

**ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию на соискание учёной степени**

кандидата химических наук

Тихоновой Ольги Геннадьевны

«Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов

переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt)

с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом»

по специальности 1.4.1 — неорганическая химия

Диссертация Тихоновой О.Г. посвящена комплексам переходных металлов с пространственно незатрудненным карбеновым лигандом 1,3-диметилимидазол-2-илиденом (Me_2Im), который относится к классу N-гетероциклических карбенов. Широкое применение моноядерных соединений с N-гетероциклическими карбенами в гомогенном катализе обуславливает внимание многих научных коллективов к координационной химии карбеновых комплексов с обеспечивающими экранирование металла пространственно затрудненными ареновыми заместителями при атомах азота в гетероцикле. Введение карбенов с малыми заместителями, в особенности, метильными, позволяет отказаться от токсичных алифатических фосфинов, например PH_3 и PM_3 , в составе прекурсоров гетерогенных катализаторов, что определяет **актуальность и практическую направленность** настоящего исследования.

Сведения о влиянии геометрии N-гетероциклических карбенов на строение комплексов на их основе крайне малочисленны и отрывочны. В литературе приведено лишь несколько примеров влияния объёма заместителя на строение и состав полученных карбеновых комплексов. В связи с этим цель диссертационной работы заключалась в изучении комплексов именно со стерически незатрудненным карбеновым лигандом 1,3-диметилимидазол-2-илиденом (Me_2Im).

Результаты, полученные соискателем, обладают значительной новизной, поскольку в работе синтезированы комплексы ряда переходных

металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) различной геометрии, проведены исследования их физико-химических свойств. Кроме того, в работе уделяется внимание сравнительному анализу комплексов сходного строения, содержащих 1,3-диметилимидазол-2-илиден и его пространственно затрудненный аналог 1,3-димезитилимидазол-2-илиден.

Работа построена по классическому образцу и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемой литературы. Диссертация изложена на 125 страницах, содержит 41 рисунок, 115 схем и 2 таблицы. Материал диссертации, в целом, обладает единством изложения.

Достоверность результатов обеспечивается использованием широкого круга современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования. Особое внимание обращает постановка воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, что обеспечило отсутствие противоречий с данными, полученными другими авторами. Результаты исследований были апробированы на ряде профильных научных конференций: VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2016), VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2018), The Russian cluster of conferences on inorganic chemistry «InorgChem 2018» (Astrakhan, Russia, 2018), IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2019), 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIII) (Helsinki, Finland, 2019), X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2020), XVII Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений" (Туапсе, Россия, 2020), XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, Россия, 2021).

В целом, работа оставляет хорошее впечатление. Тем не менее, следует сделать ряд замечаний.

Общие замечания:

- 1) Нет изображений спектров, нет кристаллографических данных РСА, подтверждающих качество структур.
- 2) В экспериментальной части отсутствуют данные по синтезу и характеризации некоторых комплексов (4с, 5с, 7, 18, 28, 30б).

При прочтении диссертации возникли следующие вопросы к её автору:

- 1) Автор допускает использование некорректных оборотов, как «неравенство связей» (стр. 63), «раствор обеих полиморфных структур» (стр. 70), «неорганический состав» (стр. 88), а также некорректные выражения «оба комплекса кристаллизуются по две независимых молекулы в ячейке» (стр. 84), «в элементарной ячейке кристаллизуются две независимые молекулы комплекса и два иодид-аниона» (стр. 98).
- 2) Не очень ясен смысл следующего: «Разработаны подходы к получению комплексов железа(II) с Me₂Im. Показано влияние условий проведения синтеза на структуру получающихся комплексов». Ведь они уже были до ваших работ? Второе предложение довольно очевидно.
- 3) Стр. 63. «Для введения карбенового лиганда в структуру моноядерного комплекса железа были проведены реакции 1,3-диметилимидазолий-2-карбоксилата (Me₂ImCO₂) с комплексами типа CpFe(CO)₂L (L = I, Cl) и [CpFe(CO)₂(MeCN)]PF₆ при нагревании в смеси толуол – ацетонитрил (1:1). В качестве продукта каждой из этих реакций был выделен димерный комплекс [CpFe(CO)₂]₂. Данные результаты свидетельствует о том, что в этих реакциях гетероциклический цвиттер-ион выступает в качестве восстановителя и получение карбенового комплекса таким путем невозможно. Взаимодействие двух эквивалентов предшественника карбена Me₂ImCO₂ с [CpFe(CO)₂]₂ приводит к образованию биядерного ассиметричного монокарбенового комплекса железа Cp₂Fe₂(CO)₃(Me₂Im) (1)». Это выглядит как несоответствие.

