

## 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

Диссертационная работа В.В. Авдеевой посвящена развитию недостаточно изученной области химии полиэдрических бороводородов, а именно химии комплексных соединений переходных металлов с участием кластерных анионов бора, в том числе в присутствии N-, O- и P-содержащих лигандов. Полученные данные, несомненно, актуальны для координационной химии переходных металлов и разработки подходов к созданию новых практически важных материалов на основе кластерных анионов бора.

С использованием современных подходов и физико-химических методов анализа (ИК-,  $^{11}B$  ЯМР-,  $^{35}Cl$  ЯКР-, ЭПР-спектроскопии, РСА и РФА, изучения магнитной восприимчивости) к исследованию полученных неорганических соединений многое сделано впервые. Получены и систематизированы фундаментальные данные о процессах комплексообразования металлов (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, Mn, Pb) в различных степенях окисления (в том числе получены смешанновалентные соединения) с тремя представителями кластерных анионов бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ ; обобщены особенности строения синтезированных соединений, рассмотрены связи, которые образуют кластерные анионы бора в соединениях, в том числе специфические взаимодействия. Изучены процессы комплексообразования в системах металл/кластерный анион бора/органические лиганды, сопровождающиеся окислительно-восстановительными реакциями (Fe, Cu, Co, Au); протонированием лигандов; образованием биядерных и полимерных комплексов; получением замещенных производных декагидро-клозо-декаборатного аниона. Впервые проведена обратимая твердофазная изомеризация димерного аниона  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  под действием УФ-облучения и температуры; установлена способность аниона  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  к вторичным взаимодействиям с молекулами растворителя или лигандов, входящих в состав комплексов, впервые подтвержденная методом  $^{35}Cl$  ЯКР спектроскопии. Строение практически всех синтезированных соединений подтверждено структурными исследованиями.

Необходимо отметить сделанный автором выбор типов металлов, которые были использованы для синтеза соединений с бороводородными анионами в присутствии органических лигандов (жесткие кислоты по Пирсону, мягкие кислоты, кислоты промежуточной группы). Варьирование типа металла позволяет ожидать появления у соединений особых специфических свойств (магнитных, электрических и др.), полезных с практической точки зрения, а также влиять на строение образующихся соединений (моноядерные, биядерные, полимерные комплексы). С другой стороны, легкость перехода между окисленной и восстановленной формами металла и склонность к гидролизу осложняет как выделение индивидуальных фаз, так и сказывается на устойчивости полученных соединений.

В связи с этим к автору диссертационной работы возникают следующие вопросы:

1. В ряде соединений обнаружено большое число контактов между атомами, укороченных по сравнению с суммой соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Сказываются ли такие взаимодействия на устойчивости соединений?
2. Ряд металлов (Cu, Ag, Au) могут подвергаться восстановлению под воздействием рентгеновского излучения. Возможно ли восстановление металла в процессе проведения рентгеновского эксперимента в ходе определения его структуры методом РСА?

Приведенные замечания носят дискуссионный характер и не снижают высокой оценки работы. Результаты диссертации отражены в большом числе публикаций в реферируемых отечественных и международных научных журналах и в достаточной степени апробированы на научных конференциях.

Таким образом, с привлечением современных подходов к синтезу неорганических соединений и методов изучения их строения и состава В.В. Авдеевой выполнена фундаментальная научно-квалификационная работа, в которой решена важная научная проблема создания нового класса координационных соединений, включающих ряд бороводородных анионов. Кроме того, оценена в реакциях комплексообразования реакционная способность аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и его производных в зависимости от природы металла- комплексообразователя.

Диссертация В.В. Авдеевой «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» 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 ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии Дальневосточного  
отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории сорбционных процессов,  
доктор химических наук (специальность 02.00.04-  
физическая химия)  
тел. 8(423)2215298  
e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Земскова Лариса Алексеевна

Заведующий лабораторией рентгеноструктурного  
анализа, кандидат химических наук,  
(специальность 02.00.0- физическая химия)

Герасименко Андрей Владимирович

тел. 8(423)2215246  
e-mail: gerasimenko@ich.dvo.ru

690022, Владивосток, проспект  
100-летия Владивостока, 159

01 ноября 2017 г.

Подпись сотрудников Института химии Л.



Ученый секретарь Института химии ДВО

Земсковой и Герасименко заверяю.

Д.В. Маринин