

## ОТЗЫВ

официального оппонента Боярского В. П. на диссертационную работу  
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

Диссертационная работа Авдеевой Варвары Владимировны посвящена изучению координационной химии борных кластеров. Кластерные анионы бора (к которым относят частицы вида  $[B_nH_n]^{2-}$  и их производные) обладают достаточно разнообразным химическим поведением, обусловленным их уникальной двойственностью. В этих соединениях присутствуют электрон-дефицитные трехцентровые двухэлектронные связи, но имеется избыточная делокализованная электронная плотность. Это определяет свойства кластерных анионов бора – они могут являться электрофилами, присоединяя к себе нуклеофилы с образованием разнообразных замещенных производных, и при этом сами могут выступать в роли нуклеофилов, образуя различные связи между кластерным анионом бора и металлом либо органическими катионами. В реакциях с соединениями переходных металлов они могут выступать в качестве лигандов, противоионов или восстановителей, а также сочетать эти свойства. От того, какую из этих ролей играет борный кластер в химическом процессе, зависит, какого типа соединения будут образовываться в результате взаимодействия и какими физико-химическими, магнитными, механическими и оптическими свойствами будет обладать продукт реакции. Поэтому проблема, поднятая Варварой Владимировной, а именно, разработка научной основы процессов комплексообразования 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, является весьма **актуальной**, причем не только в научном плане, но и в смысле рационального подхода к созданию современных материалов.

В настоящей работе проведен анализ реакционной способности десятивершинного клозо-декаборатного аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  в сравнении с его производными  $[B_{10}H_9Cl]^{2-}$ ,  $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ ,  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  в реакциях комплексообразования металлов в присутствии органических лигандов. Автор справедливо отмечает, что клозо-декаборатный анион  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с одной стороны, достаточно стабилен, чтобы можно было нарабатывать необходимое для синтезов количество, с другой – он является высокореакционноспособным, и реакции комплексообразования могут сопровождаться другими процессами с участием клозо-декаборатного аниона. Поэтому выбор Варварой Владимировной в качестве объекта исследования именно данных анионов представляется оправданным.

В ходе выполнения исследований автором был получен ряд **новых научных результатов**. В частности, были определены условия образования моно- и полиядерных комплексов металлов, содержащих внутри- и внешнесферные кластерные анионы бора; выявлено влияние геометрических характеристик кластеров бора, его массы и заряда, природы металла и типа лигандов L (циклические/ациклические, моно/бидентатные, N-, P-, O-содержащие) и условий реакций на состав и строение образующихся продуктов; исследованы процессы, протекающие одновременно с реакциями комплексообразования (окислительно-восстановительные реакции с участием производных Fe(III), Cu(II), Co(III), Au(III), протонирование лигандов в условиях гид-

ролиза солей металлов Cu(II), Fe(II)/Fe(III), замещение терминальных атомов водорода в *клозо*-декаборатном анионе), оптимизированы условия образования биядерных комплексов Cu(I), моно-, би- и тетраядерных комплексов Cu(II), а также смешанно-валентных комплексов Cu(I,II) с анионом  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  и лигандами L. На основании анализа промежуточных и конечных продуктов предложено объяснение протекающих процессов. Все новые обнаруженные закономерности научно обоснованы автором.

**Практическая важность** диссертационной работы заключается в том, что автором разработаны новый метод синтеза комплексов металлов с монозамещенными производными декагидро-*клозо*-декаборатного аниона  $[2-B_{10}H_9L]$  ( $L = \text{Vpy}, \text{BPA}$ ) и нейтрального дизамещенного производного  $[1,2-B_{10}H_8\text{Phen}]$  при взаимодействии солей аниона  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  с солями Cu(I)/Cu(II) и Co(II) на воздухе в присутствии лигандов L. Варвара Владимировна изучила процесс обратимой контролируемой твердофазной взаимной изомеризации анионов  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$  и  $[iso-B_{20}H_{18}]^{2-}$  в монокристаллах трифенилфосфиновых комплексов Ag(I) и бипиридиловых комплексов Pb(II) с димерным анионом  $[B_{20}H_{18}]^{2-}$  при УФ-облучении и нагревании монокристаллов, что позволило синтезировать первые примеры молекулярных переключателей, в основе которых лежит эта контролируемая обратимая изомеризация. Изучение специфических взаимодействий в солях  $[B_{10}H_{10}]^{2-}$  позволило ввести эти соединения в силикатную матрицу жидкого стекла и создать в результате новый термостойкий нейтронозащитный материал.

