

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Сиваева Игоря Борисовича

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 ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа С. Е. Короленко посвящена синтезу и исследованию свойств комплексов цинка и кадмия с *N*-донорными гетероциклическими лигандами и *клозо*-декаборатными и *клозо*-додекаборатными анионами и является продолжением и развитием работ по изучению координационных свойств кластерных гидридов бора $[B_nH_n]^{2-}$, ведущихся в течение ряда лет под руководством докт. хим. наук. Е. А. Малининой в Лаборатории химии легких элементов и кластеров Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии наук - коллективе, который, безусловно, является признанным мировым лидером в этой области. Стоит отметить, что ряд соединений на основе кластерных гидридов бора и их производных уже продемонстрировал хорошие перспективы использования в самых различных областях, начиная от компонентов ракетных топлив и заканчивая препаратами бор-нейтронозахватной терапии рака. Вместе с тем, с точки зрения координационной химии они в течение долгого времени рассматривались главным образом как внешнесферные анионы, крайне редко способные входить во внутреннюю координационную сферу классических переходных металлов, как правило, являющихся жесткими кислотами Пирсона. Настоящий переворот в этой области наступил благодаря работам Е. А. Малининой, показавшей, что *клозо*-декаборатный $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и *клозо*-додекаборатный $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ анионы могут выступать в качестве лигандов в комплексах металлов – мягких кислот Пирсона (Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+}), составляя конкуренцию таким традиционным лигандам как 2,2'-бипиридил или трифенилфосфин.

В то же время сведения о комплексных соединениях этих кластерных гидридов бора с катионами металлов, занимающими промежуточное положение в ряду мягкости-жесткости кислот по Пирсону, такими как Zn^{2+} и Cd^{2+} , практически отсутствовали. Достаточно сказать, что помимо гексааква-комплексов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ($M = Zn, Cd$), до

работ диссертанта в литературе были описаны только один комплекс кадмия и два комплекса цинка с органическими лигандами и *клозо*-декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами. Поэтому выбор в качестве объекта исследования комплексов цинка(II) и кадмия(II) с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и различными *N*-донорными гетероциклическими лигандами является в высшей степени **актуальным** и **обоснованным**, поскольку он с одной стороны дает знания о практически неисследованной области координационной химии этих анионов, а с другой стороны позволяет дать более четко ответить на вопрос о том, какие условия необходимы для их вхождения во внутреннюю координационную сферу переходных металлов.

Рецензируемая диссертация построена по традиционной схеме и состоит из введения, обзора литературных данных, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 145 страницах и содержит 84 рисунка, 32 схемы и 2 таблицы. Список литературы включает 110 наименований.

Введение содержит обоснование выбора темы исследования, а также определение научной новизны и практической значимости работы.

В литературном обзоре, ввиду крайней скудности имеющейся в литературе информации о комплексных соединениях цинка(II) и кадмия(II) с *клозо*-декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами, диссертантом подробным образом рассмотрены и обобщены литературные данные по комплексам цинка и кадмия с различными полиэдрическими гидридами бора, включая производные карборанов, металлабораны и металлакарбораны. Таким образом, данный обзор представляет интерес не только для специалистов в области полиэдрических гидридов бора, но и для всех занимающихся координационной химией цинка и кадмия и, безусловно, после некоторой модификации и добавления работ автора заслуживает отдельной публикации в виде обзорной статьи в одном отечественных или международных научных журналов.

В Экспериментальной части описаны методики синтеза комплексных соединений цинка и кадмия с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и *N*-донорными гетероциклическими лигандами, приведены данные их элементного анализа, ИК- и УФ спектроскопии, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, а также люминесцентные свойства ряда полученных соединений.

В Обсуждении результатов подробно рассмотрено строение и свойства синтезированных диссертантом 49 новых комплексов цинка и кадмия с *клозо*-

декаборатным и *клозо*-додекаборатным анионами, структура 21 из которых была установлена методом рентгеноструктурного анализа.

