

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Короленко Светланы Евгеньевны

**«Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.**

Полиэдрические бороводороды состава  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6-12$ ) имеют очень интересную историю, весьма непростую химию, далеко не раскрытый потенциал практического применения и вообще, видимо благодаря этому, выделены в самостоятельный раздел химии. Их звездный час в истории целиком связан с теорией химической связи и формулировкой понятия «многоцентровость». Научные баталии 40-60 годов по этому вопросу завершились Нобелевской премией У.Н. Либскомбу «За исследование структуры боранов (боргидридов), проясняющих проблемы химических связей». В то же время применение этих соединений в прикладных областях, несмотря на большие ожидания и великолепные прогнозы их использования, например, в космической отрасли, оказалось достаточно скромным. Насколько мне известно, они ограничились созданием уникального высокотемпературного клея на основе карборанов, который был использован для монтажа керамических плиток на корпус «Бурана». Вторая волна их прикладного звучания основана на другом уникальном свойстве бора – наибольших из известных значений сечения захвата нейтронов. В последние 15-20 лет появилось огромное количество



публикаций, посвященных синтезу и изучению соединений бора и композиций с их участием, в том числе и высших бороводородов, для возможного их применения в онкотерапии. К сожалению, эти соединения и работы по этому направлению пока не вошли в лечебную практику, но этот процесс, учитывая его медицинскую направленность, может тянуться очень долго и не факт, что его окончание может быть успешным. Тем не менее, только этого уже достаточно для утверждения, что выбранная С.Е. Короленко тема диссертационной работы, безусловно, актуальна. И актуальна она не только в смысле поиска практического использования бороводородов, но и в плане развития химии этих соединений в самом широком ее смысле, ибо в итоге именно она – химия - и будет определять интерес к ним прикладников. Следует, однако, подчеркнуть, что химия бороводородов это очень трудоемкая и затратная область химии, как в финансовом, так и временном и экспериментальном плане. И не в последнюю очередь трудности в эксперименте определяются свойствами таких высших бороводородов как  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ , а конкретно их ароматичностью и отсюда относительной инертностью. Но большая часть этих трудностей за многие десятилетия работ с этими веществами в лаборатории химии легких элементов и кластеров (ИОНХ РАН, зав. лаборатории академик Н.Т. Кузнецов) была преодолена усилиями нескольких поколений научных сотрудников, аспирантов и дипломников. Так, было установлено, что дека- и несколько хуже додекагидроборат образуют комплексы с металлами – мягкими кислотами по Пирсону, в том числе и в присутствии конкурентных органических -лигандов.

Цель работы С.Е. Короленко заключается в разработке методов синтеза и изучении структуры и свойств комплексов металлов



«промежуточной» группы по Пирсону – цинка и кадмия - с декагидро-кклозо-декаборатным и додекагидро-кклозо-додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами.

Таким образом, эта работа является логическим продолжением и развитием работы И.К. Кочневой, выполненной в той же лаборатории, и она также написана по классическому формату: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов (последнее было бы правильнее назвать «Результаты и их обсуждение»), выводы и список цитированной литературы.

Литературный обзор вполне добротный. В нем приведен полный набор известных данных о комплексах цинка и кадмия с высшими бороводородами и карборанами, включая комплексы, являющиеся предметом данного исследования. К обзору есть только два замечания. В некоторых приведенных в нем рисунках структур следовало бы вымарать связь М-М – машина не понимает, что вы работаете с комплексами металлов, в которых металл имеет степень окисления +2, а ориентируется только на расстояния, допускающие образование химической связи (странно, что структурщики не вычистили их перед передачей заказчику). Ну и несколько неудачных по построению фраз, например, «На основании этого их можно отнести «мягким» основаниям по Пирсону [41], следовательно, кластеры бора, как правило, образуют внутреннюю сферу металлов, которые являются «мягкими» кислотам (медь(I), серебро(I), золото(I), свинец(II) [31, 32])». Какая еще может быть внутренняя сфера у металлов, кроме электронов на различных уровнях? и чем она отличается от внешней? Понятно, что речь идет не об атомах металлов, а их ионах, но в научной работе все же требуется точность формулировок без



двусмысленностей, типа непонятого утверждения «Многие соединения и комплексы цинка(II) обладают интересными структурными, спектроскопическими, оптическими, **МАГНИТНЫМИ** свойствами и свойствами проводимости». Какие у них могут быть интересные магнитные свойства у комплексов цинка? Или: «В настоящее время весьма актуально и популярно получение и исследование координационных соединений с лигандами, обладающими ценными функциональными свойствами...». Так кто обладает – соединение или лиганд?

