«УТВЕРЖДАЮ»

Директор
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук,
академик
Музафаров Азиз Мансурович
1 декабря 2017 г.

О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу
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 металла-комплексообразователя»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 (неорганическая химия)

Синтез солей и комплексов полиэдрических бороводородных анионов и их производных привлекает в последнее время все большее внимание благодаря возможности их потенциального использования как источников водорода, компонентов электролитов в литиевых и магниевых источниках тока, слабо-координирующихся анионов для стабилизации различных высокореакционных интермедиатов и координационно-ненасыщенных комплексов переходных металлов в катализе и других областях. Поэтому диссертационная работа Варвары Владимировны Авдеевой, посвященная синтезу и изучению строения комплексов переходных металлов с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производными, безусловно, является актуальной.

Диссертационная работа В. В. Авдеевой изложена на 296 страницах машинописного текста, состоит из введения, литературного обзора (глава 1), обсуждения результатов (главы 2-5), экспериментальной части (глава 6) и списка

литературы. В литературном обзоре автором проанализирован и обобщен обширный литературный материал по синтезу и строению солей и комплексов полиэдрических бороводородных анионов $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 6, 10, 12) и их производных – рассмотрены синтез и строение солей этих анионов, в которых анионы выполняют роль внешнесферных противоионов, комплексов, в которых полиэдрические бороводородные анионы входят во внутреннюю координационную сферу металла, а также производных со связью бор-металл и металлаборанов, образующихся в реакциях расширения полиэдра бороводородных анионов. За небольшим исключением, касающимся безводных солей $Li_2[B_{10}H_{10}]$ [H.Wu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 6481], $Li_2[B_{12}H_{12}]$ [J.-H. Her *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 9757], $Na_2[B_{12}H_{12}]$ [J.-H. Her *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 11187], а также ряда солей и комплексов с галогенпроизводными *клозо*-додекаборатного аниона [J. Derendorf *et al.*, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 8671; D.V. Peryshkov *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 13902; M. Kessler *et al.*, *Organometallics*, **2011**, *30*, 3786; C. Bolli *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 4552; J. Holub *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017**, 4499] представленный обзор литературы является практически исчерпывающим и после некоторой модификации может быть рекомендован для публикации, поскольку обзорные статьи с такой широтой охвата в литературе отсутствуют.

Во второй главе описаны комплексы железа(II), кобальта(II), никеля(II), марганца(II), меди(II), меди(I) и серебра(I) с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производными, образование которых протекает без изменения степени окисления металла и модификации бороводородного аниона. В третьей главе описаны комплексы меди, железа, кобальта и золота, образование которых сопровождается окислительно-восстановительными реакциями с участием металлов и бороводородных анионов, в том числе реакций, приводящих к образованию замещенных производных аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$. В четвертой главе рассмотрены различные виды координационной изомерии в комплексах с анионами $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$, а также ряд слабых взаимодействий с участием групп BH в этих системах. В пятой главе приведены данные магнитной восприимчивости ряда полученных комплексов меди, железа, кобальта и никеля, а также описана обратимая твердотельная изомеризация аниона [*trans*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ в [*iso*-$B_{20}H_{18}]^{2-}$ в комплексах серебра и свинца, протекающая без разрушения кристалла (*single-crystal-to-single-crystal* изомеризация).

В экспериментальной части приведены способы получения комплексов декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных, а также их аналитические и спектральные характеристики.

Следует отметить, что данная работа представляет собой первое столь объемное и систематическое исследование комплексообразования декагидро-*клозо*-декаборатного аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных с переходными металлами, в результате которого было получено более 120 новых соединений, строение 103 из которых было установлено методом рентгеноструктурного анализа. Автором были определены условия, приводящие к получению комплексов того или иного строения, включая образование координационных изомеров различного типа. Особый интерес представляют реакции замещения в декагидро-*клозо*-декаборатном анионе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, протекающие при участии переходных металлов и приводящие к образованию производных, которые не удается получить другими способами, а также обратимая *single-crystal-to-single-crystal* изомеризация аниона $[trans\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в $[iso\text{-}B_{20}H_{18}]^{2-}$ в комплексах серебра и свинца. Также стоит отметить попытку, сделанную автором в разделе V, показать потенциал практического использования полученных соединений.

Вместе с тем, при прочтении работы возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Формулировка цели работы, представленная на с. 81 – «Целью работы является <u>создание фундаментальных основ процессов комплексообразования</u> с участием 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 и типа лигандов» представляется неудачной. В данном случае, по-видимому, следует говорить об изучении, а не создании фундаментальных основ. Следует также отметить, что автором изучен широкий круг металлов-комплексообразователей различной природы, однако обоснование выбора использовавшихся в работе лигандов отсутствует.

2. При обсуждении результатов автор очень много внимания уделяет описанию строения полученных комплексов по данным РСА, и незаслуженно обходит вниманием сами реакции комплексообразования, почти не обсуждая их механизм и движущую силу. Также не обсуждается и устойчивость получаемых комплексов в растворе. Константы комплексообразования выбранных катионов металлов с большинством использованных автором азот- и фосфорсодержащих лигандов известны в литературе и могли бы быть использованы при анализе

реакций комплексообразования в присутствии аниона $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных. Подобный анализ представляется целесообразным именно для установления фундаментальных основ процессов комплексообразования.

3. При чтении диссертации большое затруднение доставляет прерывистая нумерация соединений – так, во второй главе нумерация начинается с комплексов **6-9**, а затем следуют комплексы **45**, **46**, **49**, **50**, **53**, **54**, третья глава начинается с комплексов **1-5** и продолжается комплексами **33-36** и т.д. Ещё одним недостатком, затрудняющим нормальное восприятие материала, является отсутствие номеров соединений в подписях к рисункам и их полное отсутствие в автореферате.

4. Вывод о влиянии веса(!) кластерного аниона на структуру образующихся комплексов (с. 90) представляется некорректным. Очевидно, речь должна идти о разнице в размерах анионов $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$, что приводит к стабилизации последним более крупных катионов, а тезис о практически одинаковом объеме этих анионов (с. 80) является неверным – их объем отличается в 1.75 раза – 77.4 $Å^3$ для $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и 136.2 $Å^3$ для $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$.

5. В разделе III.1.2. (стр. 137-150) описаны комплексы меди(II), в составе которых появляются OH^- или CO_3^{2-} группы, однако этот факт представляется автору само собой разумеющимся и не заслуживающим обсуждения. Ни одно из уравнений реакций, описывающих получение данных комплексов, не указывает на их источник. Аналогично, на стр. 158 диссертации описана реакция димерного кластера $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ с комплексом золота(I) $(Ph_3P)AuCl$, приводящая к образованию кластера $[Au_7(Ph_3P)_7C]$ в составе комплекса **112**, в котором появляется атом углерода, происхождение которого не обсуждается. В экспериментальной части (стр. 269) тот же комплекс **112** сформулирован как $[Au_6(Ph_3P)_6C]$.

6. При рассмотрении комплексов с декагидро-*клозо*-декаборатным анионом во внутренней сфере металла автор постоянно уделяет большое внимание формальной геометрии окружения металла – «координация по связи B-H», «координация по ребру», «координация по грани» - и строит на этом основании классификацию возможных типов связи металла с борным полиэдром (стр. 11-12). Лишь на странице 186 автор отмечает, что в «окружение металла-комплексообразователя входит, строго говоря, не ребро борного остова, а две соответствующие BH-группы», что, безусловно, является правильным, поскольку «координация по ребру» как таковая невозможна из-за практического отсутствия

электронной плотности на ребре полиэдра, а геометрия взаимодействующих фрагментов такова, что при нелинейном расположении атомов МНВ короткие контакты М···Н сопровождаются и короткими расстояниями М···В.

