



ФАНО РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

Россия, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28

Тел. 8(499)135-61-66; Факс 8(499)135-50-85; E-mail larina@ineos.ac.ru

ОКПО 02698683, ОГРН 1027739900264, ИНН/КПП 7736026603/773601001

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертационной работе Павловой Алины Витальевны

“Синтез и особенности строения органохалькогалогенидов и комплексов переходных металлов на их основе”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.01 – Неорганическая химия

Химия полиядерных комплексов переходных металлов с органохалькогалогенидными лигандами является одним из перспективных направлений неорганической химии, что обусловлено уникальным строением и реакционной способностью этих молекул, а также возможностью их практического использования.

Диссертационная работа Павловой Алины Витальевны посвящена разработке методов синтеза гомо- и гетерометаллических халькогалогенидных комплексов переходных металлов. В результате термолиза этих соединений могут быть получены новые неорганические материалы заданного гетерометаллического состава, что и обуславливает высокую практическую значимость настоящей работы.

Основной заслугой автора является разработка новых подходов к синтезу гетерометаллических органохалькогенидов и органохалькогалогенидов. В качестве лигандов Алина Витальевна использовала диорганодихалькогениды и органохалькогалогениды. На основе диорганодихалькогенидов были синтезированы производные хрома и железа с карбонильными лигандами. Особый интерес представляет реакция

галогенирования диферроценилдителлура, приводящая к ферроценил-теллуруенилгалогенидам $FcTe_2Hal_2Fc$, строение которых можно сравнить с ферроценилкарбениевыми ионами.

Наиболее детально Алина Витальевна изучила реакционную способность органохалькогалогенидов $REHal$ ($E = Se, Te$). Так, реакциями органохалькогалогенидов с карбонилами железа, рутения и рения удалось синтезировать большой ряд моно- и биядерных комплексов. Реакция фенилтеллурийодида с (цимол)рутений-йодидом привела к необычному рутений-теллурувому комплексу **12**, для которого в растворе наблюдается синхронная миграция йодидных лигандов.

Реакции бромида теллура(IV) с циклооктадиеном в спиртах позволила синтезировать циклооктеновые теллур-галогениды в результате присоединения по одной двойной связи. Присоединение бромида селена(II) осуществляется по двум двойным связям с образованием необычного трициклического производного, в котором атом селена способен координировать молекулу Br_2 . Любопытно, что (циклооктен)теллурбромид легко присоединяется по тройной связи ферроценилацетилену $FcC\equiv CH$ с селективным образованием Z-изомера.

Алина Витальевна также изучила реакцию органотеллур(IV) бромида $RTeBr_3$ с димерным комплексом железа $[CpFe(CO)_2]_2$, которая привела к моноядерному комплексу в результате окислительного разрыва связи $Fe-Fe$.

Теллурофенильный комплекс железа $CpFe(CO)_2TePh$ оказался способным выступать в качестве монодентатного лиганда за счет координации по неподеленной паре атома теллура. Взаимодействие этого соединения с карбонилгалогенидами железа и рения позволило синтезировать биядерные и трехъядерные комплексы. Кроме того, оказалось, что теллуро-фенильный и ферроценильный комплексы железа $CpFe(CO)_2TeR$ ($R = Ph, Fc$) способны димеризоваться или тримеризоваться в результате декарбонилирования.

Алина Витальевна уделила особое внимание использованию комплексов платины, что позволило ей получить ряд интересных результатов. Так, взаимодействие синтезированного в работе теллур-дижелезо-ренийевого комплекса с хелатным теллуорофенильным комплексом платины привело к образованию рений-платинового производного в результате обмена двух железосодержащих фрагментов на комплекс платины. Она также установила, что реакция бис(дифенилфосфин)этанового комплекса платины $(dppe)PtCl_2$ с ферроценилтеллуридом натрия $FcTeNa$ приводит к ферроценилтеллуридному комплексу платины. Это соединение оказалось способно взаимодействовать с пентакарбонилрений-хлоридом с образованием биядерного платино-ренийевого комплекса с двумя ферроценилтеллуридными мостиками.

Это далеко неполный перечень синтетических достижений Павловой Алины Витальевны. В результате проведенного исследования она развила богатейшую химию комплексов переходных металлов с органохалькогалогенидами.

