

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Фоменко Якова Сергеевича

«Комплексы оксованадия с лигандами класса димминов:
синтез, строение и каталитические свойства», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Фоменко Я.С. посвящена комплексным соединениям ванадия – представителям обширного класса координационных соединений, интерес к которым обусловлен наличием у них каталитической и биологической активности. Например, ванадий входит в активные центры таких ферментов, как ванадий-зависимые галогенпероксидазы и нитрогеназы. Первые осуществляют двухступенчатые реакции окисления галогенов перекисью водорода с последующим галогенированием органических субстратов или любых нуклеофильных молекул. Кроме галогенирования, галогенпероксидазы также могут промотировать реакции эпоксидирования и сульфокисления. К семейству ванадий содержащих нитрогеназ принадлежат ферменты, участвующие в процессах фиксации азота, катализируя восстановление молекулярного азота до аммония.

Оксованадиевые комплексы ванадия (IV) и ванадия (V), отвечающие наиболее устойчивым степеням окисления +4 и +5 и имеющие преимущественно октаэдрическое строение, реже – квадратно-пирамидальное, занимают особое место среди всех координационных соединений ванадия, проявляя каталитические свойства в таких реакциях органических субстратов, как эпоксидирование олефинов, ароматизация альфа-, бета-ненасыщенных производных циклогексана, окисление алканов и спиртов, разрыв связи C-C гликолей с образованием соответствующих кетонов, сочетание нафтолов, окисление гидроксиэфиров и амидов.

В химии комплексных соединений оксованадия важное место занимают комплексы с N-донорными гетероциклическими димминами благодаря наличию биологической активности и фотоцитотоксичности в ближней ИК-

области, способности образования интеркалятов путем встраивания в структуру ДНК. Парамагнитные диминные комплексы оксованадия(IV) можно использовать для получения би- и полиядерных структур, в которых проявляются обменные взаимодействия ферро- и антиферромагнитного характера. Делокализованные π -системы диминных лигандов обеспечивают редокс-активность соответствующих комплексов благодаря способности принимать электроны и позволяют участвовать в каталитических процессах, основанных на редокс-превращениях. В этой связи, учитывая важность оксованадиевых комплексов с диминными лигандами для ряда приложений, прежде всего, для катализа, разработка методов синтеза новых представителей этого семейства и изучение их физико-химических свойств, а также поведения указанных комплексов в каталитических превращениях разнообразных органических соединений является актуальной задачей.

Цель диссертационной работы Фоменко Я.С. состояла в синтезе и изучении физико-химических свойств моно- и биядерных комплексов оксованадия с диминными лигандами. Для достижения поставленной цели автором были сформулированы следующие задачи: разработать и оптимизировать методики синтеза новых комплексов оксо-ванадия с гетероциклическими диминами и аценафтен-1,2-диминами; использовать моноядерные комплексы для получения биядерных соединений; установить строение полученных соединений методом РСА; изучить окислительно-восстановительные свойства полученных соединений методом ЦВА; изучить магнитные свойства полученных соединений с помощью ЭПР-спектроскопии и магнетохимических измерений; изучить каталитическую активность полученных комплексов в реакциях окисления алкенов и алканов.

Диссертация Фоменко Я.С. имеет традиционную компоновку материала и изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 5 таблиц и 120 рисунков. Работа состоит из введения, одной главы, содержащей обзор литературы, главы с экспериментальной частью, одной главы обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 136 наименований и одного приложения. Материалы диссертации изложены в пяти статьях и тезисах 6 докладов, сделанных на россий-

ских и международных конференциях разного уровня.

Во введении автором обосновывается актуальность работы, ставится цель и формулируются задачи исследования. В первой главе Фоменко Я.С. проанализировал литературные данные по химии диминовых комплексов ванадия, включая информацию по их синтезу, структурным особенностям и функциональным свойствам (магнитным, каталитическим и биологической активности). В этой главе автором были систематизированы известные комплексы ванадия с диминовыми лигандами. На основании проведенного анализа автором была поставлена цель и сформулированы основные задачи диссертационной работы. Во второй главе Фоменко Я.С. представлены данные по использованным материалам, оборудованию, методикам получения комплексов и проведения фотохимических и каталитических экспериментов, условиям структурных, спектральных и электрохимических измерений. Приведены выходы веществ и их физико-химические характеристики, данные РСА и ИК спектроскопии, а также результаты элементного анализа. В третьей главе автором изложены результаты собственных исследований по разработке методов получения оксованадиевых комплексов с диминовыми лигандами, приведено обсуждение данных ИК, ЯМР и ЭПР спектроскопии, циклической вольтамперометрии, а также магнетохимических измерений и результатов рентгеноструктурного анализа. В этой главе Фоменко А.С. описал фотоллиз комплекса X в растворе и твердом состоянии и представил результаты исследования каталитических свойств некоторых комплексов в реакциях окисления циклооктена и циклогексана пероксидом водорода или трет-бутилгидропероксидом. Далее следует заключение, подводящее итоги проведенных исследований. Завершают диссертационную работу краткое изложение основных результатов и выводы, список цитированной литературы и приложение. Выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнения.