- 4) Стр. 63. Укорочение длины связи Fe-Fec 2,54 до 2,53 Å таковым не является.
- 5) Стр. 65. «Структура с I⁻ была закристаллизована в смеси CH₂Cl₂/гексан, а структура с I³⁻ – в смеси MeCN/Et₂O». Насколько это воспроизводимо?
- 6) Стр. 67. «При варьировании таких факторов, как природа растворителя и температура проведения реакции, была проведена серия экспериментов, подтвердивших предположение о правомерности применения аналогии (результаты представлены в таблице 1)». Если посмотреть в эту таблицу, то там всего три растворителя, два из которых одного типа. При этом нет данных по выходам продуктов в одном растворителе, но при разных температурах. Насколько правомерно делать такие утверждения?
- 7) Стр. 70. «Эти различия между полиморфами сказываются на изменении цвета кристаллов: кристаллы комплексов 4a и 5a зеленого цвета, а кристаллы 4b и 5b – коричневого». Не хватает данных спектров поглощения/отражения для понимания различий в окраске описанных полиморфов.
- 8) Стр. 73. «В спектре ¹H ЯМР (CDCl₃) комплекса 7 протоны метильной группы карбена дают два сигнала, а не один как в спектрах ¹H ЯМР комплексов 4-6, что свидетельствует о том, что вращение карбенового лиганда затруднено, по-видимому, из-за атомов иода». А как проверяли чистоту комплекса 7? Настолько он устойчив в растворе?
- 9) Стр. 74 «продуктом облучения CpMn(CO)₃» и стр. 76 «полученным УФ-облучением карбонила вольфрама в THF». Какой тип лампы использовали? Насколько воспроизводимы продукты? Как следили за их образованием?
- 10) Стр. 53. Выход комплекса 16 всего 8%, а что всё остальное?
- 11) Стр. 84. Насколько такие смещения в ПМР-спектрах ощущимы? Какая ошибка записи ЯМР-спектра?

12) Стр. 86. «Предположительно, остаток (46.85%) может состоять из сульфидов никеля и вольфрама ($\{NiWS\}$, 33.19%), загрязненных продуктами пиролиза органических лигандов (13.66%)». Необходимо пояснить, что такое неорганический остаток $\{NiWS\}$, и какими продуктами пиролиза он загрязнен. Есть какие-то данные об этих продуктах?

13) Стр. 99. «Для целенаправленного получения катиона $[CpNi(Me_2Im)_2]^+$ (30b) удобней использовать другую синтетическую стратегию: протонирование никелоцена одним эквивалентом метансульфоновой кислоты с последующей обработкой предшественником карбена Me_2ImCO_2 (схема 3.44)». Что получается при протонировании никелоцена одним эквивалентом метансульфоновой кислоты? Что будет, если взять другую кислоту?

14) Стр. 100. «Согласно данным спектроскопии ЯМР в спектре 1H помимо сигналов основного комплекса 30b есть сигналы, соответствующие сигналам $[Me_2ImH]MeSO_3$. Изучали ли устойчивость этого комплекса в растворе?

Следует отметить, что указанные замечания не снижают значимости представленного исследования и полученных соискателем результатов, а скорее обращают внимание на упущенные моменты в обсуждении результатов.

