

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.

Диссертационное исследование Д.В. Муратова посвящено разработке методов синтеза новых трехпалубных соединений на основе борсодержащих циклических π -лигандов. Подобные соединения интересны с фундаментальной точки зрения в плане разработки новых теоретических представлений о природе химической связи. Кроме того, новые свойства таких соединений могут найти практическое применение, например в катализе широкого спектра процессов, а также быть востребованы в высокотехнологичных областях промышленности, включая микроэлектронику. Известные к настоящему времени методы получения комплексов переходных металлов с борсодержащими гетероциклами характеризуются низкими выходами и образованием трудноразделяемых смесей продуктов, что делает задачу разработки эффективных и селективных методов их получения важной и **актуальной**. Следует отметить, что свойства и реакционная способность подобных соединений, определяющие возможность их практического применения, исследованы достаточно поверхностно. В связи с этим, целью рассматриваемого диссертационного исследования является разработка методов синтеза трех- и четырехпалубных комплексов с мостиковыми пятичленными борсодержащими циклическими лигандами, а также всестороннее исследование их строения и реакционной способности.

Диссертация Муратова Д.В. изложена на 311 страницах машинописного текста, содержит 32 таблиц, 90 рисунка и 65 схем. Библиографические ссылки включают 194 источника. Автор решил отказаться от написания литературного обзора, ограничившись двумя краткими литературными введениями, предшествующим главам 1 и 2. На мой взгляд, их вполне достаточно для представления об уровне владения автором информацией о современном состоянии дел в исследуемой области и месте работ автора в ней.

Во введении обоснованы актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна и практическая значимость, а также представлен личный вклад автора и информация об апробации работы.

Глава 1 посвящена разработке методов получения и исследования свойств трехпалубных комплексов с мостиковым борольным лигандом. Описанию полученных

автором результатов предшествует краткий обзор ранее проведенных работ в данном направлении. В качестве исходных соединений были выбраны В-циклогексилзамещенный комплекс $\text{CrCo}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{BCu})$ и родиевые комплексы $\text{Cr}^*\text{Rh}(\eta\text{-C}_4\text{H}_4\text{BPh})$ с незамещенным и пентаметилзамещенным циклопентадиенильным лигандом. Взаимодействие указанных комплексов с моно- и дикатионными полусэндвичевыми комплексами типа $(\text{ring})\text{ML}_x$ с лабильными лигандами L позволило получить ряд трехпалубных комплексов. Примечательно, что реакции протекают в мягких температурных условиях и приводят к высоким выходам целевых продуктов. Полученные комплексы были охарактеризованы методами ЯМР, а их строение подтверждено методом рентгеноструктурного анализа. Проведенное электрохимическое исследование полученных металлокомплексов подтвердило их способность принимать участие в обратимых одноэлектронных окислительно-восстановительных процессах, отражающую устойчивость трехпалубной структуры в смежных степенях окисления. На мой взгляд, данный факт очень важен в плане возможного применения подобных соединений в составе каталитических систем или компонентов электронных устройств. Отдельного внимания заслуживает разработанный автором подход анализа природы связей на основе квантово-химических расчетов, позволяющий связать устойчивость комплекса с природой металлов, входящих в его состав.

В главе 2 диссертации рассмотрены особенности синтеза трех- и четырехпалубных комплексов с мостиковым дибороллильным лигандом. В качестве исходного соединения для их получения был выбран анионный комплекс $\text{CrCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)^-$. Указанное соединение, по сути дела являясь изолобальным аналогом циклопентадиенильного аниона, способно взаимодействовать с полусэндвичевыми комплексами типа $(\text{ring})\text{ML}_x$, приводя к образованию трехпалубных соединений общего вида $\text{CrCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{M}(\text{ring})$ по реакции электрофильного стэкинга. Использование в качестве реагентов галогенидов металлов позволило получить по аналогичным методикам ряд четырехпалубных комплексов общего вида $[\text{CrCo}(\mu\text{-1,3-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)]_2\text{M}$. Впервые полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР, а их строение однозначно подтверждено методом РСА.

Третья глава диссертации посвящена исследованию реакционной способности комплексов с дибороллильным лигандом. Автором показано, что дигалогенидные комплексы общего вида $[\text{CrCo}(\mu\text{-1,3-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{MX}_2]_2$ способны выступать в качестве удобных исходных соединений для получения широкого спектра трехпалубных комплексов по реакциям лигандного обмена. Интересным моментом, обнаруженным

диссертантом, является способность комплекса $\text{CrCo}(\mu\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{RuC}_5\text{Me}_5$ (29b) к отрыву гидрид-аниона с образованием катиона $[\text{CrCo}(\mu\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{RuC}_5\text{Me}_4\text{CH}_2]^+$, являющегося первым примером стабилизации α -карбениевого центра в трехпалубном комплексе. Реакции полученного катиона с нуклеофильными реагентами позволили выделить целый спектр замещенных производных 29b, характеризующихся необычной структурой.

