

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе 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 учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Диссертационная работа Тихоновой Ольги Геннадьевны посвящена синтезу гетерометаллических координационных соединений широкого ряда металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с N-гетероциклическим карбеновым лигандом 1,3-диметилимидазол-2-илиденом, детальному исследованию строения полученных соединений, их реакционной способности и термического поведения. N-гетероциклические карбеновые лиганда (NHC) в последние три десятилетия активно используются для создания высокоэффективных металлокомплексных катализаторов или их предшественников. При этом в наибольшей степени исследуется каталитическая активность комплексов NHC на основе благородных металлов. Несмотря на возрастающий интерес к комплексам Ni с NHC-лигандами, которые рассматриваются в качестве дешёвой альтернативы палладиевым и платиновым катализаторам, исследования в области синтеза, строения и реакционной способности комплексов переходных металлов с NHC представлены в научной литературе существенно меньшим числом работ по сравнению с соединениями благородных металлов. В подавляющем большинстве случаев интерес специалистов прикован к исследованию гомометаллических комплексов NHC на основе имидазол-2-илидена. С целью достижения баланса между стабильностью и реакционной способностью в положения 1 и 3 имидазолинового ядра вводятся объёмные алкильные или/и арильные заместители, надёжно экранирующие металлоцентр с целью повышения кинетической устойчивости связи металл-углерод в комплексных соединениях. В сложившихся обстоятельствах исследованию комплексов металлов с NHC, содержащих малообъёмные алкильные заместители при атомах азота имидазолинового ядра, уделяется существенно меньшее внимание. Вместе с тем, имеется ряд объективных сложностей, препятствующих синтезу гетерометаллических комплексов NHC, потенциально обладающих высоким потенциалом в области тандемного катализа и каталитической кооперативности. Это обстоятельство обуславливает высокий интерес к разработке методов синтеза гетерометаллических комплексов на основе NHC с малообъёмными заместителями. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в получении результатов систематического исследования гетерометаллических комплексов переходных металлов с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом. Полученные результаты позволили обнаружить важные закономерности в изменении строения и реакционной способности комплексов NHC с малообъёмными заместителями по сравнению с их пространственно развитлёнными аналогами.

Теоретическая и практическая значимость

Результаты диссертационного исследования О.Г. Тихоновой вносят важный вклад в развитие химии координационных соединений переходных металлов с N-гетероциклическими карбенами, т.к. существенно расширяют представления об их пространственной, электронной

структуре и реакционной способности. Некоторые из полученных гетерометаллических комплексов могут рассматриваться в качестве предшественников катализаторов и неорганических материалов с заранее заданной точной стехиометрией различных металлов.

Объём и структура диссертации

Диссертация изложена на 125 страницах машинописного текста, содержит 2 таблицы, 115 схем и 41 рисунок, список литературы включает 212 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, структурирует методологию и методы исследования, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации.

В **литературном обзоре** обобщён и систематизирован представительный набор данных по синтезу комплексов металлов с N-гетероциклическим карбеном (NHC) – 1,3-диметилимидазол-2-илиденом (Me_2Im). Отдельные разделы посвящены влиянию используемых синтетических стратегий на изомерию карбеновых комплексов, способам получения гетерометаллических комплексов NHC (прежде всего Me_2Im) со связью металл–металл и без связи металл–металл.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы и общей технике эксперимента. Методики проведения всех экспериментов по синтезу новых соединений описаны достаточно подробно. Возможность воспроизведения большинства из них по этим методикам не вызывает сомнений. Чистота всех соединений надёжно подтверждена методами элементного анализа и ЯМР на различных ядрах, а также с привлечением гетероядерных методик.

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из пяти разделов. Первый раздел посвящён синтезу и изучению строения комплексов железа с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом (Me_2Im). Во втором разделе обсуждаются результаты исследования железосодержащих гетерометаллических халькогенидных комплексов с Me_2Im . Третий раздел отражает результаты, достигнутые автором при исследовании карбеновых комплексов никеля. В четвёртом разделе раскрыты особенности реакций внутри- и межмолекулярного переноса NHC-лиганда с одного металла на другой. В пятом разделе представлена информация о комплексах Me_2Im , содержащих платину. Обсуждение результатов проведено на достаточно высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физических методов исследования.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы

О.Г. Тихоновой не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза координационных и элементоорганических соединений, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания, комментарии и вопросы:**

