

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИНЭОС РАН,
чл.-корр. РАН А.А. Трифонов

« 18 февраля 2022 г »

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Бифункциональная активация H_2 и N_2 в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов $W(0)$, $Mn(I)$, $Ni(II)$ » **выполнена** Киреевым Николаем Викторовичем в лаборатории гидридов металлов №119 ИНЭОС РАН. В период подготовки и выполнения работы Киреев Н.В. обучался в очной аспирантуре химического факультета (2015-2019 гг.) Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в настоящее время работает в лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН в должности младшего научного сотрудника.

Киреев Н.В. окончил в 2015 г. Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по направлению подготовки специальности «Химия», получив квалификацию «химик».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2022 г. Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители:

доктор химических наук, профессор, Шубина Елена Соломоновна, заведующая лабораторией гидридов металлов №119 ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

доктор химических наук, профессор РАН, Белкова Наталия Викторовна, ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов №119 ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В ходе обсуждения были заданы следующие вопросы:

- д.х.н. Перекалин Д.С.

Вопрос: В исследовании были использованы комплексы, различающиеся как металлоцентром, так и строением лигандов. С чем связан выбор столь разных по природе комплексов?

Ответ: В данной работе мы хотели показать общность процессов, связанных с переносом протона и сопровождаемых образованием нековалентно-связанных комплексов, с целью выявления закономерностей и факторов, управляющих реакциями на молекулярном уровне. Это необходимо для создания новых катализаторов для активации связи в N_2 и прочных связей в N_2 в мягких условиях.

- д.х.н. Муратов Д.В.

Вопрос: Исследования по активации молекулярного азота проводятся давно, в чем особенность вашей работы и новизна ваших результатов?

Ответ: Активация молекулярного азота представляет собой сложную задачу из-за высокой прочности связей $N \equiv N$. Кроме того синтез комплексов сам по себе представляет нетривиальную задачу, при этом стоит учитывать различные факторы. Так в нашей работе была показана возможность использования стерического контроля для предотвращения переноса протона на атом металла как нежелательного процесса. Такой эффект может быть достигнут как увеличением размера кислоты, так и при увеличении объема лиганда. Эффективность переноса протона к

координированному азоту может быть увеличена путём изменения силы кислоты, кроме того анионы кислот должны обладать средней координирующей способностью.

- к.х.н. Кальсин А.М.

Вопрос: Почему в экспериментах PANEL в спектрах отсутствует сигнал гидридного комплекса никеля при -8 м.д., но при этом присутствуют два дополнительных сигнала (помимо сигнала свободного водорода) при 2 и около 4 м.д.?

Ответ: Линия при 2 м.д. может принадлежать либо H_2 в комплексе неизвестной структуры, находящемся в обмене со свободным H_2 , который не виден в спектре из-за малого времени жизни в шкале времени ЯМР, либо группе CH_2 в комплексе на основе Ni. Мы предполагаем, что имеет место перенос поляризации с координированного водорода на протоны CH_2 группы лиганда. Сигнал при -4 м.д. соответствует η^2-H_2 лиганду. Обычно химический сдвиг комплекса с молекулярным водородом занимает промежуточное положение между химическими сдвигами свободного водорода и гидрида, будучи на несколько м.д. выше, чем химический сдвиг гидрида. А отсутствие сигнала при -8 м.д в экспериментах PANEL свидетельствует о стабильности гидридного комплекса, либо очень медленном его обмене со свободным водородом.

- к.х.н. Титова Е.М.

Вопрос: Возможен ли подобный тип металл-лигандной кооперации для активации водорода другими металлами с теми же лигандами (замещенный по мосту $dppm$), что и для Mn(I)?

Ответ: В литературе часто используют одни и те же лиганды с разными металлами для реакций активации малых молекул. Чаще всего рассматривают ряд комплексов Mn(I), Fe(II) и Co(II) при исследовании превращения одного и того же типа. Без экспериментальных данных об этом сложно судить. Наши пробные эксперименты с аналогичными комплексами на основе Re показали аналогичную химическую активность.

