

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Авдеевой Варвары Владимировны «Реакционная способность декагидро-кклозо-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», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки)

Создание научных основ для целенаправленного конструирования металлокомплексных соединений с заданными свойствами нуждается в постоянном подтоке новых лигандов и противоионов для ионов металлов. Диссертационная работа В.В. Авдеевой представляет собой объемное, тщательно выполненное, систематическое исследование методов синтеза, строения и свойств комплексов переходных металлов с кклозо-декаборатным анионом  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  или его производными  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  в области неорганической химии.

Актуальность исследования обеспечивается необычной координирующей способностью кластерных анионов бора в реакциях с переходными металлами, а также набором специфических свойств, которые этот анион привносит в соответствующие комплексы переходных металлов. Необходимость разработки новых подходов и получения новых координационных соединений обусловлена набором полезных свойств связанных с комплексами переходных металлов таких как, каталитическая активность, магнитная восприимчивость, люминесценция и многие другие. Кластерный анион способен как участвовать в формировании кристаллической решетки, так и непосредственно координационной сферы металла, придавать комплексам восстановительные свойства с высокой энергоемкостью, а также нейтронопоглощающую способность. Однако до настоящего времени, практически отсутствовали систематические сведения о методах синтеза, строения и свойствах комплексов широкого круга переходных металлов с кклозо-декаборатным анионом  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  или его производными  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ . Таким образом, посвящённое этой цели исследование является актуальным, как с фундаментальной, так и в прикладной точки зрения.

Целью данной диссертационной работы является развитие фундаментальных основ процессов комплексообразования с участием декагидро-кклозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и его производных  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ , свойства которых определяются наличием в них электронодефицитных трехцентровых двухэлектронных связей и избыточной делокализованной

электронной плотности. В качестве со-лигандов автором используются классические N-, O- и P-содержащие лиганды, обеспечивающие стабильность катионного комплексного фрагмента. Полученные автором результаты могут рассматриваться как вклад в развитие координационной химии переходных металлов, кроме того они важны с позиций расширения возможностей использования комплексных соединений с кластерными анионами бора при создании новых промышленно важных материалов, разработке новых магнитных материалов, создании новых супрамолекулярных структур и др.

Представленный автором труд представлен по «классической схеме», изложен на 296 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 18 таблиц, 184 рисунков и 13 схем. Список литературы включает 231 ссылку.

В первой главе (литературном обзоре) приведены известные на сегодняшний день литературные данные по методам получения и свойствам координационных соединений переходных и непереходных металлов с участием кластерных анионов бора, включая как вопросы формирования соответствующих солей, так и соединений с внутрисферными кластерными анионами различного строения. В литературном обзоре много деталей, характерных скорее для описания собственных результатов, но, к сожалению, мало обобщений. Вероятно, было бы нагляднее свести рядом комплексы металлов одной подгруппы, чтобы продемонстрировать особенности реакций, строения и свойств комплексов, обусловленные необычными анионами.

Раздел «обсуждение результатов» состоит из четырех глав. В главе II рассмотрена реакционная способность аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и его производных  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ , при взаимодействии с солями переходных металлов в присутствии органических лигандов. В качестве ионов металлов автор рассматривает двухвалентные катионы железа, кобальта, никеля, марганца и меди, а также однозарядные катионы меди и серебра. Лигандами же выступают как молекулы растворителя, так и классические хелатирующие лиганды – бипиридил, бипиридиламин, фенантролин, диаминобензол и некоторые другие. Вполне предсказуемо в большинстве случаев наблюдается образование солевых структур с кластерным анионом. Однако, в производных меди(I) и серебра(I) за счет образования трехцентровых двухэлектронных связей MNB реализуется непосредственная координация катиона металла и кластерного аниона. Особый интерес представляют как необычная апикальная координация, так и позиционные изомеры, которые различаются реберной координацией дианиона

$[\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]^{2-}$ . Кроме того, автору удалось добиться и реализацию координации серебра и с более инертным  $[\text{B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ .

Хотя название главы III практически дословно повторяет главы II в ней основное внимание уделено окислительно-восстановительные реакции с участием металлов и кластерных анионов бора. Оказалось, что не смотря на восстановительный потенциал кластерных анионов бора для некоторых металлов не удастся предотвратить реакции окисления (например медь(I)/медь(II)), но автор сделал из этого явления метод получения комплексов меди(II), включая необычный четырехядерный кластер, где в координации с ионом металла находятся гидроксид, фенантролин и кластерный анион, а также смешанно валентное соединение с аналогичным фрагментом  $\text{Cu}_4$  и анионом  $[\text{Cu}_2([\text{B}_{10}\text{H}_{10}])_3]^{4-}$ . Для последнего соединения предложена логичная схема образования, построенная на данных из настоящего исследования. К сожалению, автор уделил мало внимания образованию и строению достаточно необычного кластерного катиона  $[(\text{Ph}_3\text{P})_7\text{Au}_7\text{C}]$ .

Глава 4 посвящена особенностям строения синтезированных соединений. В диссертации используется достаточно удобная проекция аниона  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ , позволяющая достаточно легко представить и описать образующиеся изомерные продукты. Хотя, некоторые из детально описываемых продуктов не относятся к задачам настоящей диссертации, т.к. не являются продуктами комплексообразования с ионами металла.

В пятой главе описаны возможные области применения, а на самом деле просто физические свойства соединений. Наиболее впечатляющей частью этой главы, несомненно, являются твердофазные изомерные переходы обнаруженные для комплексов серебра. Хочется пожелать автору развить эту идею и добиться переключения не только строения комплекса, но и значимых физических свойств (магнитная восприимчивость, люминесценция и т.п.). А вот часть по борнейтроннозахватной терапии можно было вообще опустить, за неимением сколь-нибудь значимых результатов.