Диссертация Тихоновой О.Г. является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой существенно дополняют и расширяют представления об особенностях строения и свойствах комплексов переходных металлов с Me_2Im , что вносит значительный вклад в развитие неорганической химии и смежных дисциплин. В диссертации решены такие актуальные задачи неорганической химии как разработка подходов к синтезу комплексов переходных металлов с Me_2Im ; установление особенностей строения и реакционной способности комплексов ряда переходных металлов с Me_2Im ; выявление особенностей химических свойств карбеновых и

фосфиновых комплексов сходного строения на примере комплексов железа(II) и платины(0). Диссертация полностью соответствует паспорту специальности «Неорганическая химия» в пп. 1-3, 5-7. Полученные гетерометаллические комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров гетерогенных катализаторов, в частности – для топливных элементов с прямым окислением спиртов – перспективного энергоэффективного каталитического процесса.

По материалам диссертации соискателем опубликовано 4 статьи в международных и российских научных журналах из списка ВАК, и рекомендованных для защиты на диссертационных советах на базе ИОНХ РАН, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Публикации довольно полно отражают содержание диссертации.

По актуальности, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора, представленная диссертация Тихоновой О.Г. «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом» полностью соответствует критериям, изложенным в 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 января 2022 г., а соискатель, безусловно, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Абрамов Павел Александрович



12.05.2022

Контактные данные:

тел.: +7(952)9014053, e-mail: abramov@niic.nsc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация:

1.4.1 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Тел.: +73833309490; e-mail: niic@niic.nsc.ru

Подпись Абрамова П.А. заверяю



М.П.

ч. о. ученой секретаре ИИХ СО РАН
1/флагов 807

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертационной работе Тихоновой Ольги Геннадьевны
 на тему «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов
 переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt)
 с 1,3-диметилимидазол-2-иленом»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
 по специальности 1.4.1 — неорганическая химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Абрамов Павел Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.1 – неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук (химические науки)
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	630090, Проспект Академика Лаврентьева, 3 Новосибирск
Телефон	+79529014053
Адрес электронной почты	abramov@niic.nsc.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Moussawi M.A., Leclerc-Laronze N., Floquet S., Abramov P. A., Sokolov M. N., Cordier S., Ponchel A., Monflier E., Bricout H., Landy D., Haouas M., Marrot J., Cadot E. Polyoxometalate, Cationic Cluster, and γ-Cyclodextrin: From Primary Interactions to Supramolecular Hybrid Materials. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2017, 139 (36), 12793–12803, DOI: 10.1021/jacs.7b07317.</p> <p>2. Moussawi M. A., Haouas M., Floquet S., Shepard W. E., Abramov P. A., Sokolov M. N., Fedin V. P., Cordier S., Ponchel A., Monflier E., Marrot J., Cadot E. Nonconventional Three-Component Hierarchical Host-Guest Assembly Based on Mo-Blue Ring-Shaped Giant Anion, γ-Cyclodextrin, and Dawson-Type Polyoxometalate. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2017, 139 (41), 14376–14379, DOI: 10.1021/jacs.7b08058.</p> <p>3. Abramov P. A., Ivanov A. A., Pozmogova T. N., Solovieva A. O., Frolova T. S., Sinityna O. I., Lundovskaya O. V., Tsygankova A. R.; Haouas M., Landy D., Benassi E., Shestopalova L. V., Falaise C., Cadot E., Shestopalov M. A., Sokolov M. N. From Specific γ-CD/[Nb₆Cl₁₂(H₂O)₆]²⁺ Recognition to Biological Activity Tuning. <i>Chem. – A Eur. J.</i> 2020, DOI: 10.1002/chem.202000739.</p> <p>4. Ivanov A. A., Falaise C., Abramov P. A., Shestopalov M. A., Kirakci K., Lang, K., Moussawi M. A., Sokolov M. N., Naumov N. G., Floquet S., Landy D., Haouas M.,</p>

