

Министерство науки и
высшего образования
Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева
Российской академии наук
(ИМХ РАН)

603137 г. Н. Новгород
ул. Тропинина, 49
телефон (831) 462-77-09
тел/факс (831) 462-74-97
e-mail:office@iomc.ras.ru
ОКПО 02698341 ОГРН 1025203569599
ИНН/КПП 5261012465/526101001

Директору

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН)
академику М.П. Егорову

27.09.2022 № 1245-05-934/389

на № _____ от _____

Уважаемый Михаил Петрович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН) выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Шангина Павла Германовича на тему *«Комплексообразование производных низко- и гиперкоординированного кремния и германия с органическими основаниями Льюиса»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия в диссертационный совет Д 24.1.092.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Директор
академик РАН



И.Л. Федюшкин

Сведения о ведущей организации

по диссертации Шангина Павла Германовича «Комплексообразование производных низко- и гиперкоординированного кремния и германия с органическими основаниями Льюиса», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия

1. Полное и сокращенное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН)

2. Ведомственная принадлежность: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

3. Место нахождения: г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

4. Почтовый адрес: 603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49

5. Список публикаций сотрудников организации по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Koptseva, T. S., Moskalev, M. V., Skatova, A. A., Rummyantsev, R. V., Fedushkin, I. L. Reduction of CO₂ with aluminum hydrides supported with Ar-BIAN radical-anions (Ar-BIAN = 1,2-bis(arylimino)acenaphthene). *Inorganic Chemistry*, **2022**, *61*, 206-213.
2. Dodonov, V. A., Chen, W., Liu, L., Sokolov, V. G., Baranov, E. V., Skatova, A. A., Zhao, Y., Wu, B., Yang, X.-J., Fedushkin, I. L. Reactions of iso(thio)cyanates with dialanes: Cycloaddition, reductive coupling, or cleavage of the C=S or C=O bond. *Inorganic Chemistry*, **2021**, *60*, 14602-14612.
3. Moskalev, M. V., Sokolov, V. G., Koptseva, T. S., Skatova, A. A., Bazanov, A. A., Baranov, E. V., Fedushkin, I. L. Reactivity of aluminum hydrides supported with sterically hindered acenaphthene-1,2-diimines towards CO₂. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2021**, *949*, 121972.

4. Moskalev, M. V., Skatova, A. A., Razborov, D. A., Bazanov, A. A., Bazyakina, N. L., Sokolov, V. G., Fedushkin, I. L. Magnesium and calcium complexes of Ar^{BIG}-bian and their reactivity towards CO₂ (Ar^{BIG}-bian=1,2-bis[(2,6-dibenzhydryl)-4-methylphenyl]imino]acenaphthene). *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2021**, 2021(19), 1890-1896.
5. Koptseva, T. S., Sokolov, V. G., Ketkov, S. Y., Rychagova, E. A., Cherkasov, A. V., Skatova, A. A., Fedushkin, I. L. Reversible addition of carbon dioxide to main group metal complexes at temperatures about 0 °C. *Chemistry - A European Journal*, **2021**, 27, 5745-5753.
6. Moskalev, M. V., Razborov, D. A., Skatova, A. A., Bazanov, A. A., Fedushkin, I. L. Alkali metal reduction of 1,2-bis[(2,6-dibenzhydryl)-4-methylphenyl]imino]acenaphthene (Ar^{BIG}-bian) to radical-anion. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2021**, 2021, 458-463.
7. Lukina, D. A., Skatova, A. A., Sokolov, V. G., Baranov, E. V., Demeshko, S., Ketkov, S. Y., Fedushkin, I. L. Low-coordinate Sm(II) and Yb(II) complexes derived from sterically-hindered 1,2-bis(imino)acenaphthene (Ar^{BIG}-bian). *Dalton Transactions*, **2020**, 49, 14445-14451.
8. Lukina, D. A., Skatova, A. A., Lukoyanov, A. N., Kozlova, E. A., Fedushkin, I. L. Alkali metal reduction of 1,3,2-diazaborol and 1,3,2-diazagermol derivatives based on 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene. *Dalton Transactions*, **2020**, 49, 2941-2946.
9. Dodonov, V. A., Morozov, A. G., Rummyantsev, R. V., Fukin, G. K., Skatova, A. A., Roesky, P. W., Fedushkin, I. L. Synthesis and ε-caprolactone polymerization activity of electron-deficient gallium and aluminum species containing a charged redox-active dpp-bian ligand. *Inorganic Chemistry*, **2019**, 58, 16559-16573.
10. Dodonov, V. A., Chen, W., Zhao, Y., Skatova, A. A., Roesky, P. W., Wu, B., Yang, X.-J., Fedushkin, I. L. Gallium “Shears” for C=N and C=O Bonds of Isocyanates, *Chemistry - A European Journal*, **2019**, 25, 8259-8267.
11. Zhang, W., Dodonov, V. A., Chen, W., Zhao, Y., Skatova, A. A., Fedushkin, I. L., Roesky, P. W., Wu, B., Yang, X. Cycloaddition versus cleavage of the C=S

