

ОТЗЫВ

официального оппонента ВАЦАДЗЕ Сергея Зурабовича

на диссертацию ПАШАНОВОЙ Киры Игоревны

"Комплексы переходных металлов 3d-ряда с функционализированными *o*-иминобензохиноновыми лигандами", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Лиганды семейства *орто*-иминобензохинона представляют собой классический пример *редокс-активных лигандов* (также называемые "неинноцентные лиганды"). Указанные соединения обладают набором стабильных окислительно-восстановительных состояний: «нейтральный лиганд» – «анион-радикал» – «дианион», переходы между которыми, как правило, являются полностью обратимы. Находясь в координационной сфере металла, лиганды *o*-иминобензохинонового типа также способны обратимо изменять свою степень окисления. Фактически, редокс-активный лиганд может выполнять функцию электронного резервуара, позволяя осуществлять окисление или восстановление субстрата, координирующегося на металлическом центре. Эти особенности редокс-активных лигандов позволяют их комплексам с металлами проявлять уникальные свойства в области катализа и биологических применений. Следовательно, весьма заманчивой выглядит задача развития химии координационных соединений переходных металлов с лигандными платформами *o*-иминобензохинонового типа с целью установления зависимостей спектральных и магнитных характеристик указанных соединений от природы заместителей в лиганде, в частности, от наличия дополнительных координирующих атомов. Именно к решению такой **актуальной** задачи и обращается автор рецензируемой работы.

Важно отметить, что представленная работа не возникла на пустом месте – она, безусловно, логически вытекает из классических исследований академика Г.А.Абакумова и чл.-корр. РАН И.Л.Федюшкина, проводимых в Институте металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 208 страницах, содержит 7 таблиц, 58 рисунков и 37 схем. Список литературы включает 159 наименований.

Во Введении автором обоснованы актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, описаны методология и методы исследования, данные об апробации результатов, информация про публикации по теме диссертации, указаны структура и объем диссертации.

Первая глава работы посвящена описанию обсуждению известных данных по проблеме

комплексов переходных металлов 3d-ряда с лигандами *о*-иминобензохинонового типа. Особое внимание автор уделяет вопросам тонкой настройки лиганда для придания комплексам требуемых свойств. Также важным в контексте поставленных задач весьма правильным выглядит обсуждение взаимного влияния спиновых центров на металле и лиганде. Очень уместным, на мой взгляд, является заключение по обзору литературы – автор делает правомочные выводы о важности для науки реализации поставленных задач в области синтеза и исследования комплексов переходных металлов с функционализированными лигандами семейства *орто*-иминобензохинона.

На основании тщательно проведенного анализа литературы и с учетом богатого задела лаборатории, **цель** диссертационной работы автором сформулирована следующим образом: разработка синтетических методов и представлений о молекулярном и электронном строении комплексов переходных металлов 3d-ряда с функционализированными *о*-иминобензохиноновыми лигандами. Для достижения поставленной цели автор решал следующие **задачи**:

- синтез новых пространственно-затрудненных редокс-активных *о*-аминофенолов, содержащих в *N*-арильном фрагменте дополнительные функциональные группы различной природы;
- синтез комплексов переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn) на основе функционализированных *о*-аминофенолов, а также изучение окислительно-восстановительных превращений полученных металлокомплексных соединений;
- установление молекулярного строения и электронной структуры синтезированных металлокомплексов, изучение их спектральных особенностей, электрохимического и магнитного поведения совокупностью инструментальных и теоретических методов исследования.