Основные **научные достижения** диссертации вкратце могут быть сформулированы следующим образом. Проведено систематическое исследование реакционной способности декагидро-*клозо*-декаборатного и додекагидро-*клозо*-додекаборатного анионов в реакциях комплексообразования с цинком и кадмием в присутствии различных *N*-донорных гетероциклических лигандов (2,2'-бириридила, 1,10-фенантролина, 2,2'-ди(пиридил)амин, 1-метил-2-фенилиминометил-бензимидазол и 1-этил-2-(4'-метоксифенил)азобензимидазол) и установлено влияние природы металла, строения *N*-донорных гетероциклических лигандов и условий проведения реакции на состав и строение образующихся соединений.

Впервые получены и охарактеризованы комплексы цинка и кадмия с 2,2'-бириридилем и 1,10-фенантролином и декагидро-*клозо*-декаборатным анионом $\{L_2M[B_{10}H_{10}]\}$ ($M = Zn, Cd$; $L = \text{Bipy}, \text{Phen}$), в которых последний входит в координационную сферу металла и координируется апикальным ребром с образованием двух 3-центровых 2-электронных связей М-Н-В. В то же время для додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона его вхождение в координационную сферу металла наблюдается только в случае комплекса Cd^{2+} (более «мягкой» кислоты Пирсона) с 1,10-фенантролином (более слабым σ -донором).

Аналогичным образом, при комплексообразовании декагидро-*клозо*-декаборатного аниона с 2,2'-ди(пиридил)амином получены комплексы $\{(Py_2NH)_2M[B_{10}H_{10}]\}$ ($M = Zn, Cd$), в случае же додекагидро-*клозо*-додекаборатного аниона удалось выделить термодинамически неустойчивый комплекс $\{(Py_2NH)_2Cd[\mu-B_{12}H_{12}]\}_2$, который в ацетонитрильном растворе трансформируется в смешанно-лигандный комплекс $\{(Py_2NH)_2Cd(MeCN)_2\}[B_{12}H_{12}]$.

При комплексообразовании декагидро-*клозо*-декаборатного и додекагидро-*клозо*-додекаборатного анионов с 1-метил-2-фенилиминометил-бензимидазолом и 1-этил-2-(4'-метоксифенил)азобензимидазолом в случае цинка образуются комплексы $[L_2Zn(NO_3)_2(H_2O)]$, тогда как в случае кадмия происходит образование комплексов $\{L^1_2Cd[B_nH_n]\}$, в которых 1-метил-2-фенилиминометил-бензимидазол играет роль бидентатного лиганда, и $\{L^2_2(MeCN)Cd[B_nH_n]\}$, в которых 1-этил-2-(4'-метоксифенил)азобензимидазол выступает в роли монодентатного лиганда.

При этом **научная новизна** диссертационной работы состоит как в самом систематическом изучении ранее неисследованной достаточно обширной области

координационной химии декагидро-клозо-декаборатного и додекагидро-клозо-додекаборатного анионов, так и в решении вопроса, как связана кислотность металлов по Пирсону с их способностью образовывать координационные соединения с клозо-боратными анионами как лигандами.

Теоретическая и практическая **значимость** полученных диссертантом результатов заключается в том, что продемонстрировано что на строение и свойства образующихся комплексов оказывают влияние не только выбор самого кластерного борного аниона, но и выбор металла-комплексобразователя (его мягкость или жесткость как кислоты Пирсона), а также выбор *N*-донорного гетероциклического лиганда (его донорная способность и возможность образовывать моно- и бидентатные комплексы).

Основное содержание диссертационной работы отражено в 4 статьях, опубликованных в журналах *Журнал неорганической химии*, *Polyhedron*, *Inorganica Chimica Acta*, входящих в перечень научных изданий ВАК РФ и изданий, рекомендуемых для защиты на диссертационных советах ИОНХ РАН, а также 3 тезисах докладов научных конференций. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Короленко С. Е., можно заявить, что **поставленные цели и задачи выполнены**. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Вместе с тем, при тщательном анализе диссертационной работы также возникло несколько **вопросов и замечаний**.

Не очень понятно, чем обусловлен выбор используемых автором конкретных *N*-донорных гетероциклических лигандов бензимидазольного ряда.

