

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт

Металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
д.х.н., профессор, член-корр. РАН Федюшкин И.Л.



16 мая 2022 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**на диссертационную работу Тихоновой Ольги Геннадьевны**

**«Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом»,  
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.**

Актуальность темы диссертационной работы Тихоновой Ольги Геннадьевны, посвящённой синтезу новых координационных и элементоорганических, в том числе и гетерометаллических, соединений со стерически незагруженным карбеновым лигандом, исследованию особенностей их строения, а также термических свойств обусловлена важностью решения целого ряда практически значимых задач. Наряду с важными вопросами теории химической связи, разрабатываемыми при исследовании карбеновых комплексов металлов, соединения этого типа приобретают всё большую роль в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов разнообразных процессов трансформации

органических молекул. Другой перспективной областью применением комплексов металлов на основе лигандов данного типа может стать их использование в качестве исходных соединений для получения различных неорганических материалов. В рамках вышеперечисленного отчетливо прослеживается актуальность представленного исследования, направленного на дизайн комплексов металлов с карбеном, не содержащим объемных заместителей у атомов азота. Это позволяет не только в широких пределах варьировать координационную сферу металла и тем самым контролировать протекание каталитических процессов, но и обеспечивает максимальную лабильность данного лиганда в ходе термической деструкции для получения чистых неорганических фаз.

**Научная новизна** диссертационной работы Тихоновой О.Г. заключается в разработке оригинальных методик новых гомо- и гетерометаллических комплексов переходных металлов с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом. Впервые показана возможность переноса карбенового лиганда между различными металлоцентрами в биядерных соединениях. Получены обширные данные об особенностях строения комплексов железа, никеля, марганца, платины, молибдена и вольфрама со стерически незагруженным карбеном. Установлено, что 1,3-диметилимидазол-2-илиден может эффективно удаляться из комплекса металла в ходе его термического превращения, что открывает перспективы использования соединений на основе данного карбена для получения неорганических материалов.

#### **Значимость полученных результатов для науки и практики**

Из представленного диссертантом литературного обзора следует, что исследуемые им типы карбеновых лигандов в химии координационных и элементоорганических соединений изучены еще недостаточно хорошо, а универсальные методики получения данного типа комплексов металлов в настоящий момент не выработаны. К основным научным и практическим достижениям, полученным в ходе выполнения представленной диссертации, следует отнести нижеперечисленные результаты.

Разработаны методики получения различных циклопентадиенилкарбонильных комплексов железа(II) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом. Продемонстрирована возможность управления составом и строением образующихся соединений при варьировании условий проведения реакций. Отработаны синтетические подходы к получению гетерометаллических (Fe-Mn, Fe-W) комплексов различного состава на основе халькогенидных комплексов железа с карбеновым лигандом. Показаны условия внутримолекулярной миграции карбена с железа на вольфрам. Синтезированы карбеновые комплексы никеля и его гетерометаллические производные с участием карбонильных производных марганца и вольфрама. Анализ поведения синтезированных гетерометаллических комплексов в условиях термолиза позволил установить, что соединения на основе 1,3-диметилимидазол-2-илидена, в отличие от широко распространенных карбенов Ардуэнго, отщепляют карбеновый лиганд при относительно низких температурах, что позволяет получать неорганические фазы, незагрязненные карбидными продуктами. Продемонстрирована возможность переноса карбенового лиганда с атома железа на соединения марганца, что открывает новый синтетический путь к комплексам на основе данного карбена. Синтезирован новый карбеновый комплекс нульвалентной платины, который стал удобным сходным реагентом для получения гетерометаллических производных, содержащих связи Pt-Mo, Pt-Fe и Pt-Sn-Mo. В ходе выполнения работы в общей сложности синтезировано и охарактеризовано 36 новых соединений. Проведено подробное структурное исследование монокристаллических образцов продуктов, что позволило выполнить сравнительный анализ, продемонстрировавший различия между используемыми в настоящей работе карбенами и широко распространенными фосфиновыми лигандами.

### **Структура диссертации**

Диссертация построена по классическому образцу и состоит из трех глав. Во введении диссертантом обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулирована цель и положения, выносимые на защиту. Литературный обзор

разбит на четыре части, в которых обсуждаются типы карбеновых лигандов, основные подходы к синтезу комплексов металлов на их основе, влияние синтетических подходов на строение образующихся комплексов, а также способы получения гетерометаллических карбен-содержащих производных металлов. В экспериментальной части приводятся сведения о методиках синтеза исследуемых соединений и их характеристики. Описываются использованные в работе методики исследования, приборный парк и методы физико-химического анализа. Обсуждение результатов раскрывает основные научные результаты работы. В завершении работы даются выводы, список сокращений и условных обозначений и список литературы (212 источников). Работа изложена на 125 страницах текста и содержит 2 таблицы, 41 рисунок и 115 схем.