В экспериментальной части работы описаны методы подготовки реагентов, методики синтеза комплексов и их аналитические и спектральные характеристики. Все очень добротное и квалифицированное. Но в то же время порадовали «размольные стаканы» и «размольные тела», которые вообще-то в товарных накладных обозначаются как «бочки», просто «стаканы» или «стаканы для помола» и «мельющие тела».

В результате синтетической деятельности автором получено несколько десятков новых комплексов цинка и кадмия с кластерными анионами бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) и N-донорными гетероциклическими лигандами: 2,2'-бипиридилем (Bipy), 2,2'-бипиридиламином (BPA), 1,10-фенантролином (Phen), 1-метилбензимидазо-2-ил-метиленилином и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазолом. Таким образом, вопрос о научной новизне не стоит ни в каком виде.

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 комплексов цинка<sup>+2</sup> и кадмия<sup>+2</sup> с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-додекаборатным анионами с атомами в



присутствии разнообразных N-донорных лигандов. При этом структуры практически всех синтезированных соединений определены методом РСтА (26 соединений!). А этот факт делает всю работу малоинтересной для оппонирования, поскольку фактически не оставляет места для какой-либо серьезной критики и завязывания дискуссий.

В ходе исследований автором установлено влияние природы металла, азаетероциклических лигандов, природы растворителя и условий проведения синтеза на состав и строение образующихся соединений. Получены и охарактеризованы, в том числе структурно, первые примеры смешаннолигандных комплексов цинка<sup>+2</sup> и кадмия<sup>+2</sup>, «в которых анионы  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) координированы атомами металлов». Эта фраза как бы указывает на то, что если будет монолигандный комплекс, например,  $Zn^{2+}[B_nH_n]^{2-}$ , то анион уже не будет координирован цинком. Яков Александрович Угай (Воронеж, ГУ) проповедовал, что вся неорганическая, металлоорганическая и частично органическая химии – суть координационная химия и не имеет никакого значения смешаннолигандные эти комплексы или монолигандные. И в этом есть рациональное зерно.

В работе также были получены комплексы цинка<sup>+2</sup> и кадмия<sup>+2</sup> с фенилсодержащими производными бензимидазола, которые ранее не применялись в химии бороводородов. Но и здесь автор так «удачно» построил фразу, что стало совершенно не ясно, для чего делались эти комплексы. Читаем: «1-метилбензимидазо-2-ил-метиленианилин  $C_{15}H_{13}N_3$  ( $L^1$ ) и 1-этил-2-(4-метоксифенил)азобензимидазол  $C_{16}H_{16}N_4O$  ( $L^2$ ) с линкерными C=N или N=N группами соответственно, синтезированы в качестве потенциальных люминофоров»? Или все же речь идет о синтезе



лигандов для получения смешаннолигандных комплексов с возможными люминесцентными свойствами?

Таким образом, диссертантка очень основательно и достоверно выполнила два пункта своей программы – разработала методы синтеза комплексов цинка и кадмия с  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  анионами и провела (совместно) определение их структуры и некоторых физико-химических (спектроскопических) свойств.

Несколько хуже обстоят дела с третьей задачей работы – исследование люминесцентных свойств некоторых синтезированных комплексных соединений. Точнее с исследованием все в порядке, а вот результаты этого исследования указывают, что введение в состав комплексов молекулы бороводорода приводит к тушению люминесценции. К сожалению, такое в научном поиске случается довольно часто – наши ожидания не всегда совпадают с природой вещей.

