

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гуляевой Екатерины Сергеевны
«Кооперация металл-лиганд и металл-металл в катализируемых комплексами
марганца реакциях (де)гидрирования», представленной на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8 - Химия
элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия

Диссертационная работа Е.С. Гуляевой посвящена разработке подходов к кооперативной активации инертных соединений комплексными соединениями марганца (I) с бидентатными лигандами. Работа актуальна не только с фундаментальной (понимание природы каталитических систем), но и с прикладной точки зрения (разработка эффективных каталитических систем для процессов гидрирования и дегидрирования).

Автором проделан большой объем экспериментальной работы. Исследован процесс переноса гидрида от гидридных комплексов Mn(I) к катионной CPh_3^+ и нейтральной $B(C_6F_5)_3$ кислотам Льюиса, выявлены ключевые интермедиаты процессов переноса гидрид-иона. Показано, что в ходе реакции происходит изомеризация исходного комплекса в более реакционный осевой изомер. Изучены процессы каталитического гидрирования кетонов и дегидрирования амин-боранов. На основании полученных экспериментальных данных и результатов DFT расчетов в работе впервые предложены: механизм переноса гидрид-иона, внешнесферный межмолекулярный механизм гидрирования ацетофенона и механизм дегидрирования амин-боранов в присутствии комплексов Mn(I), что позволило создать высокоэффективную каталитическую систему для дегидрирования амин-боранов.

В работе использован набор современных физико-химических методов исследования (ИК и ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, мониторинг количества выделяющегося водорода). Структурные и термодинамические характеристики интермедиатов и переходных состояний были установлены с помощью квантово-химических DFT расчетов на $\omega B97XD/def2-TZVP$ уровне теории с моделированием растворителя в рамках SMD модели.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений; сделанные по результатам работы выводы являются обоснованными. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в высокорейтинговых международных журналах, входящих в список ВАК (в том числе одна в *Coordination Chemistry Reviews*) и 3 тезиса докладов на международных конференциях.

В целом, диссертационная работа Екатерины Сергеевны Гуляевой является законченным исследованием, позволившим существенно продвинуться в области механизмов каталитических процессов гидрирования и дегидрирования, катализируемых комплексными соединениями 3d металлов в низких степенях окисления.

Представленная диссертационная работа соответствует специальностям 1.4.8 - Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия. По объёму проведенных исследований и их научной новизне, актуальности и практической значимости полученных результатов, представленная диссертационная работа безусловно удовлетворяет требованиям п.п. 9–11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года в редакции от 25.01.2024 г., предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор Екатерина Сергеевна Гуляева безусловно заслуживает присуждения ей искомой учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8 - Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия.

Отзыв составил:



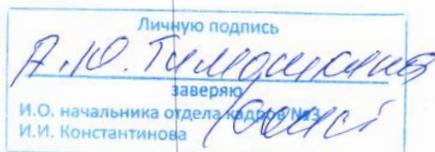
Тимошкин Алексей Юрьевич, кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент, доцент с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет»

199034 г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9,

Тел. +7 (812) 428-4071

E-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

02 октября 2024 г.



02.10.2024



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