

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института металлоорганической химии

им. Л. А. Разувасва Российской академии наук

д.х.н., академик РАН И.Л. Федюшкин

«21» марта



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Ромашева Николая Филипповича

**«КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РОДИЯ, ИРИДИЯ, ПАЛЛАДИЯ И
ПЛАТИНЫ С 1,2-БИС[(2,6-ДИИЗОПРОПИЛФЕНИЛ)ИМИНО]-
АЦЕНАФТЕНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА»,**

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Диссертационная работа Ромашева Николая Филипповича посвящена синтезу и исследованию строения и свойств комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian). В последнее время редокс-активные аценафтен-1,2-дииминовые лиганды (Ag-bian) вызывают всё больший интерес благодаря их конформационной жесткости и способности эффективно экранировать атом металла заместителями при атомах азота, а также наличию π системы, способной принять до четырёх электронов с образованием соответствующих анионных форм. Для некоторых Ag-bian комплексов металлов характерны редокс-изомерные превращения, что открывает возможность создания новых магнитных материалов на их основе. Кроме того, данные комплексы вызывают большой интерес в связи с их использованием в процессах активации малых молекул и каталитических реакциях, в том числе основанных на редокс-превращениях. В связи с этим представленная диссертационная работа, посвященная синтезу, изучению физико-химических, каталитических свойств и биологической активности комплексов родия, иридия, палладия и платины на основе dpp-bian лиганда, является **актуальной и практически значимой**.

Научная новизна данной работы заключается в том, что были синтезированы и исследованы набором физико-химических методов (РСА, ЦВА, спектроскопия ЯМР, ЭПР, ИК, магнетохимические измерения и др.) новые комплексные соединения родия, иридия, палладия и платины на основе dpp-bian , потенциально представляющие интерес для изучения каталитических свойств и биологической активности. Был синтезирован интересный нитрозокомплекс иридия, содержащий в своем составе три фрагмента переменной валентности (атом иридия, нитрозо-группу и dpp-bian лиганд), в котором возможен перенос электрона между редокс-активными центрами. Получена серия новых гетеролептических диимин-хлоридных и диимин-дитиолатных комплексов палладия и платины. Следует особо отметить, что данные комплексы обладают более высокой токсичностью и селективностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин.

Достоверность представленных результатов основана на высоком экспериментальном уровне исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов как друг с другом, так и с данными других исследователей.

Диссертация Ромашева Н.Ф. состоит из традиционных разделов: введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, включающего 191 источник. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста и содержит 47 рисунков, 48 схем и 12 таблиц.

Во **Введении** автором обоснована актуальность и степень разработанности выбранной темы исследования, обозначена цель диссертационной работы и поставлены конкретные задачи, сформулирована научная новизна и практическая значимость работы, приведены методология и методы диссертационного исследования, а также выносимые на защиту положения, личный вклад автора, достоверность полученных результатов и выводов, сведения о публикациях и апробации работы на конференциях различного уровня.

В **Литературном обзоре** собраны сведения о химии комплексов платиновых металлов 9 и 10 групп с аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами: их синтезе, структурных особенностях и функциональных свойствах (магнитных и каталитических). В первой части представлены общие сведения об аценафтен-1,2-дииминовых лигандах: их строении и свойствах. Во второй части подробно представлены сведения о комплексах родия и иридия с аценафтен-1,2-дииминами,

описаны синтетические подходы к ним, а также структурные особенности и редокс-свойства. В третьей части литературного обзора собрана информация о комплексных соединениях палладия и платины с аценафтен-1,2-дииминами. Особое внимание уделено каталитическим свойствам комплексов палладия в реакции полимеризации олефинов. В заключении к литературному обзору автором сделан вывод о неравномерном исследовании Ag-bian комплексов благородных металлов: основная часть публикаций приходится на комплексы палладия и платины ввиду их востребованности в каталитических приложениях. Кроме того, отмечено, что для комплексов благородных металлов 9 и 10 групп не исследовалась их биологическая активность.

Экспериментальная часть диссертации составлена достаточно подробно, чтобы можно было убедиться в достоверности полученных результатов и корректности сделанных выводов, содержит детальное описание экспериментальных данных, а также данных квантово-химических расчетов и исследования интеркаляции комплексов в ДНК, методик синтеза, использованной приборной базы и техники работы с ней.

Обсуждение результатов содержит описание методик синтеза новых соединений родия, иридия, палладия и платины с dpp-bian лигандом, описание их молекулярного строения и окислительно-восстановительных свойств. Для некоторых производных иридия и родия исследованы магнитные свойства и каталитическая активность, для диимин-хлоридных и диимин-дитио(диселено)латных комплексов палладия и платины – противоопухолевая активность.

Первый раздел посвящен синтезу и исследованию строения комплексов родия Rh(I) и Rh(III) с dpp-bian. Обнаружено, что соединение $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$ проявляет каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления CO_2 . Второй раздел посвящен исследованию комплексов иридия с dpp-bian. Методом статической магнитной восприимчивости установлено, что комплекс $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ является парамагнитным за счет наличия в молекуле редокс-активных центров. Однако точное распределение спиновой плотности в молекуле не установлено. В третьем разделе исследованы комплексы палладия и платины с dpp-bian. Показано, что гетеролептические комплексы палладия и платины вида $[\text{M}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$, $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dmit})]$ и $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{dsit})]$ обладают нетипичным механизмом действия на раковые клетки молочной железы, а именно интеркаляцией в структуру ДНК в сочетании с генерацией активных форм

кислорода. В заключении диссертации сформулированы основные **выводы**, сделанные диссертантом по результатам выполненной работы, они вполне обоснованы и адекватно отражают полученные результаты. В целом диссертационная работа производит положительное впечатление как по объему и новизне полученных результатов, так и по качеству их изложения.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах *Inorganic Chemistry*, *Polyhedron*, *Mendeleev communications* и *Журнал структурной химии*, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы были представлены на российских и международных тематических конференциях.

По диссертации имеется ряд замечаний и вопросов:

1. Нам видится неудачным использование в тексте диссертации термина «нейннцентность» (лиганда), являющегося транскрипцией англоязычного «non-innocence». Для процессов, описываемых в диссертации, существуют вполне четкие русские эквиваленты: «редокс-активность», «редокс-двойственность», «редокс-амбивалентность», тем более что термин «non-innocence» имеет более широкое значение, подразумевая функциональную лабильность (небезучастность) лиганда, когда он способен принимать участие в химических превращениях металлокомплекса (разрыв-образование связей), а не только в процессах переноса электрона, как у авторов;

2. на наш взгляд, представленных автором в работе данных недостаточно для доказательства редокс-изомерных переходов в комплексе иридия **5**. Кроме магнитных измерений было бы полезно иметь информацию о поведении этого соединения при различных температурах по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, твердотельной спектроскопии ЭПР, а также рентгеноструктурного анализа;

3. для определения редокс-состояния *biap* лиганда в комплексах очень важны значения длин связей в дииминовом фрагменте. Автор рассуждает об этом, однако нигде в диссертации не приводятся параметры и уточнения рентгеноструктурных экспериментов (R-факторы), позволяющие судить о качестве структурных моделей полученных соединений;

4. в Экспериментальной части, которая предшествует Обсуждению результатов, на с. 46 в разделе «Получение комплекса **1**» и далее на с. 54 в описании спектра ЯМР комплекса **1** присутствуют сигналы, отнесенные как к

координированному bіan лиганду, так и к некоему *свободному* bіan лиганду, которого в составе комплекса нет. Возникает вопрос, откуда берется свободный лиганд? Если комплекс разрушается или загрязнен, то это уже не есть характеристика индивидуального вещества. Возможно, в более индифферентном растворителе, например, ТГФ-d₈, спектр получился бы более чистым? Здесь же. Комплекс **1** имеет формулу $1 \times 0.25 \text{ H}_2\text{O}$ (с. 46). Не понятно, откуда берется вода при проведении синтеза в инертной атмосфере, и насколько воспроизводим такой состав?

5. не понятно, как осуществлялась очистка и осушка растворителей: в экспериментальной части написано, что «Органические растворители очищались по стандартным методикам перед использованием» (с. 43)? Между тем, металлокомплексы с восстановленными формами Ag-bіan лигандов (анион-радикал, дианион) чрезвычайно чувствительны к кислороду и воде, поэтому манипуляции с ними, в том числе аналитические, требуют глубокой степени осушки растворителей;

6. нигде в тексте нет информации об устойчивости полученных соединений по отношению к кислороду и влаге воздуха;

7. рис. 40 (с. 88) называется «Временная эволюция спектров ЯМР комплексов **8** и **11**». При этом никаких изменений в спектрах со временем не наблюдается. Этот факт достаточно было бы просто отметить в тексте;

8. в тексте имеются неудачные выражения типа «Положения и ширина более широкого набора (сигналов в спектре ЯМР) (с. 54), «В данном исследовании получена фундаментальная информация о методах синтеза... (с. 8)».

Однако приведенные замечания и вопросы не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию в таких научных и учебно-образовательных центрах, как Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Международный Томографический центр СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

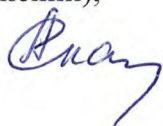
Давая заключение о работе в целом, считаем, что диссертационная работа Н.Ф. Ромашева представляет собой актуальное и законченное исследование, выполненное на высоком современном уровне. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации, а ее оформление соответствует требованиям,

предъявляемым к кандидатским диссертациям. Выводы, приведенные в работе, достоверны и обоснованы. Таким образом, можно заключить, что данная диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор **Ромашев Николай Филиппович** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Отзыв на диссертацию Н.Ф. Ромашева заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 6 от 21 марта 2023 года).

Отзыв подготовили:

доктор химических наук (02.00.08 – химия
элементоорганических соединений),
профессор РАН



Александра Анатольевна Скатова

ведущий научный сотрудник,
заведующая лабораторией лиганд-промотируемых реакций
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Телефон: (831)4629631
e-mail: skatova@iomc.ras.ru
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru/>

кандидат химических наук (02.00.08 – химия
элементоорганических соединений)



Михаил Владимирович Москалев

старший научный сотрудник,
лаборатории лиганд-промотируемых реакций

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Телефон: (831)4629631
e-mail: moskalevmv@iomc.ras.ru
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru/>

21 марта 2023 г.

«Подпись А.А. Скатовой и М.В. Москалева заверяю»

ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



Клара Геннадьевна Шальнова