

О Т З Ы В

официального оппонента

на работу *ПАВЛОВОЙ Алины Витальевны*

по теме «Синтез и особенности строения органохалькогалогенидов

и комплексов переходных металлов на их основе»,

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

В диссертационной работе Павловой А.В. рассмотрен направленный синтез гомо- и гетерометаллических халькогенатных и халькогалогенидных комплексов переходных металлов (Fe, Re, Ru, Pt, Cr), содержащих связи металл-халькоген (селен, теллур), а именно карбонильных комплексов хрома и железа с диорганодихалькогенидными лигандами R_2E_2 ($E=Te, Se$); комплексов переходных металлов с фенилхалькогалогенидными лигандами; гетерометаллических ферроценил-теллуридных комплексов платины; а также ферроценилтеллуросодержащих комплексов железа. Кроме того, были подробно изучены закономерности образования, строение, спектральные и термические свойства полученных соединений. Актуальность этого исследования в существенной степени определяется необходимостью создания материалов заданного гетерометаллического состава, в особенности халькогенидов переходных металлов. Для получения этих материалов целесообразно использовать прекурсоры, имеющие стехеометрический состав, например гомо- или гетероядерные комплексы переходных металлов с органохалькогенатными и органохалькогалогенидными лигандами, такими как R_2E_2 , REX и др., где E - селен, теллур; X - галоген. Следует отметить, что до сегодняшнего дня химия таких комплексов была изучена недостаточно, что обуславливает высокую научную и практическую ценность работы, выполненной Алиной Витальевной.

Работа Павловой А.В. построена по традиционной схеме и включает следующие основные разделы: введение (3 стр); литературный обзор (18 стр); раздел, посвященный описанию результатов работы и их интерпретации (31 стр); экспериментальную часть (15 стр); а также раздел, включающий основные выводы из проведенных исследований (1 стр). В приложения выведены список полученных комплексов, перечень основных публикаций автора по теме работы (7 статей, 8 тезисов докладов), список условных сокращений, таблица ковалентных радиусов атомов, а завершает труд список литературы, содержащий 88 ссылок на оригинальные источники.

Литературный обзор обосновывает необходимость проведения синтеза и исследования строения новых гомо- и гетероядерных комплексов переходных металлов, содержащих органохалькогенатные и органохалькогалогенидные лиганды различных типов. Обзор состоит из трех разделов. В первом разделе подробно рассмотрена основная литература по синтезу и исследованиям комплексов переходных металлов с органохалькогенатными лигандами. Во втором разделе представлена аналогичная информация по комплексам, содержащим органохалькогалогенидные лиганды. Наконец, в третьем разделе, Алина Витальевна рассматривает редкие случаи применения органохалькогенатных комплексов переходных металлов в качестве лигандов. Следует отметить, что при анализе основных результатов работы мне часто приходилось обращаться к литературному обзору. Оценивая обзор литературы в целом, укажу на то, что он дает исчерпывающую информацию по заявленной теме, составлен на хорошем профессиональном уровне, исчерпывающе раскрывает поставленную задачу и гармонично сочетается с последующими разделами диссертации.

Обсуждение результатов состоит из девяти подразделов. Во-первых, автор описывает реакции карбонильных комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с диорганодихалькогенидами состава Ph_2Se_2 , Ph_2Te_2 , $\text{Ph}_2\text{Se}_2 \cdot \text{I}_2$, $\text{Ph}_2\text{Te}_2 \cdot \text{I}_2$, $\text{PhTeTeBr}_2\text{Ph}$, $\text{FcTeTeBr}_2\text{Fc}$, $\text{FcTeTeI}_2\text{Fc}$ (Fc – ферроценил). В целом это исследование выполнено на очень хорошем экспериментальном и методологическом уровне, получены важные и интересные результаты. Химия оказалась очень сложной, а понять закономерности было бы невозможно, если бы автор не применил комплекс современных методов физико-химических исследований, включая рентгеноструктурный анализ, который был выполнен практически для всех продуктов, изученных в ходе этой работы и выделенных в аналитически чистой форме. Вместе с тем, по этому разделу у меня есть следующие замечания.