7. Не совсем понятно, как автор представляет себе образование двух различных типов 3-центровых 2-электронных МНВ связей и означает ли формулировка «в которые вовлечены все три атома» (стр. 186) образование 3ц2э связи с максимумом электронной плотности в центре треугольника МНВ? Теоретически образование такой связи должно приводить к элиминированию протона с образованием связи В-М, чего в действительности не наблюдается. В случае же «координации по грани» возможно как образование 3-центровых 2-электронных М···Н-В связей, так и образование 4-центровой 2-электронной связи М···B_3, но для установления природы связывания требуется дополнительное исследование, включающее, например, топологический анализ экспериментальной функции распределения электронной плотности, которая может быть получена с помощью прецизионного рентгеноструктурного исследования, и/или более серьезный анализ методами молекулярной спектроскопии.

В целом же, при рассмотрении кристаллической структуры следует иметь в виду, что в случае слабых взаимодействий, и особенно при мультидентатной координации лиганда, направленность связи часто нарушается и поэтому геометрические параметры (межатомные расстояния и особенно углы связей) не могут служить надежным критерием для дифференциации различных типов связывания.

8. В разделе IV.2. автор делает попытку анализа специфических взаимодействий в солях и комплексах $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и его производных. Использование термина "вторичные взаимодействия" представляется оправданным во введении к этому разделу (к сожалению, не сопровождается ссылками на соответствующую литературу), где рассматриваются различные виды подобных нековалентных взаимодействий (этот термин на наш взгляд является более корректным), а также в случаях первичного описания кристаллических структур, где есть относительно короткие межатомные расстояния между фрагментами различных молекул/ионов. Однако при рассмотрении водородных связей, энергия которых, кстати, может варьироваться в гораздо более широких пределах (от 2 до 40 ккал/моль; см., напр., Jeffrey G. A.

An Introduction to Hydrogen Bonding, 1997), чем это указано в работе (4-8 ккал/моль), автор упускает целый пласт работ по водородным связям с участием гидридов бора, в том числе $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, B-H···H-X (см., напр., обзор O.A. Filippov *et al.* Chemistry of boron hydrides orchestrated by dihydrogen bonds. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *747*, 30-42). А именно к диводородным связям относятся взаимодействия, анализируемые в данном разделе на стр. 193-197. Кроме того, с этой точки зрения могли бы быть критически проанализированы более ранние работы, например, [24, 25], описанные в литературном обзоре диссертации.

С этой точки зрения приводимый автором анализ данных ИК спектров является совершенно оправданным и был бы еще более выигрышным, если бы В.В. Авдеева провела корреляцию между расстояниями $H^{\delta-}\cdots^{\delta+}H$ и величинами смещений полос колебаний ν_{BH}, которые должны возрастать при усилении диводородной связи (уменьшении расстояния $H^{\delta-}\cdots^{\delta+}H$). Заметим также, что наличие нескольких полос ν_{BH} оправдано для таких сложных систем, а их отнесение к $\nu_{BH}^{ап}$ и $\nu_{BH}^{экв}$ (как на стр. 196) требует дополнительного подтверждения, например, с помощью колебательного расчета. Взаимодействия B-H с атомами меди(I) и серебра(I), являющимися кислотами Льюиса, могут считаться аналогичными диводородным связям (см., напр., Tsupreva V. N. et al., *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1704; Титов А.А. и др., *Изв. АН, сер. хим.,* **2013**, 1829) и поэтому величины смещения полос ν_{BH} также зависят от силы взаимодействия (коррелируют с расстоянием H···M).

9. Супрамолекулярная упаковка соединений **83** и **111**, приведенных на стр. 198 и 199 в качестве примеров специфических взаимодействий B-H···N и B-H···π, на наш взгляд, требует более тщательного анализа, т.к. короткое расстояние B-H···N может быть результатом взаимодействия не с самим атомом азота, а с электронной π-системой ароматического фрагмента. Поэтому выделять только расстояние B-H···N, при отсутствии обсуждения природы взаимодействия, представляется некорректным.