Для комплекса Re хуже протекает реакция дегидробромирования, а реакция с H_2 , (по сравнению с аналогичным комплексом Mn), происходит в мягких условиях даже с незамещённым dppm-лигандом. Рений является один из самых редких элементов, из-за этого комплексы на его основе менее интересны для гомогенного катализа. Поэтому данные по нему не вошли в основной текст диссертации.

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Киреева Н.В. посвящена актуальным фундаментальным и прикладным проблемам в области элементоорганической и физической химии. Она направлена на изучение механизмов реакций активации координированных молекул H_2 и N_2 в координационной сфере переходных металлов и роли в этих превращениях нековалентных взаимодействий с использованием методов молекулярной спектроскопии в широком диапазоне температур. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы четко и обоснованно сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнениям.

Научная новизна и практическая ценность заключается в следующем:

Исследованы преобразования H_2 и N_2 в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов переходных металлов Ni(II), Mn(I) (активация H_2) и W(0) (активация N_2). Впервые показано образование водородной связи между координированной молекулой N_2 вольфрамового комплекса и протонодонорами различной силы. Установлены факторы, влияющие на направление протекания реакции в сторону образования целевых продуктов восстановления N_2 . Впервые показано образование в реакции с H_2 катионных гидридов никеля (II) с диазидифосфа-циклооктановыми лигандами $[Ni^{II}H(P^{R1}_2N^{R2}_2H)(P^{R1}_2N^{R2}_2)]^{2+}$,

и обратимость данного процесса. В экспериментах с пара-водородом впервые зафиксировано образование интермедиатного комплекса $[\text{Ni}(\eta^2\text{-H}_2)]^{2+}$. Показана принципиальная возможность кооперативной активации водорода на комплексах марганца(I) с бисдифосфиновыми лигандами (на примере dppm – бис(дифенилфосфино)метан). Впервые изучено влияние модификации лиганда dppm^R на эффективность кооперативной активации H_2 . Совокупность полученных результатов вносит фундаментальный и практический вклад в решение актуальной проблемы разработки металлокомплексных систем на основе 3d металлов для активации водорода и азота, показывая ключевую роль внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий в данных процессах.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, синтезе соединений, подготовке и проведении спектроскопических экспериментов, участии в обсуждении и интерпретации полученных результатов и формулировке выводов, а также участии в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Основное содержание работы отражено в 8 публикациях (3 статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК, 5 тезисов докладов научных конференций).

Диссертация «Бифункциональная активация H_2 и N_2 в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов $\text{W}(0)$, $\text{Mn}(I)$, $\text{Ni}(II)$ » Киреева Николая Викторовича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 12 июля 2021 года №458, предъявляемым к диссертационным работам и **рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. - Физическая химия.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории гидридов металлов, лаборатории π -комплексов переходных металлов, лаборатории металлоорганических соединений с участием 5 членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 17 февраля 2022 года.

На заседании присутствовали 19 человек:

д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), к.х.н. Павлов А. А., д.х.н. Муратов Д.В., д.х.н. Перекалин Д.С., д.х.н. Локшин Б.В. (член совета), к.х.н. Семейкин О.В., к.х.н. Кальсин А.М., к.х.н. Зарубин Д.Н., д.х.н. Филиппов О. А., д.х.н. Биляченко А. Н., к.х.н. Гуцул Е.И., к.х.н. Киркина В.А., к.х.н. Кулакова А.Н., к.х.н. Осипова Е. С., к.х.н. Титов А. А., к.х.н. Титова Е.М., д.х.н. Шубина Е.С. (член совета), д.х.н. Белкова Н.В. (член совета).

Результаты голосования: «За» – 19 чел., «Против» – 0 чел., «Воздержались» – 0 чел.

Председатель коллоквиума

д.х.н. Филиппов О. А.

Секретарь коллоквиума

к.х.н. Киркина В.А.

