

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки

Института общей и неорганической химии

Российской академии наук

член-корреспондент РАН

  
В.К.Иванов



#### Отзыв

Ведущей организации - Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии Российской академии наук на диссертационную работу Савкова Б.Ю. «Превращения гетероциклических аминов и галогенуглеводородов в координационной сфере гидрокарбонильного кластерного комплекса (( $m-H$ )<sub>2</sub> Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>), представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Савкова Б.Ю. посвящена исследованию активации и превращений галогенуглеводородов и аминов в координационной сфере кластерных карбонилат-анионов осмия. В задачи исследования входило:

- изучение превращений ряда гетероциклических аминов (морфолина, тиоморфолина, пиперидина) и хлористого метилена в координационной сфере кластерных карбонилат-анионов осмия;
- исследование реакционной способности насыщенных (отличных от  $CH_2Cl_2$ ) и непредельных хлор- и фторуглеводородов в реакциях с кластерным карбонилат-анионом осмия и аминами;
- исследование свойства некоторых синтезированных кластерных комплексов;

- изучение возможностей синтеза оптически активных кластерных комплексов на основании полученных результатов реакций  $[(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}]$  с галогенуглеводородами и аминами;
- поиск способов синтеза кластерных комплексов осмия с непердельными лигандами с использованием слабоосновных аминов;
- идентификация всех вновь полученных соединений с использованием методов спектроскопии (ИК-, ЯМР-, масс-спектроскопии), рентгеноструктурного и элементного анализа.

Поиск оптимальных условий образования и разрыва С–С, С–Н и С–N связей всегда являлось актуальной задачей для исследователей, так как такие реакции часто играют ключевую роль в технологических цепочках производства важнейших органических, элементоорганических и металлоорганических соединений. Это обусловлено тем, что при современном развитии промышленности и других направлений народного хозяйства требуются новые материалы различной природы и назначения. Практически все процессы образования и разрыва С–С, С–Н и С–N связей происходят с использованием катализаторов, в основном, металлокомплексных. Активация насыщенных углеводородов в нормальных условиях или близких к таковым до сих пор полностью не решена. Но, и синтезы новых органических соединений исходя из функционализированных углеводородов сопряжены с многочисленными проблемами, для решения которых необходимы оригинальные исследования. Настоящей работе изучается активация аминов и галогенуглеводородов, прежде всего, хлоруглеводородов, наименее реакционноспособных среди своих аналогов. Делается это оригинальным способом – для активации хлор- и фторуглеводородов используется отрицательно заряженный гидридокарбонильный кластер. И если примеры активации галогенуглеводородов моноядерными металлат-анионами, пусть и

немногочисленные, известны, то в химии кластерных комплексов аналогичные примеры отсутствуют. Следует отметить, что в процессе исследований автор вышел на очень интересную и важную тему – синтез и исследование свойств металлокластерных карбенов, которые в настоящее время интенсивно синтезируются и изучаются преимущественно с точки зрения их каталитических свойств. Результаты исследований сложных превращений органических соединений, представленных в настоящей работе, важны с точки зрения развития новых представлений координационной химии и катализа. При дальнейшем успешном развитии работы её результаты могут найти практическое применение.

Диссертация состоит из трёх глав, содержит введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, заключение, выводы, список цитируемой литературы (122 наименования), приложение, в котором приведены некоторые рентгеноструктурные данные вновь полученных соединений.

*Во введении* отражена актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость проведённых исследований, приведены положения выносимые соискателем на защиту, список публикаций и конференций, на которых была апробирована работа.

В первой части *литературного обзора* критически рассматриваются различные типы реакций окислительного присоединения с точки зрения отнесения их к нуклеофильным реакциям. Автор обсуждает нюансы такого подхода и описывает ряд противоречий в принятой трактовке реакций такого типа. Основная часть литературного обзора посвящена анализу реакций металлат-анионов с органическими электрофилами. Вначале описываются типы металлат-анионов и электрофилов, сведения о которых известны на настоящее время. Затем коротко обсуждается влияние лигандов на

