

В диссертационный совет Д 003.051.01  
при ИНХ СО РАН,  
проспект Академика Лаврентьева 3,  
Новосибирск 630090,  
Российская Федерация

### О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Савкова Бориса Юрьевича  
**«Превращения гетероциклических аминов и галогенуглеводородов в  
координационной сфере гидридокарбонильного кластерного комплекса  
[( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>]»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.01 «неорганическая химия»

**Актуальность темы исследования.** Поиск новых подходов к активации малых органических молекул для осуществления селективных превращений с целью получения разнообразных функциональных производных и синтеза сложных соединений из простейших предшественников является насущной задачей, стоящей перед исследователями из многих отраслей химической науки. Существует много подходов в этой области, и главным из них является использование соединений переходных металлов как катализаторов. Большое внимание в исследованиях такого рода уделяют металлам платиновой группы, на основе которых уже создано множество каталитических систем, нашедших применение, как в лабораторной практике, так и в химической промышленности. Особое место в ряду платиновых металлов занимает осмий, обладающий рядом химических свойств, делающих его очень привлекательным для поиска новых превращений органических молекул. В первую очередь это касается карбонильных кластеров осмия, которые способны к многоцентровому связыванию и одновременной координации различных органических молекул, что обеспечивает эффективное взаимодействие координированных молекул в координационной сфере кластера. Поэтому предпринятое соискателем исследование по изучению влияния строения и природы простейших органических аминов и галогенпроизводных низших углеводородов на ход процессов активации и превращений этих соединений в координационной сфере кластерных карбонилат-анионов осмия представляется актуальным.

**Научная новизна исследований и полученных результатов.** Соискателем выполнено систематическое исследование взаимодействия малых органических молекул в координационной сфере трёхядерных карбонильных кластеров осмия, а именно – впервые изучена трёхкомпонентная реакция в системе трёхосмиевый кластер – галогенуглеводород – циклический амин, получено много новых научных данных и показано, что:

- (1) использование шестичленных гетероциклических аминов (морфолина, тиоморфолина, пиперидина) в реакции с кластером [( $\mu$ -H)<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>] и галогенуглеводородами приводит к стереоселективному образованию кластерных комплексов с карбеновыми лигандами [( $\mu$ -H)( $\mu$ -Cl)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(:C(R)NR'<sub>2</sub>)]]; установлено, что отличие ациклических аминов от гетероциклических в исследованных реакциях связано, прежде всего, со стереохимическими особенностями этих соединений;
- (2) не все амины одинаково реакционноспособны в отношении кластеров осмия в исследуемых системах, но применение дополнительных оснований позволяет

вовлекать в реакцию широкий круг аминопроводных, включая различные производные аминокислот;

- (3) химическое строение галогенуглеводородной компоненты, а также количество атомов галогена и их природа влияют на ход реакции и структуру образующихся продуктов.

Обнаруженная активация хлористого метилена и последующая сборка новых молекул из двух молекул хлористого метилена и одной молекулы амина на двух соседних атомах осмия трёхядерного кластера является принципиально новой реакцией. Полученные соискателем данные являются оригинальными и во многом не имеющими аналогов в мировой научной литературе.

**Степень обоснованности научных положений и выводов, достоверность полученных результатов.** Диссертационное исследование выполнено на современном уровне с использованием адекватного инструментария, как в части синтетических процедур, так и в части инструментальных физико-химических методов установления строения молекул (микроанализ, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, рентгеноструктурный анализ). Все полученные в работе соединения в достаточной мере охарактеризованы, а их структура надёжно установлена на основе анализа молекулярных спектров и данных монокристаллической дифрактометрии. Предложенные соискателем схемы механизмов многоступенчатых превращений в координационной сфере осмиевых кластеров достаточно обоснованы как сведениями из мировой литературы, так и детальным анализом результатов собственных экспериментов и не противоречат общехимическим представлениям.