Собственно, каких-либо принципиальных замечаний к диссертационной работе С.Е. Короленко нет. Все они касаются только литературной ее части и терминологии, которая иногда больше походит на слэнг. Кроме отмеченных выше мне не понравилось обозначение комплексов как просто «комплексы» – в диссертации это ионные соединения с однотипным лигандным окружением атома-комплексообразователя, и «смешаннолигандные комплексы» – это молекулярные соединения, в которых атом металла координирует «нормальный» органический лиганд и через мостиковые двухэлектронные трехцентровые связи В-Н-М молекулу бороводорода. Но вопрос: можно ли тогда говорить о ионной природе последних? С моей точки зрения это поляризация, но не разделение зарядов. И последнее. Для меня осталось



неясной необходимостью применения анализа поверхности Хиршфельда для анализа межмолекулярных взаимодействий в кристалле. Что нового и необычного раскрыл этот анализ при наличии структурных данных о всех расстояниях и углах?

В целом, указанные замечания не снижают высокую оценку проделанной диссертантом работы.

Результаты работы могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева РАН, ФГБУН Институте элементноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, а также ряде других профильных научно-исследовательских организаций и ВУЗов.

Диссертация Короленко С.Е. – законченная научно-квалификационная работа, в которой содержится решения ряда актуальных задач неорганической химии, и соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия по пунктам: п.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе, п.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами, п.3. Химическая связь и строение неорганических соединений, п.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы, п.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные, п.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.



По актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Короленко С.Е. полностью соответствует требованиям пп. 2.1-2.4 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 26.10.2018 г., а соискатель, несомненно, достоин присуждения искомой степени кандидата химических наук.

Официальный оппонент: главный научный сотрудник химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», зав. лабораторией химии высоких давлений, д.х.н., профессор.

г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 11

Тел. 8(495)9393691

E-mail: b.bulychev@highp.chem.msu.ru

БУЛЫЧЕВ Борис Михайлович



20 мая 2021 г.



Даю согласие на обработку моих персональных данных.



### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Короленко Светланы Евгеньевны**  
на тему «Синтез, строение и свойства смешаннолигандных комплексов  
цинка(II) и кадмия(II) с декагидро-клозо-декаборатным и додекагидро-клозо-  
додекаборатным анионами и N-донорными гетероциклическими лигандами»  
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» (МГУ)
Занимаемая должность	главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
Телефон	+7495939691
Адрес электронной почты	b.bulychev@highp.chem.msu.ru
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"> <li>1. 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, <i>Journal of Alloys and Compounds</i>, 690, p. 321-329. DOI 10.1016/j.jallcom.2016.08.151</li> <li>2. Hydrogen generation by oxidation of “mechanical alloys” of magnesium with iron and copper in aqueous 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</li> <li>3. Superconductivity of Fullerenes with Composition <math>AGa_xC_{60}</math> and <math>AGa_xMyC_{60}</math> (<math>A = K, Rb; M = In, Sn, Bi</math>), 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</li> <li>4. Generation of hydrogen from magnesium hydride oxidation in water in presence of halides, Sevastyanova L.G., Klyamkin S.N., Bulychev B.M., <i>International Journal of Hydrogen Energy</i>, 2020, 45, № 4, с. 3046-3052 DOI 10.1016/j.ijhydene.2019.11.226</li> <li>5. Hydrogenation and Dehydrogenation of the Clathrate <math>NaxSi_{136}</math>, Efimchenko V.S., Barkalov O.I., Kulakov V.I., Son V.B., Meletov K.P., Bulychev</li> </ol>



	<p>B.M., Sholin I.A., Kapustin D.I., Matveev D.V. <i>Russian Journal of Inorganic Chemistry</i>, 2018 , 63, № 3, 364-368.</p> <p>6. Novel Titanium (IV) Diolate Complexes with Additional O-donor as pre-catalyst for the synthesis of ultra-high molecular weight polyethylene with reduced entanglement density. Influence of Polymerization Conditions and Its Implications on Mechanical Properties, V. A. Tuskaev, S. Ch. Gagieva, D. A. Kurmaev, V. S. Bogdanov, B. M. Bulychev, <i>Applied Organometallic Chemistry</i>, <a href="https://doi.org/10.1002/aoc.6256">https://doi.org/10.1002/aoc.6256</a></p>
--	---

Верно

Глю науч.сотр. химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова



Булычев Б.М.

« 12 » мая 2021 г.

М.П.