Ключевые **научно-практические достижения** рецензируемой диссертации кратко могут быть выражены следующим образом: разработаны удобные синтетические подходы к получению функционализированных *о*-аминофенолов, в том числе с применением оригинальной синтетической процедуры; получен широкий ряд комплексных соединений переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn); изучено влияние структурных модификаций лиганда на магнитные свойства комплексных соединений; в ряду четырех- и пятикоординационных производных трехвалентного кобальта найдена реализация редкого среднеспинового состояния металлоцентра; осуществлены редокс-превращения в реакциях с одноэлектронными окислителями и восстановителями: продемонстрирована возможность управления координационным числом металлоцентра в зависимости от заряда комплекса; на примере соединений Co с *о*-аминофенолом, функционализированным –C(O)Ph группой, впервые обнаружен феномен редокс-индуцированного переноса электрона (RIET) в ряду *о*-иминобензохиноновых соединений данного металла; для пятикоординационного комплекса Fe(III) на основе функционализированного –OMe группой *о*-аминофенола обнаружено явление спин-кроссовера.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 5 статьях,

опубликованных в журналах из перечня научных изданий ВАК РФ, в том числе, в журналах первой четверти, и в 11 тезисах докладов на национальных и международных научных конференциях. В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Пашановой К.И. можно заявить, что *все запланированные результаты достигнуты*. Автореферат и публикации полностью **отражают** содержание диссертации.

Личный вклад автора заключается в проведении анализа литературных данных по теме диссертационной работы, проведении экспериментальной работы по синтезу, выделению и очистке органических и металлокомплексных соединений, регистрации электронных спектров поглощения, а также интерпретации данных всех физико-химических исследований. Постановка задач исследования, обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций были проведены совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Следует отдельно отметить, что работа написана красивым научным языком, её приятно читать; также крайне важным является наличие богатого, хорошо иллюстрированного материала на схемах и рисунках.

Достоверность полученных результатов подтверждается применением широкого набора современных методов, таких как: элементный и рентгеноструктурный анализы, ИК-, ЯМР-, ЭПР- и Мёссбауэровская спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, циклическая вольтамперометрия, а также измерения магнитной восприимчивости. В ряде случаев для ключевых координационных соединений были выполнены квантово-химические расчеты методом функционала плотности.

При тщательном анализе работы появилось некоторое количество вопросов и замечаний, которые, надеюсь, станут основой плодотворной дискуссии:

- *введение и постановка задачи*: не очень удачной выглядит фраза “разработка...представлений” в формулировке цели работы;
- *обсуждение результатов, Схема 2.2.1.{1}*: несмотря на явную и понятную наглядность, следовало также приводить схемы синтеза конкретных соединений с указанием выходов и обсуждением особенностей проведения синтеза, выделения и очистки; вполне вероятно, что применение другого, более основного, амина, например, DBU, может помочь для увеличения выхода продуктов (выходы есть в эксперименте);
- *обсуждение результатов, Рис. 2.2.4.4.{1}*: из приведенного рисунка непонятно, каким образом в пространстве расположены метоксифенильные заместители;
- *редакторские*: стр. 32 – чем отличается “четырёхкоординационное плоскочетырёхугольное” от “планарного”? Термин «БИК-спектроскопия» (стр. 113 диссертации) нуждается в расшифровке;
- *рекомендации*: интересным развитием работы было бы исследование комплексов с лигандами, имеющими дополнительный донорный атом на расстоянии не пяти, а шести связей от центрального иона – в этом случае можно ожидать участия этого дополнительного атома в координации к металлу.

Вышеперечисленные замечания не касаются основной сути работы, не влияют на содержание выводов, сделанных на основании полученных соискателем результатов, не ставят под сомнение новизну и практическую значимость полученных результатов. Диссертация Пашановой К.И. соответствует паспорту специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений (химические науки) в областях исследований: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 3. Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация "Комплексы переходных металлов 3d-ряда с функционализированными о-иминобензохиноновыми лигандами" представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует всем требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в последней редакции от 2016 года), а ее автор, Пашанова Кира Игоревна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
профессор по специальности 02.00.03 – органическая химия,
профессор кафедры органической химии
Химического факультета МГУ, профессор РАН
Вацадзе Сергей Зурабович

Подпись Вацадзе С.З. удостоверяю:
и.о. декана Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
член-корреспондент РАН, профессор
Калмыков Степан Николаевич

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,
г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»,
Химический факультет

Телефон: +7-495-939-3571

Адрес электронной почты: szv@org.chem.msu.ru



05 июня 2019 г.