Обобщая сведения, представленные в главах 2 и 3 диссертации, можно утверждать, что исследованный автором анион $\text{CrCo}(\text{C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)^-$ может образовывать с переходными металлами комплексы, аналогичные по строению и реакционной способности хорошо известным циклопентаденильным производным. При этом кобальтсодержащий анион обладает большей донирующей способностью, что важно с точки зрения стабилизации комплексов металла в высших степенях окисления. Данный факт очень интересен с точки зрения возможного применения разработанных систем в катализе органических реакций, сопровождающихся одноэлектронным переносом.

Результаты проведенных экспериментов обобщены диссертантом в выводах, изложенных в Заключение к работе. Завершают диссертацию экспериментальная часть с подробным описанием методик проведенных экспериментов, выводы и список цитированных литературных источников. Следует отметить, что сформулированные Муратовым Д.В. выводы в полной мере отражают содержание работы и полученные в ходе нее результаты

Следует отметить большой объем рентгеноструктурных данных, приведенных в работе. Практически для всех впервые полученных соединений были определены структуры и проведен их сравнительный анализ, позволявший выявить ряд фундаментальных закономерностей. Еще одним важным моментом представленного диссертационного исследования является изучение электрохимических параметров полученных комплексов методом циклической вольтамперометрии.

Представленная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием классических методик работы в инертной атмосфере, традиционных для химической школы ИНЭОС им. Н.А.Несмеянова РАН. Проведенные экспериментальные исследования органично сочетаются с результатами квантово-химического моделирования. Проведенные расчеты позволили получить ценные сведения о природе связи в синтезированных трехпалубных комплексах и ее зависимости от строения лиганда и природы атома металла. Предложенный автором метод расчета значений окислительно-восстановительных потенциалов позволяет достаточно точно предсказывать значения указанных величин.

Результаты, проведенных исследований, представлены в виде 26 статей и 1 авторском обзоре, опубликованных в рецензируемых журналах из перечня ВАК, в том числе высокорейтинговых научных журналах, а также были представлены в виде докладов на ряде всероссийских и международных конференций, что также подчеркивает актуальность, достоверность и научную новизну проведенных исследований.

В целом основные научные результаты, полученные диссертантом, сводятся к следующему:

- Разработан общий метод синтеза трехпалубных комплексов с мостиковыми пятичленными лигандами, содержащими 1 или 2 атома бора (борол и 1,3-диборолил).
- Синтезированы и структурно охарактеризованы четырехпалубные комплексы $\text{CpCo}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{M}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{CoCp}$.
- Развита новый синтетический подход к трехпалубным комплексам, основанный на использовании дигалогенидов $[\text{CpCo}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{MX}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), и показана его широкая применимость.
- Получен фульвеновый комплекс $[\text{CpCo}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$, который представляет собой первый пример стабилизации α -карбениевого центра в трехпалубном комплексе. Последующая его функционализация позволила получить замещенные трехпалубные соединения. С помощью метода РСА и DFT-расчетов показано, что в случае трехпалубного катиона $[\text{CpCo}(\mu\text{-}1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$ наблюдается бóльшая стабилизация α -карбениевого центра по сравнению с металлоценовым аналогом $[\text{Cp}^*\text{RuC}_5\text{Me}_4\text{CH}_2]^+$.
- По данным электрохимического исследования трех- и четырехпалубные комплексы претерпевают одноэлектронные процессы окисления и восстановления, которые в большинстве случаев обратимы. DFT-расчеты позволяют установить структуры редокс-форм и удовлетворительно предсказывают электродные потенциалы обратимых процессов.
- Исследована природа химической связи металл–лиганд в синтезированных комплексах. С помощью экспериментальных (синтез, электрохимия, метод РСА) и теоретических (разложение энергии и анализ заселенностей по Малликену) методов установлено, что анионы $[\text{CpCo}(1,3\text{-C}_3\text{B}_2\text{R}_5)]^-$ и $[\text{C}_5\text{R}_5]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) проявляют близкую способность к координации с переходными металлами.

Диссертация характеризуется логичным изложением материала, представляет собой целостное исследование в области химии элементоорганических соединений.