На стр. 32 Алина Витальевна описывает результаты электрохимических исследований, ссылаясь на свою же статью, но не приводя при этом в диссертации условий, в которых проводились эти измерения, а в особенности типа использованного растворителя. Вместе с тем именно растворитель, который в зависимости от типа может по-разному координировать субстраты и продукты, очень важен для правильной интерпретации полученного результата. Казалось бы, что в диссертации должно быть приведено больше или столько же информации, чем приведено в статье. Однако, в этом случае все было сделано наоборот. Непонятно почему Алина Витальевна не привела

рисунки вольтамперограмм и прочую важную информацию из этой статьи. Кроме того, на той же стр. 32 приведена схема 5, описывающая реакцию $\text{FcTeTeI}_2\text{Fc}$ с иодистым метилом, и отмечается, что эта реакция является химическим свидетельством моноядерного строения FcTeI . Во-первых, само по себе протекание такой реакции (не зная ее механизма) не может однозначно свидетельствовать об этом. Кроме того, непонятно в каком растворителе изучали эту реакцию: в экспериментальной части написано, что в ТГФ, а в уравнении указано, что в хлористом метиле. В разных растворителях PhTeI может иметь различное строение (например, связанное с разным положением равновесия в системе и др.). Эта химия, как и детали результатов исследований ЯМР спектров на ядрах ^{125}Te и вольтамперометрии, для которых вообще не были указаны использованные растворители, связана с одним из ключевых выводов диссертации, поэтому непонятно зачем нужно было фактически принуждать оппонента смотреть статьи соискателя, а не просто предоставить эту информацию в тексте диссертации, который и нужен для того, чтобы детально рассмотреть полученные результаты.

Далее (в этом и других разделах диссертации) в нескольких уравнениях реакций (в том числе на схеме 7) Алина Витальевна указывает, что вместо $\text{Ph}_2\text{Te}_2^*\text{I}_2$ фактически принимают участие мономерные частицы $[\text{PhTeI}]$ (а в других случаях вместо $\text{Ph}_2\text{Se}_2^*\text{I}_2$ указываются $[\text{PhSeI}]$), хотя основными продуктами этих реакций являются комплексы, где атом металла координирует PhTeTePh (т.е. лиганд со связью $\text{Te}-\text{Te}$, который фактически был добавлен в реакционную смесь) по одному из атомов теллура. Во-первых, это не очень вяжется с предположениями автора о важной роли именно мономерного органотеллургалогенида. Для более надежной интерпретации полученного результата было бы важно изучить возможную реакцию $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с элементарным иодом или хотя бы посмотреть в литературе (и привести в диссертации) описание такой тривиальной реакции, которая наверняка ранее исследовалась кем-либо.

Во втором подразделе описаны результаты исследований реакций комплексов переходных металлов, т.е. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $[\text{CymenRuI}_2]_2$, с фенилхалькогалогенидами, такими как PhSeBr_3 , $\text{Ph}_2\text{Se}_2^*\text{I}_2$, $\text{Ph}_2\text{Te}_2^*\text{I}_2$. Это исследование было также выполнено на высоком научном уровне, найдены важные закономерности изменения реакционной способности в изученных рядах соединений, а выделенные продукты были надежно охарактеризованы. По этому подразделу у меня есть два небольших замечания. Во-первых, укажу на некоторую “натянутость” интерпретации пути образования

комплекса **10** по реакции между $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ и PhSeBr_3 (схема 10 на стр. 37). Непонятно зачем представлять образование **10** через первоначальное возникновение моноядерного $[(\text{CO})_3\text{RuBr}_2(\text{PhSeBr})]$, две молекулы которого затем дебромируются по атомам селена за счет реакции с избытком $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Не проще ли представить образование **10** как последовательную деградацию кластера рутения в присутствии селенсодержащего субстрата, поскольку, в конечном счете, все три атома рутения исходного кластера оказываются в составе комплекса **10**. В экспериментальной части диссертации приведено описание синтеза этого трехядерного комплекса **10**, который был выделен с выходом 47%. Гипотеза, которую выдвинул автор, о первоначальном возникновении моноядерного комплекса состава $[(\text{CO})_3\text{RuBr}_2(\text{PhSeBr})]$, аналогичного известному комплексу $[(\text{CO})_3\text{FeI}_2(\text{PhTeI})]$, базируется на литературных данных. Согласно этим данным указанный моноядерный теллурсодержащий комплекс был выделен с выходом всего лишь 19%, и возможно, что основной продукт, которым может быть аналогичный трехядерный комплекс железа авторам этой статьи выделить просто не удалось. Поэтому непонятно, насколько корректно сравнение этих двух случаев при обсуждении результатов проведенного эксперимента. Другое замечание по этому подразделу касается схемы 11 на стр. 38. Наверное, не очень корректно делать какие-то механистические выводы, если продукт реакции был выделен лишь с выходом 11%, а возможно, что основной продукт (или продукты) просто не удалось выделить.

