

Отзыв

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

Диссертационная работа Е.С. Гуляевой направлена на поиск способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца(II) с бидентатными лигандами в процессах гидрирования и дегидрирования. Использование комплексов марганца в катализе представляет экономический и экологический интерес, благодаря распространенности этого металла в земной коре и относительно низкой токсичности. Несмотря на растущее число публикаций, посвященных применению комплексов марганца(II) с бидентатными лигандами в качестве катализаторов реакций гидрирования и дегидрирования, работ направленных на изучения механизма каталитического процесса достаточно мало. Исследование методов активации инертных связей E–H (E = H, B, Si и т.д.) такими комплексами позволит разработать новые высокоэффективные катализаторы для промышленных систем. Поэтому актуальность и практическая значимость данной работы не вызывает сомнений.

Автором с помощью физико-химических методов и квантово-химических расчетов удалось установить механизм переноса гидридов к кислотам Льюиса от комплексов $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$, содержащих дифосфиновые, фосфин-карбеновые или дикарбеновые лиганды. Было показано, что реакции, приводящие к катионным комплексам $fac-[(L-L')Mn(CO)_3(solvent)]^+$, протекают через образование интермедиатов с осевой геометрией. Из полученных данных были определены активационные параметры переноса гидрида к $B(C_6F_5)_3$ и показано, что кинетическая гидридность возрастает при увеличении донорных свойства лигандов. Также установлено, что в присутствии сильных оснований гидридные комплексы $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ допротонируются по СН-мосту бидентатного лиганда или по связи Mn–H. Исследование каталитической активности координационных соединений Mn(II) позволило установить, что анионные гидридные комплексы являются важными интермедиатами во внешнесферном межмолекулярном механизме гидрирования кетонов, а при дегидрировании амин-боранов активация N–H и B–H связей происходит за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов Mn(II). На основании проведенных исследований автору удалось разработать высокоэффективную каталитическую систему для дегидрирования амин-боранов.

В целом, судя по автореферату, работа Е.С. Гуляевой является законченным научным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном уровне. Выводы, сделанные в диссертации, убедительны. Новизна, достоверность и практическая значимость не вызывают сомнений. Результаты работы представлены научной общественности в виде четырех статей и апробированы на конференциях (3 тезиса докладов).

Таким образом, представленные в автореферате материалы диссертационной работы «Кооперация металл-лиганд и металл-металл в катализируемых комплексами марганца реакциях (де)гидрирования» в полной мере удовлетворяют критериям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением

Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 11.09.2021), а ее автор, Гуляева Екатерина Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия.

Баширов Денис Александрович

кандидат химических наук

специальность 1.4.1 (02.00.01) – неорганическая химия

старший научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3

Тел. 8(383) 316 58 31,

Электронная почта: bashirov@niic.nsc.ru



Конченко Сергей Николаевич

доктор химических наук

специальность 1.4.1 (02.00.01) – неорганическая химия

главный научный сотрудник лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3

Тел. 8(383) 316 58 31,

Электронная почта: konch@niic.nsc.ru



Подписи Д. А. Баширова и С.Н. Конченко заверяю:

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д. х. н.

11.10.2024



О. А. Герасько