

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК,  
ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 09 июня 2022 г. протокол №14

О присуждении Кирееву Николаю Викторовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Бифункциональная активация  $H_2$  и  $N_2$  в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов  $W(0)$ ,  $Mn(I)$ ,  $Ni(II)$ » по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4.- Физическая химия принята к защите 06 апреля 2022 г. (протокол заседания № 11) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28, приказ о создании совета № 105/НК от 11.04.2012.

Соискатель Киреев Николай Викторович, 05 января 1993 года рождения.

В 2015 году соискатель окончил Химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва по специальности «Химия» с присвоением квалификации Химик.

В 2019 году соискатель окончил программу подготовки научно-педагогических кадров высшей квалификации в аспирантуре Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного

учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва.

Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Научные руководители – доктор химических наук, профессор Шубина Елена Соломоновна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория гидридов металлов, заведующий лабораторией,

доктор химических наук, профессор РАН, Белкова Наталия Викторовна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория гидридов металлов, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Конченко Сергей Николаевич, доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук дали положительные отзывы на диссертацию.



Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук (ИОНХ РАН), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Владимиром Константиновичем Ивановым, доктором химических наук, чл.-корр. РАН, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, (заключение составлено Приходченко Петром Валерьевичем, доктором химических наук, заведующим Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе) указала, что диссертационная работа Киреева Николая Викторовича полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а её автор, Киреев Николай Викторович, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4.-Физическая химия. Работа Киреева Н.В. представляет интерес для специалистов в области элементоорганической и физической химии и может быть использована в таких научных учреждениях как ИОХ РАН, НИОХ СО РАН, ИОС УрО РАН, химические факультеты МГУ, СПбГУ, ИГУ и др.

Соискатель имеет 3 опубликованных работы по теме диссертации, из них 3 – в научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science). Диссертационное исследование представлено на 5 международных и Всероссийских конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. **Kireev N.V.**, Filippov O.A., Pavlov A.A., Epstein L.M., Makhaev V.D., Dyadchenko V.P., Shubina E.S., Belkova N.V. Steric and Acidity Control in Hydrogen Bonding and Proton Transfer to trans-W(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub> // Inorg. Chem. – 2018. – Vol. 57, № 3. – P. 1656-1664. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b03027
2. **Kireev N.V.**, Filippov O.A., Gulyaeva E.S., Shubina E.S., Vendier L., Canac Y., Sortais J.-B., Lugan N., Valyaev D.A. Bis[diphenylphosphino]methane and its bridge-substituted analogues as chemically non-innocent ligands for H<sub>2</sub> activation // Chem. Commun. – 2020. – Vol. 56. – P. 2139-2142. DOI: 10.1039/C9CC07713H
3. **Kireev N.V.**, Kiryutin A.S., Pavlov A.A., Yurkovskaya A.V., E.I. Musina, Karasik A.A., Shubina E.S., Ivanov K.L., Belkova N.V. Nickel(II) Dihydrogen and Hydride Complexes as the Intermediates of H<sub>2</sub> Heterolytic Splitting by Nickel Diazadiphosphacyclooctane Complexes // Eur. J. Inorg. Chem. – 2021. – Vol. 2021, № 41. – P. 4265-4272. DOI: 10.1002/ejic.202100489

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. Шишилова О.Н., кандидата химических наук, доцента кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова;
2. Стороженко П.А., академика РАН, первого заместителя управляющего директора Государственного научного центра Российской Федерации Акционерное Общество «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»;
3. Бокач Н.А., доктора химических наук, доцента, профессора кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ;
4. Гафурова З.Н. кандидата химических наук, младшего научного сотрудника и Сахапова И.Ф. кандидата химических наук, младшего научного сотрудника Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – Обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр



Казанский научный центр Российской академии наук»; 5. Постникова П. С., доктора химических наук, доцента исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Томского политехнического университета.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Киреева Н.В. является актуальной, несомненно, обладает научной новизной и практической значимостью. Работа посвящена исследованию нековалентных взаимодействий в реакциях активации малых молекул ( $N_2$  и  $H_2$ ) в координационной сфере переходных металлов на примере комплексов W, Mn и Ni различными физико-химическими методами. Исследование вносит важный вклад в развитие химии металлокомплексного катализа, направленного на активацию малых молекул ( $N_2$  и  $H_2$ ) и получение различных органических продуктов из них. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4.- Физическая химия.

Все отзывы положительные, содержат незначительные критические замечания.

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 создаётся ощущение, что между комплексами IIb и III существует прямое равновесие, что не соответствует действительности.

2) На странице 21 указано, что расчёт был проведён 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 почему был выбран именно этот функционал - по согласованию расчётных и экспериментальных структурных и спектральных характеристик и/или каким-то ещё критериям?

