

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
д.т.н. Вошкин А.А.



«07» апреля 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация Тихоновой Ольги Геннадьевны «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом» выполнена в Лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2017-2021 гг. соискатель Тихонова Ольга Геннадьевна обучалась в аспирантуре ИОНХ РАН в 2017-2021 гг. и работала в ИОНХ РАН на должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием с 2017 г. и в должности младшего научного сотрудника Лаборатории химии обменных кластеров с 2021 г.

Научный руководитель – кандидат химических наук Шаповалов Сергей Сергеевич, заведующий лабораторией химии обменных кластеров ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы

Диссертационная работа Тихоновой О.Г. носит фундаментальный характер и посвящена исследованию комплексов переходных металлов с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом (Me_2Im), относящемуся к классу N-гетероциклических карбенов, а также изучению физико-химических свойств полученных координационных соединений. Гетерометаллические комплексы с Me_2Im могут выступать предшественниками гетерометаллических материалов для гетерогенного катализа, в частности – для топливных элементов с прямым окислением спиртов.

В рамках работы проведен анализ массива литературных данных о получении карбеновых координационных соединений, рассмотрены и систематизированы основные

методы и подходы к синтезу комплексов переходных металлов с таким N-гетероциклическим карбеном как Me₂Im, описано влияние выбора синтетических стратегий на изомерию карбеновых комплексов. Систематизированы и изложены известные на данный момент способы получения широкого круга гетерометаллических карбенсодержащих комплексов, как со связью металл-металл, так и без нее.

В экспериментальной части описаны физико-химические методы анализа, использованные для идентификации полученных соединений и исследования их свойств (ИК-, ЯМР-спектроскопия, РСА, элементный анализ, ТГ-ДСК). Приведены впервые апробированные методики синтеза новых координационных соединений и данные по характеризации комплексов.

В диссертации Тихоновой Ольги Геннадьевны «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом» поставлены и решены такие актуальные задачи неорганической химии, как разработка подходов к синтезу комплексов переходных металлов с Me₂Im; установление особенностей строения и реакционной способности комплексов ряда переходных металлов с Me₂Im; установление закономерности термораспада ряда гетерометаллических комплексов с N-гетероциклическими карбенами; выявление особенностей химических свойств карбеновых и фосфиновых комплексов сходного строения на примере комплексов железа(II) и платины (0).

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад автора заключается в постановке целей и задач исследования, разработке и апробации всех экспериментальных методик и способов синтеза; в получении и интерпретации данных ИК- и ЯМР-спектроскопии об исследуемых системах; в получении монокристаллов синтезированных комплексов, интерпретации и описании данных, полученных методом РСА; в комплексном анализе и обобщении результатов проделанной экспериментальной работы и массива литературных данных по теме исследования и родственным системам.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается использованием широкого ряда современных взаимодополняющих высокоточных физико-химических методов анализа, постановкой воспроизводимых экспериментов в контролируемых условиях, отсутствием значительных противоречий с данными, полученными другими авторами.

По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в международных и российских научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science и РИНЦ из перечня, утвержденного Ученым советом ИОНХ РАН, и рекомендаемых ВАК, и 8 тезисов докладов Всероссийских и Международных конференций.

Научная новизна и практическая значимость работы

Разработаны новые подходы к получению комплексов переходных металлов с Me_2Im на примере халькогенидных комплексов железа(II). Показано влияние условий проведения синтеза (температуры, полярности растворителя и др.) на структуру образующихся и кристаллизующихся координационных соединений. Впервые проведен сравнительный анализ строения и свойств комплексов с Me_2Im и пространственно затрудненным карбеном 1,3-мезитилимидазол-2-илиденом (Mes_2Im) на примере халькогенидных комплексов никеля(II) сходного строения.

