

ОТЗЫВ

официального оппонента

о диссертации Зимонина Дмитрия Валерьевича «Редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Зимонина Д.В. выполнена в области физической химии координационных соединений. Её основу составляет метрологическое электрохимическое исследование гетерометаллических соединений, имеющих два или три разных металла в своём осто́ве. Информация об окислительно-восстановительных превращениях таких объектов востребована, поскольку именно процессы, связанные с переносом электрона, зачастую, лежат в основе синтетических подходов к новым кластерным комплексам, являются ключевыми для проявляемых полиядерными комплексами каталитических свойств, а также делают полиядерные комплексы перспективными предшественниками или составными частями микро- и наномолекулярных электронных устройств. Зачастую, использование окислительно-восстановительных процессов для решения как синтетических задач, так и задач по созданию практически важных объектов/процессов решаются «вслепую», т.е. на качественном уровне – на базе общего фундаментального химического знания. Отсутствие необходимой метрики, описывающей окислительно-восстановительные процессы, а также сведений о закономерностях и путях их протекания, существенно тормозит развитие фундаментальной химии полиядерных комплексов и существенно ограничивает практическое применение последних. Таким образом, **работа Зимонина Дмитрия Валерьевича**, в которой решается задача количественного электрохимического исследования окислительно-восстановительных свойств би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения и установление связи этих свойств с составом и строением, является актуальной, а её практическая значимость очевидна.

Научная новизна работы Зимонина Д.В. состоит в том, что им впервые количественно (количество стадий окисления/восстановления, значения редокс-потенциалов и т.д.) изучены окислительно-восстановительные свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и родия, содержащих атомы родия, платины, палладия, железа и меди, с различными терминальными (карбонильными, фосфорсодержащими) и хелатными (кислород- и фосфорсодержащими) лигандами, а на основании результатов электрохимического поведения и изучения реакционных смесей и продуктов реакций с помощью спектроскопических методов – ИК и ЭПР – впервые установлены схемы окислительно-восстановительных превращений, выявлены закономерности, связанные с нуклеарностью металлоостова, природой металлов и лигандов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, так как она обеспечена взаимосогласующимися данными современных физических и физикохимических методов - полярографии на ртутно-капельном электроде, циклической вольтамперометрии, электролиза при контролируемом потенциале предельного тока, а также химического окисления комплексов. Для идентификации продуктов были использованы методы ИК и ЭПР спектроскопии, что совершенно обоснованно, так как соединения имеют характеристичные ИК-спектры, а ряд продуктов присутствуют в смесях как анион- или катион-радикалы.

Должен отметить, что при интерпретации и обсуждении полученных данных автор проявляет себя квалифицированным химиком-исследователем, чётко и корректно сообщая, какую именно информацию он извлекает с помощью того или иного метода. Как результат – **не вызывают сомнений сделанные Зимониным Д.В. выводы.**

Основные результаты работы опубликованы в 8 статьях в журналах, рекомендованных ВАК. Сделаю **небольшое замечание** по поводу публикаций: всего 2 статьи опубликованы в международных журналах, хотя представленный в других статьях материал по своему уровню, без сомнения, соответствующему мировому, вполне заслуживает опубликования в более высокорейтинговых журналах, чем «Журнал СФУ. Химия». Работа прошла хорошую апробацию на Российских и международных конференциях – опубликовано 14 тезисов докладов.

В совокупности, публикации диссертанта содержат практически весь материал диссертационной работы. То, что результаты работы донесены до научного сообщества и вызвали его интерес, свидетельствует ещё раз об актуальности темы и подтверждает достоверность результатов.

Несколько слов о структуре диссертации: диссертация Зимонина Д.В. построена по традиционной схеме: введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальная часть, выводы, список использованной литературы и приложение – таблицы с количественными данными, полученными в электрохимических измерениях.

Диссертантом сделан хороший обзор литературы. Полнота его подтверждается ссылками на самые современные источники. Считаю, что собранная Зимониным Д.В. информация будет интересна достаточно широкому кругу исследователей, поэтому обзор может быть опубликован как отдельная печатная работа.

Вторая глава «Экспериментальная часть» содержит информацию об общих методах и методиках, использованных в работе, а также условиях и особенностях проведенных экспериментов. Полученную количественную информацию автор в этом разделе не приводит, что оправданно, так как она обсуждается в следующей главе и вынесена в приложения. Экспериментальная часть написана хорошо, даёт полное представление о выполненной работе и даёт возможность оценить правильность и корректность использованных методик. Вместе с тем, по экспериментальной части есть **некоторые замечания**:

- 1) общее замечание, не только по «экспериментальной части» – в тексте имеются ошибки и жаргонные выражения. Например, на стр. 44 читаем «к продажному реактиву марки «ч» (800 мл) добавляли...». Зачем же так оскорблять реактив? Если его можно купить, то это не значит, что он продажный, он «коммерчески доступный»! Ещё одна забавная ошибка русского языка – слово «приведена» на стр. 54 написано через «и» в фразе «На рис. 5 приведена типичная полярограмма». По-видимому, от слова «привидеться»...

