

УТВЕРЖДАЮ

Директор  
ФГБУН Институт общей  
и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
чл.-корр. РАН



В.К. Иванов

«23» марта 2020 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН 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 (химические науки)

Диссертационная работа Фоменко Якова Сергеевича посвящена синтезу и исследованию комплексов оксованадия(IV) и (V) с N-донорными гетероциклическими лигандами класса дииминов. Ванадий является биогенным элементом и входит в состав жизненно важных биосистем, а его соединения с органическими лигандами, содержащие устойчивые оксокаатионы  $VO^{2+}$ ,  $VO^{3+}$  и  $VO_2^+$ , обладают уникальной биологической активностью, например способностью имитировать действие инсулина, встраиваться в структуру ДНК раковых клеток и проявляют фотоцитотоксические свойства в ближней ИК-области, что открывает перспективы для создания новых препаратов для лечения сахарного диабета и фотодинамической терапии. Другим значимым для практического применения свойством комплексов ванадия, обусловленным наличием у него нескольких устойчивых степеней окисления, является их высокая каталитическая активность в реакциях окисления широкого круга органических субстратов, таких как алканы, алкены, спирты, гидроксиэфиры и амиды. Комплексы оксованадия с редокс-активными

дииминовыми лигандами, способными принимать электроны за счет делокализованной  $\pi$ -системы, могут быть интересны для изучения их роли в каталитических процессах, основанных на редокс-превращениях, что является важным для дальнейшей разработки новых типов катализаторов процессов окисления. Кроме того, комплексы оксованадия(IV), благодаря наличию у него одного неспаренного электрона, могут служить удобными объектами для целенаправленного получения полиядерных магнитоактивных соединений и изучения спин-спиновых обменных взаимодействий с помощью магнетохимии и спектроскопии ЭПР.

В связи с этим можно считать, что представленная диссертационная работа, посвященная синтезу и изучению физико-химических свойств и каталитической активности моно- и биядерных комплексов оксованадия с лигандами класса дииминов, является актуальной, а выбранные автором объекты исследования, комплексы оксованадия с гетероциклическими дииминами (2,2'-бипиридином, 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином, хиральными производными дегидрофенантролина и диазофлуорена и редокс-активным 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) – оригинальными и удобными для решения поставленных цели работы и задач.

**Научная новизна и практическая значимость** этой работы заключается в том, что были синтезированы и исследованы комплексом физико-химических методов (РСА, ЦВА, ЭПР, магнитная восприимчивость) новые моно-, биядерные и полимерные соединения оксованадия с дииминовыми лигандами, представляющие интерес для исследований биологических свойств, результаты которых могут быть использованы в фотодинамической терапии; показано, что полученные моноядерные комплексы являются удобными стартовыми соединениями для синтеза би- и полиядерных комплексов с обменными магнитными взаимодействиями, что открывает возможность создания новых магнитных материалов; впервые получены комплексы оксованадия с редокс-активным аценафтен-1,2-диимином, а также с хиральными дииминовыми лигандами, которые представляют интерес как катализаторы в энантиоселективном органическом синтезе; была показана высокая каталитическая активность полученных галогенидсодержащих полимерных комплексов оксованадия(IV) с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином в реакциях окисления алканов пероксидом водорода, протекающих по радикальному механизму Фентона, что может быть использовано в будущем для разработки новых высокоэффективных каталитических систем для органического синтеза; изучена каталитическая активность моноядерного комплекса оксованадия(IV) с 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридином в реакции окисления циклооктена *трет*-бутилгидропероксидом;



для всех изученных каталитических реакций окисления на основании экспериментальных и теоретических данных были предложены механизмы их протекания.

Диссертация Фоменко Я. С. построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 136 источников. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста и содержит 120 рисунков, 5 таблиц и 1 приложение.

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, приведена методология и методы диссертационного исследования, а также выносимые на защиту положения.

В **литературном обзоре** собраны сведения о химии моно- и биядерных комплексов ванадия с лигандами класса дииминов, такими как 2,2'-бипиридил, 1,10-фенантролин и их производные, а также аценафтен-1,2-дииминами: их синтезе, структурных особенностях и функциональных свойствах (магнитных, каталитических и биологической активности). В заключении к литературному обзору автором сделан вывод о большом структурном разнообразии комплексов ванадия с дииминовыми лигандами и перспективности этих соединений как катализаторов реакций окисления органических субстратов, а также отмечена не достаточная исследованность комплексов ванадия с редокс-активным лигандами аценафтен-1,2-дииминового ряда и каталитической активности дииминовых комплексов в реакциях окисления предельных и непредельных углеводородов.

В **экспериментальной части** даны сведения об используемых реактивах и растворителях, описаны основные методы исследования и приборы, методики синтеза 11 новых соединений, приведены параметры кристаллических ячеек для 5 соединений, данные их элементного анализа и характеристики ИК спектров, экспериментальные детали изучения каталитических реакций окисления.

**Обсуждение результатов** содержит описание синтеза новых соединений оксованадия(IV) и (V) с гетероциклическими N-донорными лигандами, анализ ИК спектров новых соединений с отнесением основных полос колебаний, обсуждение их состава и строения, установленных с применением современных физико-химических методов (РСА, спектроскопия ЯМР, CHNS-анализ), анализ основных длин связей и геометрии координационных полиэдров ванадия, описание параметров ЭПР спектров моноядерных комплексов оксованадия с 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридином и хиральными производными дегидрофенантролина и диазофлуорена и биядерного комплекса с мостиковым хлоранилат-анионом как в растворе, так и в твердом теле,

описание цикловольтамперограмм для биядерного комплекса и соединения с редокс-активным аценафтен-1,2-диминовым лигандом, обсуждение результатов исследования магнитных свойств некоторых полученных соединений, описание исследования фотоллиза биядерного V(V)-Ru(II) комплекса, результаты исследования каталитической активности полученных комплексов оксованадия в реакциях окисления циклооктена и различных алканов с привлечением данных спектроскопии ЯМР, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии и обсуждение возможных механизмов протекания исследуемых реакций.

