E. A. Redox processes in the $\text{Cu}/(\text{phen})/[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}/\text{solv}$ 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 $[\text{Cu}_3(\text{bipy})_6(\mu_3\text{-CO}_3)][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]_2 \cdot 4.5\text{DMF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / E. A. Malinina, I. K. Kochneva, I. N. Polyakova, V. V. Avdeeva, G. A. Buzanov, N. N. Efimov, E. A. Ugolkova, V. V. Minin, N. T. Kuznetsov // Inorg. Chim. Acta - 2018. - 479 - P. 249.

В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники.

Таким образом, диссертация Кочневой Ирины Константиновны является **научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для неорганической химии** – а именно: установлены закономерности в ряду состав – структура – свойства для ряда новых комплексных соединений металлов Cu, Ag с анионом $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ и азагетероциклическими лигандами L ($\text{L} = \text{bipy}, \text{bra}, \text{phen}$).

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

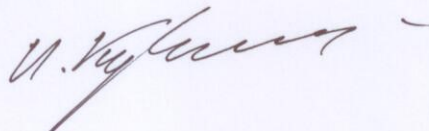
Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии лёгких элементов и кластеров от 8 июня 2018 г.

Присутствовало на заседании 14 человек, из них: докторов химических наук – 10, в том числе по специальности 02.00.01 – 9, кандидатов химических наук – 4.

Результаты голосования: «за» - 14 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

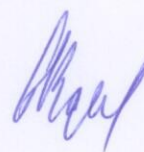
Протокол №5 от 8 июня 2018 г.

Председатель коллоквиума, Заведующий лабораторией химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, академик РАН



Кузнецов Н.Т.

Ученый секретарь коллоквиума лаборатории химии лёгких элементов и кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, старший научный сотрудник, кандидат химических наук



Авдеева В.В.