

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, доктор химических наук, член-корреспондент РАН

/И.Л. Федюшкин /

2020 г.



### ОТЗЫВ

ведущей организации - ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук - на диссертационную работу Кулаковой Алёны Николаевны на тему: «Новые полиядерные сесквиоксанные комплексы Cu(II), Ni(II), Eu(III), Tb(III): синтез, структура, каталитические, магнитные и фотофизические свойства» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.04 – Физическая химия

Полиядерные комплексы металлов обладают обширным набором практически важных каталитических, магнитных, сорбционных и фотофизических свойств; что делает востребованной задачей разработку новых подходов к синтезу и исследованию строения и свойств таких соединений. В частности, сесквиоксанные комплексы в последнее время привлекают повышенный интерес исследователей в связи с их разнообразной каркасной молекулярной архитектурой и возможностью широкого варьирования их физико-химических свойств при изменении состава. Они перспективны для использования в качестве основы материалов с необычными магнитными характеристиками и эффективных каталитических систем. Поэтому тематика диссертационной работы А.Н. Кулаковой, посвященной исследованиям особенностей синтеза, структурообразования, а также каталитических, магнитных и фотолюминесцентных свойств металлокомплексов на основе сесквиоксанных лигандов, безусловно, имеет высокую **актуальность**.

Научная **новизна** работы заключается в детальном изучении реакций самосборки неисследованных ранее сесквиоксанов, содержащих ионы различных металлов (Na, K, Cs, Cu, Ni, Tb, Eu), в том числе - процессов, протекающих в присутствии дополнительных структурирующих органических N- и P-координирующих лигандов. Следует особо отметить проведенные автором исследования малоизученных металлокомплексов с германийсесквиоксанными лигандами. Существенным достижением соискателя является получение тербийсодержащих фенилсилсесквиоксанных производных - первых примеров

введения ионов тербия в сесквиоксановую каркасную матрицу. Диссертантом исследовано протекание реакций переметаллирования в ряду каркасных  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Na}$ -фенилсилсесквиоксанов, позволившее получить новые супрамолекулярные 1D- и 2D-размерные композиции на основе триметаллических ( $\text{CuNaK}$ ,  $\text{CuNaCs}$ ) соединений. Для доказательства строения синтезированных комплексов А.Н. Кулаковой применялись разнообразные физико-химические методы анализа. Особенно широко были использованы современные возможности рентгеноструктурных исследований, благодаря чему удалось установить структуру 57 металлосил- и гермесквиоксановых комплексов.

Существенная часть представленной диссертационной работы, подчеркивающая её **практическую значимость**, посвящена исследованиям каталитической активности крупной группы  $\text{Cu}$ - и  $\text{Cu/Fe}$ -содержащих металлосесквиоксановых комплексов в востребованных реакциях окислительной функционализации и получения амидов. Соискателю удалось показать перспективы использования подобных катализаторов, эффективных в  $\text{C-H}$  активации различных углеводородов (включая инертные алканы), а также позволяющих использовать низкие (100 ppm  $\text{Cu}$ ) загрузки катализатора при проведении реакций амидирования. Интересные результаты получены соискателем при исследовании германийсесквиоксанов никеля – первый пример этого подкласса металлокомплексов, соединение с типом нуклеарности  $\text{Ni}_4\text{Na}_2$ , одновременно является первым металлогермесквиоксаном, проявляющим эффект замедленной релаксации намагниченности (поведение спинового стекла). Раздел исследований диссертанта, посвященный лантаноидсодержащим сесквиоксанам, прогнозирует возможности дальнейшего развития этого направления. Очевидно, что использование сесквиоксановых лигандов, не вызывающих тушения люминесценции, перспективно для дизайна полиметаллических оксокластеров лантаноидов, одновременно проявляющих практически важные магнитные и эмиссионные свойства.

Изложение материала в диссертации имеет традиционную структуру. Она включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов и экспериментальную часть, выводы и список литературы. Обсуждение результатов разделено на шесть глав. Диссертация изложена на 178 странице машинописного текста, она содержит 145 рисунков, 31 таблицу и 215 наименований в списке цитированной литературы.

