

ОТЗЫВ

официального оппонента Кеткова Сергея Юлиевича на диссертацию
Киреева Николая Викторовича на тему
«БИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ H_2 и N_2
В КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ПРИМЕРЕ КОМПЛЕКСОВ $W(0)$, $Mn(I)$, $Ni(II)$ »,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальностям 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений и
1.4.4. - Физическая химия

Анализ научной литературы показывает, что с каждым годом возрастает число работ, посвященных изучению механизмов активации молекулярного водорода и азота металлокомплексами, но при этом доля исследований, рассматривающих роль внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий в этих процессах, относительно невелика. В то же время, имеющиеся данные уже свидетельствуют о том, что нековалентные взаимодействия могут играть ключевое значение в активации малых молекул, определяя направление и селективность химических превращений. Их исследования необходимы, чтобы выявить факторы, позволяющие управлять каталитическими процессами на молекулярном уровне для повышения эффективности уже известных и создания новых технологий, а также для снижения экологических рисков. Поэтому тематика диссертационной работы Киреева Н.В., посвященной изучению активации H_2 и N_2 в координационной сфере переходного металла с учетом влияния внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, **актуальна** и находится в русле последних тенденций развития современной элементоорганической и физической химии.

Диссертация состоит из введения, основного раздела, содержащего структурированные обзор литературы и обсуждение результатов, экспериментальной части, выводов и библиографического списка, включающего 212 наименований. Диссертация изложена на 129 страницах текста, содержащего 58 рисунков, 6 таблиц и 35 схем.

Во **Введении** автор обосновывает актуальность тематики диссертационной работы, четко формулирует цель и задачи исследования, обосновывает его научную и практическую значимость, описывает объекты и методы исследования, приводит данные об апробации работы и публикациях.

Основная часть диссертации разделена на три главы, в которых рассматривается роль нековалентных взаимодействий в активации малых молекул (H_2 и N_2) в координационной сфере переходных металлов. Активация N_2 -лиганда исследована на модельном комплексе Чатта. Активация H_2 изучена для катионных производных никеля $[Ni(PR^1_2NR^2_2)_2]^{2+}$ и нейтральных соединений марганца $Mn(CO)_3Br(dppm^R)$, отличающихся присутствием в лиганде протоноакцепторных центров различной природы. В каждой главе обсуждению результатов предшествует литературный обзор, что вполне обоснованно, учитывая различный тип исследуемых комплексов.

В **первой главе** исследована активация N_2 -лиганда в металлокомплексах на примере протонирования молекулы *транс*- $W(N_2)_2(dppe)_2$. Основные методы, использованные автором, - ИК и ЯМР спектроскопия. Впервые показано, что между азотным лигандом $W(N_2)_2(dppe)_2$ и протонодонорами HX различной силы образуется водородная связь $[W]-N\equiv N\cdots H-X$ которая предшествует переносу протона к атому азота. Автор обнаружил, что, используя стерический контроль (увеличивая размер молекулы кислоты), можно предотвратить нежелательный в данном случае побочный процесс переноса протона на атом металла. Тот же эффект может быть получен увеличением объема лиганда. Таким образом удается направить реакцию в сторону образования целевых продуктов восстановления N_2 .

Вторая глава посвящена изучению реакционной способности и каталитической активности комплексов $Ni(II)$ в реакции активации H_2 . Здесь был успешно применен комплекс методов мультядерной ЯМР спектроскопии, который, включал эксперименты с параводородом, что позволило получить важные и интересные результаты. Использование эффекта индуцированной параводородом поляризации ядер позволило автору зафиксировать образование комплекса $[Ni(\eta^2-H_2)]^{2+}$ в качестве интермедиата процесса кооперативной активации водорода на примере $[Ni(PR^1_2NR^2_2)_2]^{2+}$ ($R^1 = Ph$ и $R^2 = Ph_2CH$). Впервые продемонстрировано обратимое гетеролитическое расщепление водорода в мягких условиях при использовании диазидифосфациклооктановых лигандов в комплексах $Ni(II)$.

В **третьей главе** диссертации описано получение и исследование новых комплексов марганца $Mn(dppm^R)(CO)_3X$ ($R = Me, Ph$; $X = H, Br$). Впервые показана принципиальная возможность кооперативной активации водорода на комплексах марганца(I), спектрально и структурно

охарактеризованы интермедиаты реакции. Автору удалось определить лимитирующую стадию процесса (образование $\eta^2\text{-H}_2$ комплекса с $\text{dppm}^{\text{R-}}$ лигандом). Установлено влияние строения лиганда dppm^{R} на эффективность кооперативной активации H_2 .

