

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу 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 Н. Ф. посвящена синтезу и всестороннему изучению свойств комплексов четырех платиновых металлов с редокс-активными лигандами на основе аценафтендиимина. Аценафтен(ди)иминовые комплексы не одно десятилетие привлекают интерес исследователей благодаря их уникальным свойствам – окислительно-восстановительным и магнитным, что определяет разнообразие областей применения этих соединений – в качестве катализаторов органических реакций, основанных на редокс-превращениях, при создании новых магнитных материалов и молекулярных переключателей. Особые свойства иминоаценафтенов и комплексов на их основе определяются способностью этих лигандов обратимо принимать до четырех электронов и обмениваться электронами с координирующим металлоцентром. При этом наиболее хорошо изученными остаются комплексы непереходных металлов и легких переходных, тогда как среди металлов платиновой группы лучше всего исследованы комплексы палладия. Таким образом, данная работа, направленная на изучение соединений палладия, платины, родия и иридия, с учетом возможностей практического использования новых соединений, является актуальной.

Структура работы представлена следующими разделами: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов и заключение с выводами. Во введении автором обоснованы актуальность, новизна и значимость работы, поставлены задачи работы. Раздел, посвященный обзору литературы, описывает основные особенности аценафтен-1,2-дииминов, приведены основные сведения о путях получения, строении и свойствах известных комплексов благородных металлов 9 и 10 групп с этими лигандами. Автором сделан вывод о малом разнообразии известных комплексов родия, иридия и платины с аценафтендииминовыми лигандами. В экспериментальной части содержатся сведения о методах исследования и методиках проведения синтезов. В третьей главе обсуждаются собственные результаты – синтез комплексов металлов платиновой группы с лигандом dppr-bian , установление их структуры, исследование окислительно-восстановительных свойств экспериментальными и квантово-химическими методами, установление магнитных свойств соединений иридия, определение противоопухолевой активности соединений платины и палладия.

В рамках диссертационной работы автором синтезировано 14 новых комплексов

переходных металлов с dpp-bian и на основании данных ИК, ЯМР спектроскопии и РСА установлено их строение, также изучены окислительно-восстановительные, магнитные, каталитические и цитотоксические свойства комплексов. Получен и охарактеризован комплекс иридия, содержащий одновременно три фрагмента переменной валентности (металлоцентр и лиганды NO и dpp-bian), для которого показана возможность термически индуцированной валентной таутомерии. Синтезированы и охарактеризованы диимин-хлоридные и диимин-дитио(селено)латные комплексы платины(II) и палладия(II), для которых определена выраженная противоопухолевая активность. Установлен механизм действия этих соединений на раковые клетки. Для синтезированного в данной работе комплекса родия(III) с лигандом dpp-bian показана каталитическая активность в электрохимическом восстановлении CO₂.

Новизна работы состоит в синтезе и установлении строения целого ряда новых комплексов переходных металлов с аценафтендииминным лигандом и детальном исследовании их окислительно-восстановительных, каталитических, магнитных и противоопухолевых свойств.

Теоретическая значимость состоит в получении фундаментальной информации в области путей синтеза, строения и свойств комплексных соединений благородных металлов с аценафтендииминным лигандом. Особый интерес представляют сведения о магнитных свойствах и особенностях строения нитрозокомплекса иридия с лигандом dpp-bian.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что синтезированные в рамках работы соединения представляют интерес сразу в нескольких направлениях. Так, обнаружено противоопухолевое действие комплексов платины и палладия с аценафтендииминным лигандом, которые проявляют как минимум два механизма действия на опухолевые клетки. Обнаруженные каталитические свойства комплекса родия(III) представляют интерес для разработки новых каталитических систем электрохимического восстановления CO₂.

Достоверность экспериментальных результатов и выводов диссертации подтверждена использованием современных методов физико-химического анализа (ЯМР и ИК спектроскопии, электронная спектроскопия поглощения, РСА и РФА, циклическая вольтамперометрия, спектроскопия ЭПР, исследование магнитной восприимчивости и др.), наличием обширного экспериментального материала, глубоким и грамотно проведенным теоретическим анализом экспериментальных данных, выполненных на высоком научном уровне.