В заключении диссертации сформулированы основные **выводы**, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

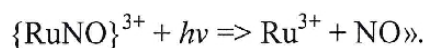
Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Из полученных результатов следует особенно отметить следующие: синтез нового комплекса оксованадия с редокс-активным аценафтен-1,2-диминовым лигандом, который является редким примером комплексов такого типа, а также комплексов с хиральными производными дегидрофенантролина и диазофлуорена, синтез и исследование фотоллиза необычного биядерного гетерометаллического комплекса, содержащего фрагменты нитрозорутения и оксованадия(V). Отдельного внимания заслуживает исследование каталитической активности большинства полученных в работе соединений в реакциях окисления ряда органических субстратов, результаты которого могут быть использованы дальнейшем для создания новых эффективных каталитических систем и вносят вклад в развитие данной области исследования.

Принципиальных замечаний к работе нет, однако есть ряд замечаний и вопросов, которые не затрагивают сути большинства её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту:

1. Во **Введении** автор утверждает, что «...среди комплексов оксованадия(V) чаще всего встречаются соединения с группировками  $VO^{3+}$  и  $VO(O_2)^+$ », однако не упоминает о существовании огромного количества (725 примеров в Кембриджском банке структурных данных) соединений диоксованадия с группировкой  $VO_2^+$ .
2. Из текста диссертации не совсем ясна причина выбора в качестве исходных соединений  $VCl_3$ ,  $VBr_3$  и  $[VCl_3(thf)_3]$ , в которых ванадий находится в степени окисления +3, если целью работы являлся синтез комплексов оксованадия(IV) и (V).



3. По нашему мнению, употребляемые автором при описании строения координационных соединений выражения «комплекс имеет октаэдрическое строение» (стр. 20, 30, 33 и 35), «комплекс имеет «квадратно-пирамидальное строение» (стр. 70) и «атомы металлов имеют общую треугольную грань» являются жаргонными, поскольку в этих случаях речь идет о таком понятии как «координационный полиэдр».
4. Кроме того, автору следовало бы объяснить используемую классификацию растворителей на «сильнокоординирующие» и «слабокоординирующие» и привести примеры таких растворителей.
5. В *Экспериментальной части*:
  - а) в описании методик синтеза не указано, в расчёте на какой исходный реагент определялся выход каждого из синтезированных комплексов.
  - б) на стр. 60 выражение «...кристаллы быстро теряют часть сольватированных молекул растворителя» не совсем корректно, поскольку *сольватированным* может быть, например, ион или комплекс (кристалл), а молекула растворителя является *сольватной*.
6. При описании молекулярной структуры комплексов **III** (стр. 72) и **VIII** (стр. 73) автор рассматривает ванадильную оксогруппу, образующую с металлоцентром укороченную связь V=O, лежащей в экваториальной плоскости октаэдрического полиэдра металла, что весьма необычно для координационной химии оксованадия, поскольку оксогруппа обычно рассматривается расположенной в аксиальной позиции искаженного октаэдра или тетрагональной пирамиды.
7. При описании магнитных свойств продуктов взаимодействия  $VCl_3$  с хиральными лигандами *esv* и *dtco*, а также соединения **IX** используется величина  $\mu_{эфф}$ , а в описании магнитного поведения комплекса **XI** – величина  $\chi T$ . На наш взгляд использование одинаковых магнитных характеристик для описания магнитных свойств всех обсуждаемых соединений могло бы облегчить сопоставление этих свойств между собой.
8. Из описания исследования фотолиза комплекса **X** не совсем понятно, почему «обнаруженное выделение NO для твердого образца комплекса **X** является редким примером в химии нитрозокомплексов рутения» (стр. 89) и «выделение NO ранее не наблюдалось для нитрозокомплексов рутения» (стр. 90), если на стр. 83 автор утверждает, что «фотолиз нитрозокомплексов рутения(II) приводит к... выделению оксида азота(II) NO согласно схеме:



По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах «New Journal of Chemistry», «Polyhedron», «Catalysts» и «Координационная химия», 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.

Результаты работы могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБУН Институте «Международный Томографический центр» СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертация Фоменко Я. С. является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Проведённое исследование 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.

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» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а 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.).

Главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН,  
доктор химических наук, профессор



Сидоров Алексей Анатольевич  
23 марта 2020 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский просп., 31  
Телефон: 8(495)952-07-87; e-mail: [sidorov@igic.ras.ru](mailto:sidorov@igic.ras.ru)

Я согласен на обработку моих персональных данных

Старший научный сотрудник  
Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН  
кандидат химических наук



Бажина Евгения Сергеевна  
23 марта 2020 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский просп., 31  
Телефон: 8(495)952-07-87; e-mail: [bazhina@igic.ras.ru](mailto:bazhina@igic.ras.ru)

Я согласна на обработку моих персональных данных

Подпись руки Сидорова А.А. и Бажиной Е.С.  
УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник протокольного отдела ИОНХ РАН



  
Зименкова Мария Владимировна