

О Т З Ы В

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», представленную на соискание ученой
степени доктора химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия.

К защите представлена диссертационная работа, посвященная координационной химии металлов с кластерными анионами бора. В работе исследуется реакционная способность кластерных анионов бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$, $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$ в реакциях комплексообразования металлов в присутствии органических лигандов и влияние природы металла на процессы, протекающие в реакционных растворах и сопровождающие реакции комплексообразования.

Актуальность научной проблемы, рассмотренная в автореферате диссертационной работы, обусловлена, с одной стороны, высокой важностью фундаментальных исследований в области химии полиэдрических бороводородных анионов, а с другой, возможностью их практического применения.

Работа отличается необходимой для диссертации научной новизной и представляет практическую ценность. Автором проделан большой объем экспериментальных исследований, в результате чего синтезированы комплексные соединения металлов IB-группы, VIIIБ-группы, марганца и свинца с кластерными анионами бора и органическими лигандами. В исследования вовлекается металл-комплексообразователь различной природы в рамках теории жестких и мягких кислот и оснований по Пирсону: используются соли металлов мягких кислот, жестких кислот и кислот промежуточной группы. Установлено, что применение того или иного металла, лиганда и изменения условий синтеза приводит к тому, что наряду с процессами комплексообразования протекают другие реакции. Например, такие как, получение замещенных производных декагидро-клозо-декаборатного аниона, протекание окислительно-восстановительных реакций и образование катионно-анионных соединений как результат гидролиза применяемых солей металлов при осуществлении реакций комплексообразования в воде.

Показано, что в присутствии ионов металлов – мягких кислот по Пирсону образуются смешаннолигандные моно-, биядерные и полимерные комплексные соединения металлов с координированными кластерными анионами бора и нейтральными органическими лигандами; ионы металлов – кислот промежуточной

группы по Пирсону образуют катионные комплексы с присутствующими в реакционных растворах лигандами, тогда как, кластерные анионы бора образуют внешнюю сферу комплексов; введение ионов металлов – жестких кислот по Пирсону приводит к протеканию окислительно-восстановительных реакций с участием атомов металлов и кластерных анионов бора, что приводит к снижению степени окисления металла вплоть до его полного восстановления.

Определены оптимальные параметры синтеза, способствующие тому, что процессы комплексообразования сопровождаются гидролизом солей металла, что приводит к снижению pH среды и протонированию органических лигандов с образованием катионно-анионных соединений. Найдены также условия, при которых процесс замещения экзо-полиэдрических атомов водорода протекает с образованием нейтральных или однозарядных замещенных производных, где заместителем является молекула органического лиганда. Разработка новых путей синтеза замещенных производных кластерных анионов бора особенно актуальна ввиду перспективы использования подобных соединений в борнейтронозахватной терапии раковых опухолей.

Около 100 образцов синтезированных соединений исследовано методом РСА, что позволило автору выявить ряд интересных особенностей строения их кристаллических структур. Получен ряд позиционных изомеров комплексных соединений металлов с кластерными анионами бора $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{20}H_{18}]^{2-}$, которые возникают вследствие различного взаимного расположения одного или двух атомов металлов вокруг борного кластера. Образование таких комплексов обусловлено геометрией кластерных анионов бора, а именно наличием апикальных и экваториальных атомов. Особый интерес представляют результаты исследований, в которых впервые рассматривается обратимая твердофазная изомеризация комплексов серебра и свинца с димерным кластером $[B_{20}H_{18}]^{2-}$; что, в свою очередь, создает предпосылки для синтеза молекулярных переключателей на основе димерного кластерного аниона бора. В работе изучены также вторичные взаимодействия, которые наблюдаются в комплексных соединениях металлов с кластерными анионами бора. Следует отметить, что для идентификации взаимодействий с участием аниона $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ автором впервые используется метод ^{35}Cl ЯКР-спектроскопии.

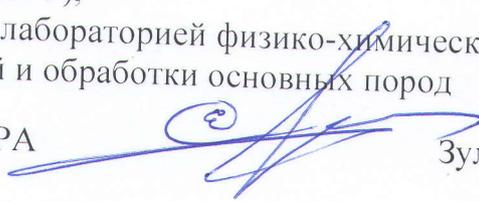
По содержанию автореферата имеются незначительные замечания. Не имеются сведения, подтверждающие присутствие атома углерода в кластере золота в соединении $[Au_7(Ph_3P)_7C][trans-$

$B_{20}H_{18}[Au(Ph_3P)Cl] \cdot DMF$; имеется много сокращений, которые требуют разъяснений.

В целом, диссертационная работа Авдеевой В.В. представляет собой единое, цельное и логически связанное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Приведенные замечания не умаляют серьезности и глубины выполненного автором исследования.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 30 статьях в отечественных и зарубежных реферируемых периодических научных изданиях, 1 авторском свидетельстве и 18 тезисах докладов. Содержание диссертации соответствует опубликованным работам.

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, а Авдеева Варвара Владимировна, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Доктор химических наук,
Замдиректора Института общей и неорганической химии
Национальной академии наук республики Армения
(ИОНХ НАН РА),
Заведующий лабораторией физико-химических
исследований и обработки основных пород
ИОНХ НАН РА  Зулумян Ншан Оганесович

Почтовый адрес:
Армения, г. Ереван, 0051, ул. Аргутяна 2-ой пер., д. 10
Институт общей и неорганической химии НАН РА
E-mail: Zulumnshan@rambler.ru
Телефон: +(374) 10 239 974

Подпись Зулумяна Н.О заверяю
Ученый секретарь ИОНХ НАН РА
Кандидат технических наук  Манукян Гоар Габриеловна
12.12.2017

