

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Муратова Дмитрия Викторовича "Трехпалубные комплексы с пятичленными борсодержащими циклическими лигандами", представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Зарождение современной металлоорганической химии и истории науки связывают с открытием и установлением структуры молекулы ферроцена - уникального стабильного соединения, резко раздвинувшего границы этой дисциплины самим фактом существования устойчивых связей металл - ароматический лиганд. Сэндвичевые комплексы переходных металлов заняли прочное - и почетное - место в ряду координационных соединений. Высокая стабильность фрагмента [η^5 -связанный лиганд] - металл, возможность непосредственного и радикального влияния на пространственное и электронное строение металлоценового фрагмента на лигандном уровне, наконец, использование такого необычного структурного инструмента, как связанный с двумя атомами металла η^5 -лиганд – все эти факторы определили более чем полувековую, увлекательную и богатую событиями "жизнь" этих соединений в теоретической и экспериментальной металлоорганической и координационной химии, а также в металлокомплексном катализе.

Трехпалубные комплексы переходных металлов, содержащие связанный с двумя атомами металла η^5 -лиганд, представляют собой особую, достаточно специфическую группу металлоценовых комплексов. Изучение закономерностей, определяющих образование, строение и реакционную способность таких соединений, позволяет расширить представления о природе химической связи металл- π -лиганд, перейти на новый уровень дизайна координационных соединений, реализовать новые типы каталитических процессов.

В ряду трехпалубных (и даже четырехпалубных, примеры столь экзотических соединений известны из актуальной научной периодики) комплексов особое место занимают производные 1*H*-борола, антиароматического нестабильного соединения, борсодержащего аналога циклопентадиена-1,3, образующего η^5 -лиганд, способный эффективно связывать два атома переходного металла. Однако известные ранее синтетические подходы к многопалубным комплексам на основе борольных лигандов либо были основаны на очевидных процессах лигандного обмена, либо использовали

жесткие реакционные условия – и поэтому являлись неселективными, протекающими с образованием трудноразделяемых реакционных смесей.

Диссертационная работа Д. В. Муратова выполнена в лаборатории π -комплексов переходных металлов Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН и посвящена разработке методов синтеза трех- и четырехпалубных комплексов с мостиковыми пятичленными борсодержащими циклическими лигандами, исследованию их строения и реакционной способности, а также углублению представлений о природе связи в подобных соединениях.

Диссертация Д. В. Муратова имеет ярко выраженный междисциплинарный характер, она направлена на решение ряда важных взаимосвязанных задач синтетической координационной химии и металлорганической химии, ее результаты расширяют наши представления о природе связи металл–лиганд, что обуславливает *актуальность* работы. *Научная новизна* работы определяется разнообразием разработанных диссертантом методов и подходов к широкому кругу трех- и четырехпалубных комплексов, объективно ценными результатами исследования их молекулярной и кристаллической структуры, а также электрохимических характеристик, подтвержденными квантово-химическими расчетами. *Практическая значимость* работы обусловлена эффективностью и гибкостью оптимизированных синтетических методик, а также потенциальной возможностью использования многопалубных комплексов в катализе и молекулярной электронике. Отдельного упоминания заслуживает успешная защита двух кандидатских диссертаций под руководством Д. В. Муратова по тематике исследования.

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

В начале отзыва я бы хотел остановиться на содержательной части диссертации, составляющей ее суть.

Первая глава диссертации посвящена трехпалубным комплексам с мостиковым борольным лигандом. С использованием "двойной" нумерации (римские и арабские числа для описанных соединений и соединений, представляющих предмет диссертации), автор начинает эту главу с рассмотрения истории вопроса, описания синтеза первых трехпалубных комплексов металлов 8 группы, первых примеров использова-

ния стекинг-реакций металлоценов с катионными полусэндвичевыми соединениями, сравнивает циклопентадиенильный и борольный лиганды и металлокомплексы на их основе. После этого краткого литературного обзора, автор представляет собственно результаты исследования по данному направлению, включающего в себя оптимизацию метода синтеза исходных смешанно-лигандных (Cr – борол) комплексов Co и Rh, исследование их молекулярной структуры и взаимодействия с различными дикаатионными полусэндвичевыми комплексами металлов 8 группы. С точки зрения координационной химии, несомненный интерес представляют реакции полусэндвичевых комплексов с B-Ph содержащими комплексами, точнее, наблюдаемая конкуренция между альтернативными путями реакции с образованием трехпалубных соединений и гетерометаллических комплексов, отдаленно напоминающих комплексы дигидрофульвалена. Интересно, что с монокатионными полусэндвичевыми комплексами $[\text{RuCr}^*]^+$ и $[\text{Co}(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)]^+$ образуются только комплексы последнего типа, являющиеся термодинамическими продуктами реакции – в то время как первоначально образуются трехпалубные комплексы, что было убедительно доказано низкотемпературными экспериментами с привлечением UV/vis спектроскопии. Молекулярная структура практически всех синтезированных соединений убедительно доказана, в том числе с использованием РСА, что является несомненным достоинством работы. Объективно ценной частью исследований является и изучение электрохимического поведения боролсодержащих комплексов, выполненное совместно с группой проф. Занелло (Сиена, Италия). Важная часть первой главы диссертации посвящена исследованию стекинг-реакций анионного диборольного комплекса Rh с катионными полусэндвичевыми соединениями, с получением ряда двух- и трехпалубных гомо- и гетерометаллических комплексов. Завершает главу анализ разложения энергии (EDA) модельных трехпалубных комплексов с использованием теории функционала плотности, результаты которого коррелируют с экспериментально наблюдаемыми фактами.

