

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения
Российской академии наук»

Академик РАН
Бухтияров В.И.

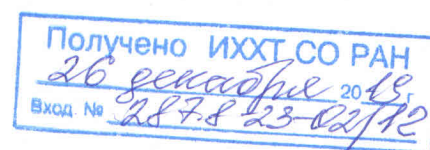


"24" декабря 2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН) на диссертационную работу Зимонина Дмитрий 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.

Актуальность темы исследования обусловлена перспективами практического использования гетерометаллических комплексов переходных металлов, в том числе марганца и рения, в качестве катализаторов в процессах органического синтеза. В частности, особое внимание привлекают фенилвинилиденовые комплексы и кластеры, физико-химические свойства которых можно изменять в широких пределах, варьируя состав металлоостова и/или его лигандное окружение, но при этом сохраняя основной структурный мотив. Методы синтеза соединений состава $MM'(\mu-C=CRR')$ или $MM'M''(\mu_3-C=CRR')$, основанные на способности моноядерных винилиденовых комплексов марганца, рения и родия последовательно и селективно присоединять координационно- и



электронно-ненасыщенные металлосодержащие фрагменты, получили широкое развитие и успешно апробированы на практике. В то же время работы по исследованию окислительно-восстановительных свойств этих соединений сильно лимитированы. Между тем получение сведений о редокс-свойствах гетерометаллических комплексов переходных металлов, в частности марганца и рения, расширяет перспективы их научного и практического использования и является необходимым условием для подбора оптимальных катализаторов в различных процессах органического синтеза.

Научная новизна заключается в изучение редокс-свойств би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов на основе марганца и рения, содержащих в своём составе атомы родия, платины, палладия, железа и меди. Кроме того, проведено исследование влияние окружения металлических центров путем использования различных терминальных (карбонильных, фосфорсодержащих) и хелатных (кислород- и фосфорсодержащих) лигандов.

В рамках работы был проведен комплексный анализ синтезированных комплексов с использованием электрохимических (вольтамперометрия, ртутная полярография) и спектроскопических (ИК и ЭПР) методов, которые использовались для исследования электрохимического поведения (количество стадий, значения их редокс-потенциалов, обратимость редокс-процессов) и идентификации продуктов редокс-реакций комплексов соответственно. На основании полученных данных впервые были выявлены закономерности влияния нуклеарности металлоостова, природы металлов и лигандов на редокс-свойства изученных соединений.

Практическая значимость работы.

Полученные в работе результаты являются важной ступенью к разработке стабильных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов с уникальными редокс-свойствами. Данные материалы представляют значительный интерес для синтеза различных органических соединений посредством формирования углерод-гетероатомной и углерод-углеродной связей. Среди многообразия реакций можно выделить антимоноквониковское присоединение карбоксильных кислот и индолов к терминальным алкинам, алкинов к ланктамам и различным амидным производным. Кроме того, метал-винилиденовые комплексы используются в реакциях гидратации алкинов и пропаргиловых спиртов; цикломеризации шести и семичленных оксациклов и диенов.

Структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, включающего введение, обзор литературы (33 стр.), экспериментальную часть (4 стр.), обсуждение результатов (38 стр.), выводы, список цитируемой литературы (181 наименование) и приложения.

Введение содержит обоснование актуальности темы, научной новизны, практической значимости исследования, достоверности результатов. Приведены объекты исследования, цели и задачи работы, указана апробация результатов работы.

Обзор литературы (глава 1) состоит из двух разделов. В первом разделе кратко перечислены основные электрохимические методы исследования металлоорганических соединений в неводных средах. Второй раздел является основным в литобзоре и разделен в свою очередь на три подраздела, которые посвящены анализу редокс-свойств моно-, би- и трехъядерных металлических комплексов с органическими лигандами. Рассмотрены окислительно-восстановительные превращения в моноядерных комплексах марганца и рения с непредельными органическими лигандами. Проведено сравнение редокс-свойств этих комплексов между собой, в том числе с точки зрения их устойчивости по сравнению с карбонильными и ацетиленовыми комплексами. Описаны окислительно-восстановительные превращения в гомо- и гетерометаллических биядерных комплексах переходных металлов и проанализировано влияние структуры и состава комплексов на их редокс-свойства. Рассмотрены редокс-свойства трехъядерных соединений переходных металлов линейного и циклического строения с различными органическими лигандами. В частности, для ряда систем проанализировано влияние третьего металла на редокс-свойства биядерных кластеров. На основании обзора литературы сделан вывод об актуальности исследования редокс-свойств новых полиядерных винилиденовых комплексов и кластеров в зависимости от их состава и строения, а также природы лигандов с помощью электрохимических методов.

