

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

**Фоменко Якова Сергеевича**

**«КОМПЛЕКСЫ ОКСОВАНАДИЯ С ЛИГАНДАМИ КЛАССА ДИИМИНОВ:**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»,**

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа, выполненная Яковом Сергеевичем Фоменко, представляет собой последовательное фундаментальное исследование в области неорганической химии ванадия. Основная цель работы связана с получением моноядерных и биядерных комплексов ванадия, содержащих дииминовые лиганды, и изучением их свойств. Таким образом, **диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01** – Неорганическая химия в пунктах: 1. фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 2. дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 5. взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 6. определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

**Актуальность темы исследований.** Химия комплексов ванадия в настоящее время активно изучается вследствие того, что такие соединения проявляют широкий спектр биологической активности, включающий в себя противораковую активность, а также выраженную активность в терапии диабета. Более того, комплексы ванадия активно используются в органическом синтезе как катализаторы окисления ненасыщенных и насыщенных соединений перекисью водорода и органическими пероксидами. Дополнительно к этому показано, что парамагнитные комплексы ванадия могут использоваться в качестве строительных блоков для получения материалов с полезными магнитными свойствами. Всё это несомненно говорит о том, что тема диссертационного исследования затрагивает актуальные и активно изучаемые направления химии ванадия.

**Научная новизна работы.** В рамках диссертационной работы было проведено систематическое изучение комплексов ванадия, содержащих дииминовые лиганды, разработаны оптимальные способы их получения и изучена каталитическая активность в реакциях окисления органических соединений. В рамках диссертационной работы получен редкий тип комплексов оксованадия, содержащих редокс-активный дииминовый лиганд, что может позволить варьировать каталитическую активность и селективность таких комплексов в более широких пределах. Детально был изучен процесс получения эпоксидов из алкенов в присутствии *трет*-бутилгидропероксида на примере циклооктена и установлено, что для проведения этой реакции не следует использовать хлороформ, так как он



приводит к образованию вицинального дихлорида в качестве побочного продукта. Новые комплексы ванадия с дииминовыми лигандами, включая редокс-активные *dppe-bian* лиганды, дополняют базовые представления о строении и свойствах координационных соединений ванадия, а так же являются удобными стартовыми реагентами для синтеза олиго- и полиядерных комплексов ванадия.

Все полученные соединения были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа в растворе и в твёрдой фазе, включая во многих случаях рентгеноструктурный анализ. В связи с этим структура получаемых соединений не вызывает сомнений. Результаты работы были представлены на международных конференциях высокого уровня, а также опубликованы в четырёх научных статьях в журналах, рекомендованных ВАК. Текст автореферата полностью отражает содержание диссертации. Таким образом, обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации не вызывает сомнений.

**Практическая значимость работы.** На основе полученных соединений и их производных могут быть созданы новые типы эффективных, доступных и малотоксичных реагентов для химического синтеза, которые могут применяться не только в лабораторной, но и в промышленной практике. Полученные в рамках диссертационной работы соединения, с учётом выполненного всестороннего анализа их реакционной способности, могут быть использованы для реакций функционализации алканов и алкенов. Пути получения олиго- и полидентатных комплексов ванадия позволит получать материалы с полезными свойствами.

**Общая оценка диссертационной работы и проведённого исследования.** Диссертация включает в себя введение, обзор литературы по выбранной тематике (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), обсуждение полученных результатов (глава 3), заключение, выводы и список цитируемой литературы и изложена на 125 страницах машинописного текста.

В обзоре литературы автором диссертации была проделана большая работа по поиску и систематизации имеющихся литературных данных, касающихся темы диссертационной работы, о чём, в том числе, свидетельствует список цитируемой литературы, включающий 136 наименований. Литературный обзор имеет традиционную структуру, в которой сначала читателю представляется общая информация по химии комплексов ванадия, в которых отсутствует оксованадиевая группа, а затем обсуждаются оксованадиевые комплексы. В конце литературного обзора представлен краткий анализ текущего состояния исследований комплексов ванадия с дииминовыми лигандами.

