

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГБУН Института общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
чл.-корр. РАН Иванов В.К.

13 июня 2017 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук**

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-комплексообразователя» выполнена в лаборатории химии легких элементов и кластеров ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

В период подготовки диссертации Авдеева Варвара Владимировна работала в ФГБУН ИОНХ РАН в должности научного сотрудника, с 2012 г. – старшего научного сотрудника.

В 2006 году Авдеева Варвара Владимировна окончила Московскую государственную академию тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, поступила в аспирантуру ИОНХ РАН. В 2008 году присуждена степень кандидата химических наук по специальности – 02.00.01 неорганическая химия.

По итогам обсуждения диссертации принято следующее заключение:

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

по диссертационной работе Авдеевой В.В. 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-комплексобразователя», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.02 – неорганическая химия

**Актуальность проблемы.** Кластерные анионы бора  $[B_nH_n]^{2-}$  ( $n = 6-12$ ) – уникальные объекты в химии координационных соединений. В этих соединениях присутствуют электрон-дефицитные трехцентровые двухэлектронные (3ц2э) связи, при этом имеется избыточная делокализованная электронная плотность, что определяет свойства кластерных анионов бора – они могут присоединять к себе нуклеофилы, образуя разнообразные замещенные производные, и могут выступать в роли внутрисферных лигандов, образуя различные связи между кластерным анионом бора и металлом либо играть роль противоионов, участвуя в специфических взаимодействиях с молекулами органических лигандов, растворителей или с органическими катионами.

Варьирование лигандов L и металлов-комплексобразователей открывает перспективы для дизайна координационных соединений. Разнообразие структур кластерных анионов бора предоставляет возможность для сравнительного изучения их реакционной способности. В настоящей работе изучается реакционная способность трёх представителей кластерных анионов бора – декагидро-клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и двух его производных, декахлоро-клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и октадекагидро-эйкозаборатного аниона  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ . Выбранные представители кластерных анионов бора позволяют проследить влияние

природы кластера и его размера на реакционную способность в реакциях с металлами.

Варьирование металла-комплексообразователя, лигандов, соотношение реагентов, условия проведения реакций позволяет синтезировать комплексы с различными типами связей металла с кластером бора. При этом ввиду геометрии десятивершинного кластера и его производных (наличие апикальных и экваториальных атомов бора) может наблюдаться специфическая *позиционная изомерия* образующихся комплексов, связанная с положением атомов металлов вокруг объемных кластерных анионов бора. Тенденция к образованию многоцентровых *специфических взаимодействий* В-Н...Н-Х между ВН-группами кластерного аниона бора и ОН-, NH-группами катионов, других лигандов или молекул растворителя, а также специфические контакты В-Cl...Н-Х и В-Cl...Х с участием перхлорированного аниона  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  может приводить к образованию в кристаллах соединений супрамолекулярных ансамблей.

**Целью исследования** является создание фундаментальных основ процессов комплексообразования с участием декагидро-клого-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. В работе изучаются реакции комплексообразования металлов в присутствии N, O, и P-содержащих органических лигандов L и кластерных анионов бора, а также процессы, сопровождающие реакции комплексообразования или превалирующие над ними; исследуются фундаментальные проблемы особенностей строения синтезированных соединений.

**В качестве объектов исследования** выбраны анионы  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ ; в качестве металлов-комплексообразователей использовали металлы-мягкие кислоты по Пирсону (Cu(I), Ag(I), Au(I), Pb(II)), металлы-жесткие кислоты (Fe(III), Co(III), Au(III)), а также металлы

промежуточной группы (Fe(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II)); в качестве лигандов L применяли трифенилфосфин, аммиак, 1,2-диаминобензол и N-содержащие гетероциклические соединения (1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридил, 2,2'-бипиридиламин, 5N-фенантридин, 1,2-аминопиридин, производные бензимидазола).

**Предметом исследования** является реакционная способность кластерных анионов бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  и  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  в реакциях комплексообразования, определение условий синтеза комплексов с внешнесферными и внутрисферными кластерными анионами бора, определение условий протекания процессов комплексообразования и конкурирующих процессов, строение образующихся соединений, их спектральные характеристики, характер связей в образующихся соединениях (трехцентровые двухэлектронные связи (3ц2э) MNB и M–N–B, специфические связи B–H...X или B–Cl...X), изомерия комплексных соединений металлов с внутрисферными и внешнесферными кластерными анионами бора.

**Научная новизна.** Проведено фундаментальное исследование процессов комплексообразования металлов IB- и VIIIБ-групп, Mn(II), Pb(II) с *клозо*-бороводородными анионами  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ ,  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  в присутствии нейтральных органических лигандов L. Определены условия образования комплексов с кластерными анионами бора в качестве внутрисферных лигандов или противоионов; определено влияние кластерного аниона бора, металла и лиганда на ход процессов комплексообразования и состав и строение образующихся продуктов.