Большим достоинством диссертации, на мой взгляд, является глава 5: «Возможные области применения полученных соединений». Само наличие этой главы свидетельствует о том, что автор не только получает экспериментальные данные и разрабатывает новые теоретические положения, но и задумывается о том, как все это может быть использовано в современных технологиях. В результате проделанной работы Варваре Владимировне удалось сказать новое слово в области создания сразу нескольких видов новых материалов: молекулярных магнетиков, молекулярных переключателей, борнейтронозащитных материалов, боридов металлов. Не осталась без внимания автора и борнейтронозахватная терапия – ставшая уже традиционной областью исследования соединений борных кластеров.

**Достоверность** экспериментальных результатов, теоретических обобщений и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физико-химического анализа, наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным теоретическим анализом экспериментальных исследований, выполненных на высоком научном уровне.

**По работе имеются следующие вопросы и замечания:**

1. В качестве основного метода исследования химического поведения борных кластерных анионов в присутствии комплексов переходных металлов автор выбирает изучение тех продуктов, которые в виде осадков выпадают из растворов при проведении реакции. Очевидно, что при этом важнейшую роль играет растворимость того или иного соединения. С практической точки зрения это оправдано, так как позволяет разработать методы синтеза комплексов металлов с борными кластерами. Однако с точки зрения изучения процессов, протекающих в системе, может представлять интерес анализ ее состояния в растворе, например, методами ЯМР спектроскопии или методом масс-спектрометрии. Особенно это касается тех случаев, когда выход кристаллических продуктов реакции значительно меньше половины или когда выводы о строении основного продукта реакции делаются по дан-

ным рентгеноструктурного анализа отобранного монокристалла (например, комплекс **96**). Делались ли попытки изучить состав реакционных смесей в растворе, и что можно сказать об их результатах?

2. Существует две точки зрения на «слабые» взаимодействия: считать их ковалентными (результатом перекрывания орбиталей) или нековалентными (чисто электростатическими, без учета перекрывания орбиталей). Варвара Владимировна явно придерживается первой точки зрения. Она пишет (стр. 191): «Согласно современному взгляду соединения с вторичными взаимодействиями рассматриваются как донорно-акцепторные или как соединения с трехцентровыми четырехэлектронными связями». Это дискуссионный вопрос. Возможно, подобные специфические взаимодействия действительно лучше рассматривать как вид ковалентной связи, но пока не следует быть столь категоричным. ИЮПАК, например, рекомендует даже водородную связь считать электростатическим взаимодействием.
3. Существует нековалентный аналог координационной связи, который в 1967 году был назван «семи-координационной связью». С помощью этого термина была описана структура комплекса  $\text{Cu(II)en}_2(\text{BF}_4)_2$ , в котором взаимодействие между комплексным катионом меди и тетрафторборатными анионами есть, а вакантных орбиталей для этого у меди нет. В данной работе описаны аналогичные взаимодействия  $\text{B-H}\dots\text{Cu(II)}$ . Можно ли называть их семи-координационными связями?
4. На стр. 9 диссертации автор пишет: «дентатность кластерных анионов бора  $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$  может изменяться от нуля до  $n$  ( $n = 6, 10, 12$ )». Мне кажется, что тут (и далее везде по тексту в аналогичных случаях) следует употреблять термин «гаптическая», так как речь идет о координации аналогов ароматических органических лигандов (борный кластер представляет собой трехмерную ароматическую систему).
5. В литературном обзоре отмечено, что «наибольшее количество комплексных соединений, в которых бороводородный анион выступает в качестве внешнесферного лиганда, получено и изучено для додекагидро-клозо-додекаборатного аниона» (стр. 23). В работе изучаются свойства других борных кластеров. Что можно сказать об основных их отличиях от  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$  в реакциях с соединениями переходных металлов?
6. Можно ли что-нибудь сказать о причинах различной структуры комплексного катиона в комплексах **93** и **96**? Откуда берется молекула воды во внутренней координационной сфере комплекса **96**, если в реакции вода не участвует (судя по приведенной схеме реакции)? Проводили ли это взаимодействие в сухом ДМФА?
7. В работе встречаются неточности:
  - На стр. 12 (и на стр. 231 в экспериментальной части) ссылка номер 21 посвящена не синтезу солей  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ , как утверждает автор, а синтезу солей  $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ . Ссылка же на метод получения солей  $[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$  в диссертации на самом деле в данный момент отсутствует. Там же (в обоих упомянутых местах) на схемах получения этого кластера следует добавить выделение водорода (очевидно, на второй стадии).
  - На стр. 47 есть рис. 34 (б), на котором изображена структура комплекса меди с диазадифосфалигандом и борным кластером  $[\text{Cu}_2[\text{B}_{10}\text{H}_{10}](\text{dmap})]$ . Но в подписи к рисунку указан ацетонитрильный комплекс меди, из которого этот продукт был получен.

