

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Зиминой Анастасии Михайловны** по теме «Клозо-рутенакарбораны с дифосфиновыми и нитрильными лигандами: синтез, строение, реакционная способность»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Создание и исследование новых металлоорганических катализаторов полимеризации **являются актуальными задачами** современной химии и технологии. В частности, соли и комплексы переходных металлов являются эффективными катализаторами контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP). Данный подход обладает высокой толерантностью к функциональным группам в мономере, а также позволяет получать полимерные материалы с заданной молекулярной массой и низкой полидисперсностью. Наиболее распространенными каталитическими системами являются соли меди (I), которые используются в значительных загрузках (до нескольких мольных %), что приводит к возникновению проблемы очистки получаемого полимерного материала от катализатора. Использование комплексов рутения с прочносвязанными карбоциклическими или карборановыми лигандами позволяет значительно снизить загрузки катализатора (до сотых или тысячных долей %). В этом смысле карборановые лиганды обладают рядом преимуществ по сравнению с карбоциклическими: они образуют более прочные связи с атомами переходных металлов и лучше стабилизируют металлы в высоких степенях окисления. Последнее качество может способствовать более высокой обратимости окислительно-восстановительных процессов, которые являются неотъемлемой частью контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, и соответственно повышению эффективности каталитической системы в целом. Диссертационная работа Зиминой Анастасии Михайловны затрагивает не только фундаментальные аспекты синтеза рутенокарборанов заданного состава, но и дает предварительную оценку каталитической активности полученных соединений в контролируемом синтезе полимеров по механизму ATRP, что и **обуславливает высокую практическую значимость работы.**

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы (Глава 1), обсуждения результатов (Глава 2) и экспериментальной части.

Литературный обзор посвящен описанию и анализу методов синтеза *клозо*-рутенокарборанов, а также общих подходов получения комплексов рутения с ацетонирильными и дифосфиновыми лигандами. Наибольшее внимание уделено высокоэффективным процессам, приводящим к целевым продуктам с высокими выходами. В частности, к таким относятся реакции солей *нидо*-карборанов с комплексами рутения, а также термолиз *экзо-нидо*-рутенокарборанов. Заканчивается литературный обзор достаточно банальным выводом, что круг известных рутенокарборанов с ацетонитрильными и дифосфиновыми лигандами «является весьма ограниченным», что наряду с их возможной практической значимостью, делает дальнейшие исследования в этой области актуальными. Тем не менее обзор удачно предваряет полученные автором результаты и хорошо отражает картину современного состояния в данной области.

Основные результаты диссертационного исследования изложены автором в шести частях:

- Разработка подходов к синтезу новых клозо-карборановых комплексов рутения (II), содержащих дифосфиновые и нитрильные лиганды

В данной части работы автору удалось разработать общий метод синтеза *клозо*-карборановых комплексов Ru(II), содержащих бидентантный хелатный 1,4-бис(дифенилфосфино)бутановый лиганд (или его (*орто*-фенилен)циклоборированные производные) и стабилизирующие лабильные нитрильные лиганды, такие как ацетонитрил, акрилонитрил, бензонитрил. В основу подхода положены процессы восстановления хлоридных производных Ru(III) и Ru(IV) под действием изопропиламина в присутствии нитрилов. Для обоих типов превращения постулируются два различных механизма, в которых амин выполняет роль либо восстановителя, либо основания. На мой взгляд, наличие именно двух разных механизмов в данном случае достаточно спекулятивно и требует дополнительных доказательств (см. замечания). Строение всех новых соединений детально обсуждается на основании данных ЯМР и ИК спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Установлена

связь положения некоторых сигналов в спектрах ЯМР от пространственного строения.

- Получение новых комплексов рутения с хелатными дифосфиновыми лигандами POP-типа

Автору удалось расширить круг дифосфиновых лигандов тридентантными XantPhos, Ni-XantPhos и DpePhos. Комплексы Ru(III) *κ*-строения, содержащие эти лиганды, были синтезированы путем обмена трифенилфосфина либо напрямую в *κ*-рутенокарборанах, либо через структурную перегруппировку *экзо-нидо*-рутенокарборанов. Как и в предыдущей части работы, было установлено, что продукты реакций могут быть легко переведены в комплексы Ru(II) с дополнительным ацетонитрильным лигандом путем восстановления с помощью изопропиламина. Интересным оказалось, что во всех случаях лиганды XantPhos, Ni-XantPhos и DpePhos остаются бидентантными, координируясь с атомом рутения лишь атомами фосфора, а атом кислорода остается несвязанным, проигрывая конкуренцию даже такому лабильному лиганду как ацетонитрил. В этой же части работы было показано, что целевые *κ*-рутенокарбораны с дифосфиновыми лигандами могут быть синтезированы напрямую из трифенилфосфинового *экзо-нидо*-рутенокарборана **11** и в случае *dppe* и *dppe* с высокими выходами.

