

ОТЗЫВ

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», по специальностям 02.00.01 - неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы. Во введении к диссертации обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели исследования и его научная новизна.

Исследование молекулярных и супрамолекулярных полиядерных архитектур, обладающих разнообразной топологией и способных к проявлению практически ценных свойств, относится к одному из наиболее востребованных направлений современной химической науки. Среди таких объектов можно назвать полиядерные карбоксилаты, карбонильные, галогенидные и халькогенидные кластеры, а также полиядерные оксокомплексы. В частности, изучение полиядерных оксокомплексов переходных металлов превратилось в отдельное направление неорганической химии. Хорошо известна также способность силикатов и германатов образовывать полианионы, однако, несмотря на их весьма привлекательное структурное разнообразие, они, в силу ряда специфических свойств, находятся за пределами координационной химии, оставаясь почти всецело в руках кристаллохимиков и минералогов. В тоже время их органические производные, сил- и гермесесквиоксаны общей формулы $(\text{REO}_{1.5})_n$ ($E = \text{Si}, \text{Ge}$), представляют собой потенциально неисчерпаемые источники макроциклических и полициклических лигандов для координации ионов переходных металлов (3d) и лантаноидов (4f). С точки зрения координационной химии, сесквиоксаны способны выступать как компартиментальные лиганды и обеспечивать управляемое формирование полиэдрических (каркасных) архитектур, содержащих различное количество ионов металлов (в ряде случаев - парные и тройные сочетания различных металлов). Это создаёт прекрасные возможности для изучения обменных магнитных взаимодействий в пределах одной молекулы. Кроме того, появляются перспективы дизайна нового семейства металлокатализаторов для органического синтеза на основе комплексов недорогих неблагородных металлов, обладающих переменной валентностью и Льюисовской кислотностью (Cu, Fe). Поэтому развитие этого направления, безусловно, **актуально**. Металлокомплексы сесквиоксанов обладают большой структурной и стехиометрической гибкостью, что позволяет получать соединения, включающие одновременно ионы различных переходных металлов, а также

металлокомплексы, включающих дополнительные (помимо сесквиоксановых) органические лиганды. Это еще более повышает привлекательность сесквиоксановых металлокомплексов. Важно также упомянуть, что для силсесквиоксанов, содержащих ионы металлов с высокой магнитной анизотропией (Co(II), Ni(II), Fe(III)), проявляются эффекты замедленной релаксации намагниченности (спиновые стёкла). Развитие этого направления **актуально** для создания устройств хранения больших объёмов информации. Мотивацией данной диссертационной работы явилась необходимость подробного изучения семейства каркасных сил- и гермсесквиоксанов, содержащих ионы щелочных и переходных металлов, а также лантаноидов, как с целью накопления фундаментальной научной информации, так и с целью поиска полезных каталитических, магнитных и фотофизических свойств.

Резюмируя, можно сказать, что проведенное исследование, в котором:

- впервые продемонстрирован потенциал широкого варьирования структур Cu(II)-содержащих сил- и гермсесквиоксанов, позволивший синтезировать соединения с нуклеарностью каркасов в диапазоне от Cu₂ до Cu₂₁;
- получены уникальные гермсесквиоксаны с необычными магнитными свойствами (спиновые стекла) и высокой каталитической активностью в гомогенных окислительных процессах – амидировании и C-H функционализации;
- впервые получены каркасные силсесквиоксаны, содержащие ионы тербия, и исследованы их магнитные и люминесцентные свойства,

безусловно, отвечает всем критериям научной новизны, фундаментальной и практической значимости.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Диссертационная работа изложена на 178 страницах, содержит 31 таблицу, 145 рисунков, 215 библиографических ссылок. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (с. 7-63), обсуждения результатов (с. 64 – 134, 6 глав), выводов, экспериментальной части (с. 136-161), списка сокращений и списка цитируемой литературы.

Литературный обзор посвящен подробному рассмотрению каталитических свойств медьсодержащих комплексов сесквиоксанов в реакциях амидирования и в реакциях активации C-H связей алифатических, алициклических и ароматических углеводородов. Такой выбор тематики связан с тем, что амиды являются структурными компонентами примерно четверти всех лекарственных препаратов, а ранее предложенные способы получения амидного фрагмента связаны с использованием либо токсичных реагентов, либо катализаторов на основе дорогостоящих металлов. Не менее важно и то, что каркасные

сесквиоксаны, содержащие ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , высокоэффективны в гомогенном катализе окислительной функционализации углеводородов, и эта область имеет богатые перспективы дальнейшего развития, с учетом современных требований к атомной эффективности, экологичности, минимизации числа стадий в процессах органического синтеза. В конце литобзора обсуждаются магнитные свойства металлокомплексов сесквиоксанов в зависимости от иона металла (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ln^{3+}). Чтение данного раздела даёт полную картину актуального положения дел в данной области. Хотя такой выбор материала для литобзора оправдан с прагматической точки зрения (одной из целей работы было исследование функциональных свойств каркасных металлосесквиоксанов - каталитических, магнитных, фотолюминесцентных), было бы желательно предпослать краткое общее введение с классификацией разных структурных типов сесквиоксановых лигандов и их комплексов; это существенно облегчило бы восприятие материала диссертации в целом. Также затрудняет понимание материала (особенно на начальном этапе) отсутствие единого принципа в написании формул (учитывая сложность объектов, эту проблему тоже следовало бы прокомментировать во введении). В идеале хотелось бы, чтобы при записи формул использовался минимум дробных чисел, а сесквиоксанный лиганд выделялся бы как единое целое со всеми атомами кислорода, которые связаны с кремнием (германием). Есть также пара мелких замечаний по тексту: вопреки утверждению (с. 19), ни надкислоты, ни N-оксиды не являются экзотическими реагентами; на с. 20 в формулах пероксокомплексов $\text{CrO}(\text{O}_2)\text{HMPA}$ и $\text{WO}(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})(\text{HMPA})$ количество координированных пероксидных лигандов должно быть два на один атом металла.

Обсуждение результатов текстуально является самым крупным разделом диссертации и состоит из нескольких глав. В начале обсуждаются различные аспекты синтеза медьсодержащих силсесквиоксанов. Были исследованы реакции самосборки в присутствии сольватирующих лигандов диметилсульфоксида и диметилформамида, а также хелатирующих лигандов - 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина. В результате получен первый пример девятиядерного силсесквиоксана, это вообще первый пример силсесквиоксана, содержащего нечетное количество ионов меди. Диметилсульфоксид, в отличие от диметилформамида, может играть роль «гостя-темплата», инкапсулируясь во внутреннюю полость возникающего каркаса. Подробно изучены соединения, включающие структурный фрагмент $(\text{PhSiO}_{1.5})_n$. Среди продуктов идентифицированы медьсодержащие силсесквиоксаны, в которых каркас имеет глобулярную форму, форму призмы и форму градири. Подробно исследованы реакции самосборки в присутствии большого числа лигандов, включая хелатирующие, с различной природой донорных атомов (O, S-, N-, N,N-, P,P-). Изучены медьсодержащие гермсесквиоксаны. В результате проделанной

кропотливой и трудоёмкой работы разработан подход к направленному синтезу Cu(II)-содержащих сил- и гермескквиоксановых комплексов за счет реакций самосборки с участием различных лигандов. Получено и структурно охарактеризовано 51 соединение, каркасные фрагменты которых могут содержать до 21 атома меди. Определены закономерности получения координационных полимеров на основе Cu-содержащих фенилсилсескквиоксанов. Показано, что замена ионов натрия ионами калия либо цезия, а также использование мостиковых диоксидных линкеров эффективны для надмолекулярной организации медьсодержащих силсескквиоксанов.

Следующая глава посвящена синтезу структурному изучению никельсодержащих сил- и гермескквиоксанов. При этом удалось реализовать новый тип молекулярной архитектуры металлогермескквиоксанов - скошенный сэндвич с двумя цисоидными гермескквиоксановыми (PhGeO_{1.5})₅-лигандами, координирующими металлосодержащий пояс {NiO}₄.

Последняя «синтетическая» глава описывает синтез и структуру лантанидсодержащих силсескквиоксанов. Исследования лантанидсодержащих сескквиоксановых комплексов представляют интерес из-за проявления такими объектами одновременно магнитных и люминесцентных свойств (в первую очередь Eu³⁺ и Tb³⁺). Разработанная для их получения схема синтеза включает обменное взаимодействие фенилсилоксанолята натрия с нитратами лантаноидов и солями аммония или фосфония. Были получены два комплекса европия и два – тербия. Соединения имеют необычную молекулярную топологию - призматический каркас, образованный металлоксидным поясом (LnO₂)₄, который расположен между двумя циклическими четырехзвенными силсескквиоксановыми лигандами.

