

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Гуляевой Екатерины Сергеевны

«Кооперация металл-лиганд и металл-металл в катализируемых комплексами марганца реакциях (де)гидрирования»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений» и 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертация Е.С. Гуляевой посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию каталитических процессов гидрирования и дегидрирования в присутствии комплексов марганца(II) с Р- и С-координированными бидентатными лигандами. Использование координационных и металлоорганических соединений марганца в катализе вызывает особый интерес в связи с распространённостью этого элемента в земной коре и его сравнительно низкой токсичностью. Разнообразные комплексы марганца(II) активно применяются, в частности, в процессах гидрирования и гидросилилирования кратных связей, а также электрохимического восстановления CO_2 . Потому изучение фундаментальных закономерностей протекания реакций гидрирования и дегидрирования в присутствии комплексов Mn(II) играет важную роль в разработке новых, более эффективных катализаторов.

В настоящее время исследованные каталитические системы на основе марганца(II) в основном представлены пинцетными комплексами, работающими по кооперативному механизму за счёт участия реакционноспособных фрагментов лиганда в процессе активации инертных связей наряду с металлическим центром. Однако, работы последних лет показывают, что соединения марганца(II) со структурно более простыми бидентатными лигандами могут превосходить пинцетные комплексы по эффективности в отношении широкого круга субстратов. Это может достигаться, в том числе, за счёт реализации альтернативных неклассических путей активации субстрата, механизмы которых остаются малоизученными. Это определяет высокий уровень **актуальности** исследования новых режимов кооперации, проведенного в рассматриваемой диссертационной работе, а также **научной значимости** полученных результатов как для разработки высокоэффективных каталитических систем, так и для понимания природы важных для современной химии каталитических процессов.

Говоря о несомненной **научной новизне** результатов обсуждаемой работы, необходимо отметить обнаружение автором *mer*-аддуктов с

повышенной кинетической гидридностью в процессе переноса гидрид-иона от комплексов $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к кислотам Льюиса. Автором предложен новый механизм гидрирования кетонов в присутствии комплексов Mn(I) с фосфин-карбеновыми лигандами и обнаружен эффект повышения каталитической активности системы при введении фенильного заместителя в метиленовый мостик лиганда. Впервые показано, что при дегидрировании амин-боранов в присутствии $fac-[(L-L')Mn(CO)_3Br]$ и $NaBPh_4$ реализуется межмолекулярный гомобиметаллический механизм, На основе этого была разработана высокоэффективная каталитическая система для дегидрирования амин-боранов, что определяет практическую значимость проведенного исследования..

Диссертационная работа Гуляевой Е.С. включает введение, обзор литературы (Глава 1), обсуждение результатов (Глава 2), экспериментальную часть (Глава 3), раздел «Основные результаты и выводы» и список литературы. Диссертация содержит 178 страниц машинописного текста, включая 23 таблицы, 50 рисунков и 85 схем. Библиографический список насчитывает 269 наименований.

Во введении автором дается краткая характеристика изучаемой области, ставится задача исследования и перечисляются основные достижения.

В трех частях литературного обзора дано определение кинетической и термодинамической гидридности комплексов переходных металлов, рассмотрены экспериментальные методы их определения, проанализированы механизмы гидрирования ненасыщенных связей и дегидрирования амин-боранов в присутствии комплексов d-металлов. Автор показывает, что несмотря на растущее число публикаций в области гомогенного гидрирования и дегидрирования с катализаторами на основе комплексов марганца(I) с бидентатными лигандами, мало работ посвящено исследованиям реакционной способности гидридов Mn(I) и механизмов таких реакций.

Глава 2 (Обсуждение результатов) также состоит из трёх разделов. В первом разделе рассмотрены процессы переноса ионов водорода от гидридных комплексов $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ ($L-L' = dppe, P-NHC, bisNHC$) к кислотам Льюиса ($[Ph_3C](B(C_6F_5)_4), B(C_6F_5)_3$). Автором установлено, что в случае комплексов $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ перенос гидрид-иона сопровождается изомеризацией в более реакционноспособные частицы с *mer*-геометрией, а также впервые экспериментально охарактеризованы соответствующие интермедиаты и продукты. Дальнейшее исследование реакции депротонирования гидридных комплексов $fac-[(L-L')Mn(CO)_3H]$ в присутствии сильных оснований позволило установить ключевую роль

анионных гидридных систем во внешнесферном межмолекулярном механизме гидрирования кетонов. Несомненным научным достижением диссертанта являются установление нового межмолекулярного гомобиметаллического механизма активации амин-боранов и разработка на основе этих результатов высокоэффективного процесса дегидрирования диметиламин-борана, описанного в разделе 2.3 диссертационной работы.

