

Отзыв

официального оппонента о диссертации Зимонина Д.В. «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

Получение веществ с заранее заданными свойствами является одним из актуальных и фундаментальных направлений современной науки и неразрывно связано с реализацией инновационной химической технологии. В этом плане особый интерес представляет изучение свойств полиядерных комплексных соединений. Многоядерные комплексные соединения переходных металлов уже зарекомендовали себя как более эффективные катализаторы по сравнению с моноядерными. В качестве лигандов в исследованных координационных соединениях являются непредельные карбеновые производные на основе фенилвинилидена. Данные соединения, благодаря своей ненасыщенности, и наличию разноименно заряженных центров обладают рядом особых свойств, которые еще основательно не исследованы.

Химическую реакционноспособность веществ в окислительно-восстановительных взаимодействиях количественно можно оценить по редокс-потенциалам, которые получены полярографическим методом по значениям потенциалов полуволны. Потенциал полуволны ($E_{1/2}$) зависит от растворителя, вида фонового электролита, его концентрации и природы исследуемого соединения (электронного состояния комплексообразователя и его лигандного окружения). Установленные закономерности в составе, строении и природе исследованных гетерометаллических комплексов на редокс-свойства позволяют расширить практическое использование данных соединений. С этой точки зрения актуальность работы очевидна так же, как и её практическая значимость.

Физико-химические свойства винилиденовых комплексов переходных металлов, судя по литературным данным, сравнительно мало изучены. В рецензируемой работе электрохимическими методами исследованы окислительно-восстановительные свойства многоядерных фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения в зависимости от типа лигандов, а также предложены схемы превращений на электродах.

Целью данной работы явилось электрохимическое исследование редокс-свойств многоядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения и установление связи с их составом и строением. Конкретизация общей цели работы отражена в четко сформулированных задачах. Для решения поставленной цели используется комплекс современных физико-химических методов исследования: циклическая вольтамперометрия на платиновом и стеклоуглеродном электродах, полярография на ртутно-капельном электроде, электролиз при контролируемом потенциале, ИК и ЭПР спектроскопия. Всё это позволяет

автору решить поставленные задачи и сформулировать обоснованные выводы.

Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 20 рисунков, 22 таблицы и 5 схем. Состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 181 наименование.

Глава «Литературный обзор» начинается с акцентирования на электрохимических методах исследований для химии металлоганических соединений, позволяющих расширить горизонты практического использования данных соединений. Большая же часть главы посвящена описанию результатов, полученных разными исследователями по изучению редокс-свойств моно- и полиядерных, гомо- и гетерометаллических комплексов с различными типами лигандов. Считаю, что автором проведен глубокий литературный обзор имеющихся публикаций по тематике диссертации, т.к. включает литературные ссылки как за последние годы, так и еще с прошлого века. На основании анализа имеющихся в литературе данных делается заключение об отсутствии систематических исследований и выявленных закономерностей между редокс-свойствами винилиденовых комплексов переходных металлов и их строением, а также составом. Все это подтверждает актуальность и значимость поставленной цели.

Самой маленькой по объему (4 страницы) является вторая глава. В ней описана методика очистки растворителей и получение фоновой соли, а также дана краткая методика электрохимических исследований. Основным методом являлась классическая полярография, в которой в качестве рабочего электрода использовали ртутно-капающий электрод, а точность измерений значений полученного потенциала полуволны достаточно высока. Для изучения схем редокс-превращений электролиз проводился при контролируемом потенциале на платиновом электроде.

В третьей главе диссертации представлены результаты и их обсуждение по редокс-свойствам для 28 биядерных и 10 трехъядерных комплексных соединений. В зависимости от металлоостова и лигандного окружения биядерные комплексы поделены на несколько групп и предложены разные схемы редокс-превращений. Наиболее значимым, на мой взгляд, является выявленный характер зависимости редокс-потенциалов в ряду изученных биядерных марганец-платиновых комплексов не от электронодонорной способности лиганда, а от его стерического размера, вследствие чего комплексы с PPh_3 являются более сильными как окислителями, так и восстановителями по сравнению с P(OPr)_3 .