В экспериментальной части (глава 2) приведены методики очистки использованных в работе растворителей (ацетонитрил, бензол, тетраэтиламмоний фтороборат) Описаны электрохимические и ЭПР спектроскопические методы исследования полиметаллических комплексов.

Глава с обсуждением результатов разделена на две подглавы, посвященные

исследованиям биядерных и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов. В разделе 3.1. «Редокс-свойства биядерных фенилвинилиденовых комплексов с металлоостовами MM' ($M = Mn, Re; M' = Pt, Pd, Rh, Fe, Cu$)» рассмотрены схемы окисления и восстановления биядерных комплексов в зависимости от типа металлов и лигандного окружения. Установлено, что потенциал полуволны ($E_{1/2}$) на ртутно-капельном электроде (р.к.э.) для моноядерных карбонильных комплексов родия (I) с β -дикетонатными лигандами 9-12 смещается в соответствии с изменением электроноацепторных свойств заместителей. В то же время значения $E_{1/2}$ для стадии окисления комплексов 11-14 смещаются в катодную область в соответствии с изменением значений pK_a β -дикетонов. Путем комплексного анализа (ртутная полярография, циклическая вольтамперометрия, ИК- и ЭПР-спектроскопия) установлено, что окисление биядерных $RhMn$ и $RhRe$ комплексов приводит к образованию моноядерных комплексов Mn и Re состава $CpM(CO)_3$ [$M = Mn$ (13), Re (14)], а также нестабильных Rh -фенилвинилиденовых фрагментов.

В подразделе 3.1.2 рассмотрены комплексы состава $Cp(CO)_2MM'(\mu-C=CHPh)LL'$ с металлоостовом MM' ($M = Re, Mn; M' = Pt, Pd$) и терминальными или хелатными фосфорсодержащими лигандами. Показано, что в отличие от Rh -содержащих комплексов 1-8, окисление комплексов $Cp(CO)_2MM'(\mu-C=CHPh)LL'$ с фосфорсодержащими лигандами 19-22, 25, 26, 28-32 приводит к образованию моноядерных фенилвинилиденовых комплексов $Cp(CO)_2M=C=CHPh$ [$M = Mn$ (15), Re (16)]. Установлено, что биядерные комплексы с одним замещенным фосфорсодержащим лигандом более устойчивы в редокс-реакциях по сравнению с соединениями с двумя фосфорсодержащими лигандами.

В подразделах 3.1.3 и 3.1.4 рассмотрены редокс-свойства биядерных комплексов состава $Cp(CO)_2ReFe(\mu-C=CHPh)(CO)_4$ и $[Cp(CO)_2ReCu(\mu-C=CHPh)(\mu-Cl)]_2$ соответственно. Показано, что в ходе окисления биядерного $ReFe$ комплекса происходит формирование более устойчивого трехъядерного кластера $ReFe_2$ через стадию образования катион-радикала $[CpReFe_2(\mu_3-C=CHPh)(CO)_8]^+$, зафиксированного методом ЭПР. Предложены схемы окисления и восстановления $ReFe$ и $ReCu$ комплексов. На основании комплексного исследования биядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых $MM'LL'$ комплексов [$M = Re, Mn; M' = Rh, Pt, Pd, Fe$] выявлены корреляции между редокс-свойствами данных комплексов, природой второго металла M' ,

а также лигандного окружения LL'. Кроме того, проанализирована устойчивость ряда биядерных комплексов в зависимости от электронных свойств фрагментов лигандного окружения.

В разделе 3.2 рассмотрены редокс-свойства трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых кластеров с металлоостовом ReFeM (M = Pt, Pd, Fe). Показано, что величины редокс-потенциалов и схемы редокс-превращений трехъядерных кластеров $\text{CpReFeM}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ [M = Pt, Pd], в отличие от биядерных комплексов $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReM}(\mu\text{-C=CHPh})(\text{P-P})$ [M = Pt, Pd], зависят от природы дифосфиновых лигандов и входящих в состав атомов металлов M. Обнаружено, что замена лиганда dppe на dppr приводит к смещению потенциалов окисления и восстановления в катодную и анодную области соответственно. Установлено, что окисление $\text{CpReFePt}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5\text{LL}'$ комплексов приводит к образованию соответствующих биядерных RePt комплексов и железосодержащего фрагмента, тогда как комплексы $\text{CpReFePd}(\mu_3\text{-C=CHPh})(\text{CO})_5(\text{P-P})$ претерпевают дальнейшие превращения с образованием моноядерного фенилвинилиденового комплекса рения и кластеров с остовом ReFe₂.

Заключение, выводы и результаты по работе приведены в *выводах*.