Представленные в работе данные убедительны, выводы обоснованы и соответствуют содержанию работы, основное содержание работы полностью опубликовано в 30 статьях в рецензируемых российских и международных журналах, 1 патенте и 18 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Обоснованность и достоверность полученных Авдеевой В.В. результатов не вызывает сомнения, так как использованы современные методы неорганического синтеза, современное оборудование физико-химических методов исследования.

К сожалению, представленная работа обладает и рядом существенных недостатков. Самый значительный – это описательный характер изложения материала, пронизывающий все части работы от введения до выводов. Автор не ставит цели, а, следовательно, не описывает методологию ее достижения и не имеет основы для полноценного обобщения полученных результатов. Цель – изучение реакционной способности не может рассматриваться как самостоятельная. Нужно четко понимать к каким соединениям, типам связи и свойствам мы идем и зачем. Во-вторых не совсем понятна методология синтеза, который по современным стандартам должен проводится в сухой инертной среде и в абсолютных растворителях, в целях воспроизводимости и возможности сравнения результатов. Автор же проводит реакции в присутствии кислорода, углекислого газа и воды, лишь в некоторых случаях переходя в сухие боксы с инертной атмосферой. В третьих, представленные в диссертационной работе выводы по своей стилистике более соответствуют наиболее значимым результатам, полученным в ходе выполнения настоящей работы, а не являются обобщением материала. К более мелким нужно отнести целый ряд неудачных и неточных выражений – автор объясняет результаты реакции то «весом», то «крупнотой» лиганда; к сожалению квантовая химия практически не привлечена ни к объяснению строения синтезированных соединений, ни к интерпретации спектральных данных; в диссертации практически отсутствуют данные по динамическим процессам присущим комплексам в растворах; нумерация соединений не соответствует порядку их появления в работе; введение к диссертационной работе сильно отличается по структуре от введения в автореферате, а необходимые положения (новизна, актуальность, значимость) в нем не акцентированы.

Однако, высказанные замечания не снижают научной значимости данной большой и сложной работы.

Автореферат соответствует диссертации и полностью отражает ее содержание.

Таким образом, диссертация Авдеевой В.В. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная проблема современной неорганической химии, а именно изучена реакционная способность кластерного боратного аниона в реакциях комплексообразования с широким кругом переходных металлов в присутствии органических лигандов. 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.

Карасик Андрей Анатольевич,

Доктор химических наук 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (химические науки), профессор, врио руководителя ИОФХ им.А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН

/Карасик А.А./

04.12.2017 г.

420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8

E-mail: karasik@iopc.ru

Тел. +7 (843) 272 73 92



### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Авдеевой Варвары Владимировны на тему  
**«Реакционная способность декагидро-клозо-декаборатного аниона [B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> и его производных [B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> и [B<sub>20</sub>H<sub>18</sub>]<sup>2-</sup> в зависимости от природы металла-комплексообразователя»**

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

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Карасик Андрей Анатольевич</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.08 - химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук
Подразделение	лаборатория металлоорганических и координационных соединений
Занимаемая должность	главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	420088, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8
Телефон	+7 (843) 272-73-92
Адрес электронной почты	<a href="mailto:karasik@iopc.ru">karasik@iopc.ru</a>
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. PYRIDYL CONTAINING 1,5-DIAZA-3,7-DIPHOSPHACYCLOOCTANES AS BRIDGING LIGANDS FOR DINUCLEAR COPPER(I) COMPLEXES. <i>Strelnik I.D., Musina E.I., Ignatieva S.N., Balueva A.S., Gerasimova T.P., Katsyuba S.A., Krivolapov D.B., Dobrynin A.B., Bannwarth Ch., Grimme S., Kolesnikov I.E., Karasik A.A., Sinyashin O.G.</i> // <i>Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie</i>. 2017. Т. 643. № 14. С. 895-902.</p> <p>2. A STIMULI-RESPONSIVE AU( I ) COMPLEX BASED ON AN AMINOMETHYLPHOSPHINE TEMPLATE: SYNTHESIS, CRYSTALLINE PHASES AND LUMINESCENCE PROPERTIES. <i>Strelnik I.D., Gurzhiy V.V., Sizov V.V., Musina E.I., Karasik A.A., Tunik S.P., Grachova E.V.</i> // <i>CrystEngComm</i>. 2016. Т. 18. № 39. С. 7629-7635.</p> <p>3. SYNTHESIS OF NOVEL PYRIDYL CONTAINING PHOSPHOLANES AND THEIR POLYNUCLEAR LUMINESCENT COPPER(I) COMPLEXES. <i>Musina E.I., Shamsieva A.V., Strelnik I.D., Gerasimova T.P., Krivolapov D.B., Katsyuba S.A., Karasik A.A., Sinyashin O.G., Grachova E.V., Tunik S.P., Kolesnikov I.E., Bannwarth C., Grimme S.</i> // <i>Dalton Transactions: An International Journal of Inorganic Chemistry</i>. 2016. Т. 45. № 5. С. 2250-2260.</p>

Ученый секретарь ИОФХ КазНЦ РАН  
 Д.х.н., доцент

Романова И.П.

Подпись *Романова И.П.*

**ЗАВЕРЯЮ**

ЗАВЕДУЮЩИЙ  
 КАНЦЕЛЯРИЕЙ *А.И. Митрофанова* А. И.

«19» сентября 2017.

