

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Тихоновой Ольги Геннадьевны «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 химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Диссертационная работа Тихоновой О. Г. посвящена гетерометаллическим комплексам переходных металлов с N-гетероциклическими карбеновыми лигандами, изучению закономерностей их образования и свойств. Комбинация умеренной стабильности и высокой донорной способности позволяет ННС лигандам эффективно стабилизировать электронно- и координационно ненасыщенные соединения, что в сочетании с низкой токсичностью привело к вытеснению ННС комплексами традиционно используемых фосфиновых комплексов с доминирующих позиций в широком спектре их применений, в первую очередь, в катализируемых переходными металлами органических процессах. Несмотря на достигнутые успехи, с точки зрения координационной химии исследована только малая часть карбеновых производных. Подавляющее большинство литературных примеров относится к моноядерным комплексам кинетически инертных поздних переходных металлов к стерически загруженными имидазолилиденовыми карбенами. Исследование кинетически лабильных комплексов с малообъемными ННС лигандами может привести к открытию соединений с необычными каталитическими и другими полезными свойствами, а также лучше понять закономерности в координационной химии диаминокарбеновых лигандов. В связи с вышесказанным, актуальность диссертационного исследования Тихоновой О. Г. не вызывает сомнений.

Масштабность диссертационной работы определяется типами исследованных превращений и полученных соединений. Автор не ограничивает себя каким-то одним структурным классом, в котором последовательно варьирует периферийные заместители. Наоборот, выбрав в качестве отправной точки карбеновые комплексы железа в работе исследовано влияние других лигандов, получены гетеробиметаллические соединения, изучен внутримолекулярный и межмолекулярных перенос карбена между металлоцентрами разных типов, а также выполнено сравнение с комплексами других 3d металлов. Высокой оценки заслуживает профессионализм автора, требуемый при проведении нетривиальных синтезов в инертной атмосфере с использованием техники Шленка. Несмотря на то, что описание синтезов приведено строго, лаконично и со свойственной ученым скромностью, уверен, что получение каждого из описанных соединений в аналитически чистом виде представляло отдельную синтетическую задачу. Результаты диссертационного исследования подкреплены большим количеством данных рентгеноструктурного анализа, достижение чего, в свете чувствительности целевых соединений к кислороду и влаге воздуха, вероятно, потребовало от диссертанта крайней аккуратности, сообразительности и научно-технической смекалки. В тех же редких случаях, когда получение монокристаллов напрямую осуществить не удалось, диссертантом применен подход, заключающийся в получении монокристаллов молекулярных и супрамолекулярных аддуктов целевых соединений. Результаты исследований опубликованы в виде четырех статей в российских профильных журналах и апробированы в ходе выступлений на общенациональных и международных конференциях. Автореферат написан хорошим научным языком и читается с большим интересом, количество опечаток минимальное. Работа обладает внутренним единством и

последовательностью. При прочтении автореферата возникло несколько вопросов и замечаний:

1. Отсутствие нумераций соединений на схемах сильнейшим образом затрудняет чтение автореферата; кроме того, крайне желательным было бы также указание на схемах выхода каждого из заявленных продуктов. Не понятно стремление автора одни те же по своей природе связи обозначать разными символами: палочкой, стрелочкой или стрелочкой с двоеточием – помимо отсутствия смысловой нагрузки, разнообразие обозначения снижают скорость восприятия материала.
2. Работа посвящена синтезу далеко не тривиальных металлорганических соединений, в координационной сфере которых одновременно присутствует 3 и более типа лигандов, поэтому крайне интересными кажутся их химические свойства, а также структурные и спектральные особенности – к сожалению, в автореферате и диссертации этому уделено минимальное внимание.
3. Интересным представляется обнаружение двух обладающих разными фотофизическими свойствами полиморфных форм соединений **4** и **5**. Совпадают ли спектральные характеристики пар **4a/b** и **5a/b** в растворе? Имеются ли различия в положении полос поглощения карбонильного лиганда в ИК-спектрах и химического сдвига ^{77}Se в спектрах ЯМР, зарегистрированных с соответствующих кристаллических образцов? Такие данные могли бы помочь оценить изменение донорных свойств фенилхалькогенидного лиганда. Имеются ли в структурах полиморфных форм соединений **4** и **5** специфические нековалентные взаимодействия? Автором указано, что «на кристаллизацию той или иной полиморфной структуры влияет наличие ацетонитрила в реакционной смеси» – имеются ли предположения каким именно образом наличие ацетонитрила влияет на образование того или иного полиморфа, ведь если речь идет о истинных полиморфах, то они имеют идентичный состав?
4. Может ли процесс декарбонилирования соединений **9** и **10** происходить в условиях термической активации? В чем по мнению диссертанта причина различия в устойчивости к декарбонилированию карбеновых комплексов **9** и **10** и их фосфинового аналога **14**? В каких условиях протекает карбонилирование соединений **11** и **12**? Протекает ли в аналогичных условиях карбонилирование соединения **15**? В чем по мнению диссертанта причина повышенной устойчивости к декарбонилированию фенилтеллуридного комплекса **13**?
5. Диссертантом на основании присутствия двух сигналов метильных групп в спектре ЯМР ^1H комплексов **9** и **10** сделано заключение о затрудненном вращении карбенового лиганда по связи Fe–C. В спектре ЯМР ^1H теллуридного производного **13** наблюдается один сигнал от метильных групп – желательны комментарии автора о причинах наблюдаемого различия.
6. В чем по мнению диссертанта причина невозможности синтеза марганцового производного **24** с использованием карбенового прекурсора Me_2ImCO_2 ? Какими факторами обусловлена легкость переноса карбенового лиганда с металлоцентров железа и никель на марганец? Как могут быть трактованы изменения положения полос поглощения карбонильной и нитрозильной групп в ИК спектре при переходе от прекурсора $[\text{CrMn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ к карбеновому комплексу **24**?
7. Интересным представляется замещение в комплексе платины(0) карбеновым лигандом фосфинового – последний обладает более сильными π -акцепторными свойствами и, на первый взгляд, должен лучше связываться с металлоцентром в низкой

степени окисления. Имеются ли у автора предположение с чем связана легкость замещения одного фосфинового лиганда и не возможность замещения второго? Возможно, полезную информацию сможет дать анализ стерических параметров «занятого объема» (buried volume).

Заданные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не снижают общего хорошего впечатления от работы. Анализ материала диссертации, представленного в автореферате, позволяет заключить, что по актуальности темы исследования, уровню решения поставленных задач, объему экспериментальных данных, новизне и достоверности полученных результатов, а также степени обоснованности научных положений и выводов диссертация «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом» соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842 и пп. 2.1–2.5 «Положения о присуждении учёных 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 Тихонова Ольга Геннадьевна, несомненно, заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

30.05.2022

Кинжалов Михаил Андреевич,
к.х.н. (специальность 02.00.01 Неорганическая химия), доцент Кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет",
198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, дом 26, Институт химии СПбГУ

Контактный телефон +7 953 174 9 174, m.kinzhalov@spbu.ru



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>