- bond of isothiocyanates promoted by digallane compounds with noninnocent α -diimine ligands. *Chemistry - A European Journal*, **2018**, *24*, 14994-15002.
12. Fedushkin, I. L., Dodonov, V. A., Skatova, A. A., Sokolov, V. G., Piskunov, A. V., Fukin, G. K. Redox-active ligand-assisted two-electron oxidative addition to gallium(II). *Chemistry - A European Journal*, **2018**, *24*, 1877-1889.
13. Fedushkin, I. L., Lukina, D. A., Skatova, A. A., Lukoyanov, A. N., Cherkasov, A. V. Ca(II), Yb(II) and Tm(III) complexes with tri- and tetra-anions of 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene. *Chemical Communications*, **2018**, *54*, 12950-12953.
14. Fedushkin, I. L., Yambulatov, D. S., Skatova, A. A., Baranov, E. V., Demeshko, S., Bogomyakov, A. S., Ovcharenko, V. I., Zueva, E. M. Ytterbium and europium complexes of redox-active ligands: Searching for redox isomerism. *Inorganic Chemistry*, **2017**, *56*, 9825-9833.

6. Телефон: +7 (831) 462-7709

7. Адрес электронной почты: office@iomc.ras.ru

8. Сайт организации: https://iomc.ras.ru

Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



К. Г. Шальнова

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института металлоорганической химии
им. Г. А. Разуваева Российской академии наук
академик РАН И. Л. Федюшкин

«28» сентября 2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шангина Павла Германовича
«**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ НИЗКО- И
ГИПЕРКООРДИНИРОВАННОГО КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ ЛЬЮИСА**»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Одним из ключевых свойств органических производных элементов 14-й группы – кремния, германия, олова и свинца – является их способность выступать эффективными акцепторами электронной пары, причем как в состоянии «классической», так и пониженной валентности. Это позволяет создавать на их основе новые кислоты Льюиса, катализаторы, а также рассматривать их доступными и безопасными «заменителями» переходных металлов, а специфическое электронное строение образующихся комплексов делает их перспективными для применения в качестве новых материалов, обладающих полезными редокс-свойствами. Все эти направления являются сравнительно новыми для химической науки и переживают бурное развитие, о чем свидетельствует большое число научных публикации в российской и мировой литературе на данную тему. В связи с этим диссертация П.Г. Шангина «Комплексообразование производных низко- и гиперкоординированного кремния и германия с органическими основаниями Льюиса», представляющая собой пример систематического подхода к исследованию в данной области, имеет высокую *актуальность*. Данное исследование посвящено разработке трех направлений: исследованию комплексообразования производного низковалентного кремния $:\text{SiCl}_2$ с малыми молекулами; исследованию влияния комплексообразования на реакцию окислительного присоединения дифенилдисульфида к гермилену Лапперта, а также изучению редокс-свойств координированных с основаниями Льюиса производных

германия, что в перспективе позволит разрабатывать новые каталитические системы для превращения малых молекул, а также новые классы полупроводниковых материалов. Последнее определяет несомненную *практическую значимость работы*.

Диссертационная работа П.Г. Шангина построена традиционно и содержит литературный обзор, обсуждение полученных результатов, экспериментальную часть, выводы-заключение и список литературы. Диссертация изложена на 237 страницах машинописного текста, содержит 26 схем, 41 рисунок, 28 таблиц и 190 наименований цитируемой литературы.

Во *Введении* обосновывается актуальность, а также формулируются цели и ключевые задачи проводимых исследований.

