

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Авдеевой Варвары Владимировны
«РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДЕКАГИДРО-КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОГО
АНИОНА $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ И $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ», представленной на
соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 –
неорганическая химия

Основной целью диссертационной работы Авдеевой В. В. является исследование комплексообразования таких слабо координирующихся анионов, как кластерные гидриды бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Актуальность исследования определяется как высоким фундаментальным значением химии гидридов бора, так и возможностью их практического использования в борнейтронозахватной терапии рака, а также для создания магнитных материалов и элементов питания. В лабораторной практике дианион $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в виду его крайне низкой нуклеофильности может быть использован для стабилизации и выделения малоустойчивых катионных комплексов металлов.

Автором синтезирован и структурно охарактеризован широкий круг комплексов переходных металлов, содержащих внутри- и внешнесферные кластерные гидриды бора. Установлены факторы (природа металла, дополнительных лигандов и растворителя), влияющие на структуру комплексов. Разработаны новые способы селективного введения заместителей в анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ путем его взаимодействия с катионами металлов в высоких степенях окисления, обладающими повышенной окислительной способностью. Особый интерес представляет обнаруженная обратимая твердотельная изомеризация $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \leftrightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в комплексах серебра и свинца, которая может быть положена в основу создания новых видов молекулярных магнетиков.

Строение всех полученных соединений надежно доказано с помощью элементного анализа и спектральных методов (ЯМР-, ЯКР, ЭПР- и ИК-спектроскопия). Структуры 103 соединений установлены с помощью метода РСА. Сделанные автором выводы хорошо обоснованы и не вызывают сомнений.

По содержанию автореферата имеются незначительные замечания:

1. При обсуждении реакций комплексообразования с участием кластерных гидридов бора в большинстве случаев не приводятся выходы продуктов, что не позволяет сделать выводы об эффективности предложенных синтетических подходов.
2. На стр. 24 при обсуждении образования $[1,2-B_{10}H_8Phen]$ из клозо-декаборатного аниона и фенантролина в присутствии $CoCl_2$ и $(NH_4)_6Ce(NO_3)_2$ автором делается вывод, что эта

реакция протекает во внутренней координационной сфере кобальта в условиях окислительно-восстановительных реакции. На мой взгляд, для однозначного доказательства этой версии недостаточно лишь одного присутствия в продуктах солей Co(III), а необходимо проведение контрольного эксперимента без добавления хлорида кобальта. Выяснение механизма этой реакции является крайне важной фундаментальной задачей, поскольку замещение гидридных лигандов в кластерах бора на азотистые основания является общей реакцией и важным синтетическим подходом в химии боранов, карборанов и металакарборанов, где в качестве окислителей используют не только координирующиеся системы.

3. В тексте автореферата присутствуют опечатки и неточности. Кроме того, рисунки рентгеноструктурных анализов представлены в разном стиле, что несколько затрудняет восприятие информации. Особенно это касается рисунков 1, 8 и 9, где различные структуры одновременно приведены как в цветном, так и черно-белом изображении.

Несмотря на вышеуказанные замечания, диссертационная работа Авдеевой Варвары Владимировны «Реакционная способность декагидро-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в зависимости от природы металла-комплексобразователя» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а также паспорту специальности 02.00.01 (неорганическая химия) по формуле и областям исследования, а Авдеева Варвара Владимировна, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Доктор химических наук,

Ведущий научный сотрудник лаборатории пи-комплексов
переходных металлов ФГБУН Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 11.12.2017

119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28;

Тел. +7(499)135-93-08

dloginov@ineos.ac.ru

Подпись Логинова Д.А. заверяю

Ученый секретарь ФГБУН Института

элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Доктор химических наук

Логинов Дмитрий Александрович



08.12.2017

Любимов С.Е.