

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор ФИЦ ХФ РАН

д.х.н., профессор

Найтченко Виктор Андреевич



22 апреля 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра химической физики им.**

Н.Н. Семенова Российской академии наук

на диссертационную работу 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 Муратова Д.В. посвящено разработке новой методологии синтеза трехпалубных комплексов переходных металлов, обладающих значительным потенциалом для использования в наиболее инновационных отраслях науки и техники. Основные достижения работы связаны с созданием автором **нового научного направления** по разработке подходов к синтезу и модификации полипалубных сэндвичевых соединений переходных металлов подгрупп железа, кобальта и никеля. В основе направления лежит методология, основанная на модульном принципе синтеза сложных молекул. Такая методология представляется перспективной с точки зрения разработки направленного дизайна функциональных материалов с практически полезными свойствами. Успешное осуществление такой методологии

способно обеспечить существенный прогресс в области стратегии устойчивого развития, а также в реализации приоритетных направлений научно-технологического развития Российской Федерации, таких как переход к инновационным материалам и противодействие техногенным угрозам за счет создания новых перспективных безопасных технологий.

Проведенное систематическое исследование продемонстрировало высокую **научную новизну** и позволило решить ряд задач:

- 1) Разработан высокоэффективный общий метод синтеза трехпалубных комплексов переходных металлов подгрупп железа, кобальта и никеля с мостиковыми борсодержащими пятичленными π -лигандами, основанный на использовании методологии электрофильного стэкинга и заключающийся в управляемом селективном наращивании каркаса металлоорганических сэндвичевых соединений;
- 2) На основе билдинг-блоков трехпалубных комплексов переходных металлов подгрупп железа, кобальта и никеля развит принципиально новый подход, позволяющий синтезировать большой ряд ранее недоступных полиядерных металлоорганических сэндвичевых соединений;
- 3) Впервые в ряду трехпалубных комплексов переходных металлов подгрупп железа и кобальта продемонстрирована стабилизация α -карбониевого центра. Последующие его реакции привели к синтезу широкого ряда новых функциональных производных;
- 4) С помощью структурных, электрохимических и расчетных методов исследована природа связи металл-лиганд в синтезированных соединениях;
- 5) Полученные данные позволили существенно развить представления о взаимоотношении между структурой и

свойствами в соединениях данного типа, что играет существенную роль для развития прикладных аспектов химии металлоорганических сэндвичевых соединений.

Актуальность работы обусловлена тем, что разработка новых высокоэффективных концепций синтеза сэндвичевых и полипалубных соединений, исследование закономерностей их образования и пространственного строения, а также всестороннее изучение их химических и физических свойств имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. С одной стороны, исследование двухстороннего типа связывания лигандов в этих соединениях безусловно важно с теоретической точки зрения. С другой стороны, поэтапный принцип моделирования и конструирования молекулярных объектов, развиваемый в работе, открывает перспективы для создания инновационных материалов с необычными свойствами: например, для создания молекулярных компонентов разнообразных электронных устройств, полифункциональных магнитных материалов, молекулярных переключателей, новых производительных катализаторов с высокой селективностью и атом-экономичностью, систем для генерации и хранения водорода и др.

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

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая значимость исследования.

В диссертации отсутствует единый литературный обзор, в преамбуле к главам 1 и 2 приводится литературная справка, которая кратко обобщает

относительно немногочисленные данные по синтезу трехпалубных комплексов переходных металлов подгрупп железа, кобальта и никеля с пятичленными борсодержащими циклическими лигандами, описанные в литературе к началу исследования.

В первой главе обсуждаются результаты исследований по синтезу трехпалубных комплексов переходных металлов подгрупп железа и кобальта с боролом – циклическим лигандом, содержащим один атом бора. Продемонстрирован большой потенциал используемой в работе методологии, построенной на модульном принципе синтеза целевых соединений, что позволило синтезировать значительное количество объектов различной природы. В то же время были обозначены некоторые ограничения этого подхода.

Вторая глава, самая большая по объему (более ста страниц) посвящена исследованию трехпалубных комплексов переходных металлов подгрупп железа, кобальта и никеля, содержащих диборолил – циклический лиганд с двумя атомами бора. Этот раздел также показывает широкие возможности развиваемого в работе синтетического подхода и описывает большой набор самых разнообразных комплексов. Также в этой главе описан синтез четырехпалубных соединений и их структурная характеристика.

В третьей главе представлены результаты по изучению реакционной способности трехпалубных комплексов с борсодержащими лигандами. До начала данной работы исследования подобного рода никем не проводились. В диссертации Муратова Д.В. был разработан абсолютно новый подход, заключающийся в превращении одних трехпалубных комплексов в другие и базирующийся на использовании трехпалубных частиц в качестве билдинг-блоков. Такой подход позволил существенно расширить набор синтетических инструментов и получить ряд новых

комплексов, недоступных другими способами. В этой же главе описан трехпалубный комплекс, в котором впервые осуществлена стабилизация α -карбениевого центра в соединениях такой структуры. На основе этого комплекса удалось синтезировать значительное количество разнообразных функционально-замещенных производных.