Глава 4 этого раздела посвящена исследованию каталитических свойств Cu-, Cu/Fe-сил- и гермескквиоксанов в окислительных реакциях. Первый раздел посвящён амидированию и C-H активации. Показано, что биметаллический катализатор (PhGeO)₁₂(PhGe₂)O[Fe₅O₁₇(OH)]Cu₂(bipy)₂ **47**, содержащий в составе каркаса одновременно Cu²⁺ и Fe³⁺, эффективен в реакции окислительного амидирования бензилового спирта даже при низких нагрузках. Монометаллические комплексы [(PhSiO_{1.5})₁₀(CuO)₆(HO_{0.5})₂(C₁₀H₈N₂)₂] **27** и [(PhSiO_{1.5})₁₀(CuO)₆(HO_{0.5})₂(C₁₂H₈N₂)₂] **36** также активны в реакциях амидирования. При этом удается получить вторичные и третичные амиды с выходами почти до 90%. Активность гермескквиоксанового производного оказалась выше, чем у референтного катализатора CuO.

Поскольку в литературе описано эффективное использование ряда металлосескквиоксановых катализаторов в гомогенных реакциях окисления алканов, аренов

и спиртов пероксидами, а исследования каталитической активности таких соединений, дополнительно содержащих органические лиганды, не проводились, в данной работе были протестированы комплексы $\text{Ph}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{12}(\text{OH})(\text{O}^-)_{11}\text{Cu}_5\text{Na}(\text{bipy})_3$ **43**, $[(\text{PhSiO}_{1.5})_{12}(\text{CuO})_4(\text{NaO}_{0.5})_2] \times [\text{Cu}(\text{dppe})_2]_2$ **45** и $[(\text{PhGeO}_{1.5})_{10}(\text{CuO})_6(\text{HO}_{0.5})_2(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2]$ **49** в катализе окисления циклогексана пероксидом водорода. При этом комплекс **49** показал хорошую активность. Эффективность катализа увеличивается при использовании кислотного сокатализатора. Было также изучено окисление спиртов до кетонов с помощью $t\text{BuOOH}$ и H_2O_2 . Наилучшие результаты среди металлосесквиоксанов продемонстрировал комплекс **45**. Для установления природы окисляющих частиц, были изучены параметры селективности протекания процесса на реакциях окисления линейных, разветвленных и циклических углеводородов пероксидом водорода. Полученные результаты указывают, что реакция протекает с промежуточным образованием гидроксильных радикалов, которые атакуют С-Н-связи субстрата.

Последние две главы посвящены изучению магнитных и фотолюминесцентных свойств синтезированных соединений. Можно кратко резюмировать, что, по данным магнитных измерений, ионы Cu^{2+} в координационных полимерах демонстрируют антиферромагнитное упорядочение. Ni_4 -фенилгермсесквиоксан демонстрирует замедленную динамику намагниченности (эффект спинового стекла), а аммонийный комплекс тербия – “спин-флип” переход. Для всех образцов полученных комплексов лантаноидов возбуждение в ультрафиолетовой или синей области видимого света приводит к характерному излучению лантаноида, Eu^{3+} или Tb^{3+} . Хотя силсесквиоксановые лиганды и координированные молекулы нитратов и сольватов не действуют как сенсibilизаторы, они также не гасят эмиссию Eu^{3+} и Tb^{3+} , что определяет перспективы получения люминесцентных материалов на основе металлосесквиоксановых комплексов.

В экспериментальной части описываются методики исследований и условия экспериментов. Приведены методики синтеза, аналитические и спектральные характеристики **57** соединений, полученных в данной работе, описаны методики каталитических тестов. Практически все соединения, выделенные в данной работе, охарактеризованы РСА на монокристалле; все кристаллографические данные суммированы в таблицах. Таким образом, экспериментальная часть содержит все необходимые данные, которые подтверждают достоверность полученных результатов и, при необходимости, позволяют воспроизвести экспериментальные результаты.

Выводы адекватно отражают результаты проведенного исследования.

В целом работа выполнена на очень высоком уровне. Объём полученного материала впечатляет, равно как и уровень и количество публикаций (14 статей в международных

рецензируемых журналах из списка ВАК. Работа хорошо апробирована, будучи представленной на 6 международных конференциях.

Практическая значимость работы заключается в том, что высокая каталитическая активность медьсодержащих сесквиоксидов в реакциях амидирования и C-N функционализации может быть использована для создания подходов к синтезу лекарственных препаратов и ценных химических продуктов. Поведение по типу спинового стекла Ni(II)-гермесквиоксида определяет перспективы получения устройств хранения информации на спиновом уровне. Одновременное проявление магнитных и люминесцентных свойств лантанидсодержащих силсесквиоксидов определяет возможность получения перспективных материалов.

