

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Муратова Дмитрия Викторовича
«Трехпалубные комплексы с пятичленными борсодержащими циклическими лигандами»,
представленного на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

В химии сэндвичевых соединений важное место занимают трехпалубные комплексы, которые состоят из трех параллельно расположенных циклических π -лигандов, между которыми находятся два атома переходных металлов. Такие комплексы способны к реализации двустороннего типа связывания циклического лиганда одновременно с двумя атомами переходных металлов, в том числе и разных. Однако существующие на данный момент протоколы синтеза подобных соединений характеризуются низкими выходами, образованием трудноразделимых смесей продуктов, хотя изучение свойств такого типа комплексов могут найти большое научное и прикладное применение, например, в области молекулярной электроники, катализа и смежных областях. Поэтому исследования, описанные в данной диссертационной работе, направленные на разработку методов получения трех- и четырехпалубных комплексов с мостиковыми пятичленными борсодержащими циклическими лигандами, исследование их строения и реакционной способности, а также углубление представлений о природе связи в таких соединениях являются важными и актуальными.

Диссертационная работа Муратова Дмитрия Викторовича посвящена разработке эффективных и селективных методов синтеза трех- и четырехпалубных палубных комплексов на основе борсодержащих циклических π -лигандов, а также автором проведено обширное исследование электрохимических свойств синтезированных комплексов и исследована природа химической связи металл–лиганд.

В результате проведенного исследования автором был разработан общий подход к синтезу трехпалубных комплексов на основе 5-членных борсодержащих циклических лигандов, содержащих один или два атома бора. Впервые была показана возможность генерирования трехпалубных катионных фрагментов, что позволило получить первые примеры дикатионных трехпалубных комплексов с μ -диборолильным лигандом; синтезированы и охарактеризованы четырёхпалубные комплексы $\text{CrCo}(\mu\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{M}(\mu\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{CoCr}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), окисление которых позволило получить их монокатионные производные; и некоторые другие комплексы. Полученные в работе комплексы охарактеризованы в том числе рентгеноструктурным анализом. Кроме того, автором установлено, что основной структурной особенностью трехпалубных комплексов является

удлинение расстояний от атомов металла до мостикового лиганда и сокращение расстояний от атомов металла до терминальных лигандов по сравнению с соответствующими расстояниями в моноядерных сэндвичевых соединениях. Также, Муратов Д. В. показал, что по данным электрохимического исследования трех- и четырехпалубные комплексы претерпевают одноэлектронные процессы окисления и восстановления, которые в большинстве случаев обратимы, а исследование природы химической связи металл–лиганд в синтезированных комплексах позволяет установить, 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. Все это показывает перспективу дальнейшего развития данной области исследования, а синтезированные соединения могут найти широкое применение в органическом синтезе, катализе, а также при создании перспективных материалов для использования в нанотехнологиях и молекулярной электронике.

Проведенное диссертантом исследование, несомненно, имеют большое научное и прикладное значение для решения актуальных задач современной химической науки.

В качестве незначительного замечания по содержанию автореферата можно отметить отсутствие ЭПР-данных для парамагнитных комплексов никеля **30** и **48**. Кроме того, автор утверждает, что *«В случае комплексов 27–29 оказалось, что все они в растворе MeCN претерпевают одноэлектронное окисление, которое ... соответствует окислению, центрированному на атоме М ... Второй окислительный и первый восстановительный процесс затрагивают в основном атом Со»* (стр. 23). Учитывая, что эти соединения рассматриваются как полностью делокализованные смешанно-валентные комплексы, справедливо ли говорить о центрировании RedOx процессов? Однако, эти замечания не носят принципиального характера и не затрагивают основных положений диссертационной работы.

Муратовым Д.В. проведено интересное, логично спланированное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Диссертационная работа представляет собой цельный обоснованный материал с грамотно поставленной задачей и экспериментальным ее решением. Использование современных физико-химических методов и грамотная интерпретация полученных с их помощью данных определяют достоверность результатов и сделанных автором выводов. Результаты работы опубликованы в виде 26 статей и 1 авторском обзоре в российских и международных журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, соответствующих требованиям ВАК РФ.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Муратова Д.В. «Трехпалубные комплексы с пятичленными борсодержащими

циклическими лигандами» по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в текущей редакции), а ее автор, Муратов Д.В., заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Главный научный сотрудник
"Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
Обособленного структурного подразделения Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр Российской академии наук»
д.х.н., профессор РАН

Дмитрий Григорьевич Яхваров

Младший научный сотрудник
"Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –
Обособленного структурного подразделения Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Казанский
научный центр Российской академии наук»
к.х.н.

Зуфар Нафигуллович Гафуров

17 мая 2021 года

Контактная информация
Адрес: 420088 Казань, ул. Арбузова, д.8
Тел.: +7 917 2509195
e-mail: yakhvar@iopc.ru

Подпись Яхварова Д.В.
Подпись Гафурова З.Н.
Заверяю маг. отг. ДИО
Гафурова З.Н.
"17" мая 2021 г.