Во введении автор достаточно четко формулирует цель работы, ее актуальность и практическую значимость. В обзоре литературы проведен детальный анализ опубликованных ранее работ по исследованиям

металлосесквиоксанов с акцентом на каталитических и магнитных свойствах этих объектов.

В обсуждении результатов анализируются данные синтетических, структурных, каталитических, магнитных и фотолюминесцентных исследований каркасных металлосил- и гермсесквиоксанов. Показаны широкие возможности варьирования структуры синтезируемых соединений за счет изменения стерической нагруженности сесквиоксанового фрагмента (метил/фенилсилсесквиоксаны), изменения природы металлов, вводимых в состав комплексов, и привлечения дополнительных координирующих органических лигандов.

В первой главе обсуждаются особенности синтеза Cu-содержащих каркасных металлоорганосилсесквиоксанов, описано влияния стерических факторов, различных органических заместителей при атоме кремния. Автор также оценил влияние растворителей на особенности формирования каркасных структур. Подробно рассмотрены особенности молекулярного и надмолекулярного строения полученных соединений. В частности, представлены некоторые примеры 1D и 2D архитектур на основе каркасных металлосилсесквиоксанов. Отмечено, что в организации таких структур участвуют ионы щелочных металлов и молекулы растворителей-линкеров, присутствующих в каркасе. Изучено влияние бидентатных N-содержащих и P-содержащих лигандов на архитектуру Cu-содержащих металлоорганосилсесквиоксанов. В последней части этой главы рассмотрены особенности синтеза и структуры Cu-содержащих металлоорганогермсесквиоксанов.

Во второй главе описаны синтез и структурообразование Ni(II)-содержащих металлоорганосесквиоксанов. Впервые получены Ni<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>-фенилгермсесквиоксан и Ni<sub>4</sub>-пиридин-карбонатный комплекс. Третья глава посвящена синтетическим и структурным особенностям тетраядерных Ln(III)-содержащих металлоорганосилсесквиоксанов. В четвёртой главе представлены результаты исследований каталитических свойств полученных металлоорганосесквиоксанов в реакциях окислительного амидирования и C-H функционализации. Показана высокая каталитическая активность ряда медьсодержащих сил- и гермсесквиоксановых комплексов в реакциях органического синтеза.

Исследование магнитных свойств Cu(II)-, Ni(II)- и Tb(II)-содержащих комплексов описано в пятой главе. По данным магнитных измерений установлено, что комплексы никеля демонстрируют замедленную динамику намагниченности, характерную для спиновых стёкол, а аммонийный комплекс тербия демонстрирует спин-флип переход. Шестая глава посвящена изучению оптических свойств Eu(III)- и Tb(III)-содержащих силоксановых каркасов. Показано, что соединения

демонстрируют люминесценцию, характерную для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$ , при низкой и комнатной температурах. Таким образом, сесквиоксанные лиганды не приводят к тушению эмиссии ионов лантаноидов.

В экспериментальной части описаны методики синтеза, способы установления состава и строения полученных соединений, а также исследования их каталитических, магнитных и фотофизических свойств. В заключительной части приведены логично составленные выводы диссертационного исследования.

В целом, материал диссертационного исследования изложен грамотным языком, аккуратно оформлен и проиллюстрирован необходимым количеством рисунков, схем и таблиц. **Научные положения, выводы и рекомендации**, сделанные соискателем, достаточно четко сформулированы и обоснованы. Принципиальных замечаний по работе нет. Из недочетов можно отметить следующие.

