

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе

Муратова Дмитрия Викторовича

«Трехпалубные комплексы с пятичленными борсодержащими циклическими лигандами»,

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Поиск синтетических подходов и физико-химические исследования новых необычных сэндвичевых соединений, перспективных для применения в органическом синтезе, катализе, а также при создании новых материалов молекулярной электроники, в том числе и ультрадисперсных(нано) материалов, синтез которых не возможен современными методами материаловедения, является одной из важных задач современной элементоорганической и металлоорганической химии. В этом плане, представленная на рецензию работа Муратова Дмитрия Викторовича основной целью которой являлась разработка методов синтеза трех- и четырехпалубных комплексов с мостиковыми пятичленными борсодержащими циклическими лигандами, исследование их строения и реакционной способности, а также углубление представлений о природе химической связи в таких соединениях является, вне всякого сомнения актуальной..

Диссертационная работа Муратова Д.В. выполнена в Лаборатории π - комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук и Российского Фонда Фундаментальных Исследований

Необходимо также отметить, что часть работы, в частности электрохимические исследования, проведена в рамках международного научного сотрудничества с лабораторией проф. П.Занелло (г. Сиена, Италия).

Выбор темы, постановка задач и целей исследования, обсуждение и обобщение всех полученных результатов, формулировка научных положений и выводов, которые выносятся на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы. По тематике представленной работы под руководством автора были успешно защищены две диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, экспериментальной части, выводов и списка литературы (194 ссылки). Материал диссертации изложен на 311 страницах и включает 32 таблицы, 65 схем и 90 рисунков.

Во введении автором четко сформулированы цели и задачи исследования, обоснована актуальность проводимой работы, ее научная новизна, дана информация о структуре диссертации, личном вкладе соискателя, апробации работы, опубликованных в рамках ее выполнения научных материалах.

В диссертации отсутствует отдельная глава «Литературный обзор», при этом автор привлекает известные литературные данные непосредственно в каждом разделе трех глав и, по мере необходимости, при обсуждении конкретных данных, что ввиду сложности и разнообразия полученных в результате проведенного исследования кажется, вполне удобным и достаточно логичным.

Основное содержание диссертации изложено в 3 главах. Глава 1, - «Трехпалубные комплексы с мостиковым борильным лигандом»; Глава 2, - «Трех- и четырехпалубные комплексы с мостиковым диборолильным лигандом»; Глава 3, - «Реакционная способность трехпалубных комплексов с борсодержащими лигандами».

В ходе выполнения систематических исследований автором по предложенным и известным методикам синтезировано 96 новых соединений из которых 61 охарактеризовано данными РСА.

В 1 главе представлены результаты реакций комплексов, содержащих 5 членный борильный лиганд $\text{CpCo}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{BCy})$ с дикатионными фрагментами $[\text{M}(\text{ring})]_{2+}$ ($\text{M}(\text{ring}) = \text{RhCp}^*$, $\text{Ru}(\text{arene})$), а также $\text{CpRh}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})(\mathbf{a})$ с $[\text{Cp}^*\text{Co}]^{2+}$, причем, как оказалось, если предыдущие реакции дают трехпалубные сэндвичевые гетерометаллические дикатионы с мостиковым борильным лигандом, то реакция последнего с $[\text{RhCp}^*]^{2+}$ неожиданно приводит к образованию аренового дикатиона, как основного продукта. А вот аналогичная реакция пентаметилированного производного $\text{Cp}^*\text{Rh}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})(\mathbf{b})$ с фрагментом $[\text{RhCp}^*]^{2+}$ дает стабильный симметричный трехпалубный дикатион. Такая же реакция (\mathbf{a}) с $[\text{IrCp}^*]^{2+}$ приводит к трехпалубному гетерометаллическому катионному комплексу, который при нагревании диспропорционирует с образованием гомометаллического трехпалубника иридия, и следовым количеством аренового комплекса. Дикатионы трехпалубников также образуются в реакции (\mathbf{a}) с $[\text{Ru}(\text{arene})]^{2+}$ ($\text{arene} = \text{мезитилен, гексаметилбензол}$), причем и в этих реакциях наблюдаются ареновые комплексы с выходом около 3%. Если же в реакцию (\mathbf{a}) ввести монокатионные фрагменты $[\text{RuCp}^*]^+$, $[\text{Co}(\eta\text{-C}_4\text{Me}_4)]^+$ или $[\text{M}(\text{Cod})]^+$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$; $\text{Cod} = \text{циклооктадиен}$) то получают исключительно ареновые монокатионные комплексы. Были изучены реакции сэндвичевого аниона $[\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BPh})_2]^-$ с монокатионами $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{R}_5)]^+$ ($\text{R} = \text{H, Me}$), $[\text{FeCp}^*]^+$, $[\text{Co}(\text{C}_4\text{Me}_4)]^+$, с $[(\text{cod})\text{IrCl}]_2$ также приводящие к трехпалубным комплексам. В заключении главы обсуждаются данные квантово-химических расчетов и данные рентгеноструктурного анализа как трехпалубных гомо-, гетерометаллических комплексов так и ареновых соединений, а также данные электрохимии.