- 2) нет информации о происхождении исследуемых образцов. Только в автореферате можно прочесть, что «комплексы впервые синтезированы в ИХХТ СО РАН и исследованы методами ИК и ЯМР спектроскопии, структуры основных соединений установлены методом РСА», но и при этом нет никаких подробностей о том, кем персонально они были получены, какова их чистота, однородность и т.д.
- 3) В экспериментальной части диссертант сообщает также, что «электролиз проводили при интенсивном барботировании аргоном в течение 60-90 минут» (стр. 46). Интенсивное барботирование означает, что через раствор пропускался большой объём аргона, что увеличивает и количество содержащихся в газе примесей (кислород, вода), которые также пропускаются через раствор. Почему была применена именно такая методика защиты от воздуха? Кажется, что более подходящим был бы вариант проведения экспериментов в статической атмосфере аргона.

Третья глава – «Результаты и их обсуждение» – является основной в диссертации. В ней собрана вся информация, полученная в ходе диссертационного исследования. В этой главе автор подробно излагает и проводит анализ полученных результатов. Отмечу грамотность, логичность и последовательность изложения результатов, а также их сопоставления. Каждый логически завершённый раздел этой главы заканчивается заключительными замечаниями, позволяющими читателю понять значимость определённого этапа для достижения общей цели работы. Это характеризует Зимонина Д.В. как вдумчивого высококвалифицированного ученого.

Работа содержит много интересных результатов, которые хорошо сформулированы и отражены в выводах. Отмечу некоторые из них.

Если образование моноядерных соединений $[\text{CrM}(\text{CO})_3]$ и промежуточных Rh-фенилвинилиденовых фрагментов в процессе окисления биядерных комплексов с металлоостовом MRh $[\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}]$ – в принципе, результат ожидаемый, т.к. комплексы $[\text{CrM}(\text{CO})_3]$ выглядят *a priori* самыми термодинамически устойчивыми продуктами в этой системе, то образование фенилвинилиденовых соединений

$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$ и M' -содержащих фрагментов ($\text{M}' = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Fe}, \text{Cu}$) в случае MM' – результат достаточно нетривиальный.

Очень интересным результатом является также выявленная зависимость редокс-потенциалов в ряду MPtLL' [$\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$] комплексов от электронодонорной способности терминальных фосфорсодержащих лигандов L и L' , которую диссертант логично объясняет разной степенью полумостикового взаимодействия между атомом Pt и соседним лигандом CO при атоме марганца или рения. На качественном уровне подобную зависимость мы также наблюдали на кластерных халькогенидных гетерометаллических Fe/Pt -комплексах.

В целом, все установленные маршруты редокс-превращений би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов я бы охарактеризовал как очень значимый результат, который вносит существенные знания в понимание реакционной способности и каталитической активности этого класса соединений.

Работа Зимонина Д.В. оставляет очень хорошее впечатление по своей внутренней логике и грамотному анализу результатов. Выводы, сделанные в работе, как я уже отмечал выше, обоснованы. Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

По разделу «Результаты и их обсуждение» у меня имеется только одно **замечание**: к сожалению, в работе я не увидел нигде использования теоретических методов квантовой химии, с помощью которых можно было бы более полно объяснить образование тех или иных интермедиатов и наиболее устойчивых продуктов окислительно-восстановительных превращений. Пусть это будет пожеланием диссертанту на будущее.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не умаляют достоинств данной работы. Еще раз хочу отметить, что автором выполнена очень хорошая работа, результаты которой вносят существенный вклад в развитие физической химии координационных и металлоорганических соединений. Уровень диссертационной работы Зимонина Д.В. соответствует современному мировому, а

качество выполнения экспериментов и обсуждения результатов подтверждает его квалификацию зрелого химика-исследователя.

Представленные в диссертации результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике таких организаций, как: ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИК СО РАН (г. Новосибирск), МТЦ СО РАН (г. Новосибирск), ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), Южный федеральный университет (Ростов/Таганрог) и других.

По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа в полной мере соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Зимонин Дмитрий Валерьевич, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Главный научный сотрудник
лаборатории полиядерных
металл-органических соединений
ФГБУН Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения
Российской академии наук
доктор химических наук

Конченко Сергей Николаевич
30 декабря 2019 г.

Пр. Академика Лаврентьева, д. 3,
г. Новосибирск 630090
Тел.: (383)-3165831
Эл. адрес: konch@niic.nsc.ru

Подпись С.Н. Конченко заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н.



О.А. Герасько