Достоверность результатов работы обеспечена использованием комплекса методов при определении электрохимических свойств, состава и структуры исходных комплексных соединений, а также продуктов их электролиза. Все электрохимические исследования показывают согласованность друг с другом, а также со спектроскопическими методами исследования. Достоверность информации по электрохимическим свойствам исследованных в работе полиметаллических комплексов подтверждена параллельными измерениями с использованием стеклоуглерода и платины в качестве рабочего электрода. Результаты работы опубликованы в научных журналах из списка ВАК и докладывались на всероссийских и международных научных конференциях. Публикации полностью отражают материал диссертации.

При общей положительной оценке работы следует сделать несколько замечаний.

- 1) В работе рассматривается широкий ряд би- и трехъядерных комплексов различного состава, но практически отсутствует аргументация почему автор использовал именно эти соединения для исследования. Поскольку в названии

диссертационной работы сделан акцент на маргенце и рении, то возникает интерес проследить сходства и различия соответствующих биядерных комплексов со схожим лигандным окружением, которые отличаются только основным металлом (марганец или рений). Однако сравнительный анализ в работе практически отсутствует. Кроме того, среди трехъядерных кластеров, представленных в разделе 3.2 присутствуют только ренийсодержащие комплексы.

- 2) Одной из значимых недоработок представленной работы, по нашему мнению, является отсутствие практической апробации исследованных гетерометаллических комплексов в каком-либо практически значимом процессе. Необходимо отметить, что редокс-свойства металл-винилиденовых комплексов могут существенно отличаться в присутствии органических субстратов и продуктов их превращения. Анализ широкого ряда гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов представляется неполным без рекомендаций относительно перспектив использования (в зависимости от проявляемых редокс-свойств и устойчивости) тех или иных соединений в процессах органического синтеза.
- 3) Описание экспериментальной части представлено в сжатом виде, вследствие чего возникает множество вопросов относительно методологии проведения исследований. В частности, отсутствует детальное описание ячеек для проведения электрохимических измерений. Кроме того, автор указывает, что все потенциалы в работе приведены относительно серебряного электрода сравнения. Однако, как известно, потенциал электрода сравнения может варьироваться в зависимости от условий проведения измерений (состав электролита, температура и т.д.). Из описания экспериментов остается неясным, проводилась ли дополнительная калибровка с использованием, например, ферроцена для однозначного сравнения редокс-потенциалов различных комплексных соединений между собой.
- 4) Глава, посвященная обсуждению результатов, написана в довольно сжатом формате. Можно понять намеренное желание автора привести только основные выводы проведенных экспериментов и отстраниться от детального описания

результатов электрохимических измерений для каждого конкретного гетерометаллического комплекса. В то же время отсутствие вольтамперных кривых для большинства из исследованных соединений (в том числе в приложениях) не позволяет проверить корректность некоторых суждений, сделанных автором в процессе анализа. Несмотря на то, что в экспериментальной части говорится про проведение электрохимических измерений с варьированием скорости развертки потенциала, в обсуждении практически отсутствует анализ полученных закономерностей. Также в работе не приведены данные относительно погрешности определения редокс-потенциалов и не указано, проводилась ли серия независимых измерений для проверки воспроизводимости.

Отмеченные замечания не снижают общую положительную оценку диссертационной работы. Поставленные в работе задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных методов исследования, а сформулированные выводы являются надежными и достоверными.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в п. 5 – «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», п. 1 – «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ».

Полученные Д.В. Зимониным результаты могут быть использованы специалистами в области синтеза металорганических комплексов, а также органического синтеза в институтах академического профиля: Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского РАН, а также в организациях, занимающихся синтезом органических соединений с использованием металл-винилиденовых комплексов.

Диссертация Д.В. Зимонина является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи об установлении корреляций между составом полиметаллических комплексов на основе марганца и рения и их редокс-свойствами. Работа полностью соответствует требованиям п.9 «Положения о

присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (с изменениями и дополнениями), а ее автор, Дмитрий Валерьевич Зимонин, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв ведущей организации был заслушан и одобрен на семинаре отдела нетрадиционных каталитических процессов ИК СО РАН 9 декабря 2019 года (протокол № «78» от 09.12.2019).

Кандидат химических наук
Научный сотрудник
Лаборатории фото- и электрокатализа ИК СО РАН

Ощепков Александр Геннадьевич

Доктор химических наук, профессор РАН,
Заведующий лабораторией фото- и электрокатализа,
Ученый секретарь ИК СО РАН

Козлов Денис Владимирович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Адрес: пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

Тел. +7 (383) 330-87-67, +7 (383) 326-95-07

E-mail: science@catalysis.ru, oshchepkov@catalysis.ru

24 декабря 2019 года