В качестве принципиально новых результатов следует отметить демонстрацию возможности широкого варьирования структур Cu(II)-содержащих сил- и гермесквиоксидов за счет комплексообразования с лигандами, отличающимися топологией и набором донорных атомов; получение каркасного никельсодержащего гермесквиоксида с необычным магнитным поведением (эффект спинового стекла); высокую каталитическую активность нового гермесквиоксида, включающего пару Cu(II)/Fe(III), в гомогенных окислительных процессах; получение первых каркасных силсесквиоксидов, содержащих ионы тербия.

Общие замечания по диссертационной работе

Диссертация и автореферат написаны ясным и логичным языком и читаются с большим интересом, что, к сожалению, не позволило избежать ряда замечаний по тексту диссертации:

1. С. 68 (8 строка снизу): «координационная связь Cu-S составляет 3.412 Å» - на самом деле это расстояние говорит об отсутствии сколько-нибудь значимого взаимодействия (по Бонди, сумма ван-дер-ваальсовых радиусов меди и серы уже даст 3,2 Å (J. Phys. Chem. 1964, 68, 441)).
2. На с. 69 (4 строка снизу), возможно, опечатка, и вместо 2,2'-бипиридина имеется в виду 4,4'-изомер? Иначе получается явное противоречие со следующей главой.
3. С.70-71 Кристаллическая структура 63 описана весьма кратко. Означает ли, исходя из дробных символов, что в структуре соединения компоненты А и Б присутствуют примерно в соотношении 5 :1?

4. С. 78 и с. 79, 4 и 9 строки снизу, соответственно: расстояние Na-O 1,774 Å – нереалистично, аномально короткое. И это не может быть простой опечаткой, т.к., если исправить на 2,774, то получается, наоборот, аномально длинное расстояние как нижний предел.
5. С. 84, строка 3 над рис. 96: «средние значения длин связей в **85** Cu-Cu = 2.884 Å». Для 3d-металлов, с их весьма компактными 3d-орбиталями, такая относительно большая величина ни в коей мере *a priori* не указывает на связь. В отсутствие доказательств связывания корректнее просто говорить о средних расстояниях.
6. С.98, 1 строка. «в то время как тринадцать атомов меди координируют атом хлора инкапсулированной молекулы хлороформа» - хотелось бы иметь подробное описание такого необычного взаимодействия. К сожалению, рис. 113 не даёт четкой картины того, что творится внутри капсулы (сколько молекул хлороформа? Есть ли разупорядочение или неполная занятость?), а в приводимой формуле $[Na_4Cu_{42}(Ph_2Ge_2O_5)_{12}(OH)_{40}]$ (108) хлороформа вообще нет, так что непонятна даже стехиометрия соединения включения.
7. С. 102, 5 строка. «при контакте ионов натрия с атмосферным CO₂» - контакт с ионом натрия, конечно, не превратит углекислый газ в карбонат. А вот взаимодействие с гидроксид-ионом, несомненно присутствовавшим в растворе, превратит.
8. В ряде каталитических экспериментов отмечается положительное влияние добавок азотной кислоты. Это объясняется частичным высвобождением координационных мест у ионов металла. Есть ли доказательства того, что при этом вообще не происходит «вымывание» металла из силоксановой матрицы, и каталитический эффект оказывается обусловлен именно этими, мооядерными, комплексами?

Высказанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают убежденности оппонента в полной обоснованности выводов в том виде, как они сформулированы в диссертации и автореферате, и не снижают общую высокую оценку диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа является законченным исследованием и по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, научной новизне и практической значимости, а также по числу и качеству выпущенных диссертантом публикаций полностью соответствует разделу II Положения о присуждении учёных степеней Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский университет Дружбы Народов», утвержденного Учёным советом РУДН

(Протокол № 12 от 23.09.2019 г.), а её автор, Кулакова Алёна Николаевна, заслуживает присвоения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 - неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

Г.н.с. лаб. синтеза комплексных
соединений, д. х. н. (специальность 02.00.01
– неорганическая химия), профессор РАН
e-mail: caesar@niic.nsc.ru

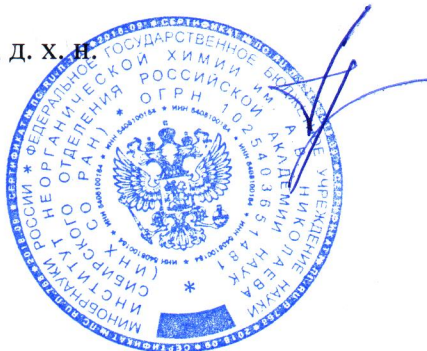
Соколов Максим Наильевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск, тел. (383) 316-58-31

04.12.2020

Подпись М.Н. Соколова заверяю:

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д. х. н.



О.А. Герасько