В обсуждении результатов последовательно представлен анализ полученных данных о синтезе и реакционной способности оксованадиевых комплексов с дииминовыми лигандами, включающий в себя моноядерные, гомо- и гетеробиядерные, а также полиядерные комплексы. Важным аспектом является то, что в работе большое внимание уделено изучению свойств получаемых соединений. В частности, изучены магнитные свойства полученных комплексов, а также их потенциал в качестве катализаторов реакций окисления органических соединений.



В диссертационной работе тщательно описан анализ результатов физико-химических исследований наиболее репрезентативных соединений и не возникает сомнения в том, что диссертант обладает всеми необходимыми навыками установления структуры получаемых соединений.

**При чтении работы возник ряд вопросов:**

1) В работе получены комплексы ванадия с хиральными лигандами, в которых хиральный центр удалён от металлоцентра на значительное расстояние. Имеются ли на основе анализа литературных данных предпосылки к тому, чтобы ожидать селективности таких комплексов по отношению к активации хиральных субстратов? Возможно ли получить схожие по строению лиганды, в которых хиральный центр будет находиться ближе к металлоцентру? Если да, то что это за лиганды?

2) В разделе 3.7 на странице 84 указано, что фотолиз комплекса **X** проводился при облучении светом с длиной волны 445 нм. Чем был обусловлен выбор именно этой длины волны?

3) Далее в разделе 3.7 проводится сравнение квантового выхода реакции высвобождения NO комплекса **X** и  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Py})_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ . Структурно комплекс рутения не очень схож с соединением **X**. Почему сравнение проводилось именно с ним? Есть ли структурно более близкие аналоги, для которых известен квантовый выход реакции высвобождения NO?

4) В таблице 3 указывается, что доля продукта **1** в реакционной смеси первые 5 часов возрастает, а затем уменьшается. Как можно объяснить подобное наблюдение?

5) В разделе 3.8.3 указывается, что добавление пиразинкарбоновой кислоты в реакционную смесь, содержащую комплекс **IX** в качестве катализатора, приводит к существенному увеличению его каталитической активности. Как можно объяснить это наблюдение?

**Также имеется ряд замечаний:**

1) В диссертационной работе используются как латинские, так и кириллические аббревиатуры, что, в целом, является нормой. Однако, в работе используется визуально одна и та же аббревиатура «РСА», которая на латинице обозначает пиразинкарбоновую кислоту, а на кириллице обозначает рентгеноструктурный анализ. Одинаковое написание может вносить двусмысленность и подобных пар аббревиатур в рамках одной работы следует избегать.

В списке аббревиатур указано, что DFT обозначает «квантовохимические расчёты». Эта аббревиатура является общеупотребительной и обозначает не квантовохимические расчёты в целом, а конкретный их вид с использованием теории функционала плотности. Таким образом, расшифровка аббревиатуры не совсем корректна.

2) В личном вкладе автора указано то, что диссертантом была проведена часть каталитических экспериментов, но не указано какая именно. Следует писать конкретно, чтобы можно было оценить объём работы, выполненной лично диссертантом.

В разделе 2.1 указано, что хиральные лиганды были получены в лаборатории терпеновых соединений НИОХ СО РАН, а исходный комплекс рутения – в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН. В обоих случаях следовало указать кем именно получены эти соединения.

3) На протяжении всей работы регулярно встречаются опечатки и не совсем верные речевые обороты, что, безусловно, никак не сказывается на научной значимости работы, но затрудняет ознакомление с диссертацией. Также стоит отметить, что следовало выдержать единый стиль в изображении молекулярных структур комплексов. В работе присутствует по меньшей мере три стиля.

По актуальности темы исследования, уровню решения поставленных задач, объёму экспериментальных данных, новизне и достоверности полученных результатов, а также степени обоснованности научных положений и выводов диссертационная работа Фоменко Якова Сергеевича полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Доцент кафедры физической органической химии  
Института химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»,  
доктор химических наук

Болотин Дмитрий Сергеевич

198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф,  
Университетский проспект, 26  
Телефон: +7(950)222-05-56  
Адрес электронной почты: d.s.bolotin@spbu.ru

20 марта 2020 г.

Личную подпись ЗАБЕРЯЮ  
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ №3

И. И.