При обсуждении строения полученных комплексов и длин связей в них следовало бы для сравнения приводить значения сумм ван-дер-ваальсовых радиусов элементов.

Предполагаемые диссертантом механизмы комплексообразования (Схемы 29 и 30) выглядят вполне логичным, однако для их экспериментального подтверждения стоило бы попробовать использовать метод ЯМР. Также было бы интересно изучить с помощью метода ЯМР трансформацию комплекса $\{(Pu_2NH)_2Cd[\mu-B_{12}H_{12}]\}_2$ в смешанно-лигандный комплекс $\{(Pu_2NH)_2Cd(MeCN)_2\}[B_{12}H_{12}]$.

Отсутствует объяснение различной донорной способности 1-метил-2-фенилимино-метилбензимидазола и 1-этил-2-(4'-метоксифенил)азобензимидазола в реакциях комплексообразования с кадмием и полиэдрическими бороводородными анионами.

Однако, необходимо отметить, что приведенные замечания качаются, главным образом, оформления диссертационной работы и ни в коей мере не снижают высокой положительной оценки самой работы.

Диссертация Короленко С. Е. 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.

Таким образом, диссертация Короленко С.Е. представляет собой научно-квалификационную работу, в которой (впервые были получены 49 новых комплексов цинка и кадмия с декагидро-*клозо*-декаборатным и додекагидро-*клозо*-додекаборатным анионами, изучены закономерности комплексообразования цинка и кадмия с декагидро-*клозо*-декаборатным и додекагидро-*клозо*-додекаборатным анионами в присутствии различных *N*-донорных гетероциклических лигандов; продемонстрировано влияние выбора металла-комплексообразователя (его мягкость или жесткость как кислоты Пирсона) и *N*-донорного гетероциклического лиганда (его донорная способность и возможность образовывать моно- и бидентатные комплексы) на строение и свойства комплексов с изученными *клозо*-боратными анионами. Совокупность полученных диссертантом результатов вносит значимый вклад в развитие современной неорганической химии.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «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» по актуальности и новизне выбранной темы, уровню проведенных исследований, степени достоверности и обоснованности научных положений и выводов, обусловленной использованием целого ряда современных физико-химических методов (рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, ИК, УФ и люминесцентной спектроскопии), данные которых не противоречат друг другу, полностью удовлетворяет всем критериям, изложенным в пп. 2.1-2.4

«Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии наук» от 26 октября 2018 года, а её автор, Короленко Светлана Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник Лаборатории
алюминий- и борорганических соединений
ИНЭОС РАН
Тел. +7-916-5902025
E-mail: sivaev@ineos.ac.ru

Сиваев Игорь Борисович

31.05.2021

Федеральное бюджетное учреждение
науки Институт элементо-органических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС
РАН)
119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д.
28

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
канд. хим. наук



Гулакова Елена Николаевна

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	Сиваев Игорь Борисович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.08 Химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	доктор химических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Занимаемая должность	ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28
Телефон	+7-916-5902025
Адрес электронной почты	sivaev@ineos.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. M. Yu. Stogniy, O. N. Kazheva, D. M. Chudak, G. V. Shilov, O. A. Filippov, I. B. Sivaev, A. V. Kravchenko, V. A. Starodub, L. I. Buravov, V. I. Bregadze, O. A. Dyachenko. Synthesis and study of C-substituted methylthio derivatives of cobalt bis(dicarbollide). <i>RSC Adv.</i>, 2020, <i>10</i>, 2887-2896.</p> <p>2. M. Yu Stogniy, S. A. Erokhina, K. Yu Suponitsky, A. A. Anisimov, I. A. Godovikov, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze. Synthesis of novel carboranyl amidines. <i>J. Organomet. Chem.</i>, 2020, <i>909</i>, 121111.</p> <p>3. S. A. Anufriev, A. V. Shmal'ko, K. Yu. Suponitsky, I. B. Sivaev. One-pot synthesis of B-aryl carboranes with sensitive functional groups using sequential cobalt- and palladium-catalyzed reactions. <i>Catalysts</i>, 2020, <i>10</i>, 1348.</p> <p>4. V. I. Bregadze, I. B. Sivaev, R. D. Dubey, A. Semioshkin, A. V. Shmal'ko, I. D. Kosenko, K. V. Lebedeva, S. Mandal, P. Sreejyothi, A. Sarkar, Z. Shen, A. Wu, N. S. Hosmane. Boron-containing lipids and liposomes: New conjugates of cholesterol with polyhedral boron hydrides. <i>Chem. Eur. J.</i>, 2020, <i>26</i>, 13832-13841.</p> <p>5. A. V. Shmalko, S. A. Anufriev, M. Yu. Stogniy, K. Yu. Suponitsky, I. B. Sivaev. Synthesis and structure of 3-arylazo derivatives of ortho-carborane. <i>New J. Chem.</i>, 2020, <i>44</i>, 10199-10202.</p> <p>6. E. V. Bogdanova, M. Yu. Stogniy, L. A. Chekulaeva, A. A. Anisimov, K. Yu. Suponitsky, I. B. Sivaev, M. A. Grin, A. F. Mironov, V. I. Bregadze. Synthesis and reactivity of propionitrilium derivatives of cobalt and</p>