1. В работе в явном виде не проведено обоснование выбора объектов исследования. Несмотря на то, что диссертация посвящена преимущественно одному лиганду карбенового типа – 1,3-диметилимидазол-2-илидену, уникальность этой молекулы для координационной и металлоорганической химии раскрыта недостаточно. В качестве попытки обоснования выбора конкретных металлов-комплексообразователей и халькогенидных лигандов может рассматриваться лишь раздел 1.1 литературного обзора, где информация дана в максимально общем ключе.
2. На с. 44 диссертации (схема 3.2 на с. 64 диссертации и схема 2 на с. 7 автореферата) приведено описание процесса окисления соединения **1** молекулярным иодом. После выделения желаемого продукта, содержащего N-гетероциклический карбен, была проведена колоночная хроматография, позволившая выделить два других продукта реакции. Детали проведения хроматографии описаны поверхностно, в частности, нет информации об объёмах элюентов и последующих операциях, позволивших выделить и охарактеризовать продукты разделения реакционной смеси.
3. В тексте диссертации не описана цель получения сокристаллов карбеновых комплексов с 1,4-диiodтетрафторбензолом. В экспериментальной части методы получения аддуктов описаны предельно кратко. Судя по всему, автор ограничилась выделением лишь небольшого количества монокристаллов соединений **4c** и **5c**.
4. Из каких соображений подбиралось время повторного (после выделения смесей кристаллов **9** и **11**, **10** и **12**) облучения реакционных смесей комплексов **4** с $W(CO)_6$ и **5** с $W(CO)_6$?
5. Один из наиболее перспективных результатов работы – отщепление хлорид-аниона от молекулы CH_2Cl_2 комплексом **19**, описан поверхностно (с. 83 диссертации и с. 14 автореферата) и не отражён в экспериментальной части. Проблема утилизации хлороганических соединений и активации молекул галогенпроизводных углеводородов является тематикой передового края исследований.

6. Цели проведения исследований по термораспаду полученных соединений в работе чётко не обозначены. Значимость полученных неорганических остатков с точки зрения проблематики получения материалов для гетерогенного катализа не отражена.
7. На с. 96 диссертации и с. 20 автореферата сказано: «Кроме того, выигрыш в энергии от внедрения второй молекулы SnCl_2 (32.0 ккал/моль) оказывается заметно меньше выигрыша в энергии от внедрения первой молекулы (43.6 ккал/моль), поэтому внедрения второго эквивалента SnCl_2 в структуру комплекса не происходит». Данное объяснение не является убедительным, поскольку 32 ккал/моль – это всё ещё огромный выигрыш в энергии. Вероятно, есть другие причины, по которым, реакция внедрения второй молекулы не происходит, например, активационный барьер второй стадии внедрения может быть значительно выше энергии стабилизации, способной выделиться при образовании продукта.
8. Результаты исследований по переносу карбенового лиганда обсуждены с недостаточным привлечением литературных данных. Так, принципиальная возможность межмолекулярного переноса карбенового лиганда между атомами молибдена и железа была показана Фишером ещё в 1970 году [E.O. Fischer, H.-J. Beck / Transfer of Methoxyphenylcarbene Ligands from Molybdenum to Iron and Nickel // Angew. Chem. Int. Ed. 1970, V. 9, P.72-73].

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация О.Г. Тихоновой является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации. Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1- «Неорганическая химия» в пунктах 1, 2, 3, 5, 6, 7.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмeyнова РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Южно-Российском государственном политехническом университете (НПИ) им. М.И. Платова.

По материалам диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 4 статьи в журналах «Координационная химия / Russian Journal of Coordination Chemistry» (3 статьи) и «Журнал неорганической химии» (1 статья), входящих в перечень, утвержденный Ученым советом ИОНХ РАН, и соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Тихоновой Ольги Геннадьевны «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, 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)», а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, кандидат химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Николаевский Станислав Александрович



13.05.2022 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: +7(495)955-48-17; E-mail: sanikol@igic.ras.ru

Подпись Николаевского Станислава Александровича заверяю.

Зав. протокольным отделом ИОНХ РАН

Зименкова Мария Владимировна



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

Фамилия Имя Отчество оппонента	Николаевский Станислав Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	1.4.4 — физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук (химические науки)
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук
Занимаемая должность	старший научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский пр., 31
Телефон	+7 (495) 955 48 17
Адрес электронной почты	sanikol@igic.ras.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. S.N. Melnikov, I.S. Evstifeev, S.A. Nikolaevskii, I.V. Ananyev, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko. The effect of terminal N-donor aromatic ligands on the sensitization and emission of lanthanide ions in Zn₂Ln (Ln = Eu, Tb) complexes with 4-biphenylcarboxylate anions. New Journal of chemistry. – 2021. – V. 45, № 36. – P. 13349-13359, DOI: 10.1039/D0NJ05994C.</p> <p>2. D.S. Yambulatov, S.A. Nikolaevskii, M.A. Shmelev, K.A. Babeshkin, D.V. Korchagin, N.N. Efimov, A.S. Goloveshkin, P.A. Petrov, M.A. Kiskin, M.N. Sokolov, I.L. Eremenko. Heterometallic Co^{II}-Li^I carboxylate complexes with N-heterocyclic carbene, triphenylphosphine and pyridine: a comparative study of magnetic properties. Mendeleev Communications. – 2021. – V. 31, № 5. – P. 624-627, DOI: 10.1016/j.mencom.2021.09.011.</p> <p>3. D.S. Yambulatov, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, K.V. Kholin, M.N. Khrizanforov, Y.G. Budnikova, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, A.S. Goloveshkin, V.K. Imshennik, Y.V. Maksimov, E.M. Kadilenko, N.P. Gritsan, I.L. Eremenko. Generation of a Hetero Spin Complex from Iron(II)</p>

