

## ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации Киреева Николая Викторовича «Бифункциональная активация  $H_2$  и  $N_2$  в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов  $W(0)$ ,  $Mn(I)$ ,  $Ni(I)$ », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 -Физическая химия

Диссертационная работа Н.В. Киреева выполнена в области химии координационных соединений переходных металлов. Цель работы состояла в установлении механизмов активации малых молекул –  $N_2$  и  $H_2$  – в координационной сфере переходных металлов –  $W$ ,  $Mn$  и  $Ni$  с ациклическими и циклическими дифосфиновыми лигандами.

Для достижения этой цели диссертант решает следующие задачи:

– изучение маршрутов образования водородных связей в комплексах, образующихся при взаимодействии  $[W(N_2)_2(dppe)_2]$  с рядом разных по силе органических кислот, а также механизма реакции переноса протона;

– исследование активации  $H_2$  при присоединении к  $Ni(II)$ , а также его гетеролитического расщепления с участием пendantsкого атома азота диазидифосфациклооктанового цикла в комплексах  $[Ni(P^{R1}_2N^{R2}_2)](BF_4)_2$ ;

– выяснение возможности кооперативной активации водорода в комплексах  $[Mn(dpmp^R)(CO)_3X]$  с участием взаимопревращения  $Ph_2PCH(R)PPh_2/(Ph_2PC(R)PPh_2)^-$  в координационной сфере  $Mn(I)$ , а также выявление влияния на этот процесс заместителя при атоме углерода в дифосфиновом лиганде  $dpmp^R$ .

Для решения этих задач Н.В. Киреев использует современные физические методы – ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P\{^1H\}$ ,  $^{19}F$ ,  $^{13}C$ ,  $^{13}C\{^{31}P, ^1H\}$  и  $^{13}C-^1H$  НМРС, включая эксперименты с индуцированной параводородом поляризацией ядер, ИК-спектроскопию в широком температурном диапазоне, масс-спектрометрию и РСА. Обсуждение результатов и моделирование процессов проводится с использованием квантовохимических расчетов методом DFT. Кроме того, значимую часть работы составляет синтез исследуемых объектов, включая синтез новых металлоорганических комплексов. Комплексность выполненной работы убедительно свидетельствует от том, что она выполнена на стыке элементоорганической химии и физической химии, поэтому защита по двум специальностям оправданна.

Отмечу сразу, что **достоверность** результатов, подтвержденных согласующимися данными современных физических методов, квантовохимическими расчетами и грамотным

сопоставлением с предшествующим знанием, почерпнутым из научной литературы, не вызывает сомнений.

Процессы активации малых молекул, которой посвящена данная диссертация, является топовым направлением современной химии. В частности, знание о процессах активации азота и диводорода на комплексах металлов в отсутствие экстремальных условий по давлению и температуре – это ключевой момент в решении ряда проблем ресурсо- и энергосбережения. Это определяет **актуальность** темы работы Н.В. Киреева.

В результате выполнения работы Н.В. Киреевым получены следующие результаты:

1) Показано, что относительно слабые кислоты, а именно: фторированные спирты и нитрофенол взаимодействуют с комплексом  $[W(N_2)_2(dppf)_2]$  с образованием водородных связей с атомом азота координированного  $N_2$ , причем этот процесс контролируется силой кислоты и стерическими факторами, т.е. объемностью органической части донора протона. Это знание дает возможность направленного конструирования каталитических систем для активации азота в координационной сфере вольфрама.

2) Подтверждены и охарактеризованы *in situ* продукты гетеролитического расщепления диводорода в комплексах никеля(II) с диазидифосфациклооктановыми лигандами. До этой работы существование их только предполагалось. Следует отметить, что в этой части работы диссертантом использован, в общем-то, уникальный передовой подход к исследованию таких систем – применение пара-водорода для обнаружения комплекса с молекулярным водородом –  $[Ni(\eta^2-H_2)(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)](BF_4)_2$ . В результате этой части работы сделан вывод о том, что все исследованные комплексы Ni(II) демонстрируют обратимое гетеролитическое расщепление водорода в мягких условиях с образованием  $[NiH(P^{R^1}_2N^{R^2}_2H)(P^{R^1}_2N^{R^2}_2)]^{2+}$ , что также является важной информацией для дальнейшего конструирования каталитических систем с участием комплексов этого металла. Помимо этого, очень важным и значимым результатом является сам подход к проведению ЯМР-исследований с параводородом, который плодотворен для изучения механизмов реакций, протекающих как на металлоцентре синтетических комплексов, так и в металлосодержащих активных центрах природных ферментов.

3) Для реализации третьей части работы диссертантом были получены новые комплексы Mn(I) –  $[Mn(Ph_2PCH(R)PPh_2)(CO)_3Br]$  (R = Me, Ph) и их депротонированные производные  $[Mn(Ph_2PC(R)PPh_2)(CO)_3]$ , состав и строение которых надежно установлены РСА, а также спектроскопическими методами и элементным анализом. Используя эти комплексы, а также известный ранее аналог с R = H, Киреев Н.В. показал, во-первых, что кооперативная активация водорода на комплексах  $[Mn(Ph_2PC(R)PPh_2)(CO)_3]$  принципиально

возможна. Во-вторых, выявил ряд интересных моментов, связанных с постадийным изменением строения интермедиатов при кооперативной активации  $\text{H}_2$  и влиянием заместителя R на эффективность этой активации. Таким образом, впервые было показано, что простой лиганд  $\text{dppm}$  может служить инструментом для металл-лигандной кооперативной активации малых молекул. Эти результаты важны для расширения подхода на другие типы водородсодержащих субстратов и создания новых каталитических систем на основе соединений  $\text{Mn(I)}$ .

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что полученные результаты являются весомым вкладом в копилку фундаментального знания о процессах активации малых молекул комплексами переходных металлов, а также обладают **очевидной практической значимостью**. **Научная новизна и значимость работы также бесспорны**. Коротко полученные данные я бы охарактеризовал как результаты мирового уровня. Об этом свидетельствует и уровень публикаций: 3 статьи в высокорейтинговых международных журнал. Работа также хорошо апробирована на научных конференциях – 5 тезисов докладов. Отмечу, что **опубликованные материалы содержат** все принципиальные результаты диссертационной работы.

Несколько слов о структуре диссертации. Её построение не совсем традиционно. Диссертация состоит из введения, трех глав, посвященных трём сериям объектов (W, Ni, Mn), экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 212 наименований. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, в ней имеется 6 таблиц, 35 схем и 58 рисунков. Необычность диссертации состоит в том, что автор отказался от единого общего обзора литературы, вместо этого каждая глава разделена на обзор и обсуждение собственных результатов. С одной стороны, это оправданно, т.к. объекты сильно отличаются друг от друга, с другой стороны, ускользает некоторая общая объединяющая нить, что затрудняет восприятие материала. Честно говоря, не осознал до конца, правильно ли диссертант поступил. Возможно, восприятие было бы лучше, если бы было меньше ошибок редактирования и верстки манускрипта. К сожалению, таковых много. Имеются оторванные от рисунков на следующую страницу подписи к ним и даже совершенно пустая страница под номером 54. Всё это сильно затрудняет чтение, конечно. Это моё **первое замечание**.

**Второе замечание** также касается небрежности при оформлении работы: в тексте есть и более серьёзные огрехи, которые приводят к неполноте понимания или к затруднению понимания материала, например: 1) не выдержана строгость следования предписанным IUPAC канонам представления координационных соединений – какие-то формулы содержат

требуемые квадратные скобки вокруг внутренней сферы, какие-то нет; 2) на рисунках не всегда отражена необходимая для понимания информация, так, на схеме 33 (стр. 83) представлена реакция депротонирования, но в продуктах реакции нет соединения, акцептировавшего протон, под стрелкой только  $-KBr$ .

Все замечания, которые можно сделать по работе, относятся к оформлению. Принципиальных замечаний нет, но есть некоторые вопросы, на которые хотелось бы получить ответ от диссертанта.

**Вопрос первый:** в работе подробно изучен диазотный комплекс вольфрама, но почему-то совсем не обсуждается его аналог по подгруппе – молибден. С чем это связано? Неужели молибден менее интересен?

**Вопрос второй:** конечно, последовательность расположения глав в диссертации может не соответствовать временной последовательности выполнения работы, но глава про марганец идёт после никеля, где хорошо описан оправдавший ожидания подход с параводородом. Почему не использован этот подход при исследовании кооперативной активации диводорода на комплексах марганца?

**Вопрос третий:** странно, что в работе никак не обсуждается расщепление сигнала ЯМР  $^1H$  на ядрах  $^{183}W$ , имеющего спин  $1/2$ . Содержание этого изотопа в природной смеси составляет около 14 %. По величине констант расщепления на этом ядре можно было бы дополнительно подтвердить факт наличия или отсутствия прямого взаимодействия H-W. Почему в работе это никак не комментируется?

Сделанные замечания не являются принципиальными, а вопросы связаны не с недоверием к результатам и выводам, а с желанием получить дополнительную информацию по отдельным моментам, к которым возник интерес при прочтении.

В целом же, диссертационная работа Н.В. Киреева представляет собой законченное последовательное исследование, результаты которого вносят существенный вклад в фундаментальное химическое знание. В этой работе Н.В. Киреев продемонстрировал высокую квалификацию универсального химика-исследователя, способного осуществить синтез новых металлоорганических соединений, исследовать их превращения с использованием современных физических методов, а также теоретических расчетов.

Полученные Н.В. Киреевым результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике таких организаций, как: ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИК СО РАН (г. Новосибирск), МТЦ СО РАН (г. Новосибирск), ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), Южный федеральный университет (Ростов/Таганрог) и других.

Таким образом, на основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., в текущей редакции, а ее автор – Киреев Николай Викторович - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений, 1.4.4. - Физическая химия.

Официальный оппонент:

Конченко Сергей Николаевич,



доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, доцент, главный научный сотрудник лаборатории полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Адрес: Пр. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск 630090

Телефон: (383)-3165831

Электронный адрес: konch@niic.nsc.ru

Дата «23» мая 2022 г.

Подпись С.Н. Конченко заверяю

И.о. ученого секретаря



к.х.н. Е.Ю. Филатов