3) 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.

4) Чем обусловлен выбор используемых в работе комплексов, различающихся как металлом, так и лигандной системой?

5) Автор показывает образование гидразидного комплекса  $[W(NNH_2)(CF_3COO)(dppe)_2](CF_3COO)$  при взаимодействии трифторуксусной кислоты с комплексом вольфрама с координированной молекулой азота. Интересно, были ли попытки выделения азотсодержащего продукта с разрывом связи W–N? Образование N–N продуктов из  $N_2$  фрагмента в мягких условиях представляется важной и актуальной задачей.

Выбор официальных оппонентов обусловлен тем, что д.х.н. Конченко С.И. и д.х.н. Кетков С.Ю. являются крупными учеными в области современной элементоорганической и физической химии. Выбор ведущей организации связан с тем, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) является одной из ведущих организаций в области химии координационных соединений.

Диссертационное исследование соответствует паспортам специальностей **химия элементоорганических соединений** (Синтез, выделение и очистка новых соединений; Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; Разработка новых экспериментальных и теоретических методов изучения строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений; Выявление закономерностей типа «структура – свойство») и **физическая химия** (Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия; Динамика элементарного акта при химических превращениях;



Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции; Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений).

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**показано** образование водородной связи с диазотным лигандом комплекса  $[W(N_2)_2(dppr)_2]$ ; **доказано**, что использование объёмных заместителей в сильных кислотах позволяет предотвратить протонирование атома металла и направить реакцию в сторону целевого образования продуктов восстановления  $N_2$ ; **продемонстрирована** принципиальная возможность кооперативной активации водорода на комплексах марганца(I)  $[(\kappa^3-P,C,P-dppm^R)^-Mn^+(CO)_3]$ ; **установлено** влияние модификации лиганда  $dppm^R$  на эффективность кооперативной активации  $H_2$ ; **предложен** механизм термической *fac-mer* изомеризации продуктов присоединения водорода посредством вращения фрагмента  $[Mn(CO)]$ ; впервые **зафиксировано** образование  $[Ni(\eta^2-H_2)]^{2+}$  комплекса в качестве интермедиата реакции и обратимость гетеролитического расщепления водорода комплексами никеля с диазациклооктановыми лигандами  $[Ni^{II}(P^{R1}N^{R2})_2]^{2+}$ .

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**выявлены** факторы, влияющие на реакционную способность исследованных комплексов, важных для получения новых катализаторов для активации связей в молекулах  $N_2$  и  $H_2$  в мягких условиях; **предложен** способ контролировать направление и глубину процессов, необходимых для восстановления  $N_2$ , и пути модификации метиленового мостика  $dppm^R$  лиганда для получения эффективных катализаторов гидрирования с переносом атома водорода; **показана** ключевая роль внутри- и межмолекулярных нековалентных взаимодействий в процессах активации водорода и азота.

Практическая ценность работы заключается в том, что:

**представленные** подходы к проведению ЯМР-спектральных исследований в системах с параводородом могут быть использованы для **эффективного**

**доказательства образования промежуточных соединений** и изучения механизмов реакций с участием молекулярного водорода в исследованиях других металлокомплексов; результаты исследования активации  $N_2$  являются основой для дальнейшей **разработки новых катализаторов** по получению аммиака и других азотсодержащих продуктов напрямую из молекулярного азота в мягких условиях; обнаруженная реакционная способность комплексов  $Mn(I)$  уже используется для создания эффективных катализаторов получения **органических соединений с ценными свойствами**.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для **экспериментальных работ** и спектральных исследований были использованы современные методы физико-химического исследования строения вещества (ЯМР  $^1H$ ,  $^{31}P$ ,  $^{13}C$  спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, оптическая спектроскопия, рентгеноструктурный анализ), экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными исследованиями и являются полностью достоверными; **теория построена** на основе анализа литературных данных, полученных экспериментальных зависимостях и результатах квантово-химических расчётов; **установлено** качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

**Личный вклад** соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: в постановке задачи исследования, анализе литературных данных, подготовке и проведении экспериментов, обсуждении решаемых задач, интерпретации и обобщения полученных результатов, а также в написании научных публикаций и представления докладов по теме работы на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические вопросы и замечания:

1) Для обобщения выводов по исследованию механизма реакции конкурентного протонирования (дiazотный лиганд / металл) вольфрамового



комплекса не хватает данных по аналогичным диазотным соединениям, например, молибдена, так как химические и спектральные свойства комплексов сильно зависят от металлоцентра.

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

3) В разделе работы, посвящённом 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.

4) Почему не использован подход с параводородом при исследовании кооперативной активации диводорода на комплексах марганца?