10. При использовании метода спектроскопии ЯКР ^{35}Cl следует иметь в виду, что, несмотря на то, что он с успехом используется для изучения динамической структуры кристаллов и фазовых переходов в них, сам по себе он характеризует только неоднородность кристаллического окружения, но не дает информации о её причинах. Поэтому сочетание спектроскопии ЯКР ^{35}Cl с методом рентгеноструктурного анализа действительно представляет интерес, но

при этом исследования должны проводиться при одной и той же температуре, чтобы исключить возможность фазовых переходов, а также анизотропное изменение параметров кристаллической решетки с изменением температуры образца. Так же как и при анализе нековалентных взаимодействий с участием $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, в случае $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ представляется интересным анализ изменений положения полос колебаний ν_{BCl} в низкотемпературных ИК-спектрах.

11. В выводах не хватает формулировки тех самых закономерностей комплексообразования, регулирующих исследуемые процессы, выяснение которых, очевидно, и являлось целью исследования.

12. В списке цитируемой литературы ссылки оформлены не по единому стандарту, для одних и тех же журналов используются разные сокращения (например, для Журнала неорганической химии целых три – помимо полного названия также Журн. неорган. химии и ЖНХ), для целого ряда ссылок (27, 40, 81, 145, 151, 176, 198, 201, 208, 209, 214) отсутствуют названия статей, в ряде статей (126, 230, 231) отсутствует часть авторов, также много опечаток в фамилиях авторов.

Высказанные замечания преимущественно носят дискуссионный характер и не влияют на **общую положительную оценку диссертационной работы**. Работа В. В. Авдеевой представляет собой весомое научное исследование, выполненное с привлечением современных физико-химических методов и **вносящее большой вклад в развитие координационной химии полиэдрических гидридов бора**. Результаты исследования можно рекомендовать к использованию в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Московском технологическом университете, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и в ряде других организаций.

Автореферат и опубликованные работы в достаточной мере отражают результаты диссертационной работы.

По своей новизне, объему, научному и практическому значению диссертация А. В. Авдеевой соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор,

В. В. Авдеева, заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Диссертация В.В. Авдеевой рассмотрена, отзыв заслушан и одобрен на заседании совместного коллоквиума Лаборатории гидридов металлов и Лаборатории алюминий- и борорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН 27 ноября 2017 года.

доктор химических наук

ведущий научный сотрудник
ФГБУН Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

Профессор РАН

Белкова Наталия Викторовна

Почтовый адрес организации: 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28
Тел.: +7-499-1356448
e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Сведения о ведущей организации
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 металла-комплексообразователя»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Почтовый индекс, адрес организации	119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28.
Веб-сайт	http://www.ineos.ac.ru
Телефон	+8(499) 135-61-65
Адрес электронной почты	larina@ineos.ac.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. A.A. Titov, O.A. Filippov, A.N. Bilyachenko, A.F. Smol'yakov, F.M. Dolgushin, V.K. Belsky, I.A. Godovikov, L.M. Epstein, E.S. Shubina, Complexes of trinuclear macrocyclic copper(I) and silver(I) 3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolates with ketones, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 5554-5561. 2. O.A.Filippov, N.V. Belkova, L.M. Epstein, E.S. Shubina, Chemistry of boron hydrides orchestrated by dihydrogen bonds, *J. Organomet. Chem.*, 2013, 747, 30-42. 3. I.E. Golub, O.A. Filippov, N.V. Belkova, L.M. Epstein, A. Rossin, M. Peruzzini, E.S. Shubina, Two pathways of proton transfer reaction to (triphos)Cu(η^1-BH_4) via a dihydrogen bond [triphos = 1,1,1-tris-(diphenylphosphinomethyl)ethane], *Dalton Trans.*, 2016, 45, 9127-9135. 4. N.V. Belkova, L.M. Epstein, O.A. Filippov, E.S. Shubina, Hydrogen and dihydrogen bonds in the reactions of metal hydrides, *Chem. Rev.*, 2016, 116, 8545-8587.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,
доктор химических наук Любимов С.Е.

«11» сентября 2017 г.

М.П.