

ОТЗЫВ

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

Активация малых молекул является ключевой стадией широкого круга каталитических процессов, используемых как в лабораторной практике, так и в промышленности. Одной из таких реакций является взаимодействие молекулярных азота и водорода, которое приводит к получению аммиака – важнейшего продукта химической промышленности. Со времени разработки первых процессов синтеза аммиака Ле Шателье и Габером и Бошем усилия множества исследователей направлены на совершенствование используемых в процессе катализаторов. Примером может служить организованный британским химиком Дж. Чаттом Институт фиксации азота, в котором были проведены первые исследования комплекса $W(N_2)_2(dppe)_2$ и показано, что координированный молекулярный азот N_2 может быть превращен в аммиак. Диссертационная работа Киреева Н.В., посвященная активации H_2 и N_2 в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов $W(0)$, $Mn(I)$, $Ni(II)$, продолжает классические фундаментальные работы в области металлоорганической химии и творчески развивает их, что и обуславливает высокую теоретическую и практическую значимость представляемого исследования.

Автором исследовано взаимодействие малых молекул (H_2 и N_2) в координационной сфере различных переходных металлов – W , Ni , Mn – которые являются традиционными компонентами катализаторов реакций гидрирования. Показано образование водородной связи между азотным лигандом комплекса $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ и протонодонорами различной силы, а также образование катионных гидридов никеля и обратимость гетеролитического расщепления водорода комплексами никеля с диазидифосфациклооктановыми лигандами. Особенно важной представляется фиксация образования катионного комплекса никеля с молекулярным водородом. Синтезированы новые комплексы марганца $Mn(dppmR)(CO)_3X$ ($R = Me, Ph$; $X = H, Br$). Показана принципиальная возможность кооперативной активации водорода на комплексах марганца(I).

Достоверность полученных результатов подтверждается современными физико-химическими методами исследований. Новизна и практическая значимость диссертационной работы Киреева Н.В. не вызывает сомнений.

Диссертационное исследование построено классическим образом и состоит из введения, трех основных частей, экспериментальной части и выводов. По теме диссертации опубликовано 8 работ: 3 статьи (из них 3 статьи в журналах входящих в перечень ВАК) и 5 тезисов докладов на Российских и Международных конференциях. При этом следует отметить, что все 3 статьи опубликованы в журналах первого квартиля.

Два замечания которые представляется необходимым сделать, заключаются в следующем:

1. На странице 11 при обсуждении протонирования трифторуксусной кислотой автор говорит о том, что «баланс между **IIb** и **III** смещается в сторону последнего» – видимо, подразумевается, что в системе равновесных реакций происходит сдвиг от комплекса **IIb** к комплексу **III**, однако в приведенной формулировке создается ощущение, что между комплексами **IIb** и **III** существует прямое равновесие, что не соответствует действительности.
2. На странице 21 указано, что расчёт были проведены методом DFT/BP86, но не указан использованный базис – он приводится только в подписи к рисунку 14. Базис стоило бы также указать в тексте, а также интересно было бы узнать, почему был выбран именно этот функционал – по согласованию расчётных и экспериментальных структурных и спектральных характеристик и/или каким-то ещё критериям?

Указанные замечания не являются существенными и не снижают ценности работы – скорее, напротив, являются показателем её высокого уровня, поскольку любое хорошее исследование должно ставить новые вопросы.

В целом, исходя из содержания автореферата и публикаций, диссертационная работа Киреева Н.В. соответствует паспортам специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. Физическая химия, а также требованиям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 (в действующей редакции), а ее автор, Киреев Николай Викторович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (химические науки) и 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина,

кандидат химических наук,

Шишилов Олег Николаевич

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. 119454 Москва, проспект Вернадского 78

e-mail: oshishilov@gmail.com

тел. +7 495 246-05-55 295

25.05.2022 г.

Подпись доцента кафедры физической химии, к.х.н. Шишилова Олега Николаевича подтверждаю.

Первый проректор ФГБОУ ВО «МИРЭА –
Российский технологический университет»



Прокопов Николай Иванович