Вторая глава работы посвящена комплексам с мостиковым диборольным лигандом. Как и первая глава, она начинается с краткого литературного обзора, и продолжается описанием синтеза исходных соединений и их последующих трансформаций. Существенная часть данной главы посвящена рассмотрению молекулярной структуры и механизма образования смешанно-лигандного комплекса Co с циклопентадиенильным и диборольным лигандами. Далее, рассматривается формирование трехпалубных комплексных соединений при реакции анионного смешанно-

лигандного комплекса Со с катионными полусэндвичевыми комплексами металлов 8 группы. Все синтезированные соединения исчерпывающе исследованы с использованием всего спектра физико-химических методов, а также с использованием DFT моделирования. Существенна часть главы 2 посвящена гетеролигандным и гетерометаллическим комплексам, классифицируемым как трехпалубные, но имеющим два η^5 -лиганда. Многообразие моно- и бидентатных лигандов, представленных в этой части, равно как и качественное исследование соответствующих комплексов, украшает работу. Главу завершает обсуждение катионных трехпалубных комплексов с диборолильным мостиковым лигандом, и описание синтеза четырехпалубных комплексов.

Заключительная глава посвящена исследованию реакционной способности вновь полученных соединений. Исследованные реакции преимущественно представляют собой процессы лигандного обмена, впрочем, встречаются и более интересные реакции, например, формирование фульвенового комплекса **76**, структура которого детально исследована с использованием РСА и квантово-химических методов. Показательно, что положение 6 фульвенового фрагмента в этом комплексе выпуклует как достаточно сильный электрофильный центр, способный алкилировать в кольцо молекулу замещенного анилина.

Экспериментальная часть диссертации представляет собой подробный протокол, описывающий использованные методы и подходы, а также методики синтеза полученных соединений, с подробным листингом спектров ЯМР.

Таким образом, с использованием общего синтетического подхода, основанного на электрофильном стекинге комплексов с пятичленными борсодержащими лигандами, получен целый ряд разнообразных координационных соединений с крайне интересными характеристиками и зачастую нестандартными химическими свойствами.

В целом, автором проделана огромная по объему и трудоемкая с точки зрения эксперимента работа. К чести диссертанта следует признать, что он успешно справился со всеми этими экспериментальными трудностями: разобрался в многообразии продуктов реакций, все они были выделены из реакционной смеси и полностью идентифицированы, а для целого ряда был проведен рентгеноструктурный анализ. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, написана кратко и лаконично, хорошим языком. Практически отсутствуют опечатки и терминологически неудачные выражения, работа в целом производит хорошее впечатление.

Вместе с тем, к работе имеется ряд замечаний.

1. Нестандартное введение, фактически дублирующее вводную часть автореферата. Для докторских диссертаций более традиционен краткий аналитический обзор литературы в качестве вводной части. С другой стороны, автор включил информативные мини-обзоры в начало каждой главы. Подобное построение работы, безусловно, эффективно и позволяет читателю адекватно оценить текст диссертации – но, согласитесь, несколько непривычно.

2. Стоит ли рассматривать биядерные комплексы с двумя η^5 -лигандами, а также циклооктадиеном-1,5, этиленом, СО или алкильными фрагментами как трехпалубные? Наверное, все-таки не стоит, хотя сам факт образования и стабильности подобных структур интересен, а еще более интересны процессы лигандного обмена в подобных системах.

3. Заметным недостатком экспериментальной части работы является отсутствие данных о ^{13}C ЯМР спектрах синтезированных соединений. Для диамагнитных органических веществ и металлокомплексов регистрация ^{13}C ЯМР спектров – рутинная и для большинства высокорейтинговых журналов необходимая процедура.

4. Не вполне ясны и не отражены в тексте диссертации перспективы практического использования многопалубных комплексов с борсодержащими мостиковыми лигандами, упомянутые во вводной части.

Однако эти замечания не затрагивают существа работы.

По материалам диссертации опубликовано 26 статей и 1 авторский обзор в отечественных и международных рецензируемых журналах, а также 19 тезисов докладов. Все они достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

С содержанием диссертации следует ознакомить Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет (г. Москва), Казанский Государственный университет (г. Казань), Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г. Казань), Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), Санкт-Петербургский Государственный Университет (г. Санкт-Петербург), Институт неорганической химии СО РАН (г. Новосибирск).

Достоверность полученных результатов сомнения не вызывает, основные результаты диссертации изложены автором в опубликованных печатных сообщениях, выводы диссертации обоснованы. Автореферат полно отражает основное содержание

работы. На основании всего вышеизложенного можно утверждать, что по актуальности, новизне полученных результатов и выводов, их достоверности и доказательности, данная диссертационная работа полностью соответствует требованиям пунктов 9-14 Положения "О присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (с изменениями, внесенными постановлением Правительства РФ № 335 от 21 апреля 2016 года), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора наук, и ее автор, Муратов Дмитрий Викторович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

доктор химических наук
по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,
ведущий научный сотрудник кафедры органической химии
Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова
Ивченко Павел Васильевич

Подпись Ивченко П.В. удостоверяю:
декан химического факультета
МГУ имени М. В. Ломоносова,
член-корреспондент РАН, профессор
Калмыков Степан Николаевич

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 5

Наименование организации:

ФБГОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова",
Химический факультет

Телефон: +7 495 939 4098

Адрес электронной почты: inpv@org.chem.msu.ru



" 28 " апреля 2021 г.