Следует отметить малое количество орфографических ошибок и опечаток. Вместе с тем внимательное прочтение диссертации вызывает ряд вопросов и замечаний:

1. На с. 7 диссертации указано, что «анионы $[CrCo(1,3-C_3B_2R_5)]^-$ и $[C_5R_5]^-$ ($R = H, Me$) близки по координационной способности по отношению к переходным металлам». В то же время в тексте диссертации автор не использует принцип изолобальности, принятый в координационной химии и химии элементоорганических соединений для описания отмеченной структурной аналогии. Так анион $CrCo(1,3-C_3B_2R_5)^-$ является изолобальным циклопентадиенил-аниону. Аналогично можно сказать, что комплекс $Cr^*Rh(\eta-C_4H_4BPh)$ может быть рассмотрен как изолобальный аналог молекулы бензола. На примере комплексов 9, 10 и 11 видно, что координация второго металла может идти как по борольному так и по бензольному циклу, что показывает изолобальность данных центров.
2. Основная часть диссертации посвящена рассмотрению химии соединений на основе $CrCo(1,3-C_3B_2R_5)^-$, который по сути дела является изолобальным аналогом $[C_5R_5]^-$. Является ли данный анион уникальным в своем роде, или известны его структурные аналоги, например, с другими металлами вместо кобальта, также способные образовывать трехпалубные комплексы?
3. В работе показана устойчивость родий-иридиевого комплекса 12 по сравнению с его иридиевым аналогом 9, однако возможные объяснения данного факта к сожалению, не приведены.
4. На с. 82 диссертации указано, что комплекс 26 существует в виде двух энантиомеров. Учитывая, что энергетический барьер трансформации двух форм составляет всего 0,5 ккал/моль, что обуславливает их быстрый взаимный переход, их скорее следует называть конформациями, а не энантиомерами.
5. Следует отметить, что в органической химии процесс перехода одного энантиомера в другой принято называть рацемизацией, а не энантиомеризацией (подпись к рис. 16). В русскоязычной литературе принято использовать термин фоновый электролит вместо кальки с английского поддерживающий электролит (supporting electrolyte).
6. На с. 106 диссертации написано: «соответствует окислительному процессу, центрированному на атоме железа. Второй окислительный и первый восстановительный процесс протекают, в основном, на атоме кобальта». Насколько грамотно говорить, что окислительный процесс центрирован на одном из двух атомов металлов в трехпалубных комплексах, учитывая «высокую делокализацию» электронов,

отмеченную на с. 49? Можно ли провести такое соотнесение для комплекса 8 (см. рис. 8, с. 48)?

7. Работа характеризуется обилием экспериментальных данных, отражающих электрохимическое поведение полученных комплексов, однако их анализ сопоставление и обобщение проведены достаточно слабо. Например, для рутений-кобальтового комплекса 29a с Cr-лигандом у атома рутения наблюдается переход при значении потенциала +0,43 В (с. 107), а для его аналога 43b (с *para*-метилизопропилбензолом) подобный переход наблюдается при -1,04 В (с. 160, разница в 1.5 В!!), однако это никак не обсуждается. Какова формальная степень окисления атомов кобальта и рутения в соединении 43b, раз для него характерны два восстановительных перехода?

8. Полученные комплексы никеля по словам диссертанта являются парамагнитными. Были ли попытки зарегистрировать для них спектры ЭПР для подтверждения их парамагнитной природы?

9. Не ясно, что из себя представляют структуры Im2, TS2, IM3, приведенные в таблице 6.

10. На с. 5 диссертации указано, что актуальность исследования обусловлена *«перспективностью практического использования этих соединений, в частности, в гомогенном катализе, а также для создания новых молекулярных систем и объектов, обладающих перспективными свойствами для использования их, например, в молекулярной электронике и смежных областях»*. К сожалению, в тексте диссертации не описаны примеры применения впервые полученных автором соединений в каких-либо областях и не изложены предложения по данному поводу.

Вместе с тем, приведенные выше замечания ни в коей мере не затрагивают основные выводы диссертации и научные положения, которые защищает автор этой работы. Обсуждаемая работа – цельное и законченное в рамках сформулированных задач научное исследование, которое вносит существенный вклад в химию элементоорганических соединений.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Публикации по теме исследования в полной мере отражают материалы работы, представленной к защите. Сделанные по материалам экспериментальных исследований выводы вполне логичны, достоверны и обоснованы.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (пункты 1, 2, 3, 4, 6).

Учитывая изложенное выше, считаю, что диссертационная работа Муратова Д.В.: «Трехпалубные комплексы с пятичленными борсодержащими циклическими лигандами», выполнена на высоком уровне и по актуальности, научной новизне и практической значимости 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.

Соискатель – Муратов Дмитрий Викторович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений)

профессор кафедры химии нефти химического факультета

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Гришин Иван Дмитриевич



Подпись Гришина И.Д. заверяю

Ученый секретарь совета Нижегородского

государственного университета им. Н.И. Лобачевского,

кандидат социологических наук



Л.Ю. Черноморская

Почтовый адрес: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Химический факультет.

тел. +7 (831) 462-35-50

e-mail: grishin_i@ichem.unn.ru

«30» апреля 2021г.