

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Зимонина 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

Целью диссертационного исследования Д.В. Зимонина являлось электрохимическое исследование редокс-свойств би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения и установление их связи с составом и строением. Такие соединения были ранее синтезированы в ИХХТ СО РАН, но электрохимическое поведение этих интересных во многих отношениях комплексов систематически не изучалось. Восполнение этих пробелов – дело, на мой взгляд, актуальное.

В работе было подробно изучено электрохимическое поведение биядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов ($\mu_2\text{-C}=\text{C(H)Ph}$) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}][\text{M}'\text{L}_n]$, где $\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}; \text{M}' = \text{Rh}(\text{acac}), \text{Pt}(\text{CO})\text{L}', \text{Pd}(\text{CO})\text{L}', \text{PtLL}', \text{PdLL}'; \text{L} \text{ и } \text{L}' = \text{PPh}_3, \text{PPh}_2\text{H}, \text{P(OPr)}_3; \text{Pd(L-L')}, \text{Pt(L-L')} \text{ L-L' = dppm, dppe, dppp}; \text{Fe}(\text{CO})_4, \text{CuCl}$. Было показано, что в результате редокс-превращений рвутся связи $\text{M-M}'$ и M-C или $\text{M}'\text{-C}$, так что кластерные треугольники MMC распадаются, причем направление распада зависит от природы второго атома металла и его лигандного окружения $\text{M}'\text{L}_n$. Только в случае окисления и восстановления MRh комплексов образуются циклопентадиенилтрикарбонильные комплексы $\text{CpM}(\text{CO})_3$ и Rh (фенилвинилиденовый) фрагменты; в остальных случаях конечными продуктами редокс-активации являются «исходные» моноядерные фенилвинилиденовые комплексы марганца и рения $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{C}=\text{CHPh}$ и M' -содержащие фрагменты. Стабильность биядерных комплексов с мостиковым фенилвинилиденовым лигандом заметно возрастает в тех случаях, когда «гостевые металлы» M' содержат карбонильные лиганды.

В диссертационном исследовании была изучена редокс-активация и трехъядерных комплексов $[\text{Re}][\text{M}][\text{Fe}](\mu_3\text{-C}=\text{C(H)Ph})$, в которых «третий» металл координирован с кратной связью $\text{C}_\alpha=\text{C}_\beta$ и также образует связи металл-металл с двумя другими металлами. В ходе их редокс-активации нуклеарность кластеров понижается и образуются соответствующие комплексы с мостиковым винилиденовым лигандом $[\text{Re}][\text{M}](\mu_2\text{-C}=\text{C(H)Ph})$, причем направление этого процесса также зависит от кластеробразующих металлов и их лигандного окружения. Из этой закономерности есть только одно исключение – окисление $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}][\text{Fe}(\text{CO})_3][\text{Pd}(\text{L-L}')](\mu_3\text{-C}=\text{C(H)Ph})$ идет как диспропорционирование исходного кластера и приводит к смеси моноядерного винилиденового комплекса рения $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{C(H)Ph}$ и трехъядерного кластера $(\text{CO})_6\text{Fe}_2\text{Pd}(\text{L-L})$, где $\text{L-L} = \text{dppe}, \text{dppp}$.

Надежность сделанных выводов основана на том, что, во-первых, строение исходных комплексов было надежно установлено методами ИК и ЯМР спектроскопии и методом РСА для основных соединений; во-вторых, в работе были использованы основные электрохимические методы, включая полярографию на ртутно-капельном электроде и циклической вольтамперометрию на стеклоуглеродном и платиновом электродах, причем состав и строение продуктов редокс-активации комплексов устанавливались после электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) предельного тока соответствующей волны, а также после химического окисления комплексов с использованием в качестве окислителей борфторида ферроцения или борфторида серебра $\text{AgBF}_4\cdot3(\text{dioxane})$, после чего полученные продукты надежно идентифицировались методами ИК и ЭПР спектроскопии.

Получено ИХХТ СО РАН
14 октября 2020
Вход № 287.8-22-02/04

В работе Д.В. Зимонина получены новые ценные данные о редокс-активации би- и трехъядерных комплексов с мостиковым винилиденовым лигандом. Они наверняка будут использованы в химии кластерных комплексов, в первую очередь для их идентификации и при анализе их электрохимического поведения. Автореферат написан хорошим языком и оформлен аккуратно. Хотелось бы сделать два замечания. Первое – исправить механическую ошибку в верхней Схеме на стр. 17; в правой части второй строки заряд биядерных ReM винилиденовых комплексов $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{ReML'L'}(\mu_2\text{-C=C(H)Ph})]$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}; \text{L}, \text{L}' = \text{CO}, \text{PPh}_3, \text{dppe}, \text{dppp}$) должен быть нейтральным, а не отрицательным. Второе замечание носит характер пожелания для дальнейшей работы после защиты кандидатской диссертации. В редокс-превращениях биядерных и трехъядерных винилиденовых комплексов, содержащих железокарбонильные группы, в качестве промежуточных соединений образуются анион-радикальные частицы $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^-$ или $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^-$, способные диспропорционировать пентакарбонилжелезо по радикально-цепному механизму. Предлагаю провести восстановление биядерного $(\mu_2\text{-C=C(H)Ph})[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ или трехъядерных комплексов $[\text{Re}][\text{M}][\text{Fe}](\mu_3\text{-C=C(H)Ph})$ в присутствии пентакарбонилжелеза. На протекание реакции указет образование биядерных или трехъядерных карбонилферрат-анионов $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ или $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$.

В целом диссертационная работа Зимонина Дмитрия Валерьевича «Редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения» удовлетворяет всем критериям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заведующий лабораторией металлоорганических
соединений Института элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор

Устинюк Николай Александрович

Москва, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28.
Тел.: 8-499-135-93-35; e-mail: ustynuk@ineos.ac.ru

«__10__» января 2020 г.

Подпись Устинюка Н.А. заверяю

Ученый секретарь ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН
к.х.н.