Впервые систематически исследованы процессы, сопровождающие реакции комплексообразования металлов с кластерами бора или преобладающие над ними, определено влияние реагентов и условий реакции на ход процессов, состав и строение образующихся продуктов. Впервые

изучены окислительно-восстановительные реакции с участием атомов металлов (Cu, Fe, Co, Au), азагетероциклических лигандов (Vipy, Phen, BPA) и кластеров бора  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  и  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ . Разработан новый подход к синтезу замещенных производных аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  в ходе реакции комплексообразования кобальта и меди на воздухе, заместителем выступает молекула лиганда L. В условиях протонирования лигандов L (при гидролизе катионов металлов в воде) получен ряд катионно-анионных соединений с катионами  $LH^+$  и/или  $LH_2^+$ .

Для аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  разработаны методики синтеза первых биядерных и полимерных комплексов серебра(I) с кластерными анионами бора и азагетероциклическими лигандами L (L = Vipy, Phen, BPA).

Впервые получены первые примеры моноядерных комплексов серебра(I) с  $Ph_3P$  и анионом  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и биядерных комплексов серебра(I) с  $Ph_3P$  и анионом  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ . Для аниона  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  впервые для кластеров бора получены комплексы серебра, содержащие связь через мостиковый атом водорода M–H–B, и комплексы серебра(I) с внешнесферным димерным борным кластером.

Разработаны методики синтеза комплексов меди(I), меди(II) и смешанновалентных соединений меди(I,II) с анионом  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и азагетероциклическими лигандами L (L = Vipy, Phen, BPA, 5NPhen).

Впервые проведена обратимая твердофазная изомеризация димерного аниона  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  в кристаллах комплексов серебра(I) с  $Ph_3P$  и свинца(II) с Vipy под действием УФ-облучения ( $trans \rightarrow iso$ ) и температуры ( $iso \rightarrow trans$ ). Кроме того, впервые анион  $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  получен из реакционного раствора, содержащего  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$ , в ходе комплексообразования серебра(I) с  $Ph_3P$  без УФ-облучения.

Впервые изучены реакции комплексообразования металлов с анионом  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ . Обнаружено, что анион  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$  способен участвовать в

*специфических взаимодействиях* В–Cl...X с атомами О, N молекул растворителя или нейтральных лигандов, входящих в состав комплексов. Для идентификации специфических взаимодействий впервые использован метод  $^{35}\text{Cl}$  ЯКР спектроскопии, который позволил из всего набора коротких контактов, обнаруживаемых в структуре методом РСА, выявить те, которые действительно вносят вклад в образование связей с атомами хлора.

Обобщены особенности строения синтезированных соединений: обсуждены специфические взаимодействия В–Н...Н–Х и В–Cl...X с участием кластерных анионов бора; трехцентровые связи МНВ и М–Н–В, которые образуют кластерные анионы бора с металлами; изучены различные виды изомерии, обнаруженные в соединениях.

**Практическая значимость работы.** Способность кластерных анионов бора выступать в роли лигандов в координационной химии открывает широкие возможности синтеза на их основе новых классов координационных соединений различного состава и строения. Комплексы с легко уходящими лигандами  $[\text{ML}_6][\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (M = Co, Ni; L = DMF, DMSO) использованы в твердофазном синтезе комплексов с новыми органическими лигандами L и для низкотемпературного синтеза боридов металлов. Комплексные соединения на основе димерного макрополиэдрического кластера позволили синтезировать первые молекулярные переключатели, в основе которых лежит контролируемая обратимая изомеризация  $[\textit{iso}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-} \leftrightarrow [\textit{trans}\text{-B}_{20}\text{H}_{18}]^{2-}$ . Обнаруженные новые способы синтеза замещенных производных  $[\text{B}_{10}\text{H}_8\text{Phen}]$ ,  $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{L}]^-$  (L = Вiру, ВРА), проводимого во внутренней координационной сфере металла, предоставляют возможность синтеза прекурсоров соединений, перспективных в борнейтронозахватной терапии. Синтезированные моно-, би-, тетраядерные комплексы меди(II) предоставляют возможности для изучения обменных процессов в полученных соединениях. Комплексы металлов с кластерными анионами

бора могут найти применение при создании металломатричных композитов с наполнителями из соединений бора; кластерные анионы бора могут быть использованы в качестве хелатирующих лигандов для селективного выведения тяжелых металлов. Добавление  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  к натриевому жидкому стеклу за счет специфических взаимодействий с участием ВН-групп кластера позволило синтезировать первый высокотеплостойкий борнейтронозащитный материал (патент RU 2550156 C1).

