

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе

Соколова Владимира Геннадьевича

«Аценафтендииминовые комплексы переходных металлов»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Комплексы переходных и непереходных элементов, содержащие редокс-активные лиганды, привлекают большое внимание химиков-исследователей в первую очередь как объекты фундаментальных исследований процессов переноса электрона, запускающих большинство химических превращений. В тоже время, например, химия дииминовых комплексов как переходных, так и непереходных металлов продолжает оставаться одним из важнейших приоритетных направлений металлоорганической и координационной химии благодаря широкому каталитическому применению таких соединений в органическом синтезе. Одной из их основных особенностей является возможность варьирования органического радикала при атоме азота, что благодаря стерическим и электронным эффектам, позволяет направленно регулировать Льюисовскую кислотность металлоцентра.

Отметим, что благодаря низким окислительно-восстановительным потенциалам такие производные способны вступать в реакции окислительного присоединения и восстановительного элиминирования с различными органическими молекулами, приводящими к необычным соединениям, получение которых традиционными методами препаративной химии требует большого числа трудоемких стадий, а иногда просто невозможно.

Несмотря на то, что например бис(арилимино)аценафтенны известны с конца 60-х гг. XX века, химия таких соединений пока остается недостаточно изученной. Интерес к такого типа соединениям стимулируется, прежде всего, тем, что они являются эффективными катализаторами реакций гидрирования алкинов, образования C–C связей, циклоизомеризации, полимеризации олефинов и акриловых мономеров. В частности было показано, что аллилкарбонильные комплексы молибдена с бис(арилимино)аценафтенном представляют собой новый класс катализаторов эпоксициклирования циклоалкенов.

Актуальность проведения исследований, направленных на поиск синтетических подходов к получению новых комплексов переходных и непереходных металлов с производными бис(имино)аценафтена, а также на изучение их строения и свойств, в том числе и каталитических вполне очевидна.

К настоящему времени, благодаря работам проводимым в Институте металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева, впервые было показано, что аценафтен-1,2-диимины могут последовательно восстанавливаться под действием щелочных металлов до моно-, ди-, три- и тетрааниона, причем в комплексах с металлами эти лиганды могут находиться в различных формах: нейтральной, моноанионной, дианионной, трианионной и т.д., а также синтезирован целый класс новых комплексов непереходных металлов (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Ge, Sn, Sb) с различными восстановленными формами аценафтен-1,2-дииминов, причем самыми изученными являются комплексы щелочноземельных элементов. Модельным объектом для исследования реакционной способности таких комплексов по отношению к органическим веществам стал комплекс магния (dpp-BIAN)Mg(THF)₃, получаемый с количественным выходом по реакции магния со свободным dpp-BIAN (dpp-BIAN = 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен) в тетрагидрофуране.

Диссертационная работа Соколова В.Г. является логическим продолжением исследований, проводимых в лаборатории органических производных непереходных металлов ИМОХ им. Г.А. Разуваева РАН, и посвящена получению, исследованию строения и физико-химических свойств новых комплексов переходных металлов с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен (dpp-BIAN), а также соединений, содержащих нейтральный карбеноид (dpp-BIAN)Ga. Она направлена на решение ряда взаимосвязанных задач, которые представляются вполне актуальными как в плане решения фундаментальных проблем современной металлоорганической химии, так и в плане возможного применения полученных металлокомплексов в органическом синтезе и катализе.

Работа обладает научной значимостью, при ее выполнении получена и подробно охарактеризована современными физико-химическими методами серия комплексов хрома, вольфрама, титана, циркония и марганца с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтен, комплексы Cr, Mo, W, Fe и V с карбеноидом 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенгаллием, с применением современных физико-химических методов исследования установлены формальные состояния восстановления дииминовых лигандов (0, -1, -2) и состояния окисления металлов в полученных соединениях.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработанных автором методиках синтеза комплексов переходных металлов с аценафтендииминовыми лигандами. Предложенные методики позволяют получать соединения с высокими препаративными выходами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-97092 р_поволжье_а), Министерства промышленности и инноваций Нижегородской области и Российского научного фонда (проект № 14-13-01063).