Во 2 главе основным исходным соединением был диборильный анион $[\text{CpCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)]^-$ (с), который в реакциях с катионами $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)]^+$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$), $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{MeCN})_3]^+$ или $[(\text{ring})\text{M}(\text{MeCN})_3]^+$ ($\text{M}(\text{ring}) = \text{RuCp}, \text{RuCp}^*, \text{Co}(\text{C}_4\text{Me}_4), \text{CpNi}$) дает гетерометаллические трехпалубные сэндвичи. При взаимодействии аниона с хлоридами $[\text{M}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) и $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ с хорошими выходами были синтезированы нейтральные трехпалубные комплексы $\text{CpCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{ML}_2$. Формально трехпалубные комплексы, содержащие связанный с мостиковым диборилом фрагмент $\text{M}(\text{CO})_3$ образуются в реакциях с $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8)]^+$ и $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{ТГФ})_2\text{Br}]_2$. Похожий результат наблюдается при использовании в этой реакции $[\text{PtMe}_3\text{I}]_4$. Сообщается о геометрии трехпалубных комплексов исследованных методом РСА и особенностях их электрохимического поведения, а также данные квантово-химических расчетов. Также исходя из с и $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{MX}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ru}$, $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) получены катионные трехпалубные комплексы, содержащие два циклопентадиенильных лиганда. Синтезированы нейтральные четырехпалубные комплексы $\text{CpCo}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{M}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{CoCp}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}$) и монокатионные производные состава Co_3^- и Co_2Ni -соединений, их монокатионные производные. Изучены их геометрия (РСА), электрохимические свойства и проведены DFT-расчеты.

В третьей главе сообщается о синтезе комплексов $[\text{CpCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{MX}_2]_2$, ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), которые были использованы для получения катионов $[(\mu\text{-X})_3\text{M}_2(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)_2\text{Co}_2\text{Cp}_2]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с тремя галогенидными мостиками. Также было обнаружено, что реакции этих комплексов с формально двухэлектронными донорами различной природы ($\text{L} = \text{DMSO}, \text{PPh}_3, \text{CO}$) дают аддукты $\text{CpCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{M}(\text{L})\text{X}_2$, причем в них по данным РСА DMSO неожиданно связан с атомом металла не атомом кислорода, а атомом серы. Обнаружено, что реакции бромидов с AgBF_4 в MeCN или нитрометане (Q) приводят к образованию устойчивых дикатионных трехпалубных аддуктов $[\text{CpCo}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{M}(\text{Q})_3]^{2+}$, которые при взаимодействии с аренами дают с высокими выходами дикатионные трехпалубные сэндвичи $[\text{CpCo}(1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{M}(\text{arene})]^{2+}$, содержащие терминальные ареновые лиганды. Реакции бромидов с дикарболлидом таллия приводят с хорошими к нейтральным трехпалубным комплексам $\text{CpCo}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{M}(7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})$, а введение в реакцию моноанионного карборанового лиганда $[(9\text{-SMe}_2\text{-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})]^-$ дает катионные трехпалубники.

Впервые был получен трехпалубный комплекс $[\text{CpCo}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$, в котором α -карбениевый центр стабилизирован за счет взаимодействия с атомом рутения. Такой комплекс был охарактеризован РСА и использовался в реакциях с различными нуклеофильными реагентами. Так реакции с KOH и PPh_3 приводят к спирту и фосфониевой соли. А вот реакция с триэтиламинем в присутствии воды в ацетоне дает эфир, Использование этого соединения в реакциях с N,N-диэтиланилином и п-толуидином к

электрофильному замещению в ароматическом кольце с пара- положением для N,N-диэтиланилина и орто-положением для п-толуидин. Его восстановление цинковой пылью дает дисэндвичесвы комплекс с CH₂CH₂ мостиком. Полученные комплексы охарактеризованы РСА, данными электрохимии и квантово-химических расчетов. В заключении автор отмечает, что введенные в практику подходы имеют большое синтетическое значение. Большая часть реакций протекает в очень мягких условиях (≤ 20 °С) и поэтому пригодна для синтеза малоустойчивых соединений. В ходе работы получено большое количество ранее неизвестных трех- и четырехпалубных соединений. С помощью электрохимических методов проведено обширное исследование окислительно-восстановительного поведения синтезированных трех- и четырехпалубных комплексов. Показано, что в большинстве случаев эти процессы обратимы, а изученные комплексы ведут себя как полностью делокализованные системы. На основании рентгеноструктурных исследований установлено, что в синтезированных трехпалубных комплексах наблюдается удлинение расстояний М–(мостиковый лиганд) и сокращение расстояний М–(терминальный лиганд) по сравнению с соответствующими расстояниями в исходных моноядерных сэндвичевых соединениях.

В «Экспериментальной части» представлены непосредственно экспериментальные результаты, полученные автором, описаны используемое оборудование, источники исходных реактивов, методики синтеза соединений, приведены фактические данные химического анализа, ЯМР-спектров (¹H, ¹¹B, ¹³C), УФ-, ИК-спектров и масс-спектров.

