

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
ФГБУН Институт общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН



А.А. Вошкин

« 23 » августа 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН на диссертационную работу Самсонова Максима Андреевича «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ В КОМПЛЕКСАХ ТРИАРИЛСУРЬМЫ, СОДЕРЖАЩИХ *o*-ХИНОНОВЫЕ, *o*-ИМИНОХИНОНОВЫЕ И КАРБОКСИЛАТНЫЕ ЛИГАНДЫ», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Одной из центральных задач современной химии является выявление корреляций между строением соединений и их физико-химическими свойствами на основе анализа распределения электронной плотности, поскольку она определяет строение и все свойства молекул в основном состоянии. Работа посвящена тщательному экспериментальному и теоретическому исследованию распределения электронной плотности для широкого круга производных триарилсурьмы, особый интерес к которым обусловлен возможностью обратимого присоединения к ним молекулярного кислорода. Таким образом, актуальность исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна работы заключается в систематическом определении молекулярного, кристаллического и электронного строения *o*-амидофенолятных, катехолатных, спирондопероксидных и карбоксилатных комплексов триарилсурьмы как с помощью

прецизионных рентгеноструктурных исследований, так и с использованием квантово-химических методов, а также в поиске взаимосвязи между их строением и свойствами.

Практическая ценность состоит в проведенном моделировании реакции обратимого присоединения молекулярного кислорода к катехолатным и *o*-амидофенолятным комплексам Sb(V) и найденным критериям ее осуществимости. Эти результаты могут быть использованы для поиска других катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов активных по отношению к кислороду.

Диссертация изложена на 176 страницах, состоит из общего обзора работы, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части и списка литературы. Работа содержит 23 таблицы, 81 рисунок, 2 схемы и 2 приложения. Список литературы насчитывает 169 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

В главе I (Литературный обзор) изложены литературные данные по экспериментальному исследованию электронной плотности в комплексах непереходных металлов и особенностям строения катехолатных и карбоксилатных комплексов триарилсурьмы.

Глава II (Обсуждение результатов) посвящена квантово-химическому моделированию процесса обратимого присоединения молекулярного кислорода к катехолатным и *o*-амидофенолятным комплексам Sb(V). Обнаружены критерии, которые позволяют интерпретировать активность / инертность молекулярного кислорода к катехолатным и *o*-амидофенолятным комплексам Sb(V). Проведено экспериментальное исследование распределения электронной плотности в *o*-амидофенолятных, катехолатных и спироэндопероксидных комплексах Sb(V). Проанализировано распределение деформационной электронной плотности, определена энергия внутри- и межмолекулярных взаимодействий, а также исследована природа химической связи в этих комплексах в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах».

Глава III (Обсуждение результатов) посвящена изучению распределения электронной плотности и ее топологии в карбоксилатных комплексах трифенилсурьмы. В данной главе представлены данные по особенностям молекулярного, кристаллического строения и фазовым переходам в дикарбоксилатных комплексах триарилсурьмы. Обнаружено, что внутримолекулярные взаимодействия Sb...O(карбонил) не всегда могут быть обнаружены в рамках теории Р. Бейдера «Атомы в молекулах», вследствие малой кривизны электронной плотности. Поэтому для уверенного определения таких взаимодействий необходимо использовать индексы нековалентных взаимодействий или индексы делокализации электронной плотности.

В заключительной части приведены основные выводы по проделанной научно-исследовательской работе.

Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Важнейшим результатом работы, имеющим очень высокую практическую ценность, являются найденные автором критерии осуществимости реакции обратимого присоединения молекулярного кислорода к катехолатным и *o*-амидофенолятным комплексам Sb(V) на основе величин вертикальных энергий ионизации.

Критических замечаний к работе нет, однако есть ряд вопросов, которые не затрагивают сути большинства её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

1. Используемая автором система нумерации соединений, меняющаяся от раздела к разделу, несколько осложняет чтение текста. Так, в разделе II.1 описываются катехолатные и *o*-амидофенолятные комплексы 1^{kX} - 13^{kX} . В следующем разделе II.2 нумерация аналогичных комплексов снова начинается с единицы и создает путаницу.

2. На стр. 53, говоря о квантово-химическом моделировании переходного состояния реакции присоединения кислорода к катехолатным и *o*-амидофенолятным комплексам сурьмы, автор утверждает, что «На данной стадии молекулярный кислород находится в синглетном состоянии». Однако это противоречит ключевой схеме процесса на стр. 48, где переходное состояние изображено в виде бирадикала.

3. На стр. 52 автор указывает, что для катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов «Расчитанные геометрические параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными (РСА), что говорит о корректности выбранного метода и базисного набора». Но это не подтверждено какими-либо табличными данными. Кроме того, не вполне понятно, о каких собственно геометрических параметрах идет речь. Сомнительно, что газофазный расчет может воспроизвести конформацию данных молекул в кристалле (например, поворот вокруг связей Sb-Ph).