По работе имеются следующие вопросы и замечания:

Стр. 54 и далее: указана неустойчивость комплекса **1** в растворе CD₃CN в связи с диссоциацией с образованием Cl⁻ и [1-Cl]⁺, а также частичным расщеплением катионного комплекса с выделением dpp-bian. Было ли установлено, какой комплекс существует в

растворе – исходный для синтеза **1** димер или моноядерный ацетонитрильный катионный комплекс? Дополнительные данные для установления существования и путей превращения комплекса **1** в растворе могли бы быть получены с помощью масс-спектрометрии раствора, спектроскопии NOESY (для отнесения сигналов $[1-Cl]^+$ в спектре 1H ЯМР).

Значимой находкой в диссертации является обнаружение неинноцентности свойств лигандов NO и dpp-bian в иридиевых комплексах. В частности, для соединения **5** обнаружено существование двух состояний – основного диамагнитного $\{Ir^{I/III}(NO^{+/-})\}$ и возбужденного парамагнитного $\{Ir^{II}(NO^0)\}$, переход между которыми неполностью завершается при комнатной температуре. Пробовали ли авторы индуцировать внутримолекулярных переход электрона фотофизически? Возможно ли образование аналогичных комплексов (с одновременным присутствием лигандов NO и dpp-bian) с подобными свойствами для родия, проводились ли такие исследования для родия?

Стр. 94 и далее. Интересным моментом работы является синтез комплекса **14** с палладодиацетилдиенильным фрагментом. Для комплекса любопытно изучить возможность преобразования металлоциклопентанового фрагмента в координированный циклобутандиен. Возможно, авторы наблюдали такие превращения? Наблюдалось ли также образование соответствующего замещенного бензола (как продукта промотируемой палладием циклотримеризации алкина) в реакционной смеси при синтезе **14**?

Желательным было бы проведение сопоставления строения и свойств аналогичных по составу комплексов металлов одной подгруппы (например, иридия и родия; платины и палладия) с целью выявления закономерностей изменения их свойств. Интересно сопоставить окислительно-восстановительные свойства комплексов (по данным ЦВА), насколько велико влияние замены металлоцентра на процессы восстановления dpp-bian в разных комплексах?

Прочие замечания:

Стр. 3–4, приведены не все встречающиеся в тексте сокращения, например нет сое.

Стр. 19 и далее, использована не сквозная нумерация соединений в обзоре литературы, что немного затрудняет восприятие текста.

Стр. 20, схема 10 – не указано, про какой из продуктов речь в тексте, нет нумерации продуктов.

Стр. 21, 1-е предложение, нет уточнения на основе чего комплекс.

Стр. 74, по мнению оппонента, лучше назвать процесс не окислительное присоединение (нет разрыва связи X-Y в реагирующем субстрате), а электрофильная атака на металл.

Сделанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на значимость представленной работы, выполненной на высоком научном уровне. В целом, по сути самой работы и объему экспериментального материала диссертация Ромашева Н.Ф. является законченным научным исследованием, в котором исследованы строение и свойства комплексов платиновых металлов с редокс-активным лигандом dpp-bian и выявлены


направления потенциального практического применения соединений. По теме диссертации опубликовано 5 статей в российских и международных журналах. Результаты представлены на 6 международных и российских конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Заключение

В работе соискателя Ромашева Н.Ф. на тему «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем: синтез, строение и свойства» решены важные задачи по развитию методов синтеза и синтезу новых координационных соединений, установлению их состава, строения и свойств и выявлению взаимосвязей между строением и свойствами. Представленная работа по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор Ромашев Николай Филиппович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент

Бокач Надежда Арсеньевна


«15» 03 2023 г.

Доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), доцент (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор кафедры физической органической химии Института химии федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)

E-mail: n.bokach@spbu.ru;

тел.: +7(812)3241270 (доп. 6013)

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9

E-mail: spbu@spbu.ru;

тел.: +7 (812) 328–20–00.

Сайт организации: <http://spbu.ru>

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Подпись д.х.н. Бокач Н.А.

заверяю 

И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей