

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА ЧУПАХИНА Алексея Павловича
НА ДИССЕРТАЦИЮ Б. Ю. САВКОВА

«ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ И ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ
В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНОГО КЛАСТЕРНОГО
КОМПЛЕКСА $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ »,

*представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия*

Оценка актуальности темы работы. Цель работы Б. Ю. САВКОВА – исследование реакций кластерных карбонилат-анионов осмия с несколькими органическими соединениями – аминами и галогенуглеводородами. Эта тема одновременно отражает проблемы химии кластерных комплексных соединений, химии аминов и «активации» галогенуглеводородов.

Химия аминов хорошо изучена. Свойства кластерных карбонильных комплексов осмия исследованы фрагментарно. Исследования активации галогенуглеводородов важны с точки зрения использования их в качестве исходных реагентов для синтеза более сложных новых органических соединений, а также для разработки способов обезвреживания и утилизации опасных отходов химических производств. Пересечение трёх таких координат исследования в одной точке представляется очень актуальным и интересным по нескольким причинам.

1) Хотя кластерные металлокомплексы получены и исследуются достаточно давно, химия их анионных форм пока изучена недостаточно. Любые новые сведения о строении и химических свойствах этих соединений расширяют наши знания и круг возможностей их применения. Кластер $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ сочетает высокую реакционную способность (вследствие наличия кратной связи и лабильных атомов водорода) и одновременно высокую устойчивость (вплоть до $\sim 100^\circ\text{C}$). Это делает его и его производные перспективными соединениями для осуществления участия нескольких металлоцентров кластера в активации нескольких органических молекул в относительно мягких условиях. В работах непосредственных предшественников Б. Ю. САВКОВА, исследовательской группы В. А. Максакова 2003–2011 гг. (в частности, в диссертации М. Ю. Афолина), было показано, что карбонилат-анион $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{L}]^-$, образующийся *in situ* при отрыве аминами атома водорода от кластера $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ в виде протона, способен одновременно активировать галогенуглеводород и амин. В результате превращений галогенуглеводородов и аминов в координационной сфере трехосмиевых кластеров при комнатной температуре происходит разрыв связей C–H, C–N, C–Cl, C–Os и образование новых связей C–C, C–N, Os–C. Этот результат открывает широкие синтетические возможности осмиевых карбонилат-анионов. В первых работах круг этих возможностей, факторы влияющие на реакции и т. п. определены не были.

2) Проблема активации галогенуглеводородов также изучается давно и интенсивно из-за её важности для практики. Вследствие устойчивости этого класса соединений они вступают в реакции в довольно жёстких условиях. Поэтому происходит поиск эффективных катализаторов таких реакций, среди которых фигурируют и металлокомплексные катализаторы (не кластерные, моноядерные), однако к существенным «смягчениям» условий реагирования они не приводят.

Постановка работы по системному исследованию химии карбонилат-анионов осмия и проверке возможности использовать их для активации различных галогенуглеводородов представляется логичной и актуальной. Если попробовать сформулировать идею диссертационной работы в одном предложении, то получится примерно следующее: изучение влияния замены ациклических аминов на гетероциклические и хлоруглеводородов на фторуглеводороды на протекание реакций активации и химических превращений нескольких органических соединений (галогенуглеводородов и аминов) в координационной сфере кластерного карбонилат-аниона $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$. Как показало диссертационное исследование, эта идея более чем оправдалась: такая замена привела к появлению нового маршрута реакции – образованию карбенового лиганда.

Общая характеристика работы. Диссертация изложена на 105 стр. текста, в том числе 83 рисунка, 9 таблиц, и включает «Введение» (6 стр.), «Обзор литературы» (Гл. 1, 24 стр.), «Экспериментальную часть» (16 с., Гл. 2), «Обсуждение результатов исследований» (36 с., 40 рис. и 8 табл., Гл. 3), «Заключение» (1 стр.), «Основные выводы и результаты» (1 стр.), «Благодарности» (1 стр.), «Список литературы» (11 стр. и 122 библиографических ссылки) и «Приложение» (5 стр., на которых представлены структурные параметры и изображены независимые части кристаллических ячеек синтезированных соединений).

