

## ОТЗЫВ

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

Диссертация Киреева Н.В. посвящена изучению механизмов активации малых молекул (азота и водорода) в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов  $W$ ,  $Mn$  и  $Ni$  различных типов.

Актуальность темы исследования обусловлена тем, что комплексы молекулярных азота и водорода с соединениями переходных металлов являются промежуточными продуктами в различных каталитических процессах: реакциях связывания молекулярного азота, в частности, в биологической азотфиксации; хемосорбции и гидрировании азота при производстве аммиака; реакциях каталитического гидрирования или дегидрирования при синтезе различных соединений.

Понимание механизмов активации малых молекул различными металлокомплексами является важным фактором при создании новых и повышении эффективности и экологичности существующих промышленно значимых технологий с участием комплексов переходных металлов и разработке новых дешевых и эффективных катализаторов.

Работа состоит из трех частей, в которых рассматривается роль нековалентных взаимодействий в активации малых молекул (водорода и азота) в координационной сфере переходных металлов.

Научная новизна работы определяется тем, что автору удалось впервые надежно зафиксировать образование нескольких интермедиатов реакций, протекающих при активации малых молекул (азота и водорода) при участии катализаторов на основе переходных металлов.

Так при изучении процесса переноса протона к координированной молекуле азота в присутствии слабых кислот (фторированные спирты, *p*-нитрофенол) на примере комплекса ванадия с бис(дифенилфосфино)этаном автор наблюдал образование водородных связей с координированным азотом в присутствии слабых кислот и установил возможность контроля процесса переноса протона путем варьирования силы используемой кислоты или изменением размера кислоты или лиганда.

При изучении обратимой активации водорода комплексами с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами с различными ароматическими заместителями автором впервые доказано образование катионных гидридов никеля в процессе гетеролитического расщепления водорода и установлена обратимость этого процесса.

При использовании метода поляризации ядер, индуцированной параводородом при измерении спектров ЯМР автору удалось впервые зафиксировать образование комплекса никеля с молекулярным водородом в качестве интермедиата реакции.

Соискателем синтезировано с высоким выходом и охарактеризовано несколько новых комплексов на основе бромсодержащих карбониллов марганца и соответствующих замещенных производных (дифенилфосфино)метана. На их примере показана принципиальная возможность кооперативной металл-лигандной активации водорода и наглядно продемонстрировано повышение ее эффективности с помощью заместителей у мостикового атома углерода лиганда.

Предложенные в диссертационной работе экспериментальные подходы к проведению исследований могут быть использованы для доказательства образования промежуточных соединений и изучения механизмов различных реакций с участием малых молекул.

На основе реферата диссертации можно сделать вывод, что работа выполнена на высоком профессиональном уровне, экспериментальные данные тщательно

проанализированы. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку обеспечена использованием совокупности современных физико-химических методов (ИК, мультядерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и РСА) и подкреплена данными квантово-химических расчетов.

Материалы диссертации опубликованы в трех научных статьях в изданиях, рекомендованных ВАК и прошли апробацию на пяти всероссийских и международных конференциях.

По тексту реферата имеются некоторые замечания.

Хотелось бы отметить некоторую фрагментарность, которая прослеживается в обсуждении результатов исследования, приведенном в автореферате диссертации. Особенно это касается первой части работы, посвященной активации азота, которая мало связана логически с двумя другими частями, посвященными активации водорода. При этом не совсем ясна причина выбора именно использованного автором комплекса вольфрама, а не какого либо другого для изучения активации азота. Возможно, в полном тексте диссертации автор объясняет свой выбор объекта исследования.

Кроме того, автореферат содержит несколько пунктуационных (стр.5 стр. 3.,6 снизу, 7 стр.5 сверху, 12 стр.1 сверху, 24 стр.5 снизу) и грамматическую (стр.14, 2 стр. снизу) ошибки.

Данные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы, основные результаты которой представляются значимыми и весомыми.

Таким образом, автор работы, Киреев Н.В., безусловно заслуживает присуждения ему степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений» и 1.4.4 «Физическая химия».

Первый заместитель управляющего директора  
ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»  
академик РАН П.А.Стороженко

Государственный научный центр Российской Федерации  
Акционерное Общество «Государственный  
научно-исследовательский институт химии и  
технологии элементоорганических соединений»  
Адрес: 105118, ш. Энтузиастов, 38, Москва, Россия  
Тел.: +7 (495) 673-72-01  
e-mail: bigpastor@eos.su

*Безписьменная РАС  
П.А. Стороженко*

*Уд. секретарь  
ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»  
К.Х.Н.*

*К.Х.Н. Киреев*

*26.05.2022 г.*

