

Отзыв официального оппонента
на диссертацию Варвары Владимировны 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-комплексобразователя», представленную к защите на соискание
ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01- неорганическая химия

Диссертация В.В. Авдеевой является глубоким, систематическим исследованием условий синтеза, структуры и свойств соединений, содержащих декагидро-клозо-декаборатный анион $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ или его производные $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$. Производят сильное впечатление как объем и качество проделанной работы, так и своеобразие объектов исследования при всем разнообразии составов и кристаллических структур синтезированных соединений.

Особенности строения бороводородных лигандов, используемых в работе, существенно расширяют круг проблем, обсуждаемых в традиционной координационной химии, и вполне заслуженно захватили воображение соискательницы, поскольку они открывают широкие возможности для фундаментальных исследований, проводимых в пограничной области между химией координационных соединений и специфической химией бороводородов, а именно: получение и исследование строения и свойств комплексных соединений с различными типами связей металл-кластер бора; изучение взаимодействий $B-H \cdots H-X$ ($X = N, O, C$) или $B-Cl \cdots X$, возникающих в солях с органическими катионами или гидратными комплексами ионов металлов и гидроборатными анионами; рассмотрение специфической изомерии комплексов металлов с 10-вершинным борным кластером. Автор диссертации справедливо рассматривает клозо-бороводородные анионы как полидентатные лиганды с потенциальной максимальной дентатностью, равной числу атомов бора в полиэдре.

В.В. Авдеева вникла во все перечисленные аспекты выбранной ею темы и прекрасно справилась с многочисленными трудностями, встретившимися на пути к цели. В итоге получилась образцовая по актуальности и научной новизне диссертация.

Очень благоприятное впечатление оставляет набор методов исследования (химико-аналитических, спектральных, дифракционных, магнитохимических и т.д.), позволивший соискательнице не просто идентифицировать синтезированные ею вещества, но и проникнуть в суть взаимодействий в полученных кристаллах, выдвинув ряд важных проблем для последующего их обсуждения и продолжения исследований свойств гидроборатов.

Ряд результатов, полученных соискательницей, вызывают особый интерес. Прежде всего, это относится к приоритетному исследованию процессов, протекающих одновременно с реакциями комплексообразования: окислительно-восстановительных реакций с участием Fe(III), Cu(II), Co(III), Au(III), протонирования лигандов в условиях гидролиза солей, содержащих ионы металлов Cu(II), Fe(II)/Fe(III); реакций замещения терминальных атомов водорода в *клозо*-декаборатном анионе, причем на основании анализа промежуточных и конечных продуктов предложено обоснование протекающих процессов. В частности определены условия протекания процессов протонирования лигандов L = Bipy, Phen, BPA (2,2'-бипиридиламин) при гидролизе солей металлов Cu(II), Fe(II)/Fe(III), которые приводят к образованию катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора и протонированными катионами LH^+ , LH_2^{2+} или смешаннокатионных соединений.

Очень интересным является впервые изученный соискательницей процесс обратимой контролируемой твёрдофазной изомеризации анионов $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ в монокристаллах трифенилфосфиновых комплексов серебра(I) и бипиридиловых комплексов свинца(II) при УФ-облучении и обратном превращении при нагревании монокристаллов. Впервые анион $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$ получен в результате самопроизвольной изомеризации в реакции комплексообразования серебра(I) в отсутствие УФ-облучения.

Обобщающий характер носит сравнение реакционной способности кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в зависимости от металла-комплексообразователя, а именно: с ионами металлов-мягких кислот по Пирсону кластерные анионы бора образуют устойчивые внутрисферные комплексы, а с ионами жесткими кислотами кластерные анионы бора проявляют восстановительную активность, снижая жесткость металлов; наконец, в присутствии ионов металлов промежуточной группы кластерные анионы бора выводят катионные комплексы металлов из реакционного раствора с образованием катионно-анионных соединений. Из диссертации стало известно, что выполнение реакций

комплексообразования на воздухе может сопровождаться окислительно-восстановительными процессами, а также реакциями замещения терминальных атомов водорода в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. Кроме того, при проведении реакций в воде возможно образование катионно-анионных соединений с катионами протонированных лигандов L.

Наконец, углублены и дополнены чрезвычайно ценные представления об изомерии комплексных соединений с анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, а также изомерии аниона $[B_{20}H_{18}]^{2-}$.

Соискательница наметила также возможные области применения полученных ею соединений в качестве молекулярных магнетиков, молекулярных переключателей, нейтронозащитных материалов, прекурсоров для низкотемпературного синтеза боридов металлов и соединений, перспективных в нейтронозахватной терапии рака.

Переходя к анализу недостатков диссертации, сразу нужно сказать, что кристаллохимическая часть диссертации выполнена безупречно. Внимание оппонента привлекла глава «IV.2. Специфические взаимодействия в солях и комплексах с *клозо*-декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производными $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ ». В ней сосредоточены представления соискательницы о химических связях в солях и комплексах *клозо*-декаборатов. Не являясь теорией, эти обобщения очень полезны в качестве экспертной оценки экспериментатора, взявшего на себя труд обобщения эмпирических химико-синтетических и физико-химических результатов.