В литературном обзоре достаточно подробно рассматриваются реакции окислительного присоединения и связь таких реакций с нуклеофильными свойствами металлокомплексов. Далее достаточно широко рассмотрены реакции металлокомплексов с различными галогенсодержащими (не только галогенуглеводородами) соединениями. Материал изложен чётко, системно, что позволяет судить о высокой эрудиции и понимании исследуемого предмета соискателем. Хотя вызывает удивление то, что отсутствуют какие-либо примеры реакций или вообще свойства (структура, устойчивость, известные реакции и т. п.) основного исследуемого объекта, $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, и его производных.

Методическая часть (Глава 2) изложена согласно общепринятым в химической литературе требованиям и не вызывает нареканий. Единственное – следовало бы изложить методику синтеза основного объекта исследования, $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, не ограничиваясь ссылкой на соответствующую публикацию.

Изложение результатов исследования (Глава 3) начинается с *раздела 3.1. Введение*, в котором наконец (хотя и очень кратко) приводятся некоторые важнейшие для логики изложения свойства исходного реагента $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ и формулируется постановка задачи, что логичнее было бы сделать в конце литературного обзора.

Далее структурированно ещё в 8 разделах изложены и обсуждены результаты исследования реакций $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ одновременно с аминами (с одной стороны) и хлоруглеводородами: морфолином и CH_2Cl_2 (*раздел 3.2*), гетероциклическими тиоморфолином, пиперидином и CH_2Cl_2 в сравнении с теми же его реакциями с ациклическими метиловым эфиром пропаноламина и триэтанололамином (3.4), 2,6-диметилтиоморфолином, 2,6-диметилпиперидином и CH_2Cl_2 (3.5), реакции анионных форм осмиевого комплекса, $[(\mu\text{-CO})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$ и $[(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^{2-}$ с диэтиламином, морфолином и CH_2Cl_2 (3.7), реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с хлорэтиленами (*транс*-1,2-дихлорэтиленом, 1,1-дихлорэтиленом, трихлорэтиленом) и диэтиламином и морфолином (3.8), реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с диэтиламином, морфолином и трифторхлорэтиленом (3.9), реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с диэтиламином, морфолином и хлороформом и $\text{CHCl}_2\text{C}\equiv\text{N}$ (3.10), реакции $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с эфирами аминокислот (аланина, триптофана, метионина, тирозина) и CH_2Cl_2 (3.11). Кроме этого, отдельно в *разделе 3.3* исследован вопрос о природе полученных комплексов (на примере $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-Cl})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]$ (4) и $[(\mu\text{-H})(\mu\text{-OMe})\text{Os}_3(\text{CO})_9\text{C}(\text{CH}_3)\text{NC}_4\text{H}_8\text{O}]$ (7)). В *разделе 3.6* систематизированы как полученные автором экспериментальные данные, так и известные из литературы, позволившие предложить схему изученных реакций $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с аминами и галогенуглеводородами.

В целом работа представляет собой комплексное исследование, как по объектам (здесь и неорганическая химия кластерных комплексных соединений металлов, и органическая химия аминов и галогенуглеводородов, и металлоорганическая химия – в некоторых соединениях образуется связь металл – углерод), так и по подходам (и синтез новых кластерных металлокомплексных соединений, и исследование химических свойств этих соединений, и предложение нового способа «активации» галогенуглеводородов). К оценке синтетических и «физико-химических» (условно) работ в химии применяются несколько разные критерии. В данном случае работу нельзя разбить на отдельные «синтез» и «исследование реакций», «реакции неорганических комплексов» и «органических аминов», она является одним целым и по постановке, и по исполнению, и по выводам – вследствие природы изучаемых объектов и процессов.

Работа написана хорошим русским языком, неплохо структурирована, хорошо и к месту иллюстрирована рисунками и таблицами. Поражает отсутствие опечаток (первую удалось обнаружить только на стр. 84)!