Показано преимущество комплексов с Me_2Im в сравнении с комплексами, содержащими пространственно затрудненный карбен, по чистоте гетерометаллических материалов, получаемых пиролизом. Впервые установлены закономерности термораспада гетерометаллических комплексов с N-гетероциклическими карбенами (Me_2Im и Mes_2Im) в инертной атмосфере, впервые определен интервал температур отщепления Me_2Im .

Показана возможность межмолекулярного переноса карбенового лиганда от одного металлоцентра к другому на примере реакций карбеновых комплексов железа(II) и никеля(II) с $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{PF}_6$. Впервые получен пример внутримолекулярного переноса карбена на примере образования комплексов $\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-EPh})(\mu\text{-CO})\text{W}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{CO})_3$, где $E = \text{S}$ и Se .

Проведено сравнение реакционной способности синтезированного карбенового комплекса платины(0) $(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{Im})\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ с литературными данными о химических свойствах фосфинового комплекса платины(0) $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ сходного строения. Впервые показано, что карбеновый комплекс платины(0) склонен образовывать биядерные продукты, которых не получается в аналогичных реакциях фосфинового комплекса платины(0). На основе карбенового комплекса платины(0) синтезированы гетерометаллические комплексы с соотношениями металлов $\text{Pt:Mo} = 1:1$, $\text{Pt:Mo} = 2:1$, $\text{Pt:Fe} = 1:1$, $\text{Pt:Fe} = 2:1$. Впервые получен trimetalлический комплекс $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_2)\text{Pt}(\text{Me}_2\text{Im})(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ с соотношением металлов $\text{Pt:Mo:Sn} = 1:1:1$.

Всего было получено и охарактеризовано 36 новых комплексов с N-гетероциклическим карбенами Me_2Im , а также его пространственно затрудненным аналогом Mes_2Im .

Результаты существенно дополняют и расширяют представления об особенностях строения и свойств комплексов переходных металлов с Me_2Im . Полученные гетерометаллические комплексы могут быть использованы в качестве предшественников неорганических материалов с воспроизводимыми свойствами, в том числе в качестве предшественников электрокатализаторов прямого окисления спиртов в топливных элементах.

Ценность научных работ соискателя состоит в разработке методик синтеза 36 новых комплексов с N-гетероциклическими карбенами, в установлении особенностей строения и реакционной способности комплексов переходных металлов с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом, а также его пространственно затрудненным аналогом

Mes2Im. Установлены закономерности термораспада для ряда гетерометаллических комплексов, содержащих N-гетероциклические карбены, что может быть использовано для получения гетерометаллических предшественников катализаторов. Проведен сравнительный анализ реакционной способности карбенового и бисфосфинового комплексов платины(0) сходного строения по отношению к Cp'Mo(CO)3Cl и Fe(CO)5, выявивший существенные различия в строении получающихся продуктов.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа Тихоновой Ольги Геннадьевны соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки) по пунктам:

- П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.
- П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
- П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
- П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.
- П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.
- П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в отечественных журналах, из перечня, утвержденного Ученым советом ИОНХ РАН, и рекомендемых ВАК, и 8 тезисах докладов Всероссийских и Международных конференций.

Публикации

- 1) Shapovalov S.S., Pasynskii A. A., Skabitskii I.V., **Тихонова О.Г.**, Kolos A.V., and Grigor'eva M. O., Chalcogenide Complexes of Cyclopentadienylnickel with Heterocyclic Carbene, *Russ. J. Coord. Chem.*, 44 (2018) 647–652, DOI: 10.1134/S1070328418110076;
- 2) Шаповалов С.С., **Тихонова О.Г.**, Григорьева М.О., Скабицкий И.В., Симоненко Н.П., Синтез, строение и термораспад комплексов металлов с N-гетероциклическим лигандом, *Коорд. химия*, 45 (2019) 611–616, DOI: 10.1134/S0132344X19100062;
- 3) Шаповалов С.С., **Тихонова О.Г.**, Скабицкий И.В., Колос А.В., Сахаров С.Г., Торубаев Ю.В., Окисление комплекса железа с NHC-лигандом молекулярным иодом, *Журн. Неорг. Химии*, 64 (2019) 1191–1197, DOI: 10.1134/S0044457X19110187;
- 4) Шаповалов С.С., **Тихонова О.Г.**, Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Симоненко Н.П., Синтез, строение и термораспад гетерометаллических комплексов никеля с N-гетероциклическим карбеном, *Коорд. химия*, 47 (2021) 484–488, DOI: 10.31857/S0132344X21080077;