нуклеофильные свойства металл-анионов. Приводятся конкретные данные, указывающие, что нуклеофильность металл-анионов зависит не только от основности лигандов, но и их стереохимических свойств. Основное внимание в литературном обзоре автор уделил анализу нуклеофильных реакций металл-анионов с фторсодержащими органическими соединениями. Это вполне обоснованный выбор, так как именно фторорганические соединения являются основными известными электрофилами участвующими в нуклеофильных реакциях с металл-анионами. Как и можно было ожидать, наиболее реакционноспособными реагентами этого ряда являются ненасыщенные фторорганические соединения - полифторолефины, перфторалкины, различные производные фторбензолов и азотсодержащих фторароматических соединений. Автор указывает, что механизмы этих реакций изучены недостаточно и описание таких реакций не отражают их реальную сложность. Отдельно рассматриваются реакции с электрофилами отрицательно заряженных халькогенсодержащих карбонильных комплексов. Автор акцентирует внимание на особенность таких нуклеофилов, которая заключается в том, что их реакционноспособность обусловлена локализацией отрицательного заряда на халькогенидных лигандах, а не на металле. Интересные материалы в обзоре приводятся по малоизученным галогенофильным реакциям, особенность которых заключается в том, что атака нуклеофила осуществляется не на атом углерода а на атом галогена. И, в заключение рассматриваются данные об активации хлористого метилена, из которых следует, что имеются только несколько примеров его активации в нормальных условиях - в остальных случаях применялась высокая температура, повышенное давление и т.д..

*Во второй главе* приведены способы очистки растворителей и некоторых реагентов, методики синтеза кластеров, методы выделения, очистки и идентификации продуктов реакции. Для идентификации вновь

синтезированных соединений использовался большой набор методов: различные типы хроматографии, методы колебательной спектроскопии, различные методики ЯМР на ядрах протона, углерода, фтора, рентгеноструктурный анализ и элементный анализ. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений, так как они подтверждались совокупностью названных методов.

*В третьей главе* последовательно рассматриваются все результаты проделанной соискателем экспериментальной работы. Следует отметить, что настоящая работа является продолжением исследований по активации и взаимодействиям сразу трёх органических молекул (двух молекул хлористого метилена и молекулы амина) в координационной сфере отрицательно заряженного трёхосмиевого кластера. Три принципиальных момента отличают настоящую работу от предшествующей. Первое – в настоящей работе исследовалось влияние на ход таких реакций второго гетероатома в аминах. Второе – изучалось влияние стереохимических факторов на превращения аминов и хлоруглеводородов в координационной сфере отрицательно заряженного кластера. И третье – исследовалось влияние типа галогена на ход таких превращений. В результате, было установлено, что замена ациклических аминов на морфолин, содержащий в гетероцикле кроме атома азота и атом кислорода приводит к более значимым изменениям в реакции, чем можно было предположить – возникает второе её направление. Наряду с образующимся, как и в случае использования ациклических аминов, кластера с енаминовым лигандом, в качестве основного продукта был выделен кластер с кабеновым лигандом. Нужно отметить, что сборка карбенового лиганда из двух молекул хлоруглеводорода и амина (вообще из трёх органических молекул) с использованием металлокомплекса является оригинальным методом синтеза соединений такого типа. По существу обнаруженная реакция является яркой демонстрацией потенциальных возможностей кластерных

металлокомплексов, способных на нескольких металлоцентрах в нормальных условиях осуществлять такие сложные превращения. Так как при замене ациклических аминов на морфолин были изменены сразу два условия реакции – использование циклических аминов вместо ациклических и введение в амин второго гетероатома (кислорода), то автору пришлось последовательно выяснять, какое из двух изменений явилось причиной образования карбенового лиганда. Эксперимент показал, что введение кислорода в ациклические амины не повлияло на направление реакции. Замена атома кислорода на атом серы (использование тиоморфолина) или на группу  $-SH-$  (использование пиридина) повлияло только на соотношение выходов основных продуктов реакции. На основании этих данных автор делает обоснованный вывод, что на направление реакции повлияла замена ациклических аминов на шестичленные циклические. Во всех реакциях кластер с карбеновыми лигандами образуется в виде двух устойчивых изомеров (не переходят друг в друга при нагревании их раствора до  $\sim 100^\circ C$ ) – заторможенных ротамеров относительно связи  $Os-C$  (или  $C-N$ , что тоже вероятно), то есть, реакция стереоспецифична. Удивительно то, что карбеновый лиганд образуется только с шестичленными гетероциклами, с пятичленными и семичленными образуются только кластеры с енаминовыми лигандами. Влияние стереохимических факторов было подтверждено автором в дальнейшем, по результатам исследования реакций с алкилзамещёнными морфолином и пиперидином.

Автор много внимания уделяет изучению механизма исследуемых реакций, но делает это он посредством стереохимических реакций, так как кинетические исследования невозможны вследствие образования в реакционной среде набора аддуктов карбонильных кластеров с аминами. Заменой в реакции хлористого метилена на хлорэтилены удалось прояснить одну из стадий реакции. Предполагалось, что при взаимодействии кластерного

карбонилат-аниона с хлористым метиленом вначале образуется координированный винилиденхлорид, который затем реагирует с амином. В действительности реакции с применением хлорэтиленов протекают намного быстрее и с большими выходами, чем с хлористым метиленом. Для подтверждения гипотезы о синхронности процессов отрыва амином терминального атома водорода и нуклеофильной атаки атома металла на электрофил было специально синтезировано несколько кластерных металл-анионов и исследована их реакционная способность относительно хлоруглеводородов. Автор также пытался исследовать механизм реакции, используя мониторинг реакционных растворов методом ЯМР. Правда, значимых результатов получить не удалось вследствие образования в растворах набора всё тех же аддуктов карбонильного кластера с аминами.