Оценка новизны и значимости результатов, степени обоснованности выводов и выносимых на защиту положений. Разделение продуктов реакций производили методом ТСХ, количественно. Специфика исследованных веществ такова, что наиболее адекватно можно было идентифицировать их с использованием ИК-спектроскопии и ЯМР (по ^1H , ^{13}C , и, где возможно, по ^{19}F). Кроме этого, для многих полученных соединений определён элементный состав и кристаллическая структура. Совокупность использованных исходных реагентов, методик синтеза, методов разделения, анализа и идентификации продуктов реакций позволяет судить о достоверности полученных результатов: факт получения перечисленных в работе 27 кластерных комплексов (кристаллическая структура определена для 10 из них) на основе $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с различными лигандами указанного состава и строения сомнения не вызывает.

Для выяснения природы изомерии полученного соединения **4** специально проведена серия ЯМР-измерений при различных температурах и конформационный анализ, из которых следует, что полученные изомеры **4** являются заторможенными ротамерами. Для выяснения природы полученных комплексов на примере соединения **4** проведено отдельное исследование протий/дейтериевого обмена **4** с CD_3OD . В совокупности с данными ИКС это позволило сделать вывод о Фишеровской (а не Шроковской) природе карбенового комплекса.

Итак, как перечисленные в отзыве, так и приведенные в диссертации, хотя и не упомянутые здесь научные результаты по синтезу ряда осмиевых комплексов и исследованию одновременных реакций $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с различными аминами и галогенуглеводородами достоверны. Выводы 1 и 3-6 (стр. 88) являются по сути результатами и достоверны по умолчанию (при признании достоверными результатов). Вывод 2 о стереохимии аминов как причине отличия в реакциях ациклических аминов от гетероциклических также основан на полученных достоверных результатах. Выводы 7 и 8 представляют собой максимально вероятные и обоснованные на данном этапе понимания гипотезы о маршруте и механизме изученных реакций. Эти схемы совершенно необходимы как отправной пункт для дальнейших исследований, в ходе которых они будут уточнены, исправлены и дополнены.

Все пять выносимых на защиту положения обоснованы и доказаны:

1) показано, как именно реагируют одновременно амины и галогенуглеводороды с $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, как координируются присоединяемые лиганды;

2) с ациклическими аминами (в отличие от гетероциклических) образуются исключительно комплексы с енаминовыми лигандами;

3) замена хлора на фтор в галогенуглеводороде существенно влияет на продукты реакции: атомы F из трифторхлорэтилена входят в состав лигандов, атомы Cl из хлорэтиленов – нет;

4) разработан метод синтеза оптически активных кластеров осмия из $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ и эфиров аминокислот;

5) данные по строению и свойствам новых полученных соединений получены и приведены в работе, они достоверны.

Работа Б. Ю. САВКОВА логично продолжает исследование реакций карбонилат-анионов $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ с аминами и галогенуглеводородами, начатые В. А. Максаковым с коллегами.

Наибольшее значение имеют следующие результаты работы.

I. Расширены знания о кластерных комплексах осмия – получены новые комплексы, установлено их молекулярное строение и кристаллические структуры некоторых из них, их СН кислотность (Фишеровская природа) и некоторые реакции и др. Впервые в реакциях активации органических молекул используется кластерный анион, а не нейтральный или положительно заряженный комплекс.

II. Впервые описываются реакции кластерных комплексов, в координационной сфере которых активируются и взаимодействуют между собой сразу три органические молекулы: две молекулы CH_2Cl_2 и амин.

III. Показано, что рутинно рассматривающийся как инертная среда для реакций металлокомплексов CH_2Cl_2 (и другие галогенуглеводороды) может вступать в реакции в мягких условиях (комнатная температура или даже ниже – для хлороформа).

Последнее имеет прикладной потенциал для разработки катализаторов переработки и/или утилизации токсичных галогенуглеводородных отходов.

Все приведённые в диссертации результаты (факты синтеза новых соединений осмия, установление их состава, строения, некоторых промежуточных продуктов, выяснение природы изомерии **4**, установление природы полученных комплексов, предложенная схема протекания изученных реакций и другие) являются оригинальными (получены автором в сотрудничестве с научным руководителем и соавторами) и новыми, ранее не публиковавшимися (что подтверждается публикацией результатов исследований в рецензируемых специализированных научных журналах).

Замечания по изложению материала в диссертации.

