

Отзыв официального оппонента

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

Диссертационная работа Ромашева Николая Филипповича посвящена разработке методики синтеза координационных соединений платины, иридия, родия и палладия с аценафтен-1,2-дииминовым лигандом (dpp-bian), исследованию их молекулярной структуры в кристалле, редокс-активных и биологических свойств. Хорошо известно, что лиганды дииминового ряда являются редокс-активными. Важнейшей отличительной чертой бисиминоаценафтовых лигандов является возможность обратимо принимать до четырёх электронов с образованием устойчивых анионных форм. Комплексы металлов с переменной степенью окисления и редокс-активными лигандами обуславливают перспективность их использования для создания молекулярных систем с переключаемыми магнитными свойствами. Помимо нетривиальных окислительно-восстановительных превращений координационные соединения металлов с редокс-активными лигандами обладают каталитической и биологической активностью. При этом важно отметить, что экспериментальная работа с редокс-активными лигандами сопряжена с объективными сложностями и требует высокого класса синтетического мастерства. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в получении результатов систематического исследования комплексов платины, иридия, родия и палладия с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтовым лигандом. Помимо нетривиальных редокс-активных свойств, обнаружена высокая противораковая активность комплексов платины и палладия с dpp-bian, а также необычное магнитное поведение комплекса иридия.

Теоретическая и практическая значимость.

Результаты диссертационного исследования Н.Ф. Ромашева вносят важный вклад в развитие химии координационных соединений металлов платиновой группы с редокс-активными лигандами, т.к. расширяют теоретические представления о динамических процессах в координационной сфере металла. Координационные соединения с динамическими магнитными свойствами

представляют как фундаментальный, так и практический интерес: на их основе могут быть созданы новые материалы для устройств хранения и записи информации, а также сенсоры. Недавние исследования указывают на высокую перспективность использования комплексов металлов с редокс-активными лигандами в терапии различных заболеваний.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 12 таблиц, и 47 рисунков, список литературы включает 191 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, структурирует методологию и методы исследования, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации и источниках финансирования.

В **литературном обзоре** обобщён и систематизирован представительный набор данных по комплексам металлов платиновой группы с дииминовыми лигандами (в первую очередь аценафтен-1,2-дииминового ряда). Отдельный раздел посвящён общим сведениям о редокс-активных дииминовых лигандах. Особое внимание в литературном обзоре уделено каталитическим свойствам комплексов платины, иридия, родия и палладия с редокс-активными лигандами. Литературный обзор завершается постановкой задачи исследования.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы и общей технике эксперимента. Методики проведения всех экспериментов по синтезу комплексных соединений описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Все соединения надёжно охарактеризованы комплексом физических методов исследования (элементный анализ, ЯМР на ядрах ^1H , рентгеноструктурный анализ, ЦВА, ИК спектроскопия, ЭПР и магнетохимические исследования).

В главе **обсуждение результатов** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из трёх разделов, каждый из которых делится на

несколько подразделов. Два первых раздела (3.1 и 3.2) посвящены обсуждению подходов к синтезу комплексов родия и иридия с dpp-bian , исследованию их строения, электрохимического поведения, а также магнитных свойств в случае с комплексом иридия, содержащим сразу три центра с переменными степенями окисления. В разделе 3.3 обсуждаются подходы к синтезу комплексов платины и палладия с dpp-bian , их строение, а также биологическая активность по отношению к двум типам раковых клеток. Обсуждение результатов проведено на высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физических методов исследования.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Н.Ф. Ромашева не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза комплексов, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания, комментарии и вопросы:

1. Во введении автор указывает, что дииминовые лиганды могут «обратимо обмениваться электронами с координирующим металлом», что может привести к валентной таутомерии. Следует отметить, что редокс-изомерия наблюдается при изменении геометрии металлокомплекса с переносом, а не обменом электрона с одного редокс-активного центра на другой.
2. Обзор литературы не завершается общим выводом, обосновывающим выбор именно dpp-bian в качестве редокс-активного дииминового лиганда, а не других бисиминоаценафтонов или 1,4-диаза-1,3-бутадиенов.
3. В тексте автореферата и диссертации автор оперирует понятием «неинноцентные лиганды», что является калькой с английского *non-innocent*. Термин «неинноцентные» по отношению к редокс-активным лигандам в русскоязычной литературе не употребляется, хотя попытки уточнения его перевода на русский язык были (например, К.П. Бутин, Е.К. Белоглазкина, Н.В. Зык, Успехи химии, 74, 6, 2005).
4. В литературном обзоре в целом и в главе 1.3.1 большое внимание уделяется

