

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Ольги Геннадьевны Тихоновой «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом», представленной на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.1 — неорганическая химия

Диссертационная работа О. Г. Тихоновой посвящена разработке методов синтеза и изучению реакционной способности комплексов ряда переходных металлов с N-гетероциклическим карбеном имидазольного ряда, обладающего малым стерическим влиянием за счет отсутствия объемных заместителей. Также проводится сравнение свойств этих комплексов с фосфиновыми аналогами и исследуется влияние строения карбенового лиганда на термораспад комплексов.

Исследования гетерометаллических материалов (таких как объемных и наносплавов, пленок), особенно сочетающих платиновые металлы с другими *d*-металлами, сейчас очень актуальны. Такие системы исследуются как перспективные катализаторы различных реакций, имеющих большое значение для промышленности или окружающей среды. Получение таких гетерометаллических систем, как правило, представляет собой непростую задачу. Например, получение сплава нужного состава из физической смеси индивидуальных металлов может быть невозможно, потому что образование гетерометаллических фаз нужного состава либо кинетически затруднено даже при высоких температурах, либо вообще термодинамически запрещено из-за нестабильности гомогенной фазы. Эти ограничения можно обойти, если использовать в качестве исходных веществ молекулярные комплексы или полиядерные формы, содержащие металлы в нужных соотношениях. В качестве таковых используются, например, двойные комплексные соли, смешанные гидроксиды, твердые растворы с однотипными гетерометаллическими анионами. Представляемая работа развивает еще один подход, в котором в качестве потенциальных предшественников к гетерометаллическим материалам рассматриваются полиядерные низковалентные комплексы с карбеновыми лигандами. Это, безусловно, определяет **актуальность** данной работы.

Использование N-гетероциклического карбена в качестве «жертвенного» лиганда, необратимо уходящего при термораспаде, на первый взгляд, кажется неоправданным расточительством. Однако, учитывая относительную доступность этого карбена, низкую молекулярную массу, определяющую его летучесть, а также отсутствие ареновых циклов, определяющую чистоту распада комплексов, использование этого лиганда может быть весьма привлекательным с практической точки зрения. Использование карбонильных низковалентных комплексов также весьма перспективно: во-первых, такие комплексы позволяют добиваться сочетания самых различных переходных и непереходных металлов в одной молекуле в разнообразных соотношениях, что отчасти было продемонстрировано полученным триметаллическим комплексом Mo-Sn-Pt. Во-вторых, стабильность и поведение таких комплексов могут быть до некоторой степени предсказаны с точки зрения хорошо известных структурных теорий (таких как концепция изоlobalности). И, наконец, низкие степени окисления могут быть удобны для получения именно металлических фаз при термораспаде. Всё это позволяет утверждать, что работа, безусловно, обладает необходимой **новизной**, и развитие предлагаемого подхода может быть интересно с практической точки зрения.

Судя по автореферату, экспериментальная работа выполнена на хорошем уровне, использованы все необходимые современные методы характеристики веществ. Автор использует современные теории и, отчасти, результаты квантовохимических расчётов для объяснения полученных результатов.

При прочтении возникли следующие замечания к изложению результатов. Самое главное, автору необходимо чуть больше думать о простоте восприятия своей работы, ведь другие коллеги не так хорошо разбираются в ее тонкостях. На всех схемах отсутствуют подписи номеров соединений рядом с формулами, что весьма затрудняет восприятие этой непростой химии, учитывая значительное число исследованных соединений. На рис. 2 следовало бы изобразить сравниваемые молекулы в одинаковой ориентации и выбрать одинаковые стереоизомеры относительно атома железа, ведь структуры, наверняка, содержат центр инверсии. В тексте требуется уточнение некоторых формулировок. Так, термин «неорганический состав» довольно неопределённый, лучше «гетероэлементная фаза / продукт

термораспада». Называть «серией» три эксперимента, в каждом из которых варьируется сразу несколько параметров (с. 8, таблица), слишком оптимистично. Есть вопросы к «механизму» реакции иодирования (с. 7–8). Учитывая большое количество продуктов и весьма общее описание второй стадии (отщепления ферроцена), может, корректнее говорить о «маршруте» реакции? Кроме того, неочевидна предпочтительная стабилизация первого переходного состояния в полярных растворах, ведь и у второго тоже присутствует сравнимое разделение зарядов (иодид во внешней сфере) и «асимметричность» комплекса здесь не должна играть большой роли. Первый вывод к работе представляет собой обобщение результатов, поэтому раздел следовало бы озаглавить «Результаты и выводы».

Учитывая вышесказанное, подведу итоги. Прделана очень хорошая экспериментальная работа, складывающаяся в весьма целостное и законченное исследование. Проведённые эксперименты и их грамотное описание говорит о высоком профессиональном уровне автора. Большая часть результатов опубликована в четырех статьях в реферируемых специализированных международных журналах и доложена на минимум восьми конференциях, в том числе международного уровня, поэтому апробацию работы можно считать успешной. Результаты работы, несомненно, будут интересны для весьма широкого круга ученых в области элементоорганической химии и смежных областях. Выводы, в целом, хорошо соответствуют результатам.

Таким образом, диссертационное исследование по актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 2.1–2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 18.01.2022 г., а ее автор, Ольга Геннадьевна Тихонова, достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 — неорганическая химия.

С. н. с. лаборатории Химии полядерных металл-органических соединений, к. х. н. (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), nikolay@niic.nsc.ru

Николай Анатольевич  
Пушкаревский

Г. н. с. лаборатории Химии полядерных металл-органических соединений, д. х. н. (специальность 02.00.01 – неорганическая химия), konch@niic.nsc.ru


Сергей Николаевич  
Конченко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН),  
Проспект Академика Лаврентьева, 3  
630090 Новосибирск,  
тел. (383) 316-58-31  
30.05.2022

Подписи Н. А. Пушкаревского и С. Н. Конченко заверяю:

И. о. ученого секретаря, к. х. н.



 Е. Ю. Филатов