- Iodide with Redox Active Acenaphthene-1,2-Diimine. Molecules. – 2021. – V. 26, №10. – Article 2998, DOI: 10.3390/molecules26102998.
4. I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, S.A. Nikolaevskii, Yu.V. Nelyubina, P.V. Primakov, A.S. Goloveshkin, V.K. Imshennik, Yu.V. Maksimov, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Nontrivial structural organization of pivalate complexes with the fragment $\{\text{Fe}_2\text{Li}(\mu_3\text{-O})\}$. Mendeleev Communications. – 2020 – V. 30, №3, P. 273–275, DOI: 10.1016/j.mencom.2020.05.003.
5. D.S. Yambulatov, P.A. Petrov, Yu.V. Nelyubina, A. A. Starikova, A.A. Pavlov, D.Yu. Aleshin, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, M.N. Sokolov, I.L. Eremenko. Rare example of structurally characterized mononuclear N-heterocyclic carbene containing zinc carboxylate. Mendeleev Communications. – 2020 – V. 30, №3, P. 293–295, DOI: 0.1016/j.mencom.2020.05.010.
6. S.A. Nikolaevskii, D.S. Yambulatov, J.K. Voronina, S.N. Melnikov, K.A. Babeshkin, N.N. Efimov, A.S. Goloveshkin, M.A. Kiskin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. The First Example of 3d-4f-Heterometallic Carboxylate Complex Containing Phosphine Ligand. ChemistrySelect. – 2020. – V. 5, № 41. – P. 12829-12834, DOI: 10.1002/slct.202002982.
7. D.S. Yambulatov, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, T.V. Magdesieva, O.A. Levitskiy, D.V. Korchagin, N.N. Efimov, P.N. Vasil'ev, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Complexes of Cobalt(II) Iodide with Pyridine and Redox Active 1,2-Bis(arylimino)acenaphthene: Synthesis, Structure, Electrochemical, and Single Ion Magnet Properties. Molecules. – 2020. – V. 25, №9. – Article 2054, DOI: 10.3390/molecules25092054.
8. S. A. Nikolaevskii, P. A. Petrov, T. S. Sukhikh, D. S. Yambulatov, M. A. Kiskin, M. N. Sokolov, I. L. Eremenko. Simple synthetic protocol to obtain 3d-4f-heterometallic carboxylate complexes of N-heterocyclic carbenes. Inorganica Chimica Acta. – 2020. – V. 508. – Article 119643, DOI: 10.1016/j.ica.2020.119643.
9. I.A. Lutsenko, M.A. Kiskin, S.A. Nikolaevskii, A.A. Starikova, N.N. Efimov, A.V. Khoroshilov, A.S. Bogomyakov, I. V. Ananyev, J.K. Voronina, A.S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, I.L. Eremenko. Ferromagnetically Coupled Molecular Complexes

with a $\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Gd}^{\text{III}}$ Pivalate Core: Synthesis, Structure, Magnetic Properties and Thermal Stability. *ChemistrySelect.* – 2019. – V. 4, № 48. – P. 14261-14270, DOI: 10.1002/slct.201904585.

10. S.R. Kiraev, S.A. Nikolaevskii, M.A. Kiskin, I.V. Ananyev, E.A. Varaksina, I.V. Taydakov, G.G. Aleksandrov, A. S. Goloveshkin, A.A. Sidorov, K.A. Lyssenko, I. L. Eremenko. Synthesis, structure and photoluminescence properties of $\{\text{Zn}_2\text{Ln}_2\}$ heterometallic complexes with anions of 1-naphthylacetic acid and N-donor heterocyclic ligands. *Inorganica Chimica Acta.* – 2018. – V. 477. – P. 15-23, DOI: 10.1016/j.ica.2018.02.011

Верно

Официальный оппонент
к.х.н.

С.А. Николаевский

«04» МАЯ 2022 г.