5) Почему в работе не комментируется расщепление сигнала ЯМР  $^1\text{H}$  на ядрах  $^{183}\text{W}$ , имеющего спин 1/2? По величине констант расщепления на этом ядре можно было бы дополнительно подтвердить факт наличия или отсутствия прямого взаимодействия H-W.

6) В разделах 1.2 и 3.2 диссертации автор широко использует DFT расчеты для анализа механизмов активации  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$  с участием соединений вольфрама и марганца, однако расчетные данные отсутствуют в случае исследования взаимодействия  $\text{H}_2$  с комплексами никеля (раздел 2.2). DFT-анализ позволил бы обеспечить более глубокое понимание механизмов и энергетических изменений для исследуемых процессов.

7) Для описания кинетики образования комплекса  $\text{Pb}$  было бы логичнее показать увеличение интенсивности полосы при  $2003\text{ см}^{-1}$ , а не уменьшение интенсивностей полос при  $1942$  и  $1922\text{ см}^{-1}$  (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.).

8) В работе были приведены квантово-химические расчеты, выполненные до соискателя. Есть ли в результатах работы сильные противоречия с ранними предсказаниями, и есть ли находки, которые не были показаны квантово-химическими расчётами?

9) Как оцениваете связь центрального углерода в  $\text{dppm}^{\text{Ph}}$ -лиганде с марганцем в комплексе  $\text{Mn}(\text{dppm}^{\text{Ph}})(\text{CO})_3$ , какое расстояние между ними, является ли она  $\sigma$ -связью?

10) Являются ли комплексы  $\text{Mn}(\text{dppm}^{\text{R}})(\text{CO})_3$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) 18 электронными? В переходном состоянии TS1 приводится координация водорода с образованием 20 электронного комплекса. В какой мере в структуре TS1 связь между атомом углерода  $\text{dppm}$ -лиганда и марганца может быть разрыхлённой?

11) Рассмотрены три типа комплексов: вольфрамовый, марганцевый и никелевый, можно ли сравнить условия активации водорода на них. Для каждого приведённого металла есть своё отличное от других лигандное окружение, какова необходимость столь разного декорирования металлов? Может ли этот процесс активации  $\text{H}_2$  происходить для более широкого круга металлоорганических соединений? Возможно ли, применить исследованные комплексы в каких-либо каталитических процессах?

12) При гетеролитическом расщеплении водорода на комплексах никеля квинтетная структура гидридного протона в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  предполагает расщепление на 4 эквивалентных атомах фосфора. Второй протон переносится на лиганд и становится аммонийным, отсюда возникает явная неэквивалентность между двумя фосфорными лигандами, что противоречит квинтетной структуре сигнала.

13) Какие из исследованных комплексов были впервые получены соискателем? Какова природа различной реакционной способности марганцевых комплексов с водородом в случае с Me и Ph заместителями?



14) Попытки протонировать или восстановить диазотный лиганд ведутся давно. В работе используются сильные протонодонорные реагенты, при этом высока вероятность разложения комплекса, что будет, если взять более мягкие протонодоноры?

15) Как были отнесены сигналы изомерных продуктов и делался ли эксперимент по изучению обратимости перехода син-, анти- изомеров марганцевых комплексов в зависимости от температуры.

Соискатель Киреев Н.В. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1) Спектральные и, главное, химические свойства комплексов, действительно, сильно зависят от металлоцентра. Поскольку для комплексов переходных металлов известно, что протоноакцепторные свойства усиливаются при движении вниз по группе, то для исследования конкуренции двух центров (дiazотный лиганд / металл) был целенаправленно выбран именно комплекс вольфрама. Аналогичный комплекс молибдена, согласно литературным данным, в гораздо меньшей степени подвержен протонированию по атому металла.

2) Пошаговый механизм активации водорода с помощью дифосфинометанидных комплексов Mn(I) предложен на основании квантово-химических расчётов, где был найден минимум, соответствующий комплексу с молекулярным водородом. Однако этот комплекс расположен достаточно высоко по энергии и поэтому в целом процесс можно рассматривать как концертный.

3) Нами была предпринята попытка измерения ЯМР спектров HSQC  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  для никелевых комплексов с 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановыми лигандами, однако при естественном содержании  $^{15}\text{N}$  и малой концентрации образующегося продукта присоединения водорода, сигнал протонированного азота не был найден.

4) Параводород не был использован для исследования кооперативной активации диводорода на комплексах марганца, поскольку хронологически

исследование марганцевых комплексов было выполнено раньше, чем исследование комплексов никеля.

5) Расщепление сигнала на ядрах  $^{183}\text{W}$  наблюдается в спектрах ЯМР  $^{31}\text{P}$  для исходного diazotного комплекса. Для гидридного сигнала в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  этого не наблюдалось в виду малой интенсивности соответствующих саттелитов. При этом расщепление резонанса  $\delta_{\text{H}} - 8$  м.д. на фосфоре является достаточным доказательством образования гидроида.