#### **Достоверность выводов и полученных результатов**

Диссертация выполнена на достаточно высоком научно-методическом уровне. В ходе работы получена серия новых соединений, проанализирован большой материал, полученный с использованием современных физико-химических методов исследования, соответствующих поставленным задачам. Достоверность результатов подтверждается детально описанными в экспериментальной части методиками и подходами и сомнений не вызывает.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы**

Полученные в диссертации результаты, несомненно, являются решением актуальных задач в области неорганической, координационной и элементоорганической химии и могут служить стимулом для дальнейших исследований в области карбеновых комплексов металлов и прикладных аспектов данной области. Результаты могут быть использованы в научной работе, проводимой в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ФГБУН Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институт

органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Обособленное структурное подразделение ФГБУН "Федеральный исследовательский центр "Казанский научный центр РАН" Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, а также учебных курсах Московского Государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов Российской Федерации.

### **Замечания по диссертации**

- Во введении, литературном обзоре и обсуждении результатов неоднократно декларируется, что актуальность гетерометаллических комплексов обусловлена их возможным применением в гетерогенном катализе. Хотелось бы, чтобы данные утверждения подкреплялись наглядными примерами и ссылками, чтобы читатель мог понимать какие сочетания металлов необходимо получить и для каких именно каталитических процессов.

- В экспериментальной части не для всех соединений приведены аналитические характеристики. Например, соединение 4b – синтезировано 0.4 грамма вещества. Не понятно, что помешало автору выполнить стандартный набор физико-химических методов анализа. Вызывает также вопрос значимое несоответствие найденного элементного анализа расчетному для некоторых соединений – расхождение по содержанию углерода в ряде случаев достигают 1%, 2% и даже 18% (соединение 12). Хотя последний случай выглядит, скорее, как опечатка, поскольку расхождение содержания по водороду для этого же комплекса 33%.

- Хочется пожелать автору приводить нумерацию соединений на схемах. Это упростило бы восприятие материала, особенно в случае получения нескольких схожих продуктов в одной реакции.

- Очень интересное наблюдение сделано авторами о влиянии растворителя на протекание реакции окисления комплекса железа молекулярным иодом (схема 3 автореферата, 3.4 – диссертации). Однако, на мой взгляд, предпочтение переходного состояния с мостиковыми карбонильными группами в полярном

растворителе не очевидно и требует дополнительного объяснения. Кроме того, если речь идет о кинетическом контроле параллельных реакций, то важно сравнивать процессы в одинаковых температурных и временных условиях. И, наконец, соединение 3, образующееся в данной реакции, приводится в диссертации неоднозначно. Судя по экспериментальной части, продукт, будучи закристаллизованным из смеси  $\text{Et}_2\text{O}-\text{MeCN}$ , представляет из себя «коричневое масло». Хотя выполненный РСА свидетельствует о том, что это не так. Кроме того, в схеме 3.4 и таблице 1 этот комплекс представлен с противоионом  $\text{I}^-$ , что противоречит схеме 3.2 и рисунку 3.3.

- Мне кажется, авторам следовало более подробно рассмотреть вопрос затрудненного вращения карбенового лиганда в ряде комплексов. Какие внутримолекулярные контакты ответственны за данный эффект? Почему этот эффект пропадает при миграции лиганда с атома железа на вольфрам (соединения 9 и 11, 10 и 12) или замене мостикового селенового лиганда на теллуридный (соединения 10 и 13)? Почему при затрудненном вращении не наблюдается неэквивалентность метиновых протонов карбенового лиганда в спектре ЯМР и откуда берется дублет с константой в 25 Гц для этой группы в спектре соединения 7?

- Неоспоримой находкой данной работы стало обнаружение полного удаления N-метил замещенного карбенового лиганда из гетерометаллических комплексов в ходе их термолиза. В связи с этим хотелось бы понять, является ли сульфидный неорганический остаток после такого процесса индивидуальной фазой?

### Заключение

Диссертационная работа О. Г. Тихоновой на тему «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия, является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой вносят значительный вклад в развитие неорганической и

координационной химии. Имеющиеся замечания не затрагивают основные выводы диссертации. Научные и практические положения работы можно квалифицировать как решение такой актуальной задачи в области фундаментальной и прикладной химической науки, как разработка синтетических подходов получения гомо- и гетерометаллических карбеновых комплексов переходных металлов. Методологический подход, научный уровень и объем проведенных исследований соответствуют современным требованиям к диссертационным работам на соискание степени кандидата химических наук. Научные работы, опубликованные по теме диссертации, полностью отражают основные положения диссертационной работы.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия в пунктах:

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

Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему и уровню проведенных исследований и значимости полученных результатов диссертация Тихоновой Ольги Геннадьевны «Синтез, строение и свойства гетерометаллических комплексов переходных металлов (Fe, Ni, Mn, Mo, W, Pt) с 1,3-диметилимидазол-2-илиденом» полностью соответствует требованиям, изложенным в 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 (ИОНХ РАН)» от 18 января 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Выступление по материалам диссертационной работы заслушано, отзыв утвержден и одобрен на Ученом совете ИМХ РАН, протокол № 10 от 05.05.2022.