В итоге, соискателем выполнено достаточно сложное, логически обоснованное исследование, в ходе проведения которого автор, Муратов Д. В., показал себя высокопрофессиональным химиком-синтетиком, полностью владеющим современными физико-химические методами, способным самостоятельно ставить и решать сложные научные проблемы.

Работа написана хорошим языком, кратко, четко и понятно. В тексте работы практически нет неудачных выражений; число механических ошибок также незначительно.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые пожелания и неточности, встречающиеся в работе:

-мне кажется, что название диссертации не полностью отражает содержание работы, возможный вариант, - «Сэндвичевые гомо-, гетерометаллические комплексы...» далее по тексту;

- вероятно, автор крайне не любит понятие «степень окисления». Упоминание о СО возникает во всей диссертации лишь 3 раза, - на 124 и 125 страницах работы и в «Выводах»!

- искренне жаль, что в работе не обсуждается упаковка молекул в кристалле, наличие большого количества π- плотностей обещает много интересного;

- в тексте диссертации присутствуют слова «парамагнитный, «диамагнитный», однако какая-то конкретная количественная информация о магнитных свойствах и измерениях отсутствует;

- понравилось, что автор называет обсуждение полученных ранее результатов «литературной справкой»;

- ну вообще-то между DMSO, PPh₃ и CO мало общего, первый α -донор, второй преимущественно σ -донор, а третий, - преимущественно π -акцептор (комплексы 58-67, стр. 182). Жаль, что не удалось успеть вырастить кристалл с CO (66-67) там по идее из-за back-donations должна была бы попользти геометрия Cp-диборилсодержащего центрального фрагмента. Кстати, интересно, почему, по мнению автора, DMSO координируется с металлом не традиционно по жесткому кислороду, а мягкой серой?

- на мой взгляд, повышение стабильности соединения 11 по сравнению с 9 связано не с «увеличением симметрии молекулы» или «стерическим влиянием метильных групп», а именно с большей донорной способностью Me-заместителей в Cp, по сравнению с H. Скорее всего с тем же связан переход 9→10с координацией фрагмента C₅Me₅Rh по арену:

- стр.31 «генерировали в виде нитрометанового или ацетонового сольватов» И молекулы нитрометана и ацетона (кстати, аддукты с ацетоном не обсуждаются в эксп. части) входят в состав комплекса и не являются сольватными;

- к сожалению, не удалось обнаружить в экспериментальной части методик синтеза соединений 2-4, хотя они обсуждаются в тексте диссертации. Не обнаружена также информация о соединении 21;

- в диссертации рисунков 90, а не 92 как указано в автореферате;

- следует отметить, попавшее в диссертацию, вероятно из лабораторного арго понятие «стекинг-реакция».

В целом, представленные замечания носят скорее «технический характер» и не снижают общего очень хорошего впечатления от прекрасно выполненной работы.

Достоверность результатов диссертационной работы не вызывает сомнений. Выводы обоснованы и базируются на большом экспериментальном материале, полученном с применением как современных методов синтеза, так и самых современных физико-химических методов анализа: ЯМР-спектроскопии (¹H, ¹¹B, ¹³C), УФ-, ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии (в том числе и высокого разрешения), электрохимии, квантово-химических расчетов, а также метода РСА. Материалы диссертации прошли апробацию на Международных и Всероссийских конференциях и опубликованы в 26 статьях 1 обзоре, из них 18 в международных научных журналах, большая часть из которых относится по версии Thomson Reuters Web of Science к категории Q1, Q2 и российских журналах.

Автореферат соответствует содержанию диссертации, результатам и основным положениям, выносимым на защиту.

Исследования Муратова Дмитрия Викторовича открывают перспективы для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований в этой области элементоорганической химии и металлорганической химии и найдут неперенное использование в ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН, ИНХ СО РАН, ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, ИФХ и электрохимии РАН, ИХФ РАН, ИМХ РАН (Нижний Новгород), ГНЦ ГНИИХТЭОС, а также в учебных курсах МГУ им. М.В.Ломоносова, МГАТХТ им. М.В.Ломоносова, РХТУ им. Д.И.Менделеева и др.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, отражённым в пунктах 9-14 в «Положении о порядке присуждения учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в редакции Постановления Правительства РФ №335 21.04.2016, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук, и является завершённым оригинальным исследованием, имеющим существенное значение для развития элементоорганической химии, в частности ее актуального направления, - разработка методик синтеза и изучение физико-химических свойств трех- и четырехпалубных комплексов с мостиковыми пятичленными борсодержащими циклическими лигандами, а её автор Муратов Дмитрий Викторович заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 - химия элементоорганических соединений.

г. н. с. ИОНХ РАН,
д.х.н., проф.

С.Е.Нефедов

119991, г. Москва, ГСП-1
Ленинский проспект д.31
тел. (495)952-18-03
E-mail: snef@igic.ras.ru

22 2021 .

