

### Отзыв.

на автореферат диссертационной работы Ромашева Николая Филипповича «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем: синтез, строение и свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Диссертационная работа Ромашева Николая Филипповича посвящена разработке методов синтеза и исследованию свойств комплексов металлов платиновой группы с иминоаценафтовыми лигандами. Уникальные свойства иминоаценафтоновых лигандов, связанные с их редокс-активностью и неинноцентностью, являются ключевым фактором, который обуславливает их востребованность в координационной химии. Это определяет актуальность данной работы с точки зрения развития фундаментальной неорганической и координационной химии.

Непосредственно в диссертационной работе Ромашева Н.Ф. основное внимание было сосредоточено на синтезе, исследовании структурных, окислительно-восстановительных, спектральных и других свойств комплексных соединений родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian).

Обсуждая актуальность и практическую значимость работы, следует отметить, что спектр потенциального применения комплексов металлов платиновой группы с иминоаценафтовыми лигандами достаточно широк и включает приложения в области получения новых магнитных материалов, молекулярных переключателей, катализаторов, основанных на редокс-превращениях, а также веществ, обладающих цитотоксической активностью в отношении раковых клеток. В этом плане автором показано, что комплекс  $[\text{Rh}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  проявляет каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$ . Также установлено, что комплексы состава  $[\text{M}(\text{dpp-bian})\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{L})]$  и  $[\text{M}(\text{dpp-bian})(\text{L})]$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{L} =$  дитио(диселено)лат) обладают более высокой противораковой активностью в отношении агрессивных клеток рака молочной железы, чем клинически используемый препарат цисплатин (до 19-кратного улучшения). Предложена экспериментально обоснованная гипотеза механизма действия этих соединений на раковые клетки путем их интеркаляции в ДНК в сочетании с генерацией активных форм кислорода.

В плане научной новизны среди результатов, полученных в работе Ромашева Н.Ф., необходимо отметить получение 14 новых координационных соединений платиновых металлов (Rh, Ir, Pd, Pt) с dpp-bian, 12 из которых охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Получен уникальный комплекс иридия,  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})(\text{NO})](\text{BF}_4)_2$ , содержащий сразу три фрагмента переменной валентности (Ir, NO, dpp-bian). Для комплекса иридия Ir(I) состава  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})\text{Cl}]$  показана возможность его окисления обработкой  $\text{NOBF}_4$  с образованием парамагнитного комплекса Ir(II) состава  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$ . Представлен редкий пример комплекса палладия  $[\text{Pd}(\text{dpp-bian})(\text{C}_4(\text{COOMe})_4)]$ , содержащего замещенный палладоциклопентадиенильный фрагмент.

Экспериментальные исследования выполнены на высоком уровне, а полученные комплексные соединения охарактеризованы с использованием спектра современных физико-химических методов анализа (методы РСА, РФА, ЦВА, ИКС, ЯМР и др.),

дополнительно проводились квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности. Принципиальных замечаний по работе нет. Тем не менее, при знакомстве с авторефератом возникло несколько замечаний:

- в автореферате указано, что в ЦВА комплекса  $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{dpp-bian})(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]$  в ацетонитриле наблюдается один необратимый двухэлектронный процесс восстановления, связанный с восстановлением  $\text{Rh}^{\text{III}}$  до  $\text{Rh}^{\text{I}}$ , и данный процесс происходит с элиминированием двух аксиальных атомов хлора с образованием плоскокватратного комплекса  $\text{Rh}^{\text{I}}$ , «что было подтверждено с помощью DFT-расчетов». Из текста автореферата остается не ясным, какими именно данными DFT расчетов это удалось подтвердить (или получить свидетельства в пользу обсуждаемого механизма)?;
- при обсуждении результатов каталитического электрохимического восстановления  $\text{CO}_2$  не указаны продукты реакции восстановления;
- на стр. 14 имеется опечатка: вместо « $[\text{Ir}^{\text{I}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)$  (7) со спином 1/2» должно быть « $[\text{Ir}^{\text{II}}(\text{cod})(\text{dpp-bian})](\text{BF}_4)_2$  (7) со спином 1/2»;
- на схемах автором использовано оригинальное, отличное от традиционного, изображение молекулы координированного 1,5-циклооктадиена, что несколько затрудняет его идентификацию.

На основании анализа диссертационной работы Ромашева Николая Филипповича в форме автореферата можно отметить, что в целом диссертантом выполнены многоплановые исследования, выводы работы хорошо отражают её основные моменты. Основные результаты исследований автора отражены в публикациях в зарубежных и отечественных журналах, индексируемых Web of Science и Scopus, а также апробированы на всероссийских и международных конференциях. По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Ромашева Николая Филипповича соответствует п. 9 «Положения ВАК о порядке присуждения ученой степени», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», директор НИИ Нефте- и углехимического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»  
664003, г. Иркутск, К. Маркса 1, тел. 8-(3952)-52-10-82, e-mail: [suslov@chem.isu.ru](mailto:suslov@chem.isu.ru)

