

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт  
общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

(ИОНХ РАН)

чл.-корр. РАН, д.х.н.

Владимир Константинович Иванов

«20» мая

2022 г.



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Киреева Николая Викторовича

«Бифункциональная активация  $N_2$  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

1.4.4. - Физическая химия

Исследование механизмов промышленно значимых и биохимических реакций имеет большое значение и является актуальной задачей современной химии, поскольку это позволяет находить новые эффективные и стабильные катализаторы. Одним из этих факторов, определяющих ход каталитической реакции, является наличие внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий, изучению которых и посвящена работа соискателя. Общность и важность этих взаимодействий продемонстрировано на примере трёх разных комплексов в реакциях активации молекул  $N_2$  и  $H_2$ . Данное исследование имеет большое значение для создания дешёвых катализаторов на основе металлов 3d-ряда для активации в мягких условиях

молекул  $H_2$  и  $N_2$ , которая играет важную роль в крупнотоннажном процессе синтеза аммиака, а также во многих биохимических процессах.

С учётом всего выше указанного тему диссертации Киреева Н.В., представленную к защите, следует признать актуальной.

Диссертационная работа Киреева Н.В., изложена на 129 страницах и состоит из введения, 3 разделов с обзором литературы и обсуждением результатов по каждому из них, экспериментальной части, выводов, и списка цитируемой литературы (212 наименования). Диссертация включает 6 таблиц, 58 рисунков и 35 схем.

Во *введении* кратко, но ёмко, сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *разделе 1* тщательно собраны и интересно изложены литературные данные об активации молекулярного азота комплексами металлов 6 группы. Представлены результаты исследования по образованию водородной связи между координированной молекулой  $N_2$  в комплексе транс- $W(N_2)_2(dppe)_2$  и различных ХН-кислот.

В *разделе 2* автор описывает литературные данные по реакционной способности и каталитической активности комплексов Ni(II) с диазидифосфациклооктановыми  $P_2N_2$  лигандами. В обсуждении результатов представлены данные по влиянию заместителей при атоме фосфора и азота на их реакционную способность, тщательно изучены и доказаны интермедиаты присоединения  $H_2$  к данным комплексам.

В *разделе 3* представлены данные по кооперационной активации  $H_2$  комплексами марганца. Обсуждены результаты исследования кооперативной активации  $H_2$  в комплексах  $[(dppm^R)Mn(CO)_3Br]$  ( $R = H, Me, Ph$ ) и роль заместителя для управления реакционной способностью.

Основные итоги диссертационной работы сводятся к следующему.

1. Исследовано взаимодействие комплексов  $W(N_2)_2(dppe)_2$  с протонодонорами различной силы. Впервые показано образование водородной связи с diazotным лигандом и установлены факторы, влияющие на образование целевого продукта восстановления  $N_2$ .

2. Исследованы стадии реакции присоединения молекулы  $H_2$  к серии комплексов  $[Ni(P^{R^1}N^{R^2})_2](BF_4)_2$  ( $R^1 = Ph, 2-Py$ ;  $R^2 = p-Tol, Ph_2CH$ ). Продемонстрирована обратимость присоединения водорода и экспериментально установлено образование интермедиатного комплекса -  $[Ni(\eta^2-H_2)]$ .

3. Исследована активация молекулы  $H_2$  комплексами  $[(dppm^R)Mn(CO)_3Br]$  ( $R = H, Me, Ph$ ). Показана принципиальная возможность активации  $H_2$  данным типом комплексов и установлено влияние заместителя  $R$  на их реакционную способность.

Научная новизна представленных в диссертационной работе Киреева Н.В. результатов определяется оригинальностью подходов к изучению каталитических реакций, разработанных в лаборатории гидридов металлов ИНЕЭС РАН, которые включают в себя комбинацию современных синтетических и спектральных методов, включая ИК и ЯМР спектроскопию в широком диапазоне температур, рентгеноструктурный анализ, квантово-химические расчеты и т.д. Все представленные в работе результаты получены впервые, что подтверждается подробным анализом научной литературы и публикациями в ведущих мировых научных изданиях.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы для дальнейшей разработки новых катализаторов для синтеза аммиака из молекулярного азота в мягких условиях. Предложенные подходы спектрального ЯМР-исследования с параводородом могут быть использованы для установления образования интермедиатов с молекулярным водородом для других типов комплексов. Простота синтеза марганцевых комплексов и показанная лёгкость настройки их реакционной способности в активации  $H_2$  показывает очевидную перспективу создания интересных для промышленности катализаторов на основе марганца для реакций гидрирования.

По работе имеются следующие вопросы и замечания.

- Для обобщения выводов по исследованию механизма реакции конкурентного протонирования (диазотный лиганд / металл) вольфрамового комплекса не хватает данных по аналогичным диазотным соединениям, например, молибдена, так как химические и спектральные свойства комплексов сильно зависят от металлоцентра

- Автор работы рассматривает активацию водорода с помощью дифосфинометанидных комплексов Mn(I) как пошаговый процесс, при этом игнорируется возможность протекания данной реакции по концертному механизму.

- В разделе работы, посвященной изучению механизма гетеролитического расщепления водорода на серии никелевых комплексов с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами не приведены корреляционные двумерные ЯМР спектры HSQC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ , которые бы однозначно свидетельствовали об образовании связи N-H при расщеплении  $\text{H}_2$  в металлокомплексе

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. В целом, обоснованность, достоверность и научная новизна сформулированных в диссертации научных положений, выносимых на защиту, и выводов не вызывают сомнений и существенных замечаний. Результаты могут быть использованы в работе научных коллективов ИОХ РАН, МГУ, СПбГУ, ИМХ РАН, ИК СО РАН, ИОФХ КазНЦ РАН. Выводы по настоящей диссертации основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющих в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные Киреевым Н.В. статьи и тезисы докладов на международных и Всероссийских конференциях отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 3 статьях в ведущих зарубежных рецензируемых изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и/или Scopus. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы.

Таким образом, диссертационная работа Киреева Н.В. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная

научная и практическая задача по исследованию бифункциональной активации  $H_2$  и  $N_2$  в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов  $W(0)$ ,  $Mn(I)$ ,  $Ni(II)$ .

На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа Киреева Н.В. 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 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 355.), а ее автор - Киреев Николай Викторович - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений 1.4.4. - Физическая химия

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на семинаре Лаборатории пероксидных соединений и материалов на их основе в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) 18 мая 2022 года, протокол № 3.

19 мая 2022 г.

Доктор химических наук,  
заведующий лабораторией пероксидных  
соединений и материалов на их основе  
ФГБУН Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

Приходченко П.В.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Тел.: +7 (495) 775-65-85, доб. 434

e-mail: prikhman@gmail.com

