

В диссертационный совет Д 003.051.01
при Институте неорганической химии им. А.В.Николаева
Сибирского отделения РАН

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации САВКОВА Бориса Юрьевича

«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.

Химия кластеров платиновых металлов представляет до сих пор сравнительно мало изученную область, хотя привлекает внимание каталитической возможностью активации различных молекул одновременно разными атомами металла. Данная работа является продолжением изучения активации галогенуглеводородов и гетероциклических аминов на триосмиевом кластере **1** $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ и включает исследование различных аминов, в том числе гетероциклов (замещенные морфолины и пиперидины) в комбинации с хлоруглеводородами. В реакции **1** с морфолином и CH_2Cl_2 впервые был синтезирован карбеновый комплекс, свойства которого (^{13}C ЯМР сдвиг, дейтерообмен) позволяют отнести его к Фишеровскому типу. Этот комплекс образуется в виде двух термически стабильных изомеров. Аналогичные реакции с тиоморфолином или пиперидином дали также пары продуктов, причём доля карбенового комплекса постепенно уменьшается по сравнению с енаминным продуктом. Для всех примеров были определены рентгеновские структуры на монокристаллах. Введение метильных групп в морфолин вызывает образование новых хиральных центров и, далее, диастереомерных Os_3 комплексов. Предложены вероятные механизмы изученных реакций, позволяющие объяснить образование комплексов с лигандами карбенового и енаминного типов.

Реакция **1** с полихлорированными соединениями была расширена на производные, содержащие атомы фтора. В данной работе были изучены реакции трифторхлорэтилена с морфолином или диэтиламино. В первом случае не образуется кластер с енаминовым лигандом, а во втором – наоборот, с карбеновым лигандом. Соединения, содержащие фрагменты типа $\text{C}_n\text{H}_m\text{Cl}_x$, сильно отличаются от хлорэтиленов или CH_2Cl_2 в реакции с **1**, они не образуют ни енаминовых, ни карбеновых комплексов. Реакция **1** с морфолином и дихлорацетонитрилом дала **2** новых комплекса, содержащих различно координированные

двойные связи C=N. Это, между прочим, означает, что потенциал полихлорированных субстратов в реакциях с триосмиевыми кластерами далеко не исчерпан, и возможности получения новых замещенных кластеров открыты.

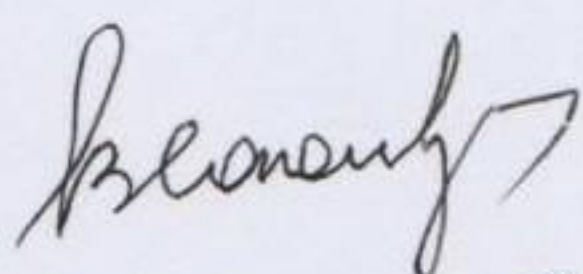
В последней части работы диссертант применил совместное использование более основного амина – триэтиламина – для того, чтобы активировать триосмиевый кластер и ввести его в реакцию с эфирами α -аминокислот. Оптически активные производные Os₃ были получены. Насколько я помню, в прежних работах руководителя этой диссертации энантиомерные производные Os₃ кластеров были синтезированы (по-моему, впервые). Но сейчас прошло уже немало лет, и можно было ожидать, что помимо констатации самого факта оптической активности, следовало бы изучить спектры кругового дихроизма и сопоставить эффектам Коттона определенные электронные переходы.

Материалы диссертационной работы представлены в 3 статьях в рецензируемых международных журналах, а также докладывались на 6 конференциях.

Таким образом, диссертация является научно-квалификационной работой, в которой автором разработаны экспериментальные методики в области кластерной химии осмия, приведшие, в частности, к получению кластеров с карбеновыми и енаминовыми лигандами. Исследование реакций и продуктов было проведено с помощью различных физико-химических методов, в том числе рентгеноструктурного исследования, ИК и ЯМР спектроскопии, конформационных расчётов.

По актуальности, новизне, объему и значимости полученных результатов диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, и изложенным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, **Савков Борис Юрьевич**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Подпись



Соколов Вячеслав Иванович

Доктор химических наук (по специальности 02.00.01 органическая химия).
Профессор, заслуженный деятель науки РФ

119991, ГСП-1, Москва, В-334, Ул. Вавилова, 28
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

Заведующий лабораторией стереохимии металлоорганических соединений
Тел: 8 (499) 783-32-74 Эл. почта: sokol@ineos.ac.ru

Дата подписания отзыва: «19» января 2018 года

Подпись доктора химических наук, профессора В.И. Соколова, заверяю:

Ученый секретарь ИНЭОС РАН
канд. хим. наук

Е.Н. Гулакова