каталитическим свойствам комплексов палладия с дииминовыми лигандами, что действительно верно - в основном, комплексы изучаются как катализаторы тех или иных процессов, однако на защиту не вынесены каталитические свойства полученных диссертантом соединений. Следовало бы добавить в литературный обзор данные о редокс-изомерных превращениях в комплексах платиновой группы, а также об их биологической активности.

5. В методиках синтеза некоторых комплексных соединений, например, 6, 9, 10, 12, 13 не указаны стадии разделения целевого продукта от хлорида серебра, цинка и тетрабутиламмония. Комплекс 11, скорее всего, синтезировали в инертной среде, что также не указано в методике синтеза.
6. Фраза «Комплекс 1 неустойчив в растворе по отношению к диссоциации $dpp-bian$ » не является удачной. Диссоциация в комплексе 1 возможна по отношению к хлорид-ионам. $Dpp-bian$ находится в нейтральной форме, и автор наблюдает распад комплекса на исходные реагенты. Доказательств о наличии ионных пар или заряженных форм $dpp-bian$ не представлено.
7. Автор установил, что комплекс 1 в дейтероацетонитриле и дейтерохлороформе частично разлагается с выделением свободного $dpp-bian$. Согласно экспериментальным данным, синтез проводился в инертной среде в осушенном ацетонитриле. Почему разложение не происходит в ацетонитриле при синтезе вещества? Более того, электрохимические измерения в ацетонитриле не показали наличие свободного $dpp-bian$. Скорее всего «частичная диссоциация» происходит в неосушенных дейтерорастворителях, и проведение ЯМР в осушенном дегазированном CD_3CN даст спектр без примеси $dpp-bian$.
8. По заключению автора в комплексе 5 наблюдается процесс валентной таутомерии. Стоит отметить, что несмотря на действительно необычное поведение, заключение о валентной таутомерии нуждается в более строгих доказательствах. Для подтверждения гипотезы нужно показать обратимость процесса, например, с помощью ДСК или зафиксировать петлю гистерезиса в магнетохимических измерениях. Критически важно зафиксировать изменения в структуре, связанные с редокс-изомерным переходом. Для этого необходимо провести РСА при различных температурах. В связи с неустойчивостью комплекса 5 в растворе, дополнительную информацию можно получить из твердотельного ЭПР при комнатной температуре и при охлаждении.
9. Может ли быть причиной необычного магнитного поведения

существование изомеров v_1 и v_2 ?

10. Можно ли превратить комплекс 7 в комплекс 5 действием оксида азота? Если это возможно, то вероятно можно говорить о «газоиндуцированной» валентной таутомерии, что не является истинным редокс-изомерным переходом, но не менее ценно с точки зрения создания сенсоров или активации NO.
11. В главе, посвященной биологическим исследованиям полученных комплексов, не хватает заключений о действии веществ на здоровые клетки, не вводятся понятия селективного фактора (SF в таблице 9) и его значения.

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Н.Ф. Ромашева является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Южном федеральном университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. – Неорганическая химия и её паспорту в пунктах 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 5 статей в журналах «Polyhedron» (1 статья), «Mendeleev Communications» (1 статья), «Журнал структурной химии» (2 статьи), «Inorganic Chemistry» (1 статья), соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических

конференциях.

Диссертационная работа Ромашева Николая Филипповича «Координационные соединения родия, иридия, палладия и платины с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенон: синтез, строение и свойства» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Ямбулатов Дмитрий Сергеевич



26.03.2023 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.
Телефон: 8(495)775-65-75 (доб. 1-53); E-mail: yambulatov@yandex.ru