В экспериментальной части (глава 4) приведены методики синтеза исследуемых комплексов, детали спектральных измерений и квантово-химических расчетов. Следует особо отметить грамотное использование автором в своей работе комбинации современных спектральных методов (ИК- и УФ-спектроскопия в широком интервале температур, различные варианты ЯМР-спектроскопии) и DFT вычислений высокого уровня. В заключение приведены вполне обоснованные **выводы**, которые базируются на логичном обобщении результатов проведенных исследований.

Диссертационная работа в целом производит очень хорошее впечатление. Автором получен большой массив новых экспериментальных и расчетных данных, анализ которых выполнен на высоком научном уровне.

Научная новизна и практическая значимость результатов не вызывают сомнений. Разработанные методы и подходы могут найти применение в исследованиях каталитических процессов гидрирования и дегидрирования, имеющих важное практическое значение. Результаты могут быть использованы в работе научных коллективов ИОХ РАН, МГУ, СПбГУ, ИМХ РАН, ИК СО РАН, ИОФХ КазНЦ РАН.

Принципиальных замечаний по диссертационной работе нет. В качестве отдельных недостатков и вопросов можно отметить следующие моменты.

1) В разделах 1.2 и 3.2 диссертации автор широко использует DFT расчеты для анализа механизмов активации N_2 и H_2 с участием соединений вольфрама и марганца, однако расчетные данные отсутствуют в случае исследования взаимодействия H_2 с комплексами никеля (раздел 2.2). DFT-анализ позволил бы обеспечить более глубокое понимание механизмов и энергетических изменений для исследуемых процессов.

2) Для описания кинетики образования комплекса **Пв** было бы логичнее показать увеличение интенсивности полосы при 2003 см^{-1} , а не уменьшение интенсивностей полос при 1942 и 1922 см^{-1} . (с.29 дисс, с.9 автореф.). Если кинетические кривые (рис.2 автореф., рис.9 дисс.) приведены в координатах

« $\ln c - t$ », то почему в начальный момент времени концентрации для двух кривых отличаются? Следует пояснить, откуда берется значение $\Delta G^\ddagger = 16,8$ кДж/моль (с.29 дисс, с.9 автореф.).

3) Не очень понятно, зачем автор вставил в экспериментальную часть отдельный раздел 4.9, где описывается синтез дифосфинотетраанидного комплекса Mn(I) *fac-XV^{Ph}*, уже рассмотренный в предыдущих параграфах.

4) Встречаются примеры неудачной терминологии:

«реакции кислой связи N–H с гидридной связью Ni–H» (с.46), «находясь на 0.058 Å длиннее» (с.97), «простота связи» (с.39), «отрицательное колебание» (с.97). С точки зрения автора, при гетеролитической диссоциации H₂ «удаление одного протона приводит к миграции другого протона к металлу» (с.44 дисс.). Но, поскольку при этом образуется гидридный комплекс, в последнем случае речь должна идти о миграции не протона, а гидрид-аниона.

5) Автор был не очень внимателен в вопросах оформления материалов диссертации. Номера страниц в Содержании не согласуются со страницами разделов, начиная с Главы 1. Пояснения в сносках к табл.1 дисс. не соответствуют содержанию таблицы. Нумерация соединений на схеме 20 не согласуется с текстом. Путаются номера соединений на с. 83, 84 дисс. Литературные ссылки 144 и 146 совпадают.

Все эти замечания носят технический характер и не затрагивают сути диссертационной работы и положений, выносимых на защиту. **Достоверность** полученных автором результатов обусловлена грамотным использованием современных спектральных и расчетных методов и не вызывает сомнений. Результаты работы опубликованы в 3 статьях в авторитетных международных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science (*Inorg. Chem.*, *Chem. Commun.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*) и 5 тезисах докладов. Они прошли апробацию на всероссийских и международных научных конференциях. Объекты, методы и результаты исследования **соответствуют специальностям** 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. - Физическая химия. Диссертация представляет собой завершённое исследование, в котором решена актуальная научная задача нахождения

физико-химических закономерностей активации малых молекул с участием металлоорганических соединений.

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 специальностям 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. - Физическая химия.

Официальный оппонент

Заведующий лабораторией строения
металлоорганических и координационных соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
(603950, г. Нижний Новгород, бокс 445, ул. Тропинина, 49,
тел. +7 (831) 4627709, эл. почта sketkov@iomc.ras.ru),
доктор химических наук
(1.4.4.- Физическая химия, 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений)
Кетков Сергей Юлиевич

« 20 » мая 2022 г.

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова