

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы

Гуляевой Екатерины Сергеевны

«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 Гуляевой Е.С. посвящена актуальной на сегодняшний день проблеме активации инертных связей комплексами переходных металлов и является фундаментальным исследованием в области гомогенного каталитического гидрирования — одного из важных и востребованных процессов химической промышленности. В этом направлении Гуляевой Е.С. проделана очень большая работа по изучению реакций гомогенного каталитического гидрирования ацетофенона и дегидрирования амин-боранов, что, несомненно, заполняет существовавший пробел в этой области.

Достоверность проведённых в работе модельных исследований определяется использованием комплекса современных физико-химических методов (ИК и ЯМР-спектроскопия, РСА, элементный анализ), а также квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности с учётом термодинамических поправок и эффектов растворителя. Результаты исследований опубликованы в высокорейтинговых международных журналах химического профиля, доложены на профильных научных конференциях.

Полученные результаты имеют большое **практическое значение**, так как они могут быть использованы для создания новых катализаторов для промышленно важных процессов, включающих перенос атомов водорода.

При этом, следует отметить некоторые неточности в работе:

1) Фразу в начале стр. 9 автореферата «Структура $\text{mer-[4]}(\text{VAr}_4)$ была подтверждена с помощью ЯМР $^1\text{H}...$ » следовало бы поменять на более корректную, поскольку с помощью метода ЯМР устанавливается строение изучаемых соединений.

2) Представленные на схеме 3 фасиальные и меридиональные комплексы марганца различаются по энергии на 1–4 ккал/моль. Данная разница находится в пределах ошибки метода теории функционала плотности. Использование термодинамических и сольватационных поправок ещё больше увеличивают

неопределенность в оценке относительных энергий. Из текста автореферата неясно, оценивалась ли разница в энергиях mer/fas изомеров с использованием других методов расчета, например, теории возмущения МП2. Корректно ли делать выводы о механизмах переноса гидрида на основании таких маленьких разниц в энергиях интермедиатов?

3) На Схеме 7 не указаны рассчитанные энергии участников реакции. Упомянутые в тексте (стр. 16) рассчитанные барьеры активации 20.5 и 25.3 ккал/моль для переноса гидрида от интермедиата [13]⁻ не согласуются со значениями 18.0 и 19.4 ккал/моль для **TSS**, указанными на Схеме 7.

4) Термин “абстракция [бромида]” на стр. 21 следует заменить на более русскоязычный термин “отщепление”.

Диссертационная работа Гуляевой Е.С. представляет законченное исследование, выполненное на очень высоком научном уровне. Сделанные ранее замечания носят технический характер и не снижают общей положительной оценки научной составляющей данной диссертационной работы.

Проведенные Гуляевой Е.С. исследования в рамках диссертационной работы по своей актуальности, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствуют требованиям п.9.14. Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальностям 1.4.4 – физическая химия и 1.4.8 — химия элементоорганических соединений.

И.о. зав. лаб. молекулярной спектроскопии и анализа ИХХТ СО РАН - обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН, к.х.н. по специальности 02.00.04 – физическая химия

660036, г. Красноярск, Академгородок,
д. 50, стр. 24, тел. +7 9135839016,
e-mail: eshor1977@gmail.com

Шор Елена Александровна
07.10.2024 г.

Подпись Шор Е.А. заверяю
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН



Ю.Н. Зайцева