Для идентификации ион-радикальных продуктов электрохимического окисления трехъядерных гетерометаллических комплексов, содержащих Re, Fe, Pt или Pd, диссидентом использован метод ЭПР спектроскопии. Интерпретация полученных спектров подтверждает правильность предложенных маршрутов редокс-превращений по разным схемам в зависимости как от природы металла, так и его лигандного окружения.

В качестве замечаний по существу работы следует отметить:

1. В диссертации представлены схемы и маршруты редокс-превращений би- и трехъядерных комплексов, однако отсутствует даже намек на попытку термодинамического обоснования данных схем. Процесс электролиза осуществлялся при контролируемом потенциале, поэтому имеется возможность, хотя бы, для оценочного расчета энергии Гиббса, что позволило бы более обосновано утверждать о схемах, маршрутах и редокс-свойствах исследованных комплексов.

2. В выводе 4 утверждается, что значения редокс-потенциалов и схемы редокс-превращений биядерных комплексов с хелатными d_{prre} и d_{ppr} лигандами не зависят от природы металла и его лигандного окружения. Непонятно что диссертант вкладывает в понятии «природа». Но, следует отметить, что нет такой химической, физико-химической величины или константы, которая бы не зависела от природы. Несмотря на экспериментально полученные близкие значения E_{1/2} для комплексов 31-34 и то, что Pd и Pt располагаются не только в одной группе и даже подгруппе Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, тем не менее, они находятся в разных периодах, имеют различное электронное строение валентных орбиталей, что приводит к различиям в акцепторной способности их к образованию связей в координационных соединениях, что доказано в литературе на примере различающихся значений констант нестойкости для ряда комплексных соединений с одинаковым лигандным окружением у платины и палладия. Следует подчеркнуть и различие в значениях стандартных электродных потенциалов для этих двух металлов. Такие различия в природе платины и палладия не могут не влиять на свойства образуемых ими полиядерных комплексов, а могут лишь оказывать разнонаправленное действие на общее значение потенциала полуволны.

3. Для идентификации продуктов электролиза, имеющих молекулярную структуру, использовалась только ИК спектроскопия, причем определяли лишь по валентным колебаниям CO-групп (1600-2200 см⁻¹). Диапазон измерения очень широкий, поэтому хотелось бы, хотя бы для одного из соединений, какой-нибудь альтернативный способ определения.

4. Работа, хоть и является несинтетической, тем не менее, следовало бы охарактеризовать степень чистоты тех веществ, редокс-свойства которых автор изучает.

Замечания по оформлению:

- в диссертации имеется большое количество схем, а нумерация дана только для 5 схем, а остальные почему-то не пронумерованы;
- некоторые схемы не уравнены по заряду или материальному балансу;
- нумерация таблиц в диссертации проведена непоследовательно;
- ссылки на таблицы и рисунки даны не по тексту диссертации, что затрудняет чтение диссертации;
- имеются неудачные выражения.

Отмеченные выше замечания не умаляют достоинств, не затрагивают принципиального существа работы и не ставят под сомнения основные

экспериментальные результаты и сформулированные выводы, которые достаточно обоснованы. Результаты исследований известны научной общественности, они докладывались и обсуждались на конференциях различного уровня, опубликованы в 8 журнальных статьях, входящих в перечень ВАК. Автореферат диссертации полностью соответствует основным положениям диссертации.

В целом, диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой прослежена взаимосвязь между составом, строением гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов некоторых d-металлов с проявляемыми ими окислительно-восстановительными свойствами. Диссертационная работа «Редокс-свойства би- и трехъядерных гетерометаллических фенилвинилиденовых комплексов марганца и рения» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и сформулированным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Диссертация соответствует специальности 02.00.04 –физическая химия, а её автор Дмитрий Валерьевич Зимонин заслуживает присуждения искомой степени.

Заведующий кафедрой неорганической
химии ФГБОУ ВО «Сибирский
государственный университет науки
и технологии имени академика
М.Ф. Решетнёва», д.х.н., доцент
тел: 8(391)2273542,
E-mail: knx@sibsau.ru
660049, г. Красноярск,
пр. Мира, 82

Павел Викторович Фабинский

Подпись Фабинского П.В. заверяю
зам. ученого секретаря
СибГУ им. М.Ф. Решетнева



А. И. Криворотова