- 1) В разделе «Обзор литературы» присутствуют рисунки, заимствованные из литературных источников. Автору следовало привести ссылки на источники не только в тексте раздела, но и на подписях к рисункам.
- 2) В описании комплекса 105 (с.94) тезис о том, что «именно высокое содержание ионов натрия в этом каркасном соединении ... является движущей силой окисления фосфиновых фрагментов до фосфиноксидных» требует дополнительных пояснений, поскольку очевидно, что ионы  $\text{Na}^+$  не претерпевают редокс-превращений.
- 3) Утверждение автора о наибольшей активности гетерометаллического Cu/Fe катализатора **107** в реакции окислительного амидирования (с.113-114) вызывает сомнения, поскольку комплексы, не содержащие железа (например, **104**, **108**) более эффективны при меньших нагрузках (Табл. 12).
- 4) Использование разных единиц концентрации катализаторов (ppm, %мольн.) при описании каталитических свойств (Глава 4) затрудняет восприятие материала.
- 5) «Механизм» реакции каталитического окисления насыщенных углеводородов пероксидами (рис. 131 диссертации, рис. 24 автореферата) требует более детального обоснования и описания. В том виде, как он приводится в диссертации и автореферате, «механизм» содержит лишь предположение о формировании гидроксильных и алкильных радикалов, судьба которых остается «за кадром». Трудно представить, как радикальная частица « $\text{Cat}^\bullet$ » превращается в исходный катализатор, связанный с  $\text{H}_2\text{O}_2$ , под действием пероксида водорода с образованием воды (нижняя часть схемы на с.120 диссертации, с. 18 автореферата). Поскольку реакции проводились в присутствии кислорода воздуха,  $\text{O}_2$  также может

участвовать в процессах, инициированных  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Окисление алкильных радикалов кислородом хорошо известно.

6) Многие аспекты этой интересной работы выиграли бы от использования квантово-химических расчетов при описании хотя бы некоторых из исследованных комплексов.

7) В диссертации и автореферате встречаются не соответствующие друг другу данные. На с. 125 диссертации в тексте обсуждается магнитное поведение комплекса **92**, хотя на рис.134 приведены кривые для соединения **112**. На схеме окисления спиртов (Рис. 98, с.87) не соблюдается баланс заряда. Интенсивности полос в спектре испускания (Рис. 29 автореферата) не отвечают обозначениям на рисунке (x30, x50). Нумерация соединений в автореферате не соответствует приведенной в диссертации.

8) В работе можно встретить не совсем корректное использование химической номенклатуры (например, «гидроксильная группа» вместо «гидроксид-аниона», «ацетокси группа» вместо «ацетат-аниона» (с.71 диссертации), азотный лиганд вместо «азотсодержащий лиганд» (с. 85, 99, 100 диссертации)) и физико-химической терминологии («серия прямых линий» в спектре возбуждения (с. 132 диссертации), «механизм прямой сенсibilизации ионов лантаноидов» (с. 133 диссертации)).

Приведенные замечания малосущественны и не затрагивают суть диссертации или положения, выносимые на защиту. Они не влияют на исключительно благоприятное впечатление от работы в целом. Диссертационное исследование Кулаковой А.Н. представляет собой **законченную научно-квалификационную работу**, а полученные результаты соответствуют **паспортам специальностей** 02.00.01 – «Неорганическая химия» (области исследований: фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений) и 02.00.04 – «Физическая химия» (области исследований: расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции). Результаты исследования характеризуются высоким уровнем **достоверности, новизны и практической значимости**, что подтверждается 14 научными публикациями в ведущих химических журналах и 6 докладами на представительных международных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации.

Разработанные методы и подходы могут найти применение в исследованиях, проводимых рядом научных центров: Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургского государственного университета, Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Казанского федерального университета, Института неорганической химии СО РАН, Института общей и неорганической химии РАН, Института металлоорганических соединений РАН, а также другими ведущими научными коллективами, занимающимися изучением химии металлокомплексов, исследованиями в области гомогенного катализа, а также химическими аспектами молекулярного магнетизма и люминесценции.

**Заключение.** Диссертационное исследование Алёны Николаевны Кулаковой выполнено на высоком научном уровне и полностью отвечает требованиям раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного Ученым советом РУДН протокол № 12 от 23.09.2019 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а его автор, Кулакова Алёна Николаевна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – Неорганическая химия, 02.00.04 – Физическая химия.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН от 26 ноября 2020 г., протокол №. 13.

Заведующий лабораторией

строения металлоорганических и координационных соединений

ведущий научный сотрудник,

доктор химических наук по специальностям

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений,

02.00.04 – Физическая химия

Сергей Юлиевич Кетков

Россия, 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН), лаборатория строения металлоорганических и координационных соединений

Тел.: +7 (831) 462-7709, e-mail: [sketkov@iomc.ras.ru](mailto:sketkov@iomc.ras.ru)

сайт ИМХ РАН: <https://iomc.ras.ru>