6) DFT исследования взаимодействия  $\text{H}_2$  с комплексами никеля было проведено ранее группами Bullock и DuBois для аналогичных комплексов с другими заместителями при атомах P и N. Предложенный ими механизм обсуждается в работе.

7) Концентрации на приведенных в работе кинетических кривых для реакции образования комплекса  $\text{Pb}$  отличаются, поскольку они соответствуют двум разным формам вольфрамового комплекса (свободной и водородно-связанной), находящимся в двух разных концентрациях. Анализ изменения интенсивности полосы при  $2003 \text{ см}^{-1}$  во времени не был проведен, поскольку эта полоса перекрывается с полосой симметричных валентных колебаний исходного комплекса, что вносит дополнительную ошибку в расчет. Приведенное в работе значение  $\Delta G^\ddagger = 16,8$  получено по уравнению Эйринга-Полани из значения константы скорости реакции.

8) Результаты исследования 1,5-диаза-3,7-дифосфациклооктановых комплексов никеля полностью согласуются с ранее проведенными DFT расчётами. В литературе не было приведено именно экспериментальных доказательств образования  $\eta^2\text{-H}_2$  комплексов никеля.

9) Длины связей марганец-фосфор и марганец-углерод в данном комплексе примерно одинаковые, а депротонированный  $\text{dppm}^{\text{Ph}}$ -лиганд имеет координацию  $\pi$ -аллильного типа.

10) Да, комплексы  $\text{Mn}(\text{dppm}^{\text{R}})(\text{CO})_3$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) являются 18-ти электронными. В переходном состоянии  $\text{TS1}$  происходит одновременная декоординация лиганда по углеродному центру и присоединение водорода.



11) Несмотря на то, что вокруг металлоцентра имеется разное лигандное окружение, принципиальной остаётся схема активации малой молекулы: металлоцентр, донор или акцептор протонов и активируемая молекула между ними. Эта схема универсальна, что можно подтвердить на примере фермента нитрогеназы. Её основная задача - получение аммиака в процессе фиксации азота. Тем не менее, обязательным побочным продуктом в этом процессе является водород. Обе реакции происходят в одном и том же активном центре, содержащем металлокластер в окружении протонодонорных и протоноакцепторных фрагментов. Что касается практического применения, в случае комплексов марганца в литературе имеются обширные данные о каталитических реакциях трансферного гидрирования. Никелевые комплексы демонстрируют высокую каталитическую активность в реакции электрохимического восстановления протона до водорода, что было использовано для изготовления топливных ячеек. Из-за высокой инертности связи  $N\equiv N$  сложно получить высокоэффективные каталитические системы, поэтому поиск новых систем и подходов активно ведётся во всем мире.

12) Несмотря на наличие аммонийного протона, это не отражается на фосфорном спектре, вероятно из-за быстрого обмена. Неэквивалентность возникает только в некоторых случаях в результате изомеризации одного из лигандов.

13) Соискателем были впервые получены и полностью охарактеризованы спектрально все марганцевые комплексы с лигандами  $dppm^{Me}$  и  $dppm^{Ph}$ . В случае комплекса  $Mn(dppm^{Ph})(CO)_3$  процесс декоординации лиганда с марганцевого центра происходит легче всего из-за стерического и электронного фактора, что и объясняет его высокую реакционную способность.

14) Нами был выбран именно вольфрамовый комплекс, потому что атом вольфрама имеет в своей группе наибольшее сродство к протону, что удобно для изучения конкурентных процессов протонирования. Комплексы на основе вольфрама, в любом случае, будут не очень хорошими катализаторами восстановления азота из-за реакции конкурентного протонирования. Если бы

стояла цель получения каталитических систем для восстановления азота, то была бы выбрана другая система.

15) Для отнесения сигналов соответствующих изомерных продуктов в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  нами были зарегистрированы спектры 1D NOESY для отнесения гидридных сигналов в протонном спектре, различающиеся по интегральной интенсивности. Благодаря этому и были отнесены сигналы в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . Экспериментально обратимость перехода син- и анти- изомеров марганцевых комплексов не изучалась.

На заседании 09 июня 2022 года диссертационный совет принял решение за исследования механизмов активации малых молекул в координационной сфере переходных металлов и результаты исследования различных факторов, влияющих на процесс протон/гидридного переноса, вносящие значительный вклад в развитие химии металлорганических комплексных соединений и понимание механизмов реакций с их участием, присудить Кирееву Н.В. ученую степень кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. - Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 6 докторов наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0

Заместитель председателя  
диссертационного совета 24.1.161.01.  
д.х.н.

 Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.1.161.01.  
к.х.н.



 Ольшевская Валентина Антоновна

09 июня 2022 г.