- Реакции замещения нитрильного лиганда в синтезированных комплексах Ru(II)

Установлено, что карборановые комплексы Ru(II) с нитрильными лигандами легко окисляются обратно в производные Ru(III) и Ru(IV) под действием соляной кислоты. Кроме того, ацетонитрильный лиганд демонстрирует высокую лабильность в реакциях с фосфинами без изменения степени окисления рутения. Легкость обоих этих процессов открывает перспективы для последующего использования этих соединений в реакциях радикальной полимеризации.

*- Синтез карборановых комплексов рутения на основе замещенных *нидо*-[5-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]²⁻ и *нидо*-[5,6-Me₂-7,8-C₂B₉H₉]²⁻ дикарболлид-анионов*

С целью получения рутенокарборанов с более низким окислительно-восстановительным потенциалом был разработан синтетический подход к *κ*-рутенокарборанам, содержащим одну или две метильные группы во

втором поясе карборанового производного. Особенностью получения является отсутствие принципиальной возможности получения *экзо-нидо*-рутенкарборанов для таких производных. В связи с этим автор элегантно воспользовался методом прямого взаимодействия соответствующих *нидо*-карборанов с фосфиновыми комплексами рутения. Последующий термолиз комплексов Ru(IV) **27** и **33** открыл путь к соединениям Ru(III), а также их (*орто*-фенилен)циклоборированным производным.

- Клозо-карборановые кластеры рутения с k^2 -O₂-лигандом

В данной части проводится анализ структуры побочных продуктов предыдущих реакций, содержащих η^2 - координированный O₂-лиганд вместо ацетонитрила, на основании данных масс-спектров и РСА. В частности, такие продукты образуются при стоянии ацетонитрильных комплексов в растворах на воздухе. Установлено, что молекула кислорода координирована с атомом рутения по π -типу.

- Исследование электрохимических и каталитических свойств новых карборановых комплексов рутения

Обнаружено, что почти все рутенкарбораны, вне зависимости от степени окисления рутения, в присутствии изопропиламина проявляют активность в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата, протекающей по механизму ATRP. Наименьшие коэффициенты полидисперсности демонстрируют метилированные производные. Однако эти результаты следует рассматривать лишь как предварительные и требуют дальнейшего детального обсуждения (см. замечания).

Экспериментальная часть диссертации наглядно демонстрирует большой объем выполненной автором работы. В общей сложности Зиминой А. М. получено около 40 новых соединений, структура 16 из которых установлена методом РСА. В методиках приводятся все необходимые детали экспериментов, а также сведения по идентификации продуктов реакций. С помощью двумерных спектров ЯМР проведено отнесение всех сигналов. Кроме того, в экспериментальной части для удобства приведены методики синтеза большинства исходных соединений исходя из коммерчески доступных реагентов.

В целом, работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с применением современных физико-химических

методов исследования, что гарантирует **надежность полученных результатов**. **Все поставленные задачи выполнены**. Диссертация и автореферат отличаются ясностью и логичностью изложения материала. Сделанные автором выводы хорошо обоснованы и не вызывают сомнений. Автореферат и публикации **полностью отражают содержание работы**. Результаты исследования изложены в 16 печатных работах, в том числе в 6 статьях, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах (Catalysts, J. Organomet. Chem., Изв. АН. Сер. Хим. и др.).

Диссертационная работа Зиминой А. М. является законченным исследованием и существенных недостатков не содержит. Однако в ней можно выделить некоторые недочеты:

1. На странице 71 (схема 67) автор предполагает, что превращение комплекса **5** (Ru(IV)), в **6** (Ru(II)) протекает по отличному от соединений Ru(III) механизму, где изопропиламин выступает в роли основания, а не восстановителя. В действительности механизм может не зависеть от степени окисления рутения. Например, в литературном обзоре показано (см. схемы 13-15), что хлоридные комплексы Ru(III) могут быть получены из соединений Ru(IV) простым термолизом в отсутствие восстановителей. Происходить это может, например, в результате процесса бимолекулярного восстановительного элиминирования хлороводорода. Образующиеся производные Ru(III) в дальнейшем будут восстанавливаться амином по обычному механизму. Для однозначного доказательства механизма необходим анализ продуктов превращения изопропиламина в обоих случаях.