- Brylev K. A., Mironov Y. V., Molard Y., Cordier S., Cadot E. Host-Guest Binding Hierarchy within Redox- and Luminescence-Responsive Supramolecular Self-Assembly Based on Chalcogenide Clusters and γ -Cyclodextrin. *Chem. - A Eur. J.* 2018, 24 (51), 13467–13478, DOI: 10.1002/chem.201803923.
5. Mironova A.D., Mikhaylov M.A., Maksimov A.M., Brylev K.A., Gushchin A.L., Stass D.V., Novikov A.S., Eltsov I.V., Abramov P.A., Sokolov M.N., Phosphorescent Complexes of $\{Mo_6I_8\}^{4+}$ and $\{W_6I_8\}^{4+}$ with Perfluorinated Aryl Thiolates featuring Unusual Molecular Structures. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2022, 7, DOI: 10.1002/ejic.202100890
6. Falaise C., Khelifi S., Bauduin P., Schmid P.; Shepard W., Ivanov A. A., Sokolov M. N., Shestopalov M. A., Abramov P. A., Cordier S., Marrot J., Haouas M., Cadot E. “Host in Host” Supramolecular Core–Shell Type Systems Based on Giant Ring-Shaped Polyoxometalates. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60 (25), 14146–14153, DOI: 10.1002/anie.202102507
7. Usoltsev A. N., Elshobaki M., Adonin S. A., Frolova L. A., Derzhavskaya T., Abramov P. A., Anokhin D. V., Korolkov I. V., Luchkin S. Y., Dremova N. N., Stevenson K. J., Sokolov M. N., Fedin V. P., Troshin P.A. Polymeric Iodobismuthates $\{[Bi_3I_{10}]\}$ and $\{[BiI_4]\}$ with N-Heterocyclic Cations: Promising Perovskite-like Photoactive Materials for Electronic Devices. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7 (11), 5957–5966, DOI: 10.1039/C8TA09204D
8. Romashev N. F., Abramov P. A., Bakaev I. V., Fomenko I. S., Samsonenko D. G., Novikov A. S., Tong K. K. H., Ahn D., Dorovatovskii P. V., Zubavichus Y. V., Ryadun A. A., Patutina O. A., Sokolov M. N., Babak M. V., Gushchin A. L. Heteroleptic Pd(II) and Pt(II) Complexes with Redox-Active Ligands: Synthesis, Structure, and Multimodal Anticancer Mechanism. *Inorg. Chem.* 2022, 61 (4), 2105–2118, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03314
9. Korenev V. S., Dorovatovskii P. V., Lazarenko V. A., Abramov P. A., Sokolov M. N. Structural Features of Selenate Based $\{Mo_{132}\}$ Keplerate Capsules. *CrystEngComm* 2022, 24 (2), 321–329, DOI: 10.1039/DICE01121A
10. Maksimchuk N. V., Evtushok V. Y., Zalomaeva O. V., Maksimov G. M., Ivanchikova I. D., Chesalov Y. A., Eltsov I. V., Abramov P. A., Glazneva T. S., Yanshole V. V., Kholdeeva O. A., Errington R. J., Solé-Daura A., Poblet J. M., Carbó J. J. Activation of H_2O_2 over Zr(IV). Insights from Model Studies on Zr-Monosubstituted Lindqvist Tungstates. *ACS Catal.* 2021, 11 (16), 10589–10603, DOI: 10.1021/acscatal.1c02485
11. Abramov P. A., Dmitriev A. A., Kholin K. V.,

- Gritsan N. P., Kadirov M. K., Gushchin A. L., Sokolov M. N. Mechanistic Study of the [(Dpp-Bian)Re(CO)₃Br] Electrochemical Reduction Using in Situ EPR Spectroscopy and Computational Chemistry. *Electrochim. Acta* 2018, 270, 526–534, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.111
12. Shmakova A. A., Berezin A. S., Abramov P. A., Sokolov M. N. Self-Assembly of Ag⁺/[PW₁₁NbO₄₀]⁴⁻ Complexes in Nonaqueous Solutions. *Inorg. Chem.* 2020, 59 (3), 1853–1862, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03064
13. Dashitsyrenova D. D., Adonin S. A., Gorokh I. D., Kraevaya O. A., Pavlova A. V., Abramov P. A., Frolova L. A. Sokolov M. N., Fedin V. P., Troshin, P. A. Memory Devices Based on Novel Alkyl Viologen Halobismuthate(III) Complexes. *Chem. Commun.* 2020, 56 (64), 9162–9165, DOI: 10.1039/D0CC03732J

Верно

Учёный секретарь ИНХ СО РАН,
д.х.н.

Герасько О.А.

«04» июл 2022 г.