Основное внимание В.В. Авдеева уделяет 3ц2э связям при интерпретации химсвязей *клозо*-гидроборатов с ионами металлов и катионами, молекулами воды и т.п., но если рассматривать весь текст диссертации, а не только главу IV.2, то нет устойчивости в интерпретации взаимодействий катионов и *клозо*-гидроборатов. Например, на стр. 25 контакты В-Н...Н-О в соединениях гидратов лития, магния и кадмия с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ называются водородными связями и тут же такие же контакты в гидрате никеля с $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ называются специфическими взаимодействиями. Кроме того, мостиковая линейная связь М-Н-В (стр. 172) может, а специфические взаимодействия В-Н...N (стр. 198) и В-Cl...Н-Х (стр. 210) должны интерпретироваться как 3ц4э связи.

Этих вопросов могло бы и не возникнуть, если рассматривать всю совокупность специфических взаимодействий с позиций координационной химии протона (Olaf Kühl. The coordination chemistry of the proton. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**,

1235–1246. DOI: 10.1039/c0cs00072h; Aslanov L., Zakharov M., Ivanov A., Fetisov G. Proton-Complexing Agents: Experiments with Diethanolamine. 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry. October 2-6, 2017, N. Novgorod, Russia, Book of Abstracts, PL17). Справедливости ради надо сказать, что В.В. Авдеева на стр. 16 называет протонирование гидроборатов комплексообразованием: протон – акцептор, гидроборат – донор электронов. Дополнительно указывается на уменьшение способности к протонированию в ряду гекса-, дека-, додекагидро-*клозо*-боратов одновременно с падением способности к комплексообразованию с металлами в том же ряду (стр.17).

Но эти замечания в большей степени пожелание на будущее, чем упрек автору диссертации.

Диссертация хорошо оформлена и написана ясным языком.

Таким образом, диссертация Авдеевой В.В. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная проблема современной неорганической химии, а именно разработаны фундаментальные основы процессов комплексообразования с участием кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в зависимости от природы металла-комплексообразователя; определены условия протекания реакций комплексообразования металлов в присутствии N, O, и P-содержащих органических лигандов и кластерных анионов бора, а также процессы, которые сопровождают процессы комплексообразования или превалируют над ними (окислительно-восстановительные реакции, реакции замещения в анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, процессы протонирования органических лигандов с образованием катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора); исследованы фундаментальные проблемы особенностей строения синтезированных соединений (изучена позиционная изомерия, возникающая в соединениях, содержащих анионы $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$, и обратимая *изо-транс* изомерия, протекающая в кристаллах комплексов с анионом $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ под действием УФ-облучения и температуры).

Диссертация 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» 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

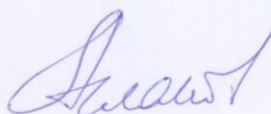
химия) по формуле и областям исследования (П. 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; П. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; П. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; П. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов), а Авдеева Варвара Владимировна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02 00.01 - неорганическая химия.

Автореферат правильно и достаточно полно раскрывает основное содержание диссертации

Официальный оппонент,

доктор химических наук, профессор

17 октября 2017 г.



Л.А. Асланов

Асланов Леонид Александрович,

Доктор химических наук (02.00.04)

Профессор

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра общей химии 119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3, тел. +7(405)-939-13-27, адрес электронной почты: aslanov@struct.chem.msu.ru

Должность: профессор, заведующий лабораторией структурной химии.



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Авдеевой Варвары Владимировны на тему
«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 металлокомплексообразователя»

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
 по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

| | |
|--|---|
| Фамилия Имя Отчество оппонента | Асланов Леонид Александрович |
| Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация | 02.00.04 Физическая 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» |
| Подразделение | Химический факультет, лаборатория структурной химии кафедры общей химии |
| Занимаемая должность | заведующий лабораторией |
| Почтовый индекс, адрес | 119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр 3 |
| Телефон | +7 (495) 939 13 27 |
| Адрес электронной почты | aslanov@struct.chem.msu.ru |
| Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) | <p>1. Synthesis and biological activity of novel Au(I) complexes with a protective antioxidant 2,6-di-tert-butylphenol group. Milaeva E.R., Shpakovsky D.B., Dyadchenko V.P., Gryzlov A.I., Gracheva Yu A., Antonenko T.A., Parulava M.J., Albov D.V., Aslanov L.A., Dubova L.G., Shevtsov P.N., Neganova M.E., Shevtsova E.F., Dubova L.G., Neganova M.E. // <i>Polyhedron</i>, 2017, 127, 512-519.</p> <p>2. Complexes of organotin compounds with bis- and trisphosphonate derivatives of 2,6-di-tert-butylphenol having antioxidant activity. Tyurin V.Yu, Yaohuan Wu, Prishchenko A.A., Shpakovskii D.B., Gracheva Yu A., Antonenko T.A., Tafeenko V.A., Al'bov D.V., Aslanov L.A., Milaeva E.R. // <i>Russian Chemical Bulletin</i>, 2015, 64(6), 1419-1429.</p> <p>3. Solutions of complex copper salts in LTTM. Zakharov M.A., Fetisov G.V., Veligzhanin A.A., Bykov M.A., Paseshnichenko K.A., Dunaev S.F., Aslanov L.A. // <i>Dalton Transactions</i>, 2015, 44, 18576-18584.</p> |

Декан химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, академик



В.В. Лунин