2. С теоретической точки зрения замена циклопентадиенильного лиганда на значительно более дорогостоящий карборан может быть оправдана за счет значительного снижения потенциалов окисления и лучшей стабилизации рутения в высоких степенях окисления, и, как результат, значительного выигрыша в каталитической активности и селективности. Однако при обсуждении результатов каталитических процессов, автор сравнивает активность лишь в пределах синтезированной в работе серии соединений. Интересно было бы сравнить полученные результаты с циклопентадиенильными комплексами (см. ссылку 69). Кроме того, циклопентадиенильные комплексы являются очень доступными соединениями, и для корректной оценки авторам следует иметь эти соединения в своей линейке

катализаторов для проведения экспериментов сравнения в одинаковых условиях. Без таких дополнительных экспериментов и обсуждения очень трудно оценить значимость полученных автором результатов. К этому же следует добавить, что в литературном обзоре и синтетической части обсуждения результатов очень часто всплывает такой важный параметр для катализа как «угол укуса» фосфинового лиганда, однако уже в обсуждении каталитических экспериментов этот термин никак не фигурирует, и остается совершенно непонятным, имеет ли он какое-либо значение в данном случае.

3. Как автореферат, так и сама диссертация содержат большое количество опечаток, ошибок и неудачных фраз. Далее приводятся лишь наиболее значимые из них:

а) в автореферате на схеме 10 ошибочно приведена расшифровка номеров соединений. Комплекс **27** должен быть диметилированным, а **28** – монометилированным. На странице 20 обсуждается комплекс **36**, хотя ни на одной схеме в автореферате он не представлен.

б) из заголовков некоторых подразделов диссертации очевидно, что автор путает обозначения дентантности и гаптности лигандов, принятых в химии координационных и металлоорганических соединений. В частности, один из заголовков литературного обзора содержит фразу « k^2 -ацетонитрильный лиганд». Однако все представленные в разделе комплексы содержали k^1 -ацетонитрильный лиганд, что вполне естественно, поскольку k^2 -координация в данном случае вообще невозможна. Аналогичные критические замечания можно применить к «комплексам рутения с k^2 - O_2 -лигандом». Автор в работе сам утверждает, что молекула кислорода связана с рутением по π -типу, а соответственно занимает одно координационное место и тут следует использовать терминологию металлоорганической химии и использовать символ « η ».

в) на схемах литературного обзора использован разный стиль изображения η^5 -координированного циклопентадиенильного лиганда: как ароматическая система и как диеновая, что затрудняет восприятие информации.

г) комплекс **80** на схеме 27 литературного обзора изображен в неизомеризованной форме, хотя в тексте идет речь об изомеризации карборанового каркаса в данном случае.

д) на странице 39 диссертации вывод о лучшей координационной способности ацетонитрила в комплексе **112** на основании того, что «длины связей Ru-N в фенантролированом фрагменте больше, чем у Ru-N (ацетонитрил)» вызывает сомнения. Такое удлинение может быть связано со стерическими факторами жесткой структуры фенантролина, но не говорит о прочности связывания. Фенантролин как бидентантный лиганд связывается прочнее ацетонитрила.

е) структура комплекса **114** на схеме 44 и соответствующее описание данной схемы в тексте литературного обзора представлены неверно. В действительности на первой стадии образуется не рутеноний-катион как утверждает автор, а бензолный комплекс $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$, который в дальнейшем и вступает в фотохимическую реакцию с ацетонитрилом.

ж) в таблице 1 автореферата и таблице 3 диссертации используется термин «Массовый выход». Остается непонятным, какое значение автор вкладывает в это словосочетание, толи это обычный выход в реакции в пересчете на количество рутения, толи это действительно массовый выход с учетом масс всех реагентов.

з) При обсуждении структуры комплекса **2** на странице 57 диссертации автор делает вывод, что «Наблюдаемые длины связей указывают на то, что атом рутения прочно связан с карборановым и дифосфиновым лигандами, в то время как его координация с ацетонитрилом оказывается слабее». Данный вывод является необоснованным, поскольку судить о прочности связывания лигандов совершенно разного типа, построенных на различных донорных атомах, из данных РСА в принципе невозможно.

и) в экспериментальной части диссертации не приводятся элементные анализы для полученных комплексов, при этом отмечается их «аналитическая чистота». Остается непонятным, на чем основано данное утверждение.

к) ошибки в записи литературных источников. Например, в ссылке 14 не указано название журнала, а в ссылке 63 журнал указан неверно - J. Org. Chem. вместо JOMC.

Вместе с тем указанные замечания не умаляют значимости результатов диссертационного исследования. **Диссертация соответствует паспорту специальностей 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений** в части пунктов 1, 2, 6 и 7, а также **требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям** (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения

ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842).


Таким образом, соискатель **Зими́на Анастасия Михайловна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.8 – Химия элементоорганических соединений**.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

Ведущий научный сотрудник отдела металлоорганических соединений, 102 лаборатории пи-комплексов переходных металлов

ЛОГИНОВ Дмитрий Александрович



16 мая 2022 г.

Контактные данные:

тел.: +7(965)3907510, e-mail: dloginov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

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)

Тел.: +7(499)1359308; e-mail: larina@ineos.ac.ru

Подпись в.н.с. Д.А. Логинова заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС РАН

кандидат химических наук



Гулакова Е.Н.

16 мая 2022 г.