

## О Т З Ы В

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

Диссертационная работа Е.С. Гуляевой посвящена поиску способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца(1) с бидентатными лигандами в процессах гидрирования и дегидрирования. Процессы переноса ионов водорода от комплексов Mn(1) изучались в присутствии различных акцепторов гидрид-иона и сильных оснований. Процесс каталитического дегидрирования был изучен для ряда амин-боранов. Для идентификации продуктов и интермедиатов, а также мониторинга реакций использовали методы ИК спектроскопии и ЯМР на различных ядрах:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  и  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , в диапазоне температур 183-290 К. Квантовохимические расчёты, выполненные методом теории функционала плотности, позволили установить механизмы исследуемых реакций гидрирования и дегидрирования. Впервые экспериментально охарактеризованы катионные комплексы и нековалентно связанные аддукты с меридиональной геометрией, обладающие повышенной кинетической гидридностью. Получены активационные параметры реакции переноса гидрида к  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Показано, что кинетическая гидридность возрастает при увеличении донорных свойств лиганда комплекса. Установлено, что в присутствии сильных оснований комплексы депротонируются по СН-мосту фосфинового лиганда с образованием анионных гидридных комплексов в растворе ТГФ. В более полярных растворителях происходила миграция протона от Mn-H. Обнаружен внешнесферный межмолекулярный механизм гидрирования кетонов соответствующими бромидными комплексами Mn(I). На основании полученных данных автором разработана высокоэффективная каталитическая система для дегидрирования амин-боранов с производительностью, значительно превосходящей существующие катализаторы.

Работа представляется подробным, тщательно спланированным исследованием, а выводы всесторонне подтверждены. По актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов работа соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям по специальностям 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия, а её автор Гуляева Екатерина Сергеевна достойна присуждения ей искомой учёной степени.

к.ф.-м.н., ст.научн.сотр.  
ФИЦ ХФ РАН

В.Д Майоров

119991 Москва, ул.Косыгина, 4  
телефон: (495)939-71-83; 8-903-142-15-31  
e-mail: vproton@bk.ru

*Подпись Майорова В.Д.*  
*Уполном. секретарь*

07.10.2024



*Султанов* / *Шихалиева М.Т.*