**Апробация работы.** Результаты работы докладывались на следующих международных и отечественных конференциях: Европейской конференции по химии бора EuroBoron 5 (Edinburgh, UK, 2010), EuroBoron 6 (Radziejowice, Poland, 2013), EuroBoron 7 (Суздаль, 2016); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Суздаль, 2011); Международной конференции по химии бора ImeBoron XIV (Niagara Falls, Canada, 2011), ImeBoron XV (Prague, Czech Republic, 2014); VII Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Новосибирск, 2012); International conference “Organometallic and Coordination chemistry: fundamental and applied aspects”, (Нижний Новгород, 2013); конференции молодых ученых ИОНХ РАН (2011, 2015); XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016). Отдельные разделы исследования отмечены медалью РАН с премией для молодых учёных (2013) и Главной Премией МАИК «Наука/ ИНТЕРПЕРИОДИКА» за лучшие публикации в научных журналах (2014).

**Публикации.** Основные результаты работы опубликованы в 30 статьях в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, 1 патенте и 18 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

**Основное содержание работы изложено в следующих статьях:**

1. А.Э. Дзюва. Тетраядерный комплекс меди(II) Z-типа с мостиковыми гидроксо-группами. Синтез, строение и магнитные свойства  $[(\text{Cu}_4(\text{Vipy})_4(\text{OH})_4(\text{B}_{10}\text{H}_{10})_2(\text{DMSO})_2]$  / А.Э. Дзюва, **В.В. Авдеева**, И.Н. Полякова, Е.А. Малинина, А.В. Ротов, Н.Н. Ефимов, В.В. Минин, Н.Т. Кузнецов // ДАН. – 2012. – Т. 442, № 1. – С. 57–59.
2. В.В. Авдеева. Реакции окисления-восстановления, комплексообразования и замещения в системе  $[\text{Cu}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  / 2,2'-бипиридиламин /  $\text{CH}_3\text{CN}$  / **В.В. Авдеева**, А.Э. Дзюва, И.Н. Полякова, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // ЖНХ. – 2013. – Т. 58, № 7. – С. 746–753.
3. Е.Ф. Сафронова. Синтез и строение дизамещенных производных *closo*-декаборатного аниона  $\text{Ph}_4\text{P}(2,6\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{CCH}_3)$  и  $1,2\text{-B}_{10}\text{H}_8\text{Phen}$  с бифункциональными O,O'- и N,N'-заместителями / Е.Ф. Сафронова, **В.В. Авдеева**, И.Н. Полякова, А.В. Вологжанина, Л.В. Гоева, Е.А. Малинина, Н.Т. Кузнецов // ДАН. – 2013. – Т. 453, № 1. – С. 235–239.
4. Avdeeva V.V. Boron cluster anions  $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$  ( $n = 10, 12$ ) in reactions of iron(II) and iron(III) complexation with 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline / **Avdeeva V.V.**, Vologzhanina A.V., Goeva L.V., Malinina E.A., Kuznetsov N.T. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2014. – V. 640, No. 11. – P. 2149–2160.
5. V.V. Avdeeva. Copper(I), copper(II), and heterovalent copper(I,II) complexes with 1,10-phenanthroline and the *closo*-decaborate anion / **V.V. Avdeeva**, A. E. Dziova, I. N. Polyakova, E. A. Malinina, L.V. Goeva, N. T. Kuznetsov // Inorg. Chim. Acta. – 2015. – V. 430. P. 74–81.
6. V.V. Avdeeva. Reversible single-crystal-to-single-crystal photoisomerization of a silver(I) macropolyhedral borane / **V.V. Avdeeva**, M.I. Buzin, E.A. Malinina, N.T. Kuznetsov, A.V. Vologzhanina // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – P. 8870–8875.



7. Е.О. Фирсова. Изомеризация  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-} \rightarrow [iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  в процессе комплексообразования серебра(I) с трифенилфосфином. Е. О. Фирсова, **В.В. Авдеева**, В. И. Привалов, Н. А. Вотина, Е. А. Малинина, Н. Т. Кузнецов // ДАН. – 2015. – Т. 465, № 5. – С. 558–561.

8. E.A. Kravchenko. Secondary interactions in decachloro-*closo*-decaborates  $R_2[B_{10}Cl_{10}]$  ( $R = [Ag(NH_3)_2]^+, Ph_4P^+, Et_3NH^+$ ):  $^{35}Cl$  NQR, PW-DFT, and X-ray studies / E.A. Kravchenko, A.A. Gippius, A. A. Korlyukov, A.V. Vologzhanina, **V.V. Avdeeva**, E. A. Malinina, E. O. Ulitin, N. T. Kuznetsov // Inorg. Chim. Acta. – 2016. – V. 447. – P. 22–31.