Литературный обзор написан в целом корректно, кратко, но содержательно, и посвящен обсуждению основных литературных данных в области комплексообразования низковалентных производных кремния и германия, а именно силиленов и гермиленов, а также редокс-свойствам их гиперкоординированных производных.

В первой части *Обсуждения результатов* представлены экспериментальные данные о комплексообразовании силиленов (на примере дихлорсилилена) с углекислым газом и ацетиленом. Для фиксирования и идентификации комплексов был использован метод матричной изоляции лабильных участников реакции в аргоновой матрице и их прямое спектроскопическое исследование с помощью ИК-спектроскопии. Это, хотя и общеизвестный, но далеко не рутинный метод, требующий достаточно высокой квалификации экспериментатора. В итоге автором было получено первое прямое экспериментальное доказательство способности силиленов образовывать комплексы с CO_2 . Соответствующий комплекс диоксида углерода с $:\text{SiCl}_2$ был зафиксирован и охарактеризован. Также был получен и охарактеризован комплекс данного силилена с таким слабым основанием Льюиса, как ацетилен, и тем самым получены первые экспериментальные доказательства способности силиленов ассоциироваться с алкинами.

Следующий раздел диссертационной работы посвящен изучению влияния комплексообразования гермилена Лапперта с различными основаниями Льюиса на кинетику реакции окислительного присоединения дифенилдисульфида. Данная реакция ранее не была описана, поэтому продукт присоединения был выделен и охарактеризован, в том числе рентгеноструктурно. Скорость данной реакции оказалась подходящей для ее определения с помощью мониторинга методом ЯМР-спектроскопии. Автором была отработана техника приготовления реакционной смеси в перчаточном боксе с последующим быстрым перемещением полученного образца в изолированной ампуле в резонатор спектрометра и записи серии спектров. В результате было показано, что во всех

исследованных случаях комплексообразование приводит к увеличению скорости окислительного присоединения. Кроме того, установлено, что скорость этой реакции на качественном уровне коррелирует с потенциалами окисления комплексов, определенными с помощью циклической вольтамперометрии.

Заключительная часть обсуждения результатов посвящена исследованию взаимодействия катехолатов германия с основаниями Льюиса. Показано, что образование гиперкоординированных комплексов приводит к значительному снижению потенциала восстановления – до 1 В – системы в целом. При этом потенциалы окисления также заметно снижаются. В итоге получены соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами с разницей энергий ВЗМО-НСМО порядка 2 эВ. В монокристалле такого продукта чередуются упорядоченные донорные и акцепторные слои, что было показано рентгеноструктурно. Автор также кратко упоминает о перспективах практического применения полученных продуктов в солнечных батареях.

Выводы, сделанные диссертантом по результатам выполненной работы, обоснованы и адекватно отражают полученные результаты.

Экспериментальная часть диссертации составлена достаточно подробно, чтобы читателю можно было убедиться в достоверности полученных результатов и корректности сделанных выводов, содержит детальное описание данных спектроскопии и квантово-химических расчетов, методик синтеза, использованной приборной базы и техники работы с ней.

Научная новизна полученных результатов состоит в том, что впервые осуществлена прямая спектроскопическая регистрация комплексов дихлорсилилена с диоксидом углерода и ацетиленом, исследованы механизм и продукты последующих за комплексообразованием превращений. На примере реакции внедрения модельного гермилена $:\text{Ge}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ по связи S–S дифенилдисульфида впервые показано, что комплексообразование с основаниями Льюиса (15 примеров) увеличивает скорость окислительного присоединения к гермилену и, таким образом, не только стабилизирует, но и активирует его в целевых процессах, что может создать альтернативу комплексам переходных металлов в каталитических процессах. Впервые получены и исследованы спектральными и электрохимическими методами комплексы катехолатов германия и оснований Льюиса, являющихся биологически и физиологически активными соединениями, в частности, никотиновой кислотой, никотинамидом и изониазидом, и показано, что комплексообразование приводит к снижению потенциалов восстановления катехолатов германия более, чем на 1 В. Таким образом, экспериментальными и расчетными методами доказано влияние комплексообразования на химические и

электрохимические свойства низковалентных и гипервалентных производных элементов 14 группы.

В целом диссертационная работа производит положительное впечатление как по объему и новизне полученных результатов, так и по качеству их изложения.

По диссертации имеется ряд замечаний и вопросов:

1. на наш взгляд цель диссертационной работы должна быть сформулирована более четко и конкретно, а не состоять из трех пунктов с подробным описанием решаемых задач и методов эксперимента;

2. не совсем ясно, чему соответствуют энергии ΔE_0 , приведенные на энергетических схемах реакций (например, схемы 17, 18 дисс., рис. 3 автореф.). Для термодинамического описания исследованных систем было бы более корректно использовать стандартные энергии Гиббса;

3. при анализе электронных переходов автору следовало привести их орбитальный состав, а также граничные поверхности участвующих в них МО (с. 58-59, 74). Информация о параметрах переходов при рассмотрении комплексов с CO_2 стала бы более наглядной, если ее привести в табличном виде, как это было сделано для комплексов с ацетиленом (Табл. 5);

4. к недостаткам работы можно отнести отсутствие анализа комплексов с точки зрения естественных орбиталей (NBO). Данный подход позволяет лучше представить характер донорно-акцепторных взаимодействий, что было бы актуально, например, для комплексов между SiCl_2 и C_2H_2 различной геометрии (рис. 6 автореф., рис. 9 дисс.);

5. в диссертации применяются неудачные формулировки и терминология:

- на с. 99 написано «В ходе диссертационного исследования были получены нафтадиолат германия без лиганда, его комплекс с бипиридином и фенантролином». А разве нафтадиолат это не лиганд, связанный с атомом германия? И в катехолатных комплексах катехолат – это тоже часть лигандного окружения;
- не понятен термин «дважды заполненной σ -орбитали» (с. 18 и далее) (заполненная орбиталь уже подразумевает наличие пары электронов);
- вместо выражения «при азотной температуре» нужно использовать конкретное значение температуры в кельвинах или написать «при температуре жидкого азота»;
- «со значительным осциллятором», «имеет только один значимый осциллятор» (с. 59) – термины жаргонные;

6. на с. 100 написано, что «Их кристаллическая ячейка (монокристаллов комплекса нафтадиолата германия с фенантролином – прим. авт.) представляет вытянутый октаэдр (Рис. 15)». На рисунке изображена кристаллическая ячейка в виде параллелепипеда, может, автор имел в виду координационное окружение атома германия? К тому же, кристаллическая ячейка не бывает октаэдрической;

7. на с. 97 (Схема 24) указан только состав комплексов катехолатов германия с N-содержащими лигандами 4.1, 4.2 и 4.3: $\text{Cat}_2\text{Ge}\times 2\text{L}$ (L = никотиновая кислота, никотинамид, изониазид), но не обсуждается их строение. Между тем, хотелось бы понимать, как именно лиганд координирует на атом германия, поскольку содержит различные центры координации. Далее комплексы подвергали электрохимическому восстановлению. Восстанавливался только один координированный лиганд? Можно ли далее восстановить и другой?

8. в тексте довольно много опечаток, например, «бидентантных оснований» (с. 7, 210 и др.), «при этом химия стабильных двухвалентных производных... возникло даже раньше» (с. 4), «является одним из важнейших их особенностей» (с. 45) и др.

Приведенные замечания и вопросы носят непринципиальный характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

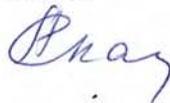
Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию в таких научных и учебно-образовательных центрах, как Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международный Томографический центр СО РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Давая заключение о работе в целом, считаю, что диссертационная работа П.Г. Шангина представляет собой актуальное и законченное исследование, выполненное на высоком современном уровне. Полученные результаты отражены в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и апробированы на 3 международных и Российских научных конференциях. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации. Оформление диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Выводы, приведенные в работе, достоверны и обоснованы. Таким образом, можно заключить, что данная диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением

Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор **Шангин Павел Германович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Отзыв на диссертацию П.Г. Шангина заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 14 от 22 сентября 2022 года).

Доктор химических наук (02.00.08 – химия
элементоорганических соединений),
профессор РАН



Александра Анатольевна Скатова

Заведующая лабораторией лиганд-промотируемых реакций
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Телефон: (831)4629631
e-mail: skatova@iomc.ras.ru
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru/>

28 сентября 2022 г.

«Подпись А.А. Скатовой заверяю»
ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



Клара Геннадьевна Шальнова