

## ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Зимонина Д.В. посвящена изучению электрохимических свойств би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца, рения и установлению их взаимосвязи с составом и строением.

В настоящее время одной из актуальных задач химии соединений является переход к доступным и малотоксичным катализаторам. Для многих реализуемых в промышленности каталитических процессов использование полиметаллических катализаторов является более перспективным, чем применение катализаторов на основе одного металла. Участие комплексов металлов в реакциях, сопровождающихся переносом электрона, определяется во многом редокс-возможностями металла, его лигандного окружения, степенью заполнения координационной сферы. Сочетание спектральных и электрохимических методов широко используется для фиксации и изучения превращений короткоживущих интермедиатов, образующихся в ходе редокс-превращений комплексов металлов. Особое внимание привлекают в этом плане гетерометаллические комплексы и кластеры, для которых варьирование состава металлоостова и/или лигандов приводит к значительному изменению редокс-свойств и реакционной способности. Вследствие этого, получение новых данных о редокс-превращениях подобного рода объектов расширяет перспективы их использования и является актуальным.

К наиболее значимым результатам, полученным автором, следует отнести изучение редокс-свойств би- и трехъядерных гетерометаллических комплексов на основе марганца (рения) и переходных 3d-металлов, содержащие различные терминальные и хелатные лиганды. В работе предложены механизмы протекающих редокс-превращений для данной группы соединений, исследовано влияние числа ядер металлоостова, природы металлов и лигандов на электрохимические свойства. Для серии биядерных комплексов MRh [M=Mn, Re] показано, что в результате окислительно-восстановительных реакций происходит образование моноядерных соединений CrM(CO)<sub>3</sub> и Rh-фенилвинилиденовых фрагментов.

Автором установлена зависимость значений редокс-потенциалов биядерных комплексов RePtLL' [M= Mn, Re] от электронодонорных свойств терминальных фосфорсодержащих лигандов L, L', что обусловлено разной степенью полумостикового взаимодействия между атомом платины и соседним CO лигандов при атоме марганца или рения. Одноэлектронное окисление трехъядерных кластеров ReFeM' [M' = Pt, Pd] приводит к образованию катион-радикалов, распад которых протекает по различным механизмам.

Получено ИХХТ СО РАН  
08 декабря 2020  
Бюл № 2878-22-02/04

Методом ЭПР установлено, что спиновая плотность в ReFePt катион-радикалах локализована в основном на атомах железа и платины, а для ReFePd катион-радикалов – на атоме железа. Окисление ReFePt кластеров приводит к биядерным RePt комплексам, а для ReFePd соединений свойственно формирование треугольных FePd<sub>2</sub> кластеров и монояденого комплекса Cp(CO)<sub>2</sub>Re=C=CHPh.

Экспериментальные исследования выполнены на высоком профессиональном уровне с использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа (рентгеноструктурный анализ, ЯМР-, ИК-, ЭПР-спектроскопия, полярография, циклическая вольтамперометрия, электролиз). Принципиальных замечаний по работе нет. Представленная в автореферате работа является интересным, многоплановым и законченным исследованием. Результаты исследований представлены в 22 работах, в том числе в 8 статьях научных журналах, рекомендованных перечнем ВАК, доложены на представительных научных конференциях.

Диссертационная работа «Редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения», представленная в автореферате, по актуальности, новизне, объему и значимости полученных результатов соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденное постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор – Зимонин Дмитрий Валерьевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий кафедрой «Химия» ФГБОУ ВО  
«Астраханский государственный технический  
университет», профессор, д.х.н. по специальности  
02.00.03 – органическая химия, Берберова Надежда Титовна  
414056, Астраханская область, г. Астрахань,  
ул. Татищева 16, тел. +7 8512614158, e-mail: nberberova@astu.org

11.12.2019

Старший научный сотрудник лаборатории  
«Механизмы органических и биохимических процессов»,  
к.х.н. по специальности 02.00.03 – органическая химия,  
Смоляников Иван Владимирович  
414056, Астраханская область, г. Астрахань,  
ул. Татищева 16, тел. +7 8512614158, e-mail: ivsmolyaninov@gmail.com

11.12.2019

Надежда Титовна  
Смоляникова Ивана  
Владимировича

