

Отзыв

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

Химия комплексов марганца является, безусловно, одной из наиболее активной развивающихся областей химии элементоорганических соединений ввиду их высокой каталитической активности и широкому применению в различных каталитических превращениях. Однако, особенно в последнее время, интерес к комплексам марганца значительно усилился благодаря разработке каталитических методов гидрирования. Марганец представляет собой удобную альтернативу классическим металлам ввиду дешевизны, относительно низкой токсичности и высокому потенциалу для реальных применений. Однако, активному их использованию препятствуют фрагментарные знания о механизмах процессов, особенно в случае комплексов с бидентатными лигандами.

Автор диссертационного исследования взял на себя амбициозные задачи по поиску способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца (I) с бидентатными лигандами в процессах гидрирования и дегидрирования. Столь объемные задачи имеют высокую **актуальность** и **научную новизну** как для химии элементоорганических соединений, так и для физической химии.

Соискателем был проведен комплекс экспериментальных и теоретических исследований процессов (де)гидрирования с участием бидентатных комплексов марганца на примере восстановления ароматических кетонов и дегидрирования аминоборанов. К особенно ярким результатам, имеющим яркую **научную новизну** можно отнести установленный факт изомеризации с образованием меридиональных аддуктов $mer-[(L-L')Mn(CO)_3H] \cdots B(C_6F_5)_3$ с повышенной кинетической гидридностью, оценку влияния заместителей в мосте лиганда, а также раскрытие факторов влияющих на активацию катализатора при дегидрировании амин-боранов.

Полученные результаты имеют и важное **практическое значение**. Так, диссертантом на основании проведенных исследований разработана

высокоэффективная каталитическая система для дегидрирования амин-боранов на основе с рекордной производительностью для диметиламин-борана.

С точки зрения положительных сторон диссертационного исследования стоит отметить также и обилие используемых экспериментальных и теоретических методов исследования механизма, реализованных на высочайшем уровне, что заставляет не сомневаться в **достоверности** представленных результатов.

После прочтения автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Эффективные константы скорости реакций, представленные в таблице 1, приведены для $n\text{BuCl}$. Факт использования галогенированных алканов как растворителя в восстановительных условиях является весьма спорным с учетом потенциальных реакций дегалогенирования, протекающих в восстановительных условиях. Оценивалась ли стабильность BuCl в условиях процесса?
2. Влияние заместителя в мосте лиганда оценивалось при сравнении фенильного заместителя и водорода. Принимались ли во внимание стерические эффекты данных групп?

Кроме того, в тексте автореферата встречаются опечатки (например, стр. 7, рис. 1. – «интермедтат»). Однако, стоит отметить, что опечатки и неточности встречаются лишь в единичных случаях, что свидетельствует о высоком качестве подготовки текста.

Приведенные замечания имеют лишь дискуссионный характер и не умаляют значимости полученных результатов и уровня диссертационного исследования.

С учетом вышесказанного можно сделать вывод, что диссертация Гуляевой Екатерины Сергеевны «Кооперация металл-лиганд и металл-металл в катализируемых комплексами марганца реакциях (де)гидрирования» по своей актуальности, объему, новизне, научной и практической значимости результатов полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по

специальностям 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия.

Кандидат химических наук (1.4.4. Физическая химия)

Научный сотрудник международной научно-исследовательской лаборатории «Невалентные взаимодействия в химии материалов»

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(923)4172575

Email: dev2@tpu.ru

Воткина Дарья Евгеньевна

Доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия и 1.4.4. Физическая химия)

Профессор исследовательской школы

химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский

Томский политехнический университет»,

634050, г. Томск, ул. Ленина 30

Рабочий телефон: +7(903)9136029

Email: postnikov@tpu.ru

26.04.2024

Постников Павел Сергеевич

Подпись профессора ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. Постникова П.С., и научного сотрудника МНИЛ НВХМ ТПУ, к.х.н. Воткиной Д.Е. заверяю.

И.о. ученого секретаря ТПУ



Новикова В.Д.