

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, МИНОБРНАУКИ России
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Фоменко Якова Сергеевича**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 13 мая 2020 года № 10

О присуждении *Фоменко Якову Сергеевичу*, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Комплексы оксованадия с лигандами класса диминов: синтез, строение и каталитические свойства*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 25 декабря 2019г., протокол № 23 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), МИНОБРНАУКИ РФ (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель *Фоменко Яков Сергеевич*, 1993 года рождения, в 2016 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности – химия. С 2016 года по настоящий момент соискатель является аспирантом ИНХ СО РАН и работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории химии комплексных соединений.

Диссертация выполнена в лаборатории химии комплексных соединений в ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук *Гущин Артем Леонидович* работает в ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника и заведующего лабораторией химии комплексных соединений.

Официальные оппоненты:

– *Адонин Николай Юрьевич*, гражданин России, доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений «Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск;

– *Болотин Дмитрий Сергеевич*, гражданин России, доктор химических наук, доцент кафедры физической органической химии Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета», г. Санкт-Петербург

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН «Институт общей и неорганической химии Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва, в своем **положительном заключении**, утверждённом д.х.н., профессором Сидоровым Алексеем Анатольевичем и утвержденным директором д.х.н., чл.-к. РАН Ивановым Владимиром Константиновичем отметила, что «...диссертационная работа Я.С. Фоменко выполнена

на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Из полученных результатов следует особенно отметить следующее: синтез нового комплекса оксованадия с редокс-активным аценафтен-1,2-дииминным лигандом, который является редким примером комплексов такого типа, а также комплексов с хиральными производными дегидрофенантролина и диазафлуорена, синтез и исследование фотолиза необычного биядерного гетерометаллического комплекса, содержащего фрагменты нитрозорутения и оксованадия(V).

Диссертационная работа Фоменко Якова Сергеевича «Комплексы оксованадия с лигандами класса дииминов: синтез, строение и каталитические свойства» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» ...её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции учёного совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол №2 от 16 марта 2020 г.).

По теме диссертации соискатель имеет 5 работ (4 – в зарубежных и 1 – в российском рецензируемых журналах). Все журналы входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 64 стр. (4 печ. л.), 6 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Abramov P.A., Romashev N.F., Poryvaev A.S., Sheveleva A.M., Bogomyakov A.S., Shmelev N.Y., Fedin M.V., Shul'pin G.B. and Sokolov M.N. New oxidovanadium (IV) complex with a BIAN ligand: synthesis, structure, redox properties and catalytic activity // *New Journal of Chemistry* – 2018. V. 42. No 19. – P. 16200-16210.

2. Fomenko I.S., Gushchin A.L., Abramov P.A., Sokolov M.N., Shul'pina L.S., Ikonnikov N.S., Kuznetsov M.L., Pombeiro A.J.L., Kozlov Y.N., Shul'pin G.B. New Oxidovanadium(IV) Complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline Ligands: Synthesis, Structure and High Catalytic Activity in Oxidations of Alkanes and Alcohols with Peroxides // *Catalysts* – 2019. V. 9. No 3. – P. 217.

3. Fomenko I.S., Vincendeau S., Manoury E., Poli R., Abramov P.A., Nadolinny V.A., Sokolov M.N., Gushchin A.L. An oxidovanadium(IV) complex with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine ligand: synthesis, structure and catalyzed cyclooctene epoxidation // *Polyhedron*. – 2020. V. 177. – P. 114305.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, 3 – с замечаниями, 2 – без замечаний. Отзывы поступили от: *д.х.н., профессора Ткачева Алексея Васильевича* заведующего лабораторией терпеновых соединений НИОХ СО РАН ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН (НИОХ СО РАН); *д.х.н. Третьякова Евгения Викторовича* заместителя директора по научной работе НИОХ СО РАН, заведующего лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций НИОХ СО РАН; *к.х.н. Максимчук Натальи Владимировны* научного сотрудника лаборатории

гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН); *к.х.н. Лукоянова Антона Николаевича* научного сотрудника лаборатории строения металлоорганических координационных соединений ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»; *к.х.н. Заломовой Ольги Вадимовны* научного сотрудника лаборатории гетерогенных катализаторов селективного жидкофазного окисления ИК СО РАН.

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Я.С. Фоменко **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор Я.С. Фоменко заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области координационной химии и катализа. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данных областях исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 11 новых комплексных соединений оксованадия с лигандами класса дииминов, хиральными дииминовыми лигандами, производными дегидрофенантролина и диазофлуорена, аценафтен-1,2-диимином;

– показано, что комплексы с 2,2'-бипиридилем и 1,10-фенантролином имеют полимерно-цепочечную структуру за счет контактов $V=O...V=O$, остальные соединения имеют молекулярное строение с октаэдрическим или квадратно-пирамидальным окружением атома ванадия. С помощью ЭПР-спектроскопии и магнетохимических измерений доказана парамагнитная природа большинства моноядерных соединений и отсутствие значительных обменных магнитных взаимодействий;