Отзыв ведущей организации составлен Пискуновым Александром Владимировичем – доктором химических наук, шифр специальности – 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Д.х.н., профессор РАН,  
Заместитель директора по научной работе  
Института металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева РАН

А.В. Пискунов

Подпись А.В.Пискунова заверяю  
Ученый секретарь ИМХ РАН,  
кандидат химических наук



К.Г. Шальнова

**Контактная информация:**

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук.

Адрес: 603137, Российская Федерация, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д.49

Телефон: +7 (831) 462-7709; факс: +7 (831) 462-7497

Адрес электронной почты: [office@iomc.ras.ru](mailto:office@iomc.ras.ru)

Адрес сайта: <http://iomc.ras.ru>

Контакты Пискунова А.В.: E-mail: [pial@iomc.ras.ru](mailto:pial@iomc.ras.ru), тел. +7 (831) 462-7709.

**Сведения о ведущей организации**  
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)

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИМХ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49
Веб-сайт	<a href="http://iomc.ras.ru/">http://iomc.ras.ru/</a>
Телефон	+7 (831) 462-7709
Адрес электронной почты	<a href="mailto:office@iomc.ras.ru">office@iomc.ras.ru</a>
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	<p>1. Arsenyeva, K.V., Klimashevskaya, A.V., Pashanova, K.I., Trofimova, O.Y., Chegerev, M.G., Starikova, A.A., Cherkasov, A.V., Fukin, G.K., Yakushev, I.A., Piskunov, A.V. Stable heterocyclic stannylene: The metal, ligand-centered reactivity, and effective catalytic hydroboration of aldehydes. <b>Applied Organometallic Chemistry</b>, 2022, Vol. 36, № 4, e6593.</p> <p>2. Gurina, G.A., Markin, A.V., Cherkasov, A.V., Ob'edkov, A.M., Trifonov, A.A. Synthesis, structure, and properties of the Sc chloride complex coordinated by the tridentate bis(phenolate)-tethered NHC ligand. <b>Russian Chemical Bulletin</b>, 2022, Vol. 71, № 2, pp. 306-313.</p> <p>3. Dodonov, V.A., Kushnerova, O.A., Razborov, D.A., Baranov, E.V., Ulivanova, E.A., Lukoyanov, A.N., Fedushkin, I.L. Stannylenes based on neutral, anionic, and dianionic 1,2-bis[(2,6-diisopropylphenyl)imino]acenaphthene. <b>Russian Chemical Bulletin</b>, 2022,</p>

(не более 15 публикаций)

Vol. 71, № 2, pp. 322-329.

4. Poddel'sky, A.I., Smolyaninov, I.V., Druzhkov, N.O., Fukin, G.K. Heterometallic antimony(V)-zinc and antimony(V)-copper complexes comprising catecholate and diazadiene as redox active centers. **Journal of Organometallic Chemistry**, 2021, Vol. 952, paper № 121994.

5. Kazakov, G.G., Druzhkov, N.O., Baranov, E.V., Piskunov, A.V., Cherkasov, V.K. The reactivity of N-heterocyclic germynes and stannylenes based on 9,10-phenanthrendiimines towards metal carbonyls and sulfur. **Journal of Organometallic Chemistry**, 2021, Vol. 946-947, paper № 121887.

6. Arsenyeva, K.V., Chegerev, M.G., Cherkasov, A.V., Pashanova, K.I., Ershova, I.V., Trofimova, O.Y., Piskunov, A.V. Facile synthesis of digermylene oxide and its reactivity towards vanadocene: the first example of Cp<sub>2</sub>V-germylene coordination. **Mendeleev Communications**, 2021, Vol. 31, № 3, pp. 330-333.

7. Arsenyeva, K.V., Ershova, I.V., Chegerev, M.G., Cherkasov, A.V., Aysin, R.R., Lalov, A.V., Fukin, G.K., Piskunov, A.V. Reactivity of O,N-heterocyclic germylene and stannylene towards  $\mu$ -dithio-bis(tricarbonyliron). **Journal of Organometallic Chemistry**, 2020, Vol. 927, paper № 121524.

8. Okhlopkova, L.S., Smolyaninov, I.V., Poddel'skii, A.I. Heterometallic Complexes Based on Triphenylantimony(V) Quinone-Catecholate. **Russian Journal of Coordination Chemistry**, 2020, Vol. 46, № 11, pp. 762-771.

9. Meshcheryakova, I.N., Arsenyeva, K.V., Fukin, G.K., Cherkasov, V.K., Piskunov, A.V. Stable N-heterocyclic carbene derivatives of copper(I) and silver(I) containing radical anion redox active ligands. **Mendeleev Communications**, 2020, Vol. 30, № 5, pp. 592-595.

Зам. директора  
по научной работе ИМХ РАН

«05» мая 2022 г.



Пискунов А.В.