**Значимость полученных результатов.** В ходе диссертационного исследования получено много новых данных о реакционной способности карбонильных трёхядерных кластеров осмия в отношении простейших органических молекул и показано, что такие кластеры участвуют в трёхкомпонентной реакции с образованием комплексов с карбеновыми лигандами. Диссертационная работа даёт пищу для размышлений в плане поиска путей дальнейших исследований. Соискатель на стр. 52 упоминает о том, что реакция некоторых трёхосмиевых кластеров с пиперазином приводит к образованию нерастворимых металлополимеров. Конечно, в контексте проводимых исследований это является побочным результатом, но может быть любопытно при изучении практических приложений кластерных соединений осмиевого ряда. Получение стереорегулярных нерастворимых осмиевых металлополимеров как таковых, или на подложке могло бы открыть новую страницу в химии карбонильных кластеров осмия.

**Содержание диссертации.** Диссертация представляет собой завершённое исследование и содержит значительный объём новых научных данных по превращениям простейших низкомолекулярных органических веществ в координационной сфере трёхядерных осмиевых кластеров, а именно – активации молекулы хлористого метилена и последующей сборке более сложных молекулярных конструкций в координационной сфере трёхядерного комплекса. В структуре диссертации есть все необходимые разделы, включая оглавление, введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, необходимые списки (новых соединений, сокращений, цитируемой литературы), заключение и выводы, благодарности, а также приложения. Все разделы содержат требуемую информацию в достаточном объёме. Диссертация написана ясным языком и легко читается. Автореферат диссертации полностью отражает основное содержание диссертации. Основные

результаты, приведенные в диссертации, опубликованы в профильных международных научных журналах и материалах отечественных и международных конференций.

**Замечания по оформлению.** В тексте диссертации обнаруживается ряд погрешностей.

- (1) Во введении в разделе «Актуальность темы» на стр. 4 соискатель пишет:

*«Однако углы между связями L–M–L в таких комплексах (~109° в тетраэдрах и ~90° в октаэдрах) не самые благоприятные для взаимодействия между координированными лигандами. В кластерных комплексах при координации тех же самых реагентов на соседних атомах металлов такой угол может быть близок к нулю, если оба реагента координированы на соседних атомах металла...»*

Однако упоминаемый в первом предложении угол L–M–L является по смыслу валентным углом, и «такой угол», упоминаемый во втором предложении, не может ни при каких обстоятельствах иметь нулевое или близкое к нему значение. Во втором предложении имеется в виду не валентный, а двугранный угол типа L–M–M–L.

- (2) Странно сформулирована практическая значимость (стр. 7): результаты любой научной работы — вне зависимости от её направленности и качества — можно использовать для обучения студентов. То, что данные РСА депонированы в специализированном хранилище, является результатом требований, предъявляемым к научным публикациям, и едва ли является практической значимостью.

- (3) Странно выглядит список сокращений на стр. 11:

в этом списке есть ЯМР, ИК, РСА, но нет УФ, ТСХ, которые используются в тексте, причём и те, и другие являются общепринятыми и вряд ли требуют расшифровки;

в список включено обозначение трифенилфосфина (PPh<sub>3</sub>), но при этом не включено множество других подобных обозначений, широко используемых в тексте: MeI, ArSO<sub>2</sub>Cl, IrCl(CO)(PPh<sub>3</sub>), AlkLi и т. д.; строго говоря, PPh<sub>3</sub> — это не сокращение, а химическая формула соединения.

Далее по тексту для рентгеноструктурного анализа попеременно используются сокращения РСА и РСтА.

- (4) В тексте литературного обзора практически полностью отсутствуют ссылки на рисунки и схемы, хотя и те, и другие присутствуют в изобилии.

- (5) То, что соискатель называет уравнениями (строки, у которых стоит номер в скобках с правого края), уравнениями не являются по определению (см. стр. 12).

- (6) То, что соискатель называет рисунками, по большей части является не рисунками, а схемами. Сам же соискатель считает изображённое схемами, но почему-то называет их рисунками, что видно, например, из таких подписей:

*«Рис. 2. Схема реакций карбонилат-анионов кобальта и марганца с аллилхлоридом»*

*«Рис. 3. Схемы реакций карбонилат-анионов молибдена и марганца с CH<sub>3</sub>SCH<sub>2</sub>Cl»*

*«Рис. 4. Схема реакции Na[Mo(CO)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>] с бензилхлоридом».*

Раздел «2.1 Общая часть» Главы 2 (Экспериментальная часть) написан скупно и малоинформативно.