9. V.V. Avdeeva. Isomerism in complexes with the decahydro-*closo*-decaborate anion / **V.V. Avdeeva**, E. A. Malinina, N. T. Kuznetsov // Polyhedron. – 2016. – V. 105. – P. 205–221.

10. V.V. Avdeeva. Silver and Copper Complexes with *closo*-Polyhedral Borane, Carborane and Metallocarborane Anions: Synthesis and X-ray Structure / **V.V. Avdeeva**, E.A. Malinina, I.B. Sivaev, V.I. Bregadze, N.T. Kuznetsov. // Crystals. – 2016. – V. 6, No. 5. – P 60 (1–85); и др.

**Личный вклад автора.** Автором самостоятельно сформулированы основные задачи; проведен критический анализ литературных источников по теме диссертации; выполнен основной объем синтетической части работы, часть исследований выполнена совместно со студентами под руководством диссертанта; совместно с соавторами проанализирован массив полученных физико-химических данных синтезированных соединений, на основании которого автором обобщены закономерности протекания процессов комплексообразования и сопутствующих процессов, вывлнены особенности координации кластерных анионов бора в комплексах металлов, включающие вопросы многоцентровых связей, вторичных взаимодействий и изомерии, сформулированы выводы.

**Связь работы с научными программами.** Работа проводилась при поддержке Программ Президиума РАН (№8), ОХНМ (№7), НШ (434.2012.3, 596.2014.3, 6541.2016.3), РФФИ (10-03-00470, 12-03-31173), МК-1728.2013.3, МД-3876.2011.3, РФФИ 14-13-01115.

**Достоверность.** Использование в работе широкого ряда современных методов исследования, данные которых не противоречат друг другу, обсуждение результатов на всероссийских и международных научных конференциях позволяет судить о высокой степени их достоверности. Элементный анализ проведен на автоматическом газовом анализаторе CHNS-3 FA 1108 Elemental Analyser (Carlo Erba). Бор определен методом ААС на спектрофотометрах Perkin-Elmer (США) модель 2100 с электротермическим атомизатором HGA-700. Определение содержания бора и металлов методом ICP MS выполнено на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo. ИК-спектры записывали на ИК Фурье-спектрометре ИНФРАЛЮМ ФТ-02 в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . ЭСП получены на спектрофотометре СФ 103 в области  $13\ 000\text{--}30\ 000\text{ см}^{-1}$ . Спектры  $^{11}\text{B}$  и  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$  ЯМР записаны на спектрометре Bruker AC 200 на частоте 64.297 МГц. Спектры ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  снимали при 19 К на импульсном спектрометре с диапазоном рабочих частот 5–100 мГц. Спектры ЭПР получали на радиоспектрометре ELEXSYS E680X фирмы Bruker с частотой 9.8 ГГц. Статическую магнитную восприимчивость исследовали в диапазоне температур 300–2 К на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC и DC намагниченности PPMS 9 Quantum Design. PCA проведен на автоматических дифрактометрах Bruker Apex II CCD и Bruker AXS SMART. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) в низкофоновых кюветах с подложкой из ориентированного монокристалла кремния в интервале углов  $2\Theta\ 5^\circ\text{--}80^\circ$  с шагом  $0.01125^\circ$ .

Сделанные в диссертации выводы научно обоснованы и являются обобщением тщательно выполненного эксперимента с применением современных физико-химических методов анализа. Диссертационная работа является законченным научным исследованием, выполненным лично автором.

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 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; определены условия протекания реакций комплексообразования металлов в присутствии N, O, и P-содержащих органических лигандов L и кластерных анионов бора, а также процессы, сопровождающие реакции комплексообразования или преобладающие над ними (окислительно-восстановительные реакции с участием кластерных анионов бора и металлов в высоких степенях окисления, реакции замещения в декагидро-кклозо-декаборатном анионе, процессы протонирования лигандов с образованием катионно-анионных соединений с кластерными анионами бора); исследованы фундаментальные проблемы особенностей строения синтезированных соединений (изучена позиционная изомерия, возникающая в комплексах анионов  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  ввиду их геометрического строения, а также обратима *изо-транс* изомерия, протекающая в соединениях с димерным макрополиэдрическим анионом  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  под действием УФ-облучения и температуры).

Диссертация «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» Авдеевой Варвары Владимировны 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.

Заключение принято на заседании Секции "Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов" Ученого Совета ИОНХ РАН.

Присутствовало на заседании 24 человека, из них 12 членов Секции Ученого совета ИОНХ РАН. Результаты голосования: «за» – 12 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел., протокол № 7 от 13.06.2017 г.

Председатель Секции,  
академик



Кузнецов Н.Т.

Ученый секретарь Секции,  
кандидат химических наук,



Мальцева Н.Н.