

О Т З Ы В

официального оппонента о диссертационной работе

Ялымова Алексея Игоревича

«Полиэдрические соединения Co(II), Ni(II) и Fe(III) на основе силоксановых и германоксановых лигандов. Синтез, структура, каталитические и магнитные свойства»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям: 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, 02.00.04 –
физическая химия

Полиядерные гомо-, гетерометаллические комплексы и кластеры на основе полидентатных лигандов всегда привлекали значительное внимание химиков, что связано с возможностью получения больших молекул в которых атомы металлов находятся на небольших расстояниях друг от друга и связаны мостиковыми атомами или прямым металл-металл взаимодействием. Уникальность таких молекул определяется, прежде всего, наличием кооперативных взаимодействий между близлежащими атомами металла, что и определяет их необычные физико-химические свойства в первую очередь магнитные и каталитические. Причем в некоторых случаях химикам удается контролировать, а часто и направленно регулировать на стадии синтеза или последующих превращений не только число атомов металла входящих в большую полиядерную молекулу, но и их электронное состояние, что позволяет направленно управлять практически необходимыми физико-химическими свойствами.

В последнее время все больший интерес вызывают элементоорганические каркасные и полимерные соединения на основе кремния и германия, что определяется возможностью их широкого использования для решения чисто практических задач связанных с их физическими свойствами (износоустойчивость, тепло-, морозостойкость, хорошие электроизоляционные свойства, химическая инертность и т.д.). В то же время, как практический, так и фундаментальный интерес представляет иммобилизация в такие полимерные соединения атомов переходных металлов, что вероятно, позволит расширить области их возможного применения, включая соединения с необычными магнитными и каталитическими свойствами.

Необходимо также отметить, что традиционным способом получения олиго-, полиорганосилсесквиоксанов является реакция гидролитической конденсации трифункциональных органосиланов. Однако продукты данной реакции часто представляют собой смесь сложных соединений и гели, характер и строение которых во

многим определяется совокупностью условий ее проведения. Работа с такими соединениями сильно затруднена из-за слабой контролируемости их состава.

Таким образом, актуальность проведения исследований, направленных на поиск синтетических подходов к получению новых полиэдрических комплексов переходных металлов (Co^{II} , Ni^{II} , Fe^{III}) на основе элементоорганических полидентатных силоксановых и германоксановых лигандов, а также на изучение их строения и свойств, в том числе магнитных и каталитических вполне очевидна.

Диссертационная работа Ялымова Алексея Игоревича выполнена в в Лаборатории Гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук» (ИНЭОС РАН). Она направлена на решение ряда взаимосвязанных задач, которые представляются вполне актуальными как в плане решения фундаментальных проблем современной элементоорганической и физической химии, так и в плане возможного практического применения полученных полиэдрических комплексов в катализе приборостроении.

Работа обладает научной значимостью, при ее выполнении получена и подробно охарактеризована современными физико-химическими методами, в том числе и методом РСА, серия новых необычных полиэдрических металлосилсесквиоксанов и металлогерманосесквиоксанов с инкапсулированными атомами кобальта, никеля и железа.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработанных автором методиках синтеза новых полиэдрических металлосилсесквиоксанов и металлогерманосесквиоксанов, а также обнаруженной в ходе ее выполнения высокой каталитической активностью полученных соединений в реакциях окислительной функционализации С-Н связей. Несомненный фундаментальный и, возможно, практический интерес представляет магнитное поведение исследованных комплексов.

Личный вклад автора состоял в участии в формулировке целей и постановке задач исследования, разработке подходов к их решению, выборе объектов и методов, выполнении экспериментальных работ, анализе и обобщении полученных результатов, формулировке выводов.