- (7) Сказано:

*«Большинство коммерчески доступных реагентов использовались без дополнительной очистки»*

Однако при этом нет перечня коммерчески доступных реагентов с указанием их чистоты. Сведения о характере дополнительной очистки и для каких реагентов очистка применялась так же не приводятся.

- (8) Для тонкослойной хроматографии не указан метод обнаружения пятен компонентов.
- (9) Ничего не сказано о том, как выполняли колоночную хроматографию, хотя этот метод далее неоднократно упоминается.
- (10) Не сказано, каким методом и на каком приборе выполнен микроанализ, хотя данные микроанализа далее приводятся.

(11) Сказано:

«Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР регистрировались на приборе Bruker MSL-500 в  $\text{CDCl}_3$  или смеси  $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$  на частоте 500 МГц...»

Вместе с тем, при перечислении спектральных характеристик, ни для одного соединения не указана в качестве растворителя смесь  $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ , но зато для соединений **37** (стр. 43), **40** (стр. 44), **38** (стр. 45), **39** (стр. 46) параметры спектров даны для растворов в  $\text{C}_6\text{D}_6$ , для комплекса **14** – в  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , (стр. 47), для комплекса **7** – в  $\text{CD}_3\text{OD}$  (стр. 50), а в обсуждении результатов сказано, что спектры ЯМР при нагревании регистрировали в дейтеротолуоле.

(12) Величины констант спин-спинового взаимодействия при описании спектров ЯМР  $^1\text{H}$  даны нестандартным и вводящим в заблуждение образом. Например, на стр. 36 во второй строке снизу приведена запись такого вида:

6,9 д. (1H, 1CH;  $J^3(\text{CHCH}) = 13,3$  Гц)

Из этой записи, во-первых, не ясно, почему константа ССВ возведена в третью степень. Во-вторых, не ясно, из-за чего появляется такая константа. После символа КССВ ( $J$ ) указывается либо тип ядер, между которыми наблюдается указываемая КССВ (например, НН, НН,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}^2\text{H}$  и т.п.), либо уточняется маршрут передачи спин-спинового взаимодействия (например, Н–С–F, Н–С–С–Н и т.п.). В результате прочтения следующего раздела (Обсуждения результатов) становится понятным, что речь идёт о вицинальной константе спин-спинового взаимодействия протонов в системе Н–С=С–Н. Правильная (общепринятая) запись должна выглядеть так:

$^3J(\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H})$  или так:  $^3J_{\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}}$

(13) Не для всех новых веществ есть элементный анализ, причём это обстоятельно не отмечается и не комментируется при обсуждении результатов.

(14) Для соединения **3** данные элементного анализа на содержание углерода приведены с точностью до 1% (стр. 37, вторая строка сверху), что совершенно недостаточно для подтверждения структуры.

(15) В описании ИК-спектра соединения **21** (стр. 37) непонятно обозначение интенсивности последней линии (1941  $\text{cm}^{-1}$ ).

(16) Не везде всё в порядке с числом значащих цифр. В качестве примера: масса продукта **5** измерена с точностью до двух значащих цифр, а выход приведен с точностью до трёх, для соединения **2** масса указана как «приблизительно 1 мг», но выход при этом приведён с точностью до двух значащих цифр (стр. 37, 1-ая и 2-ая строки снизу), для соединения **38** (стр. 45) концентрация для измерения оптического вращения указана как 4,6 г/л, а вычисленное на её основе величина молекулярного вращения имеет 4 значащих цифры (приведено значение +134,9).

Подобных несоответствий много.

(17) Не ясно, что обозначает пометка «сл.с.» при описании спектров ЯМР  $^1\text{H}$  (стр. 38, 4-5-ая строки сверху и далее для других соединений). Это сокращение является нестандартным, но нигде не обсуждается.

(18) Не ясно, что означает сокращение «ассим.» при описании сигналов в спектре ЯМР соединений **37** (стр. 43) и **40** (стр. 44). Это сокращение является нестандартным в части описания спектров, но нигде не обсуждается.

(19) При описании реакции с диметилпиперидином не сказано, какой именно изомер диметилпиперидина использовали (стр. 42): существует несколько структурных и пространственных изомеров этого соединения. Нужно дочитать до страницы 66, чтобы понять, какие именно изомеры использовали в работе.

