

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

Комплексы марганца(II) с пинцетными лигандами активно применяются в различных каталитических процессах. Работы последних лет показывают, что *тридентатная* структура лиганда не является обязательной для эффективной работы каталитической системы в то время как более доступные соединения марганца(II) с *бидентатными* лигандами могут иметь превосходящую эффективность в реакциях каталитического гидрирования. Несмотря на растущее число публикаций в области гомогенного гидрирования и дегидрирования катализаторами марганца(II) с бидентатными лигандами, существует достаточно мало работ, посвящённых исследованиям механизмов данных каталитических реакций. В диссертационной работе Гуляевой Екатерины Сергеевны подробно изучены механизмы изменения координационной сферы комплексов марганца в различных условиях. На основе полученных результатов были разработаны эффективные каталитические системы дегидрирования аминокборанов. Таким образом, работы актуальны как с теоретической, так и с практической точек зрения.

В ходе исследования было установлено, что при добавлении к *фасиальным* комплексам $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ кислот Льюиса перенос гидрид иона на кислоты Льюиса сопровождается изомеризацией с образованием *меридиональных* комплексов, которые впервые были охарактеризованы экспериментально. Определено, что кинетическая гидридность возрастает при увеличении донорных свойств лиганда. Выявлено, что при добавлении к исследуемым катализаторам сильных оснований происходит депротонирование по СН-мосту бидентатного лиганда с образованием анионного гидрида, являющегося ключевым интермедиатом во внешнесферном механизме гидрирования ацетофенона. С использованием полученных результатов разработана эффективная каталитическая система дегидрирования аминокборанов, с рекордной производительностью для диметиламин-борана ($TON > 18200$, $TOF > 1200 \text{ ч}^{-1}$), превосходящая существующие катализаторы на основе 3d металлов более чем в 50 раз. Результаты работы опубликованы в 4 статьях в ведущих зарубежных рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и/или индексирующихся в Scopus/WoS и были представлены на 3 докладах международных конференций.

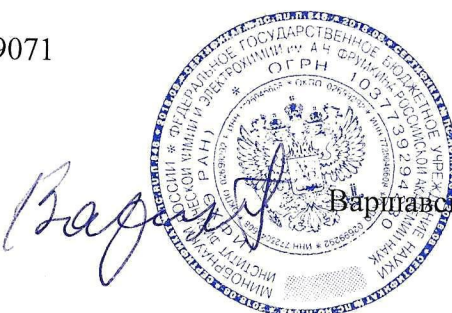
На основании изложенного считаю, что по актуальности, научной новизне, достоверности результатов, обоснованности выводов диссертационная работа «Кооперация металл-лиганд и металл-металл в катализируемых комплексами марганца реакциях (де)гидрирования» соответствует всем критериям, установленным Положением о присуждении учёных степеней, утвержденным постановлением №842 Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. в редакции от 25.01.2014 г., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор, Гуляева Екатерина Сергеевна, 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:

к. х. н., м.н.с. лаборатории новых физико-химических проблем
ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина
Ленинский пр-т., 31, к.4, Москва, Россия, 119071
andreykroytor96@gmail.com
07 октября 2024 года

Кройтор Андрей Петрович

Подпись руки Кройтора А.П. заверяю
Секретарь учёного совета ИФХЭ РАН, к.х.н.



Варшавская Ираида Германовна