Имеющийся в диссертационной работе литературный обзор отражает современное состояние химии комплексов переходных металлов с органохалькогенидными и органохалькогалогенидными лигандами. Детально рассмотрены методы синтеза этих соединений, а также их использование в качестве лигандов. Литературный обзор является достаточно полным, написан хорошим языком и значительно облегчает понимание полученных в работе результатов.

Экспериментальная часть диссертации наглядно демонстрирует огромный объем выполненной автором работы. В методиках приводятся все необходимые детали экспериментов, а также сведения по идентификации продуктов реакций. В общей сложности Алиной Витальевной получено 32 новых соединения, и для каждого из них приводятся данные элементного анализа и ИК-спектроскопии. Следует особо подчеркнуть, что структуры практически всех соединений были установлены с помощью метода РСА.

При выращивании монокристаллов наиболее ярко проявилось экспериментальное искусство Алины Витальевны.

Таким образом, работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с привлечением современных физико-химических методов исследования, что гарантирует надежность полученных результатов. Сделанные автором выводы хорошо обоснованы и не вызывают сомнений. Диссертация и автореферат хорошо оформлены и отличаются ясностью и логичностью изложения материала. Автореферат и цитированные в нем 7 статей и 8 тезисов докладов адекватно отражают содержание диссертации.

К сожалению, в диссертации и автореферате имеется заметное количество опечаток. Встречается также ряд неточностей. Например, в подписях под рисунками 28 и 31 указано, что структуры комплексов показаны в тепловых эллипсоидах, однако в действительности эллипсоиды отсутствуют. На схемах отсутствуют номера соединений, что осложняет восприятие материала. Для ряда соединений отсутствуют результаты элементного анализа. Для объяснения сильного укорочения связи халькоген–переходный металл по сравнению с суммой ковалентных радиусов (признак двоевязанности) было бы полезно провести квантово-химические расчеты. Для двух соединений (модельный ферроценилтеллуридный катион $[\text{FcTe}]^+$ и теллур-рутениевый комплекс **12**) были проведены расчеты методом DFT, однако я не смог обнаружить детали этих расчетов (отсутствует даже упоминание об использованных функционале и базисе). Краткость изложения материала, пожалуй, является основным недостатком настоящей работы. Следует, однако, подчеркнуть, что отмеченные недостатки не затрагивают существо работы и нисколько не умаляют общего благоприятного впечатления.

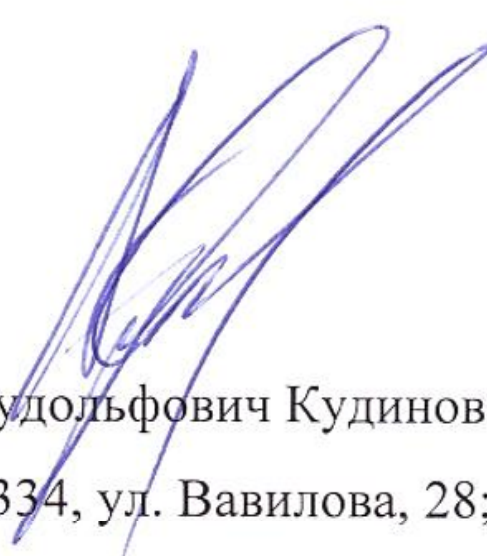
В целом, диссертационная работа Павловой Алины Витальевны содержит решение задачи, имеющей существенное значение для неорганической химии. Результаты исследования представляют большой интерес для научных коллективов, работающих в области неорганической и

элементоорганической химии, в частности, ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, РХТУ, МИТХТ, а также химических факультетов МГУ и других университетов.

Таким образом диссертационная работа Павловой Алины Витальевны полностью соответствует критериям, установленным “Положением о порядке присуждения ученых степеней” для диссертаций, представленных на соискание ученой степени кандидата наук (пункт 9), а ее автор, без сомнения, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Зав. лабораторией π -комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН)

доктор химических наук, профессор


Александр Рудольфович Кудинов

119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28;

(499) 135-93-67; arkudinov@ineos.ac.ru

Отзыв А.Р. Кудинова заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

доктор химических наук



Сергей Евгеньевич Любимов

31 октября 2014 г.