(20) Для комплекса **37** нет данных элементного анализа, вместо этого приведены данные для комплекса **34** (стр. 43).

(21) Молекулярное вращение для соединений **37** (стр. 43), **40** (стр. 44), **38** (стр. 45) и в таблице 9 (стр. 86) дано в градусах, однако молекулярное вращение имеет очень сложную размерность, но никак не градусы.

- (22) Для части соединений расчётные данные элементного анализа приведены для сольватов с гексаном, но из каких экспериментальных данных следует сольватная природа продуктов? В приводимых спектрах ЯМР нет сигналов сольватного гексана. Почему для ряда разных соединений, получаемых с использованием петролейного эфира (смеси алканов), образуются сольваты именно с гексаном, причём с очень странным соотношением кластер–гексан: 0.5 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> на 1 молекулу кластера для комплексов **16** и **17** (стр. 42), 0.1 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> – для комплекса **15** (стр. 43), 0.6 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> – для **40** (стр. 44), 0.5 – для C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> **38** (стр. 45), 1.3 – для C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> **13** (стр. 47)? Эти удивительные данные никак не комментируются.
- (23) Ангстремы обозначены буквой «А» с точкой и апострофом над ней, что не соответствует принятому обозначению.
- (24) Синтезы веществ в экспериментальной части приведены в каком-то непонятном порядке, а не в порядке увеличения номеров синтезируемых соединений, поэтому чтобы найти синтез и характеристики нужного соединения, требуется просматривать подряд все страницы экспериментальной части.

Есть ряд вопросов и замечаний по оформлению Главы 3 «Обсуждение результатов».

- (25) Каково строение катиона, который обозначен на стр. 51 как «[:NR<sub>3</sub>H]<sup>+</sup>» и у которого есть неподелённая пара электронов при атоме азота и 4 заместителя (водород и 3 группы R)?
- (26) Не понятно, что имеется в виду, когда на стр. 52 говорится о том, что (пиперазин, морфолин и тиоморфолин ... с точки зрения стереохимии ... являются более жёсткими, чем вторичные и даже третичные амины. Все перечисленные соединения — пиперазин, морфолин и тиоморфолин — как раз с точки зрения стереохимии являются не жёсткими соединениями: во всех из этих молекул возможна инверсия шестичленного цикла по типу кресло-1 → кресло-2 и пирамидальная инверсия азота.
- (24) Допущена ошибка в структуре молекулы **5** на рис. 44 (стр. 53).
- (25) На стр. 84 написано:

*«Важно заметить, что эфиры аминокислот обладают заметно меньшей основностью, чем вторичные и третичные аминами»*

(здесь, видимо, опечатка: должно быть «амины» а не «аминами»). Но откуда это следует? Нет ли здесь путаницы понятий «основность» и «реакционная способность в отношении определенных реагентов»?

- (26) Неоправданно много внимания при минимуме экспериментальных данных уделяется вопросу образования одного из побочных продуктов при формировании комплекса **4** (стр. 54-58).

Фактическая сторона дела состоит в следующем:

- (1) в реакции комплекс **4** образуется в виде пары веществ в соотношении 6:1, которые не удаётся разделить, и которые различаются по спектрам ЯМР, причём для минорного продукта отчётливо виден единственный сигнал в спектре ЯМР <sup>1</sup>H при –15 м.д.
- (2) Есть данные ИК-спектра (рис. 46 на стр. 54) и ЯМР <sup>13</sup>C (рис. 53 на стр. 59), на которых отчётливо видны только сигналы основного вещества.
- (3) Основной изомер получен в виде монокристалла и для него выполнено рентгеноструктурное исследование, которое позволило определить строение кластера.
- (4) Нагревание смеси до температуры 97 °С не приводит не только к коалесценции сигналов, но даже к их заметному уширению, что говорит о том, что эти 2 вещества с заметной скоростью не превращаются друг друга.

Однако соискатель делает вывод о том, что эти 2 вещества являются (а) изомерами и (б) конформационными изомерами – ротамерами. Более того, на стр. 88 в разделе «Основные выводы и результаты» сделан такой вывод: «Найдено, что реакции [(μ-H)<sub>2</sub>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>] (1) с хлоруглеводородами и гетероциклическими аминами протекают стереоселективно, что приводит к образованию двух заторможенных ротамеров кластеров с карбеновыми лигандами ([[(μ-H)(μ-Cl)Os<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(:C(R)NR'<sub>2</sub>)])], устойчивых вплоть до 100 °С».