Соискателем был получен целый ряд новых и принципиально важных результатов, к которым, прежде всего, следует отнести разработку метода синтеза моноядерных комплексов оксованадия(IV, V), являющихся удобными стартовыми соединениями для получения би- и полиядерных комплексов

при использовании подходящих мостиковых лигандов, путем взаимодействия галогенидов ванадия(III) с димидами на воздухе. Автором был впервые получены и структурно охарактеризованы оксованадиевые комплексы с редокс-активным лигандом – 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенон и диминовыми лигандами. Последние, как было показано в ходе работы, интересны в качестве катализаторов энантиоселективных органических реакций. Автору удалось продемонстрировать высокую каталитическую активность синтезированных им комплексов в реакциях окисления алканов и алкенов пероксидом водорода и *трет*-бутилгидропероксидом в мягких условиях с образованием ценных продуктов – спиртов, кетонов и эпоксидов. Исследование механизмов протекающих превращений позволило автору установить оптимальные условия реализации каталитических процессов.

Практическая значимость диссертационного исследования Фоменко Я.С. заключается в получении автором новой информации о методах синтеза, кристаллических структурах, окислительно-восстановительных, магнитных и каталитических свойствах моно- и биядерных комплексов оксованадия с диминовыми лигандами. Данная информация доступна широкому кругу химиков, благодаря публикациям в авторитетных изданиях и размещению структурных данных в Кембриджском банке структурных данных (CCDC). Обнаруженная автором каталитическая активность синтезированных комплексов оксованадия в реакциях окисления алкенов и алканов будет полезной при разработке новых высокоэффективных каталитических процессов синтеза сложных органических соединений. Полученные в данной работе новые диминовые комплексы оксованадия представляют большой интерес с точки зрения биологической активности, в частности, цитотоксичности, что может быть использовано для разработки эффективных препаратов для фотодинамической терапии.

К сожалению, диссертационная работа Фоменко Я.С. не лишена недостатков. При ознакомлении с ней у меня возник ряд замечаний и вопросов:

1. На мой взгляд, литературный обзор диссертации и глава, содержащая обсуждение результатов, заслуживают отдельных названий. К сожалению, у

автора эти разделы названы просто и незамысловато – «литературный обзор» и «обсуждение результатов».

2. Отсутствие минимально необходимой структурной информации в подписях к рисункам, содержащим структуры обсуждаемых в тексте комплексов, в диссертации и автореферате затрудняет восприятие материала.

3. Ссылка 92 – говорится о методе Шульпина, а среди списка авторов цитируемой работы такой фамилии нет. Опять же, детальное обсуждение этого метода в автореферате, в связи с ограниченным объемом последнего, на мой взгляд, излишне.

4. На рис. 93 (стр. 84 диссертации) приведен спектр поглощения комплекса X в ацетонитриле. Почему спектр был записан с длины волны 250 нм? Использовался грязный ацетонитрил? Тогда, как это отразилось на фотохимических превращениях комплекса?

5. На нескольких рисунках, содержащих спектры поглощения, отсутствуют подписи к осям (рис. 93, рис. 97).

6. Насколько аккуратно установлена структура диола, изображенного на рис. 103? Это значит, что диол не является продуктом раскрытия эпоксидного цикла? Тогда, что является предшественником этого продукта?

7. В тексте диссертации встречаются неудачные выражения («в твердом теле»), «результаты каталитического исследования») и опечатки.

8. Для всех комплексов, для которых были установлены структуры, в тексте диссертации отсутствуют ссылки на номера в Кембриджском банке структурных исследований (CCDC).

Замечания по диссертационной работе Фоменко Я.С. носят частный характер и не снижают ее ценности и благоприятного впечатления от ознакомления с ней. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне с использованием современных методов исследований. В результате проведенных исследований автором получены интересные данные по комплексным соединениям оксованадия с дининовыми лигандами, что является весомым вкладом в координационную химию ванадия.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертации, а список

опубликованных работ свидетельствует о достаточной полной ее апробации.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», введенного в действие постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и является научно-квалификационной работой, содержащей совокупность теоретических положений, квалифицируемых как вклад в химию комплексных соединений оксованадия. На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Фоменко Яков Сергеевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник
заведующий лабораторией каталитических процессов синтеза
элементоорганических соединений ИК СО РАН,

д.х.н., профессор РАН



Адонин Николай Юрьевич

«27» марта 2020 г.

Подпись Адонина Н.Ю. заверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН,

д.х.н., профессор РАН



Козлов Денис Владимирович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»
(ИК СО РАН),

пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090,

тел.: +7(383)330-82-69, факс: +7(383)330-80-56,

эл. почта: adonin@catalysis.ru