Принципиальных опровержений или возражений по полученным результатам, выводам и выносимым на защиту положениям нет. Но имеются достаточно серьезные замечания по представлению работы.

1. В обзоре литературы совершенно отсутствуют какие-либо сведения о главном исходном соединении, $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, (очень кратко они приведены в *разделе 3.1* и далее кое-где, разбросанно, в Главе 3), но этого недостаточно и очень неудобно для читателя.

2. В автореферате утверждается (стр. 8), что «обзор литературы завершается постановкой задачи...», чего в конце главы 1 не обнаруживается. Таковую постановку можно увидеть (и то недостаточно чётко) в начале Главы 3, в 3.1.

3. В работе исследованы десятки комбинаций реагентов (различные формы исходного осмиевого комплекса; различные амины; различные галогенуглеводороды), но не приведено обобщающего материала (в форме таблицы или иной), из которого читателю было бы ясно, какие именно реакции изучены, какие именно продукты получены.

4. В Экспериментальной части (Глава 2) не приведена методика синтеза основного реагента, $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$, а только ссылка на соответствующую публикацию. Следовало привести саму методику.

5. Отклонение одноэлектронного переноса в реакции карбонилат-аниона с атомом С от CH_2Cl_2 *только* на основании отсутствия соответствующих данных в спектрах ЭПР не представляется убедительным. Тем более, что в диссертации не описана методика проведённых опытов (концентрация ловушек, чувствительность методики). Конечно, доказывать отсутствие чего-либо всегда труднее, чем наличие, но для большей степени убедительности следовало привести и иные аргументы.

6. В таблице полученных соединений не отражено наличие изомеров у соединений **4** и **10** – а ведь изомеры имеют такой же «статус», как и отличные по составу вещества. Таким образом, в списке на стр. 10 должно быть не 27, а 29 полученных соединений.

7. Имеется ряд терминологических неточностей и ошибок:

стр. 14: «...невозможности точного определения степени окисления...» – должно быть «...условности понятия степень окисления...»;

стр. 14, 23; *йод* – нужно иод;

стр. 15, 21: *метилюдид* – иодметан.

Соответствие диссертации формальным требованиям. Тематика работы соответствует специальности «неорганическая химия» (хотя круг рассматриваемых вопросов шире – но такова логика исследования). Объём полученных результатов превышает минимально необходимый для квалификационной работы для получения учёной степени кандидата химических наук. Объём текста не превышает предельный. Автореферат (за исключением замечания 2) полностью и адекватно отражает содержание диссертации и опубликованных работ. Количество публикаций в рецензируемых работах – 3 – достаточное, все статьи опубликованы в рекомендованных ВАК журналах, они адекватно отражают основное содержание диссертации.

Итоговая оценка. Работа Б. Ю. САВКОВА – пример комплексного исследования, одновременно синтетического и физико-химического изучения протекающих в сложной реакционной системе процессов. Поставленная в квалификационной работе цель – изу-

читать протекание реакций в сложной смеси трёх реагентов (осмиевого кластера, амина и галогенуглеводорода) выполнена, как бонус получен ряд новых соединений осмия с разнообразными лигандами (можно трактовать и наоборот: получен ряд новых комплексов, и как бонус – изучено протекание реакций, выделены некоторые промежуточные продукты, предложена схема реакции). При любой трактовке работа соответствует специальности «неорганическая химия». По своей актуальности, новизне, научной значимости и прикладному потенциалу, объёму и достоверности полученных результатов и сделанных из них выводов диссертация «ПРЕВРАЩЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ И ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНОГО КЛАСТЕРНОГО КОМПЛЕКСА $[(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}]$ » является законченной научно-квалификационной работой, полностью соответствующей критериям п. 5 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, САВКОВ Борис Юрьевич, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Профессор кафедры общей химии

ФГАОУВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

кандидат химических наук, доцент

Чупахин Алексей Павлович

15.01.2018

630090, г. Новосибирск, Ул. Пирогова, 2
Тел. +7 (383) 3634337
e-mail; gchem@fen.nsu.ru

Подпись Чупахина А.П. заверяю

Ученый секретарь НГУ
Кандидат химических наук



Е.А. Тарабан