Откуда следует, что наблюдаемые 2 вещества — это изомеры? Если это действительно изомеры, то из чего следует, что это ротамеры? Взаимопревращаются ли они друг в друга в растворе? Напрашивается простой эксперимент: растворить кристаллы основного изомера, для которого выполнен РСА, и записать спектр ЯМР — видно ли в таком спектре сигналы только одного или обоих изомеров? А может быть, это не пара ротамеров, а пара диастереомеров, которые различаются ориентацией карбенового атома углерода относительно плоскости  $Os_3$ ? Или, может быть, это пара структурных изомеров?

Данные расчётов, выполненных в УрО РАН, и их обсуждение на стр. 56-57, фатально не соответствуют результатам экспериментов, и их обсуждение выглядит лишним.

Если при комнатной температуре наблюдаются сигналы 2-ух взаимодействующих форм в соотношении 6:1, то это означает, что величины свободной энергии для этих форм различаются на величину примерно  $\approx 4$  кДж/моль, а значит — при 370 К соотношение должно измениться до примерно 4:1. (Чтобы заметить такое изменение, следует измерять интенсивности сигналов, но этого не сделано (рис. 48)). В противоположность этому, расчётная диаграмма (рис. 49) предсказывает существование 2-ух одинаковых по энергии ротамеров, соотношение заселённости которых должно быть, следовательно, 1:1.

Соискатель пишет:

*«Другие конформационные состояния не могут быть реализованы за счёт высоких барьеров вращения 43,75 кДж/моль и 54,57 кДж/моль. По-видимому, образование в реакции двух изомеров кластера 4 имеет кинетические причины.»*

Однако барьер конформационного перехода в 55 ккал/моль означает, что константа скорости конформационного перехода при комнатной температуре должна иметь величину  $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , а скорость полупревращения конформационных изомеров должна составлять величину около  $5 \times 10^{-4} \text{ с}$ . Так что другие конформационные состояния при таких значениях барьеров должны легко реализоваться, в противоположность утверждению соискателя. Такая оценка также противоречит эксперименту, который показывает отсутствие заметного взаимодействия вплоть до 97 °С.

В дополнение ко всему решительно невозможно разобраться, о каких именно конформационных изомерах идёт речь на стр. 56-57. При рассмотрении диаграммы на рис. 49 обсуждается вращение вокруг связи C2-C1-Os2-C22, однако не ясно, что такое атом C22, поскольку полной нумерации атомов нет ни на рисунках по ходу обсуждения, ни в приложениях с данными РСА на стр. 101. К атому Os2 присоединены две карбонильные группы, и в зависимости от того, какому из этих двух углеродов присвоить номер 22, результаты кардинально меняются. В этой связи не ясно, какой угол имеется в виду, когда здесь и далее по тексту обсуждаются его значения 105 и 300°.

Общие мелкие замечания технического характера:

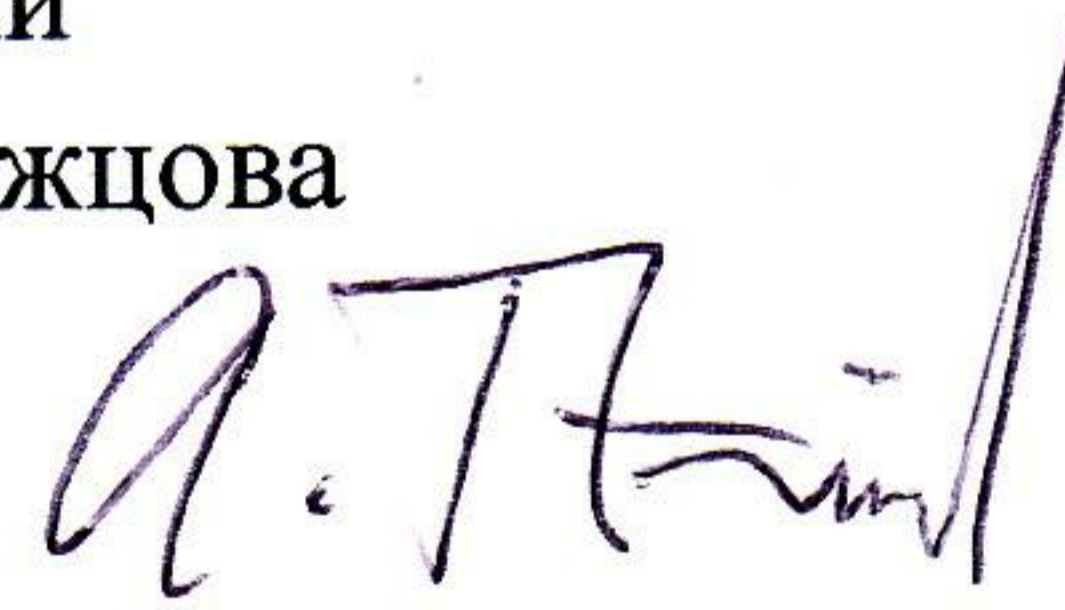
- (27) При описании расчётных данных, полученных в УрО РАН на стр. 56-57 используется странная терминология. Например, написано: «...проведён конформационный анализ относительно Скарб.-Os связи с шагом 15°». По видимому, имеется в виду, что проведён конформационный анализ при вращении фрагмента вокруг связи Скарб.-Os. Далее сказано: «На потенциальной кривой внутреннего вращения (Рис. 49)». Но на рисунке 49 показана не «Потенциальная кривая», а зависимость потенциальной энергии молекулы от величины двугранного угла.
- (28) Встречаются неудачные формулировки:  
в предложении «Так как карбонильные лиганды очень чувствительны к изменениям электронного и стереохимического строения кластерного остова...» (стр. 8, раздел «Методология и методы диссертационного исследования») вместо слова «стереохимического» правильней использовать слово «пространственного»;  
стр. 8, раздел «На защиту выносятся»: вынести на защиту и защитить можно результаты исследования и результаты изучения, но как вынести на защиту и защищать «исследования» и «изучение»?

- (29) В некоторых сложных конструкциях неправильно расставлены или отсутствуют знаки препинания, требуемые правилами русского языка (например, предложение «Настоящая работа является продолжением исследований...» во 2-ом абзаце на стр. 5; предложение «Показано, что введение в реакцию вместо хлористого метилена...» на стр. 7 в разделе «Научная новизна»; предложение «В данных реакциях центральный атом считается нуклеофилом...» на стр. 13 в разделе 1.2; предложение «При этом образуются продукты, аналогичные тем, что были получены...» в 1-ой строке на стр. 17; и ряд других).
- (30) В тексте встречается небольшое количество опечаток (стр. 51, 2-ая строка снизу, стр. 52 во 2-ом абзаце в 3-ей строке дважды дано слова «пиперазин» а 5-ой строке пропущена буква в слове «стереохимии»).

Вместе с тем, перечисленные выше замечания носят по большей части технический характер и не затрагивают существо проделанной работы и не влияют на общую очень положительную оценку выполненного диссертационного исследования.

Таким образом, диссертация Савкова Бориса Юрьевича «Превращения гетероциклических аминов и галогенуглеводородов в координационной сфере гидридокарбонильного кластерного комплекса  $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ » на соискание учёной степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержится много новых научных данных об активации низкомолекулярных органических веществ (аминов и галоидалкилов) и их превращениях в координационной сфере трёхядерных карбонильных комплексов осмия, имеющей существенное значение для неорганической химии, а также для смежных областей — химии координационных соединений и органической химии, что соответствует требованиям п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а её автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 «неорганическая химия».

Официальный оппонент,  
заведующий Лабораторией терпеновых соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
«Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук»  
д.х.н., профессор А.В.Ткачев



Российская Федерация  
Новосибирск 630090  
проспект Академика Лаврентьева, 9  
телефон: (383) 330-88-52  
электронная почта: atkachev@nioch.nsc.ru

четверг, 18 января 2018 г.

Подпись зав. лабораторией терпеновых соединений  
НИОХ СО РАН  
д.х.н. Ткачева А.В.  
ЗАВЕРЯЮ:



НИОХ СО РАН