Содержательная часть диссертационной работы завершается **заключением**, в котором кратко формулируются основные результаты.

Экспериментальная часть диссертации соответствует всем общепринятым стандартам для синтетических работ подобного рода. Строение всех полученных соединений надежно подтверждено данными элементного анализа, спектроскопии ЯМР, а также ИК и УФ, там, где это было необходимо. Для установления строения соединений, полученных в данной работе, широко использовался метод рентгеноструктурного анализа, с помощью которого были определены структуры более 60 комплексов, изучены их структурные закономерности и особенности. На основе подробного исследования электрохимического поведения синтезированных соединений было показано, что многие из них способны претерпевать обратимые или частично обратимые одноэлектронные процессы окисления и восстановления. С помощью расчетов методом DFT была проанализирована природа химической связи металл–лиганд в синтезированных комплексах.

Выводы обоснованы и достоверно отображают достижения настоящей работы. Они полностью соответствуют выводам, приведенным в автореферате. Автореферат достаточно полно и хорошо передает содержание диссертационной работы.

Результаты работы опубликованы в 26 научных статьях и одном авторском обзоре в ведущих российских и международных журналах и прошли апробацию на представительных национальных и международных

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

Результаты работы, расширяющие объем знаний в области элементоорганических соединений, и, в частности, в химии сэндвичевых и полусэндвичевых металлоорганических комплексов, будут востребованы в таких высших учебных заведениях и академических институтах, как МГУ, СПбГУ, Нижегородский государственный университет, ИОНХ РАН, ИОХ РАН, ИНХС РАН, ИМОХ РАН (Нижний Новгород), в химических институтах СО РАН: ИНХ СО РАН, Институте катализа СО РАН и др.

Достоинством работы, подтверждающим ее высокий уровень, является использование комплексного подхода. Автор проявил высокую квалификацию как при планировании и проведении экспериментов, так и при анализе результатов исследования. Диссертация в целом оставляет впечатление серьезного исследования, проведенного на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Несмотря на достаточно объемную и подробную литературную справку, во вводной части к обсуждению результатов отсутствует какая-либо аргументация по поводу выбора исходных соединений – объектов данного диссертационного исследования.

2. В ходе работы был получен большой набор данных разнообразных спектроскопических методов, однако исследования методом спектроскопии ЯМР ^{13}C использовались достаточно редко. Возможно более широкое их применение позволило бы получить дополнительную ценную информацию.

3. В тексте диссертационной работы данные электрохимических исследований даются последовательно, раздел за разделом. Возможно, было бы удобнее собрать их в одном месте для лучшего восприятия материала.

4. Данные структурных исследований представлены в виде рисунков и подписей к ним, перечисляющих основные длины связей и некоторые другие параметры. Иногда обсуждение отстоит на несколько страниц от соответствующего рисунка, что заметно затрудняет восприятие материала. Следовало бы более тщательно продумать способы представления данных.

5. Обсуждение описанных в литературе структурных данных на стр. 75 в значительной степени повторяется на стр. 80, хотя и под несколько другим углом.

6. Попадают отдельные опечатки и неточности в тексте.

Однако следует отметить, что указанные выше замечания не имеют принципиального характера и не оказывают влияния на общую высокую оценку работы, которая, несомненно, является крупным вкладом в развитие элементоорганической химии.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании научного семинара Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (15 апреля 2021 года; протокол № 4).

Заключение

По **актуальности** темы, **объему** проведенных экспериментов, **разнообразию** использованных методов, **научной новизне**, **практической значимости** полученных результатов, обоснованности сделанных выводов и уровню исполнения представленная работа является логически законченным исследованием и **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 степени доктора наук, а ее автор, Муратов Дмитрий Викторович, безусловно, **заслуживает** присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – *химия элементоорганических соединений*.

Отзыв составил:

Главный научный сотрудник лаборатории фотобионики
отдела динамики химических и биологических процессов ФИЦ ХФ РАН

доктор химических наук

E-mail: avlobanov@mail.ru

Тел. +7 495 939-73-50

Лобанов Антон Валерьевич

22, 04. 2021 г.

Подпись д.х.н. А.В. Лобанова заверяю

Ученый секретарь ФИЦ ХФ РАН

кандидат химических наук



М.Н. Ларичев

Сведения о ведущей организации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

E-mail: icp@chph.ras.ru

телефон: +7(499) 137-29-51

119991, Москва, ул. Косыгина, д. 4