- На стр. 72 автор приводит описанное в литературе вещество как «выделенное нами ранее соединение золота». Это неудачное выражение в данном случае, так как это литературные данные, и вклада автора в получение этого соединения нет.
  - В автореферате (стр. 10) и в диссертации (стр. 128 и 264) упомянуто получение комплекса **96**. При этом в разных местах его получают из разных исходных соединений:  $(Et_3NH)_2[B_{10}Cl_{10}]$  или  $K_2[B_{10}Cl_{10}]$ . Причем в методике эксперимента (стр. 264) упомянуто одно исходное соединение, а рядом нарисовано другое. Какова же истина?
8. Есть ряд недостатков в оформлении работы:
- Последовательность изложения материала в диссертации и в автореферате заметно различается, что сильно затрудняет работу с ними и сравнение этих двух документов;
  - Название лиганда ВРА не «бипиридиламин», а «дипиридиламин», поэтому и сокращать его следовало DPA. Лиганд 5-NPhen называется просто «фенантридин», без добавления локанта 5N, все остальные азафенантрены (содержащие атом азота в одном из крайних бензольных колец конденсированной системы) называются бензохинолинами;
  - Автор иногда меняет нормальный порядок слов в предложении. В результате встречаются такие фразы, как «...трихлоридом железа, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии  $[trans-B_{20}H_{18}]^{2-}$  с натрием в жидком аммиаке» или «...при сливании реагентов в виде порошка».
  - В диссертации (в отличие от автореферата, который тщательно вычитан) содержится заметное количество опечаток. Например, на первой же странице введения их две.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость проведенной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Авдеевой В. В. является законченным научным исследованием.

По теме диссертации опубликовано 30 статей в рецензируемых научных журналах (все 30 – в журналах Перечня ВАК) и тезисы 18 докладов на международных конференциях и конференциях с международным участием, а также получен 1 патент РФ. Печатные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации. На всех соавторов в диссертации даны ссылки. Результаты и выводы данной работы логичны и обоснованы.

Таким образом, можно заключить, что диссертация Авдеевой В. В. является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная проблема современной неорганической химии, а именно созданы фундаментальные основы процессов комплексообразования с участием декагидро-кклозо-декаборатного аниона и его производных в зависимости от природы металла-комплексообразователя, открывающие возможность целенаправленного синтеза новых материалов.

Диссертация 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» полностью со-

ответствует 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 ее автор, Авдеева Варвара Владимировна, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Профессор кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»,  
доктор химических наук, доцент

Боярский Вадим Павлович

198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26. Институт химии СПбГУ.

v.boiarskii@spbu.ru  
Тел. +7(921)9154284

Подпись проф. В. П. Боярского заверяю:

Личную подпись

начальник отдела

Н. И. МАШТЕПА



Документ подготовлен  
в порядке исполнения  
трудовых обязанностей

### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Авдеевой Варвары Владимировны на тему  
«Реакционная способность декагидро-κлозо-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

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Вадим Павлович Боярский</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.03 – Органическая химия 05.17.04 – Технология органических веществ
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Доцент
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»
Подразделение	Институт химии
Занимаемая должность	Профессор кафедры физической органической химии
Почтовый индекс, адрес	199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7–9
Телефон	+7 (812) 324 1270
Адрес электронной почты	v.boiarskii@spbu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Valentin A. Rassadin, Vadim P. Boyarskiy, Vadim Yu. Kukushkin. Facile gold-catalyzed heterocyclization of terminal alkynes and cyanamides leading to substituted 2-amino-1,3-oxazoles. <i>Org. Lett.</i> , <b>2015</b> , 17(14), 3502–3505. 2. Svetlana A. Timofeeva, Mikhail A. Kinzhalov, Elena A. Valishina, Konstantin V. Luzyanin, Vadim P. Boyarskiy, Tatyana M. Buslaeva, Matti Haukka, Vadim Yu. Kukushkin. Application of palladium complexes bearing acyclic amino(hydrazido)carbene ligands as catalysts for copper-free Sonogashira cross-coupling. <i>J. Catalysis</i> , <b>2015</b> , 329, 449–456. 3. V. P. Boyarskiy, N. A. Bokach, K. V. Luzyanin, V. Yu. Kukushkin. Metal-Mediated and Metal-Catalyzed Reactions of Isocyanides. <i>Chem. Rev.</i> , <b>2015</b> , 115(7), 2698–2779.

Ученый секретарь Ученого совета СПбГУ



Гнетов А. В.