В нуклеофильных реакциях кластерного карбонилат-аниона с электрофилами была исследована и реакционная способность фторсодержащего углеводорода – трифторхлорэтилена. Было установлено, что при использовании трифторхлорэтилена фтор входит в состав лигандов образующихся комплексов в то время как хлор не входит. Автор объясняет это значительно более высокой энергией связи C–F (448 кДж/моль) в сравнение с энергией связи C–Cl (326 кДж/моль).

Интересное решение вопроса было найдено автором при разработке методов синтеза оптически активных кластеров, содержащих в лигандах фрагменты оптически активных аминокислот. В связи с тем, что основность аминокислот и их производных недостаточна для отрыва атома водорода от кластера  $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  в реакцию дополнительно вводилось более сильное, но мало реакционноспособное основание. В результате задача была успешно решена – получен ряд оптически активных кластеров. Одновременно с решением задачи синтеза новых соединений были получены важные данные общего плана. Было установлено, что кластерный карбонилат-анион,

используемый в этой работе как основание, не рацемизует такие СН- кислоты как эфиры аминокислот.

Проведя анализ полученных данных и используя имеющиеся в этой области химии литературные данные автор предлагает вероятную схему превращений гетероциклических аминов и галогенуглеводородов в координационной сфере кластерного карбонилат-аниона осмия.

По работе есть несколько замечаний:

1. Четвёртый пункт в задачах работы (во введении) представленный диссертантом как необходимый для выполнения диссертационной работы написан расплывчато.
2. Некоторые из соединений, синтезированные автором данной работы, были получены ранее другими способами. И хотя автор в обсуждении своих результатов коротко сообщает об этих работах и приводит на них ссылки, тем не менее, логично было бы рассмотреть эти данные более подробно в литературном обзоре.
3. Из материалов диссертации не ясно, рассматривался ли автором альтернативный вариант активации галогенэтиленов через образование  $\pi$ -комплексов с кластерами, т.е. типичный способ активации непредельных углеводородов и их производных металлокомплексами.
4. В задачи работы входило исследование полученных соединений методом масс-спектрометрии, но во второй и третьей частях диссертации результатов использования этого метода не наблюдается.
5. Как в любой хорошей работе имеются опечатки и неточные выражения

Высказанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую оценку работы. Диссертация Савкова Б. Ю. представляет собой



достаточно полное и глубокое исследование, проведённое на высоком научном уровне. Работа диссертанта вносит определённый вклад в фундаментальные представления химии полиядерных комплексов и имеет хорошие перспективы развития в плане использования полученных данных в катализе. Личный вклад диссертанта на всех этапах выполнения работы не вызывает сомнения. Текст автореферата и публикации правильно отражают содержание диссертации. Работа хорошо апробирована. Материалы диссертации опубликованы в трёх рецензируемых научных журналах входящих в перечень ВАК, которые также входят в индексируемую международную систему цитирования Web of Science и имеют высокий импакт фактор. По результатам диссертации сделан ряд докладов на представительных российских и международных конференциях.

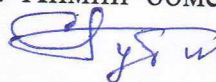
Результаты диссертационной работы можно рекомендовать для использования следующим организациям: ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, МГУ им. М.В. Ломоносова, НГУ (Новосибирск).

По актуальности, новизне, научному уровню выполнения сформулированной задачи диссертационная работа Савкова Борис Юрьевич «Превращение гетероциклических аминов и галогенуглеводородов в координационной сфере гидридокарбонильного кластерного комплекса  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ » полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от 30.07.2014 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям и может рассматриваться как завершённая научно-квалификационная работа, а её автор, Савкова Борис Юрьевич заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании секции «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов» Учёного совета ИОНХ РАН (протокол №1 от 11.0118)

Отзыв составил:

Главный научный сотрудник лаб. Химии обменных кластеров, док. хим. наук, профессор

 С. П. Губин

119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Телефон: (495) 954-71-36

Адрес электронной почты: [gubin@igic.ras.ru](mailto:gubin@igic.ras.ru)

Подпись Губина заверяю

Учёный секретарь ИОНХ им. Н.С. Курнакова

д.х.н. М. Н. Бреховских