Анализируя работу в целом, необходимо отметить, что исследование проведено на самом современном научном уровне с использованием различных физических и физико-химических методов, включающих низкотемпературную колебательную и электронную абсорбционную спектроскопию, а также мультядерные ЯМР-эксперименты. Особого упоминания заслуживает широкое привлечение квантово-химических расчетов высокого уровня. Профессиональное использование разнообразных экспериментальных подходов и DFT-расчетов в работе позволило получить обширный массив фактического материала, включающего спектральные характеристики, термодинамические, кинетические и структурные параметры объектов исследования. Солидный набор полученных данных дал автору возможность выявить ряд важных закономерностей и общих тенденций, определяемых зависимостью свойств изучаемых комплексов Mn(I) от их молекулярного и электронного строения.

Высокое качество выполнения работы заметно усложняет поиск ее отдельных недостатков. Тем не менее, можно высказать небольшие **замечания**, которые в основном касаются используемой диссертантом терминологии.

- Автор использует термин «термодинамическая стабильность», не указывая процесс, с которым эта «стабильность» связана (с.75, 103 дисс., с.10, 16, 20 автореф.).
- Местами в обозначении термодинамических функций отсутствует указание на стандартное состояния (с. 70, 77 дисс.).
- Некорректно использовать определения «катионный» или «анионный» комплекс, когда приводятся формулы нейтральных соединений (с.70, 72, 73 и др. дисс., с.7, 8, 9, 12 автореф.).
- Встречаются примеры неудачных терминов: «Рационализировать механизм» (с.8, 57 дисс., с.4, 10 автореф.); «интермедиатный комплекс» (с.7 автореф.); «металлического цикла» (с.71 дисс.), «донация» (с. 100 дисс.); «марганцевые частицы» (с. 122 дисс.); «фасиальный» (множество примеров в дисс. и автореф.).

- Из названий Таблицы 14 дисс. и Таблицы 3. автореф. не ясно, относительно какой системы рассчитаны термодинамические параметры.
- На подписи к Схеме 74 следовало дать ссылку на использованные литературные данные (ссылка [4] дисс.).
- Тезис о том, что повышение каталитической активности фенилзамещенного производного $2b^{Br}$ в реакции гидрирования ацетофенона обусловлено стабилизацией анионного гидридного интермедиата $[13b]^-$ (с.103 дисс., с.16 автореф.), вызывает вопросы, поскольку для уменьшения энергии активации лимитирующей стадии важна стабилизация не аниона $[13b]^-$, а переходного состояния **TS5**. (Схемы 78, 79 дисс., Схема 7 автореф.).
- В разделе 2.2.3 автор удачно использует расчетные значения колебательных частот (Таблица 16 дисс.) для анализа изменений в ИК спектрах. Такой подход был бы полезен и для других исследованных систем.

Приведенные замечания носят рекомендательный характер и не касаются основных положений и выводов диссертации. Они не снижают общую высокую оценку работы. **Достоверность, научная новизна и практическая значимость** полученных автором результатов, а также **обоснованность** положений и выводов диссертации не вызывают сомнений. Результаты диссертационного исследования опубликованы в виде 4 статей в ведущих международных научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в российских и международных базах цитирования (*Chem. Sci.*, *Coord. Chem. Rev.*, *Chem. Commun.*, *Chem. Eur. J.*) и 3 тезисах докладов. Они прошли хорошую апробацию на международных научных конференциях. Автореферат и опубликованные работы полно и правильно отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа **соответствует** паспорту специальности 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений» по следующим пунктам: п.3 – Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; п.4. – Развитие теории химического строения элементоорганических соединений; п.5 – Разработка новых экспериментальных и теоретических методов изучения строения, химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений, а также паспорту специальности 1.4.4 – «Физическая химия» по пунктам: п.1 – Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; п.10 - Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

В целом, диссертация Гуляевой Е.С. представляет собой **завершенное научное исследование**, в котором **решена актуальная научная задача**

установления физико-химических закономерностей активации органически молекул с участием кооперативных взаимодействий фрагментов металлоорганических соединений. По масштабу поставленных задач, уровню их решения, актуальности, научной новизне, объему и практической значимости результатов диссертационная работа Гуляевой Е. С. **полностью удовлетворяет** требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями, внесенными Постановлением правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Гуляева Екатерина Сергеевна, несомненно, **заслуживает** присуждения ей ученой степени кандидата наук по специальностям 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений» и 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений Института металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, доктор химических наук (1.4.4.- Физическая химия, 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений)

Кетков Сергей Юлиевич Кетков «25» сентября 2024 г.

Адрес: 603950, Россия, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49

Телефон: +7 (831) 462-77-09

E-mail: sketkov@iomc.ras.ru

Подпись С.Ю. Кеткова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

кандидат химических наук



К.Г. Шальнова

Печать