– методом циклической вольтамперометрии установлено, что парамагнитный комплекс оксованадия(IV) с редокс-активным аценафтен-1,2-диимином (*dpp-bian*) претерпевает последовательное двухэлектронное восстановление, центрированное на лиганде. Полученное соединение является первым примером структурно-охарактеризованного комплекса оксованадия с лигандом класса аценафтен-1,2-дииминов;

– на примере комплекса $[VO(dbpp)(H_2O)Cl_2]$ (*dbpp* – 4,4'-дитретбутил-2,2'-бипиридил) показано, что синтезированные моноядерные комплексы могут быть использованы в качестве исходных соединений для получения биядерных комплексов. Впервые получен гетерометаллический биядерный комплекс $[Ru(NO)(NO_2)_3(CH_3COO)(O)VO(dbpp)]$, содержащий оксованадиевый и нитрозорутениевый фрагменты, а также биядерный комплекс $[VO(dbpp)Cl(ca)Cl(dbpp)VO]$, в котором два оксованадиевых фрагмента связаны через мостиковый хлоранилат-ион;

– на основании данных циклической вольтамперометрии для комплекса $[VO(dbppu)Cl(ca)Cl(dbppu)VO]$ установлен квазиобратимый процесс переноса электрона. Обнаружен антиферромагнитный обмен между парамагнитными центрами V(IV) в димерной структуре;

– установлено, что при облучении твердого образца комплекса $[Ru^{II}(NO)(NO_2)_3(CH_3COO)(O)V^VO(dbppu)]$ светом в диапазоне 365-405 нм при 10К происходит изомеризация основного состояния Ru-NO в метастабильное Ru-ON, стабильное до 140К, и образование свободного NO, которое не наблюдалось для исходного нитрозокомплекса рутения;

– найдено, что комплексы $[VO(L)X_2]$ ($L = bpy, phen; X = Cl, Br$) проявляют высокую каталитическую активность в реакциях окисления алканов пероксидом водорода с образованием соответствующих спиртов и кетонов в мягких условиях. Показано, что во всех случаях окисление происходит с участием гидроксильных радикалов и образованием промежуточного продукта алкилгидропероксида. На основании экспериментальных и теоретических данных установлено, что реакции протекают по радикальному механизму Фентона;

– показано, что комплекс $[VO(dbppu)(H_2O)Cl_2]$ проявляет умеренную каталитическую активность в реакции окисления циклооктена трет-бутилгидропероксидом в хлороформе в мягких условиях с образованием соответствующего эпоксида в качестве основного продукта. Установлено, что побочным продуктом реакции является транс-1,2-дихлорциклооктан. Экспериментально доказано, что источником хлора для образования этого продукта является хлороформ, который при взаимодействии с гидропероксидом дает радикал CCl_3^{\cdot} , детектируемый с помощью ЭПР-спектроскопии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– получена новая информация о методах синтеза, кристаллических структурах, окислительно-восстановительных, магнитных и каталитических свойствах моно- и биядерных комплексов оксованадия с дииминовыми лигандами;

– предложены механизмы каталитических реакций окисления на основании экспериментальных и теоретических данных.

– структурные данные описанных соединений внесены в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и доступны для мировой научной общественности.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– дииминовые комплексы оксованадия, полученные в данной работе, перспективны для детального изучения биоактивности, в частности, цитотоксичности и использования их в фотодинамической терапии;

– продемонстрированная каталитическая активность в процессах окисления алкенов и алканов может быть использована в будущем для разработки новых высокоэффективных каталитических систем для органического синтеза;

– мооядерные комплексы могут быть использованы для получения полиядерных комплексов с обменными магнитными взаимодействиями, что открывает возможность создания новых магнитных материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень работы, а также согласованность экспериментальных данных, полученных различными методами (инфракрасная спектроскопия (ИК), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), рентгеноструктурный анализ (РСА), циклическая вольтамперометрия (ЦВА), газовая хроматография (ГХ), элементный анализ, магнетохимические измерения);

проведена апробация работы на 6 научных конференциях различного уровня, включая международные по тематике исследования; результаты работы успешно прошли рецензирование в высокоуровневых научных журналах, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом;

Личный вклад автора состоит в том, что: вся синтетическая часть работы, выращивание кристаллов для РСА, проведение части каталитических экспериментов, а также подготовка образцов для аналитических процедур и часть исследований, связанных с каталитическими экспериментами выполнены автором. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Диссертационный совет Д 003.051.01. на заседании 13 мая 2020 г., протокол № 10 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу. Полученные в данной работе комплексы оксованадия с дииминовыми лигандами вносят существенный вклад в развитие химии комплексных соединений оксованадия. Принято решение присудить *Фоменко Якову Сергеевичу* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

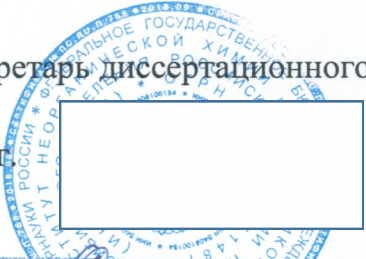
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 (двадцати шести) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 26 (двадцать шесть), против присуждения ученой степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.
13 мая 2020г.

Надолинный Владимир Акимович


Подпись *Сергей В. Р. Кадошкиного В. А.*
засеряю *Красово О. А.*
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
" 13 " 05 2020г.