Диссертационная работа Ялымова А.И. построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (177 наименований). Работа изложена на 138 страницах и содержит 4 таблицы, 52 схемы и 79 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 полиэдрических металлоорганосилсесквиоксанов и металлогерманосесквиоксанов, а также их магнитное поведение и данные каталитических испытаний. Литературный обзор в целом отражает современное состояние проблемы и выводы, сделанные в результате обсуждения известных результатов, представленные во введении к главе 2 «Обсуждение результатов» закономерно объясняют необходимость проведения дальнейших исследований путей синтеза, строения и свойств полиэдрических комплексов на основе элементоорганических соединений германия и кремния. 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 «Обсуждение результатов» приведены основные результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

В главе представлено обсуждение особенностей синтеза, физико-химических свойств и строения, на основании данных РСА монокристаллов 17 новых соединений полученных автором, в частности

- необычных полиэдрических фенилсилсесквиоксанов, на основе переходных металлов Co(II), Ni(II), Fe(III), имеющих различный состав и строение, а, следовательно, и геометрию, задаваемые условиями синтеза;
- показана возможность направленного формирования сложных супрамолекулярных ассоциатов на основе Ni(II)-силсесквиоксанов в зависимости от природы щелочного металла и используемых органических молекул;
- впервые предложен метод синтеза полиэдрических металлогерманосесквиоксанов и структурно-охарактеризованы комплексы на основе Fe(III);

Проведенные измерения магнитной восприимчивости комплексов силсесквиоксанов, содержащих атомы Co(II), Ni(II), Fe(III), показали, что они проявляют необычные для комплексов переходных металлов свойства «спиновых стекол».

И, наконец, при проведении каталитических испытаний комплексов в реакциях окисления алканов, ароматических углеводов и спиртов обнаружена высокая каталитическая активность Co(II)-, Ni(II)-, Fe(III)-силсесквиоксанов и Fe(III)-германосесквиоксана.

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.

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

- автор лишь частично замещает атомы натрия на переходный металл и не ставит задачи их полного удаления, что было бы интересно. Большие координационные возможности, например, кобальта(II) по сравнению с щелочными металлами позволяют ожидать образования более сложных молекул или полимеров;

- неудобно представлены параметры эксперимента и данные РСА. Обычно они сводятся в таблицу. Также я бы привел основные расстояния и величины валентных углов в полученных комплексах;

- появление карбоната натрия внутри каркаса удивительно. Было бы интересно получить такое соединение препаративно, исходя из присутствия в растворе карбоната или барботируя CO_2 ;

- из диссертации неясно, какой является каталитическая частица на самом деле, и что может происходить со структурой исходного комплекса при контакте с кислотами, фосфином и перекисью.

- в диссертации встречаются некорректные термины, например, “2d полимерная сетка”, «поливалентный металл», и неудачные выражения: «колбу переместили в прохладное место и выдерживали до окончания роста кристаллов», «структура всех трех комплексов достаточно различна.»

Достоверность результатов представленной диссертационной работы не вызывает сомнений. Выводы обоснованы и базируются на большом экспериментальном материале, полученном с применением современных методов синтеза полиэдрических комплексов на основе элементоорганических соединений германия и кремния., изучения корреляций их строения с физико-химическим поведением, в том числе, и самых современных методов анализа: элементного анализа, ИК-, ЯМР-, EXAFS- спектроскопии, исследований магнитного поведения до гелиевых температур, рентгеноструктурного анализа. .
Материалы диссертации прошли апробацию на 4 Международных конференциях, I

Всероссийской молодёжной школе-конференции “Успехи синтеза и комплексообразования” и опубликованы в 6 статьях в международных научных журналах, относящихся к категории Q1-Q2, а также в 6 тезисах докладов научных конференций.

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

Исследования Ялымова А.И. 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 Ялымова А.И. 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 п.1 «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ», п. 10. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции», п.11 «Физико-химические основы процессов химической технологии» и решает одну из основных задач как химии элементоорганических соединений, так и физической химии – изучение строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа *«Полиэдрические соединения Co(II), Ni(II) и Fe(III) на основе силоксановых и германоксановых лигандов. Синтез, структура, каталитические и магнитные свойства»* полностью соответствует требованиям «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 полиэдрических металлосилесквioxанов и металлогерманосесквиоксанов.

Автор Ялымов Алексей Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.08– химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – физическая химия.

Г.н.с., ИОНХ РАН.

119991, Москва,

Ленинский

проспект, д.31

тел. +7(495)-9521803

snef@igic.ras.ru

проф., дхн

Нефедов С.Е.

Подпись руки тов. *Нефедова С.Е.*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