Следующий подраздел, в котором описаны синтез и молекулярные структуры циклооктаеновых теллургалогенидов, мне очень понравился. Особенно запомнилась изученная реакция $\{\text{SeBr}_2\}$ с COD с последующей обработкой продукта присоединения, $(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Br}_2\text{Se}$, элементарным бромом. Оказалось, что в этом случае не наблюдается внедрение селена по связи Br-Br (по аналогии с Te), а вместо этого атом селена просто координирует молекулу Br_2 по одному из атомов брома. Следует отметить, что по материалу этого и других оставшихся подразделов обсуждения результатов у меня нет замечаний.

В оставшихся подразделах обсуждения результатов Алина Витальевна описывает значительные и очень интересные результаты исследований реакции окислительного присоединения RTeBr_3 к $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, протекающей с разрывом связи железо-железо. Затем соискатель рассматривает результаты изучения реакции ферроценилацетилена с RTeBr_3 . Очень необычные данные были получены при исследовании возможности использования комплексов железа $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ и теллурофенильного комплекса

платины в качестве лигандов для других металлов. Наконец, удивительно красивые и важные результаты были получены при изучении синтеза и строения новых ферроценилтеллурсодержащих комплексов железа.

Среди всех этих важнейших результатов хочется отметить два достижения, которые мне наиболее запомнились. Во-первых, мне очень понравился неожиданный результат, который проиллюстрирован на схеме 23. В этом случае была изучена реакция комплекса **24** с комплексом платины $\text{dppePt}(\text{TePh})_2$. При этом вместо ожидаемой реакции замещения CO лигандов в координационной сфере двух атомов железа наблюдалось селективное переметаллирование исходного железо-рениевого комплекса, сопровождающееся замещением двух фрагментов $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ на молекулу хелатного комплекса платины, выступившего в роли нового лиганда при атоме рения.

Другим важным результатом, который произвел на меня сильное впечатление, является трехядрный комплекс железа **32** (схема 28), в котором фактически атом теллура координирует сразу три различных (!) железосодержащих фрагмента, причем все три фрагмента координированы различными способами – ковалентная связь теллур-железо, донорно-акцепторная связь теллур-железо, и наконец атом теллура, являющийся заместителем в ферроценовом фрагменте. Такие красивые результаты всегда вызывают мысли о гармоничном многообразии химии, а в особенности координационной химии переходных металлов.

Экспериментальная часть диссертации изложена в классическом стиле и включает подробное описание проведенных экспериментов, результатов аналитических и физико-химических исследований. Автор виртуозно владеет методами работы с металлоорганическими и элементоорганическими соединениями, свободно ориентируется в современных методах физико-химических исследований, а также квалифицированно интерпретирует результаты этих исследований, включая результаты исследований методами ЯМР и ИК спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа, который был выполнен для более тридцати (!) ключевых продуктов. Все это обуславливает корректность интерпретации результатов и достоверность основных выводов работы.

По актуальности поставленных целей, научной новизне и практической значимости полученных результатов, надежности и обоснованности сделанных выводов рецензируемая работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским

диссертациям, в том числе соответствует пункту 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", а ее автор – Павлова Алина Витальевна, безусловно, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник
химического факультета МГУ
доктор химических наук
профессор

А.З. Воскобойников

Декан
химического факультета МГУ
академик РАН
профессор



В.В.Лунин

Prof. Alexander Z. Voskoboynikov
Department of Chemistry, Moscow State University, 1/3 Leninskie Gory, GSP-1, Moscow,
119991, Russia
Phone: +7 (495) 939 4764
Cell: +7 (903) 721 6593
Facsimile: +7 (495) 932 8846
e-mail: voskoboy@org.chem.msu.ru