Тезисы Всероссийских и Международных конференций

- 5) Тихонова О.Г., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Пасынский А.А., Синтез и структура N-гетероциклических комплексов никеля(II) и платины(II) // VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 12-15 апреля 2016, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 213;
- 6) Тихонова О.Г., Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Реакции переноса лигандов в карбеновых комплексах железа (II) и никеля (II) // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 10–13 апреля 2018, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 82;
- 7) Tikhonova O., Shapovalov S., Pasynskii A., Ligand transfer reactions in iron(II) and nickel(II) NHC complexes // The Russian Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry «InorgChem 2018», Astrakhan, September 17-21, report abstracts, p. 110;
- 8) Тихонова О.Г., Колос А.В., Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Карбеновые комплексы переходных металлов со станиленовыми лигандами // IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 9–12 апреля 2019, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 123;
- 9) Tikhonova O.G., Shapovalov S.S., Skabitsky I.V., Sakharov S.G., Ligand Transfer Reactions in Iron(II) and Nickel(II) NHC-Complexes // 23rd Conference on Organometallic Chemistry (EuCOMC XXIII), 16 - 20 June 2019, Helsinki, Finland, book of abstracts, PO 84, p. 174;
- 10) Тихонова О.Г., Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Шаповалов С.С., NHC Комплексы переходных металлов: строение и особенности реакционной способности // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 2020, Москва, Россия, сборник тезисов, с. 217;
- 11) Тихонова О. Г., Шаповалов С. С., Халькогенидные гетерометаллические комплексы с NHC карбенами и их термораспад // XVII Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений", 10-13 сентября 2020, Туапсе, Россия, сборник тезисов, с. 317;
- 12) Тихонова О.Г., Скабицкий И.В., Сахаров С.Г., Шаповалов С.С., Гетерометаллические комплексы платины(0) с NHC карбеном // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 6-9 апреля 2021, Москва, Россия, сборник тезисов, с.63.

Таким образом, диссертация Тихоновой Ольги Геннадьевны является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача современной неорганической химии – разработаны методы синтеза координационных соединений переходных металлов с N-гетероциклическими карбенами, для которых изучен ряд физико-химических свойств. Для комплексов переходных металлов Ni(II) и Pt(0), проведено сравнение реакционной способности между комплексами с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом и комплексами сходного строения, содержащими пространственно затрудненный карбен (1,3-димезитилимидазол-2-илиден) или трифенилfosфин по отношению к карбонильным комплексам W(0), Mn(I), Mo(II) и Fe(0).

Для данных реакций были выявлены и описаны преимущественные направления протекания процессов и ключевые закономерности в составе и строении образующихся гетерометаллических продуктов реакций.

Диссертационная работа Тихоновой О.Г. полностью 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 ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 18.01.2022, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация Тихоновой Ольги Геннадьевны «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии обменных кластеров 01.12.2021. На заседании присутствовало 28 человек, из них 8 докторов наук и 14 кандидатов наук.

Результаты голосования: «за» - 28 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Протокол заседания лабораторного коллоквиума № 96 от 01.12.2021

Председатель коллоквиума,
заведующий Лабораторией
химии обменных кластеров

 к.х.н. Шаповалов С.С.

Секретарь коллоквиума,
с.н.с. Лаборатории
химии обменных кластеров

 к.х.н. Скабицкий И.В.