iron bis(dicarbollides). *New J. Chem.*, **2020**, *44*, 15836-15848.

7. A. A. Ignatova, Yu. S. Korostey, M. K. Fedotova, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, A. F. Mironov, M. A. Grin, A. V. Feofanov. Conjugate of chlorin e_6 with iron bis(dicarbollide) nanocluster: synthesis and biological properties. *Future Med. Chem.*, **2020**, *12*, 1015-1023.

8. S. A. Anufriev, S. V. Timofeev, A. A. Anisimov, K. Yu. Suponitsky, I. B. Sivaev. Bis(dicarbollide) complexes of transition metals as a platform for molecular switches. Study of complexation of 8,8'-bis(methylsulfanyl) derivatives of cobalt and iron bis(dicarbollides). *Molecules*, **2020**, *25*, 5745.

9. E. P. Andreichuk, S. A. Anufriev, K. Yu. Suponitsky, I. B. Sivaev. The first nickelacarborane with *closo-nido* structure. *Molecules*, **2020**, *25*, 6009.

10. И. Б. Сиваев. О некоторых аналогиях в неорганической химии (памяти А. А. Пасынского). *Ж. неорг. хим.*, **2020**, *65*, 1643-1650.

11. M. Yu. Stogniy, S. A. Anufriev, A. V. Shmal'ko, S. M. Antropov, A. A. Anisimov, K. Yu. Suponitsky, O. A. Filippov, I. B. Sivaev. The unexpected reactivity of 9-iodo-*nido*-carborane: from nucleophilic substitution reactions to the synthesis of tricobalt tris(dicarbollide) $\text{Na}[4,4',4''-(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-3,3',3''-\text{Co}_3(\mu^3-\text{O})(\mu^3-\text{S})(1,2-\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_3]$. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 2671-2688.

12. M. Yu. Stogniy, S. A. Erokhina, K. Yu. Suponitsky, V. Yu. Markov, I. B. Sivaev. Synthesis and crystal structures of nickel(II) and palladium(II) complexes with *o*-carboranyl amidine ligands. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 4967-4975.

13. M. Yu. Stogniy, S. A. Erokhina, K. Yu. Suponitsky, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze. Coordination ability of 10-EtC(NHPr)=HN-7,8-C₂B₉H₁₁ in the reactions with nickel(II) phosphine complexes. *Crystals*, **2021**, *11*, 306.

14. K. Yu. Suponitsky, A. A. Anisimov, S. A. Anufriev, I. B. Sivaev, V. I. Bregadze. 1,12-Diiodo-*ortho*-Carborane: A classic textbook example of the dihalogen bond. *Crystals*, **2021**, *11*, 396.

15. I. B. Sivaev, M. Yu. Stogniy, V. I. Bregadze. Transition metal complexes with carboranylphosphine ligands. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *436*, 213795.

Верно

Ученый секретарь ИНЭОС РАН
К.Х.Н.

« 11 » _____ 2021 г.



Е. Н. Гулакова