4. На той же странице автор утверждает, что «На первой стадии реакции (схема 2) триплетный молекулярный кислород внедряется в координационную сферу Sb, с образованием предреакционного комплекса (ПК) $[R_3SbCat-O_2]$ ПК (рис. 35)». Действительно, из рис. 35а очевидно, что это именно так для катехолатных комплексов, но совершенно неверно для *o*-амидофенолятных соединений (рис 35б). Интересно, что автор сам же опровергает свое утверждение, приводя на следующей странице значения расстояний Sb...O как превышающие 4.88 Å.

5. В табл. 3 приведены «Интервалы основных длин связей в катехолатных комплексах Sb(V)» по данным Кембриджского банка структурных данных. Но при этом не указано основное – количество найденных записей в базе данных, и не понятно, насколько репрезентативна данная выборка. Не обсуждается очевидная возможность корреляции приведенных в этой таблице расстояний Sb-O(1,2) и O(1,2)-C(1, 2).

6. Рассматривая возможность внутримолекулярных взаимодействий $\text{Sb}\dots\text{O}$, автор в пяти местах диссертации сравнивает межатомные расстояния с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов. Здесь надо отметить, что

а) ван-дер-ваальсовые радиусы пригодны для оценки только неспецифических взаимодействий, а в тексте речь идет о внутримолекулярных $\text{Sb}\dots\text{O}$ (карбонил) -контактах через сопряженную систему карбоксилатной группы;

б) вообще вызывает сомнение возможность хоть какого-то определения ван-дер-ваальсова радиуса сурьмы(V) в связи с большой стерической нагруженностью ее комплексов;

в) автор неоднократно приводит значение 2.2 \AA для ван-дер-ваальсова радиуса сурьмы(V), ссылаясь на работу [93]. В данную статью эта величина без какого-либо обсуждения перекочевала из классической книги Полинга «Природа химической связи». Но сам Лайнус Полинг в комментарии к таблице ван-дер-ваальсовых радиусов неметаллов (к которым он относит и сурьму), указывает на то, что он аппроксимирует их анионными радиусами, определенными по структурам неорганических соединений (см. стр. 189 русского издания). Поэтому использование данной величины для ковалентных соединений выглядит весьма сомнительным.

7. Обсуждая на стр. 61 геометрические параметры соединений **1** и **2**, автор пишет, что «Длины связей Sb-C ($2.1595(7)$ - $2.2022(7) \text{ \AA}$) в **1** также превышают аналогичные в **2** ($2.1115(18)$ - $2.1580(15) \text{ \AA}$). Такие геометрические различия в координационной сфере атомов Sb могут быть обусловлены различными стерическими размерами и/или электроноакцепторными свойствами циклогексильных и *n*-фторфенильных групп». Однако очевидно, что данная разница связана вовсе не с этими причинами, а с разным состоянием гибридизации атомов углерода. В **1** речь идет о связи $\text{Sb-C}(sp^3)$, а в **2** о $\text{Sb-C}(sp^2)$.

8. На стр. 69 обсуждается межмолекулярное взаимодействие $\text{F}(3)\dots\text{H}$ в соединении **2**. Непонятно, о каком конкретно атоме водорода идет речь.

9. На стр. 132 обсуждается наличие пустот в кристалле комплекса 10^{Λ} , однако величина их объема не приводится.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания в Московском государственном университете, Казанском (Приволжском) федеральном университете, Институте элементоорганических соединений им А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической и физической химии имени А. Е. Арбузова КазНЦ РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и других профильных учреждениях.

Диссертация Самсонова М. А. является законченным фундаментальным научным трудом, в котором решена важная научная задача прогнозирования реакционной способности катехолатных и *o*-амидофенолятных комплексов сурьмы по отношению к молекулярному кислороду. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Диссертационная работа Самсонова Максима Андреевича «ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ В КОМПЛЕКСАХ ТРИАРИЛСУРЬМЫ, СОДЕРЖАЩИХ *o*-ХИНОНОВЫЕ, *o*-ИМИНОХИНОНОВЫЕ И КАРБОКСИЛАТНЫЕ ЛИГАНДЫ» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на семинаре лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ИОНХ РАН (протокол № 3 от 16 августа 2017 г.).

Заведующий лабораторией
кристаллохимии и рентгеноструктурного
анализа ИОНХ РАН,
кандидат химических наук

А.В. Чураков

Главный научный сотрудник лаборатории
кристаллохимии и рентгеноструктурного
анализа ИОНХ РАН,
доктор химических наук

В.С.Сергиенко

Подпись руки тов.

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. канцелярией ИОНХ РАН