Диссертационная работа Соколова В.Г. построена традиционно и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 171 наименование. Работа изложена на 118 страницах и содержит 3 таблицы, 45 схем и 35 рисунков.

Во введении диссертации представлены актуальность выбранной темы исследования, цель и содержание поставленных задач, объекты и предмет исследования, научная и практическая значимость полученных диссертантом результатов.

В первой главе «Литературный обзор» обсуждаются особенности синтеза, строения и химического поведения известных комплексов переходных металлов (3-11 групп) с дииминовыми лигандами, особенности превращений самих дииминов, а также комплексы со связями переходный металл-галлий, содержащие арильные, циклопентадиенильные и азотсодержащие лиганды. Выводы, сделанные в результате обсуждения известных результатов, закономерно объясняют необходимость проведения дальнейших исследований путей синтеза, строения и свойств комплексов с восстановленными формами дииминов, а также химии фрагментов, аналогов карбеновых частиц, на основе галлия, что составляет предмет диссертационной работы. Необходимо отметить, что основную часть цитируемой литературы составляют источники, датируемые 2000 и более поздними годами, что говорит об интенсивности и актуальности исследований, проводимых в данном научном направлении.

Во второй главе диссертации приведены основные результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

В ходе выполнения работы автором предложены синтетические подходы к получению крайне нестабильных на воздухе новых координационных соединений хрома, вольфрама, титана, циркония и марганца с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенном (dpp-bian), комплексов хрома, молибдена, вольфрама, железа и ванадия содержащие связи переходный металл–галлий на основе 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенгаллия, физико-химическими методами установлено строение полученных соединений, а также состояние восстановления dpp-bian лигандов и формальные степени окисления металлов в этих соединениях, причем 23(!) из них выделены в монокристаллическом виде и охарактеризованы данными рентгеноструктурного анализа.

Вне всякого сомнения, отдельного упоминания заслуживают результаты целого комплекса физико-химических исследований, позволившие установить формальные состояния восстановления дииминовых лигандов (0, -1, -2) и состояния окисления металлов в полученных соединениях переходных металлов с dpp-bian, а также результат восстановления нейтрального координированного карбеноида [(dpp-bian)Ga:] центральным атомом металла до диамагнитного галлен-аниона [(dpp-bian)Ga:]⁻.

Кроме того, значительный интерес представляет собой обнаруженное автором явление термохромизма: переход зеленой окраски раствора при комнатной температуре в красную – при низкой температуре для комплексов хрома, молибдена и вольфрама с [(dpp-bian)Ga:] в донорном координирующем ТГФ, доказанный не только не прямыми физ.-хим. методами, но и РСА комплекса хрома с координированным на атоме галлия пиридином.

Для идентификации продуктов реакций использовались ИК, ЭПР и ЯМР спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализ. Совокупность использованных диссертантом физико-химических методов исследования не вызывает сомнений в достоверности результатов, изложенных в диссертации, и выводов, сформулированных на их основе.

В третьей главе диссертационной работы приводятся непосредственно методики экспериментов и данные физико-химических исследований синтезированных веществ. Глава полностью отражает суть исследований и не позволяет усомниться в достоверности выводов автора работы.

Таким образом, выполнено сложное, логически обоснованное исследование, в ходе проведения которого соискатель показал себя высокопрофессиональным химиком-синтетиком, владеющим современными физико-химическими методами, способным самостоятельно ставить и решать сложные научные задачи.

Работа написана хорошим языком, кратко, четко и понятно.

