

УТВЕРЖДАЮ

директор ИНЭОС РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А.



«13» января 2021 года

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова»
Российской академии наук

Диссертация «Трехпалубные комплексы с пятичленными борсодержащими циклическими лигандами» выполнена в лаборатории π -комплексов переходных металлов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертации соискатель, Муратов Дмитрий Викторович, работал в ИНЭОС РАН в должности старшего научного сотрудника.

В 1987 году Муратов Д.В. окончил Химический факультет МГУ им. М.В. по специальности «Химия». Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез новых катионных кластеров переходных металлов» защитил в 1995 году в совете при ИНЭОС РАН по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

В ходе обсуждения доложенных результатов диссертационного исследования были заданы следующие вопросы:

– д.х.н. Осипов С.Н.: Какие преимущества и недостатки имеет используемый вами подход стэкиг-реакций по сравнению с ранее использовавшимися методами?

– д.х.н. Брегадзе В.И.: С чем по вашему мнению связана повышенная устойчивость трехпалубных комплексов, содержащих бор?

– д.х.н. Перекалин Д.С.: Какое влияние на протекание реакций оказывает выбор растворителя?

– д.х.н. Шубина Е.С.: Какими физико-химическими методами вы пользовались для установления структур ваших соединений?

По итогам обсуждения на заседании коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Муратова Д.В. посвящена разработке эффективных и селективных методов синтеза трехпалубных комплексов на основе борсодержащих циклических π -лигандов. Актуальность исследования обусловлена широким использованием металлоорганических соединений в катализе, медицине и других областях народного хозяйства.

Автором установлено, что подход, основанный на использовании реакций электрофильного стэкинга между моноядерными сэндвичевыми соединениями и частицами $[ML]^{n+}$, является эффективным для направленного синтеза трехпалубных комплексов, содержащих 5-членные борсодержащие циклические лиганды. На основе этого метода был получен широкий круг ранее неизвестных нейтральных и катионных трехпалубных комплексов с мостиковыми борольным C_4B_5 и диборолильным $C_3B_2H_5$ лигандами, а также ряд четырехпалубных комплексов.

Разработан метод синтеза димерных галогенидных комплексов трехпалубного типа $[CrCo(\mu-C_3B_2Me_5)MX_2]_2$, которые могут служить синтонами трехпалубных частиц $\{CrCo(\mu-C_3B_2Me_5)M\}$. На основе этих

комплексов синтезирован большой ряд производных с различными π - и π -лигандами. Впервые показана возможность генерирования трехпалубных катионных фрагментов, что позволило расширить синтетические возможности в этой области. Так, были получены первые примеры дикатионных трехпалубных комплексов с μ -диборолильным лигандом.

Впервые синтезирован трехпалубный комплекс $[\text{CrCo}(\mu\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$, в котором α -карбениевый центр стабилизирован за счет взаимодействия с атомом рутения. Последующая функционализация позволила получить функционально замещенные производные трехпалубных комплексов. С помощью метода РСА и DFT-расчетов показано, что в случае трехпалубного катиона $[\text{CrCo}(\mu\text{-C}_3\text{B}_2\text{Me}_5)\text{Ru}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2)]^+$ наблюдается повышенная стабилизация α -карбениевого атома углерода, которая осуществляется за счет вклада фульвеновой структуры $\text{C}_5\text{Me}_4\text{CH}_2$ -лиганда.

На основе электрохимических методов проведено исследование окислительно-восстановительного поведения синтезированных трех- и четырехпалубных комплексов. Показано, что в большинстве случаев наблюдаемые процессы одноэлектронного окисления и восстановления обратимы; при этом многие комплексы ведут себя как полностью делокализованные системы.

С помощью данных рентгеноструктурных исследований установлено, что в синтезированных трехпалубных комплексах наблюдается удлинение расстояний M –(мостиковый лиганд) и сокращение расстояний M –(терминальный лиганд) по сравнению с соответствующими расстояниями в исходных моноядерных сэндвичевых соединениях.

На основе экспериментальных и теоретических методов исследована природа химической связи металл–лиганд в синтезированных комплексах и установлено, что анионы $[\text{CrCo}(1,3-$

$C_3B_2R_5)^-$ и $[C_5R_5]^-$ ($R = H, Me$) проявляют сходные свойства в отношении координации с переходными металлами.

Все исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором или при его непосредственном участии, а результаты этих исследований вполне достоверны, так как базируются на полученных соискателем экспериментальных данных и подтверждаются результатами других ученых, работающих в данной области науки.

Полученные результаты создают основу для целенаправленного металлоорганического синтеза трех- и четырехпалубных комплексов и их использования для дизайна соединений с заданными структурой и свойствами. Большинство описанных реакций протекают в мягких условиях (комнатная температура) с высокими выходами, что делает предложенные методы пригодными для синтеза даже малоустойчивых соединений.

Работа полностью соответствует специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Материалы диссертации достаточно полно представлены в печатных работах, опубликованных соискателем. По материалам диссертации опубликовано 26 статей и 2 обзора в отечественных и международных рецензируемых журналах.

Диссертационная работа «Трехпалубные комплексы с пятичленными борсодержащими циклическими лигандами» Муратова Дмитрия Викторовича соответствует критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, является научно-квалификационной работой. Диссертационная работа Муратова Д.В. рекомендуется к защите на диссертационном совете ИНЭОС РАН Д 002.250.01 по присуждению ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Заключение принято на расширенном заседании лаборатории п-комплексов переходных металлов ИНЭОС РАН с участием членов диссертационного совета Д 002.250.01 13 января 2021 года. Присутствовало на заседании 10 человек (д.х.н., проф. Брегадзе В.И. (член совета); д.х.н., проф. Шубина Е.С. (член совета); д.х.н., Осипов С.Н. (член совета); в.н.с., д.х.н. Логинов Д.А. (член совета); с.н.с., д.х.н. Перекалин Д.С.; н.с., к.х.н. Виноградов М.М.; н.с., к.х.н. Трифонова Е.А.; н.с., к.х.н. Швыдкий Н.В.; н.с. Шульпина Л.С.; м.н.с. Потоцкий Р.А.

Результаты голосования:

«за» – 10 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Логинов Д.А.

Секретарь коллоквиума

д.х.н. Перекалин Д.С.