К работе имеются незначительные замечания, большинство из которых носят рекомендательный характер:

- с учетом возможности переноса электрона как непосредственно в dpp-BIAN, так и в присоединенном металлофрагменте безусловный интерес представляют данные электрохимических исследований. Это, кстати, даст возможность препаративно выделить все типы соединений, соответствующих стадиям окислительно-восстановительных превращений лиганда с учетом полученных потенциалов и подбором соответствующих окислителей-восстановителей;

- уменьшение заряда на металлоцентре безусловно должно привести к изменению положения полос СО-групп в ИК-спектре, ослаблению связей М-СО за счет обратного донирования и упрочнению связи $C\equiv O$. Наблюдалось ли это?

- разумеется, для биядерных соединений хрома(II), да еще в присутствии анион-радикала, следует ожидать весьма необычных обменных взаимодействий. Метод Эванса дает единственную точку. Необходимо провести исследования зависимости магнитной восприимчивости от температуры. Весьма странно, что для таких соединений автор в диссертации не всегда приводит длину связи Cr-Cr, а в автореферате эти значения совсем отсутствуют;

- в автореферате автор как-то опускает результаты рентгеноструктурного анализа, говоря лишь общими словами об удлинении или укорочении связей. Первое расстояние появляется лишь на 18 странице автореферата (из 20, посвященных непосредственно науке). При этом, например, данные DFT расчетов для титанового комплекса приведены дважды! (стр.13 автореферата)

-на стр.42 при обсуждении реакции автор отмечает, что «реакция (dpp-bian)Mg(THF) с $CrCl_3$ может быть интерпретирована как внедрение хлорида хрома в связи диимин-магний». Что-то очень сложно. Это простой лигандный обмен от жесткого магния к более мягкому Cr(III)...

Достоверность результатов представленной диссертационной работы не вызывает сомнений. Выводы обоснованы и базируются на большом экспериментальном материале, полученном с применением современных методов синтеза металлоорганических соединений переходных металлов, изучения корреляций их строения с химическим поведением, в том числе, и самых современных методов анализа: ЯМР-, ИК- и ЭПР - спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. Материалы диссертации прошли апробацию на 2 Международных конференциях и 3 конференциях молодых ученых и опубликованы в 2 статьях в международных научных журналах, относящихся к категории Q1, в журнале «Известия АН, Сер. Хим., входящем в список ВАК, а также в 6 тезисах докладов научных конференций.

Автореферат и представленные публикации полностью соответствуют содержанию диссертации, результатам и основным положениям, выносимым на защиту.

Исследования Соколова В.Г. открывают перспективы для дальнейших экспериментальных и теоретических исследований в развиваемой области химии элементоорганических соединений. На мой взгляд, результаты работы непременно найдут использование в химических институтах ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИНХ СО РАН, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, ИХФ РАН, ГНЦ ГНИИХТЭОС и др., а также в учебных

курсах МГУ им. М.В. Ломоносова, МАИ, МФТИ, МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева и др.

Представленный в диссертационной работе Соколова В.Г. материал и полученные результаты по своим целям, задачам, научной новизне, содержанию и методам исследования соответствуют п.1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п.2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений» и п.6 «Выявление закономерностей типа «структура–свойство»» паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и решает одну из основных задач химии элементоорганических соединений – изучение строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа *«Аценафтендииминовые комплексы переходных металлов»* полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание степени кандидата наук. В диссертации содержится совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, которые можно квалифицировать как решение актуальной задачи, имеющей существенное значение для соответствующей отрасли знаний, - химии комплексов переходных элементов с редокс-активными лигандами.

Автор Соколов Владимир Геннадьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08– химия элементоорганических соединений.

Главный научный сотрудник

ФГБУН Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, д.х.н., профессор

Нефедов С.Е.

Ленинский просп. 31, Москва 119991

Тел.: (495)952-07-87

Факс: (495) 954-12-79

Эл. адрес: info@igic.ras

15 мая 2015 г

Подпись руки тов. *Нефедова*
УДОСТОВЕРЯЮ
за. констатацией ИОНХ РАН

