

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 поиску способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца (I) с бидентатными лигандами в процессах гидрирования и дегидрирования.

Диссертация изложена на 178 страницах текста, состоит из введения, трех глав (литературный обзор, обсуждение результатов и экспериментальная часть), выводов, списка цитируемой литературы (269 источников). Содержит 44 рисунка, 23 таблицы, 85 схем.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту. Актуальность темы вызвана необходимостью поиска экономически эффективных и экологически безопасных катализаторов. Такими катализаторами вполне могут быть комплексы марганца, учитывая его распространенность в земной коре и относительно низкую токсичность. На сегодняшний день комплексы марганца (I) активно используются как катализаторы в гидрировании и гидросилилировании кратных связей, а также в электрохимическом восстановлении CO₂. При этом для комплексов марганца (I), в отличие от изоструктурных аналогов других металлов, достигается высокая каталитическая активность за счет альтернативных маршрутов реакции по неклассическим механизмам активации субстрата. При этом достаточно дорогие и труднодоступные тридентатные лиганды, необходимые для реализации координации с металлом по пинцетному типу в классических каталитических системах, могут быть заменены на более простые и доступные бидентатные лиганды. Реакции гидрирования органических субстратов относятся к одним из наиболее распространенных в сфере гомогенного катализа. В то же время реакции каталитического дегидрирования аминокетонов перспективны с точки зрения водородной энергетики. Поиск и изучение неклассических механизмов активации в этих процессах важен как для разработки новых высокоэффективных каталитических систем, так и для

понимания фундаментальных основ металлокатализа. В связи с этим тематика диссертационной работы Е.С. Гуляевой безусловно актуальна.

Литературный обзор посвящен анализу известных экспериментальных методов определения кинетической гидридности для комплексов переходных металлов, рассмотрению механизмов реакций гидрирования ненасыщенных полярных связей (как правило, в кетонах и иминах) карбонильными комплексами марганца (I) с бидентатными лигандами (дифосфинами, аминифосфинами, фосфинокарбенами, дииминами) и каталитическому дегидрированию амин-боранов комплексами 3d-металлов. По всем перечисленным направлениям обзор литературы носит исчерпывающий характер и снабжен большим количеством рисунков и схем, что в совокупности дает полное представление о современном состоянии исследований в данных областях. К сожалению, он не свободен от редакционных огрехов (опечатки, пропуск отдельных слов, грамматическая несогласованность). Например, на с. 12 есть фраза «их реакционная определяется природой лигандов и относительным зарядом», где, очевидно, пропущено слово «способность» и, что более существенно, отсутствует указание на роль растворителя, которая тоже может быть определяющей. На с. 14 и с. 40 в отношении механизмов реакций используется термин «механический путь»; более уместным было бы говорить о *механистических* путях. На с. 19 в таблице 3 в формулах никотинамидов отсутствует атом водорода в концевой амидной группе (должно быть CONH₂). В некоторых случаях приходится догадываться о значении термина («гетероцическом» - с. 41; «мономелиламиноборан» - с. 49). Смысл фразы на с. 66 «другие описанные системы на основе соединений марганца об низкую эффективность при получении водорода» остается туманным. На с. 90, говоря о том, что «металлоцикл MnPC стерически менее напряжен, чем в 7a, на что указывает меньшее значение угла укуса 28.5° против 29.5°» автор, конечно, думая о металлоцикле, скорее всего хотел сделать прямо противоположное утверждение – для меньших углов укуса логичнее ожидать большего стерического напряжения.

В экспериментальной части приведен перечень использованных реактивов, аналитического оборудования, программного обеспечения. Приведены методики физико-химических и каталитических экспериментов, а также синтез и характеристики описанных в работе соединений марганца (I). В качестве объектов исследования были выбраны карбонильные комплексы (карбонилгидриды и карбонилгалогениды) Mn(I) с бидентатными лигандами (L-L) $dppm$, Ph_2PCH_2NHC , $Ph_2P-CH(Ph)-NHC$, $CH_2(NHC)_2$, где NHC – N-гетероциклический карбен, общей формулы $[XMn(CO)_3(L-L)]$. В качестве

акцепторов гидрид-иона использовались карбокатионы ($\text{Ph}_3\text{C}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$) и кислоты Льюиса ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$). В качестве акцепторов протона использовались сильные основания $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NK}$ и ${}^i\text{Pr}_2\text{NLi}$. Использовалась стандартная техника Шленка. В качестве субстратов в каталитическом гидрировании использовались ароматические кетоны ацетофенон и бензофенон. Для каталитического дегидрирования в качестве субстратов использовались аминборан BH_3NH_3 и его N-метил, N- ${}^i\text{Bu}$ и N-диметил производные. Исследования механизмов реакций проводили методами ИК и ЯМР-спектроскопии как при комнатной, так и при пониженных температурах в различных растворителях. Проводился мониторинг выделения водорода. Все экспериментальные данные подробно запротоколированы и не дают оснований сомневаться в их воспроизводимости и надежности используемых методик. Для оценки возможных механизмов использовались квантово-химические расчеты методом функционала плотности.

Обсуждение результатов состоит из трех разделов, в которых изложены основные результаты.

В первой части обсуждаются реакции переноса гидрида от комплексов *fac*- $[\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{LL})]$. Обнаружен интересный факт, заключающийся в изомеризации с образованием аддуктов $\{mer\text{-}[\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{LL})]\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}$ в качестве ключевой стадии; при этом кинетическая гидридность при изомеризации повышается. Отметим, что при проведении реакции в хлорированных углеводородах (CH_2Cl_2 , BuCl) зафиксировано образование в качестве конечных продуктов комплексов типа $[(\text{S})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{LL})]^+$, в которых, по мнению автора, молекула растворителя образует *нековалентную* связь (несмотря на наличие неподеленных пар на атомах галогена) через атом галогена с атомом марганца. Несмотря то, что для этих комплексов проводились квантовохимические расчеты, характеристики такого связывания (длина, энергия, наличие и характер критических точек) в диссертации не обсуждаются.

Еще одно замечание касается того, что на с. 76 на рис. 10а приводится зависимость равновесной концентрации *fac*- $[\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{dppm})]$ и *mer*- $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{LL})]^+$ от температуры. При этом каждому значению температуры отвечают не одно, а два значения концентрации каждого компонента; пояснения же отсутствуют. Означает ли такое представление данных, что в эксперименте подход к равновесию осуществлялся как путем нагревания, так и путем охлаждения реакционной смеси?

Депротонирование *fac*- $[\text{HMn}(\text{CO})_3(\text{LL})]$ может идти как по атому металла, так и по метиленовому звену лиганда L-L, в зависимости от растворителя. Введение фенильного заместителя усиливает кислотный

характер метиленового звена. При этом при депротонирования *fac*-[HMn(CO)₃(dppm)] с помощью (Me₃Si)₂NK в тетрагидрофуране зафиксирован продукт K[*fac*-6], для которого предполагается, на основании спектральных данных депротонирование метиленового мостика лиганда dppm с сохранением гидридного лиганда. На фоне закономерного смещения частот валентных колебаний CO в область низких волновых чисел при появлении отрицательного заряда на координационной сфере странным выглядит появление дополнительной полосы около 1840 см⁻¹, хотя не предполагается ни изменение числа координированных лигандов CO, ни изомеризация комплекса (рис. 20, с. 87; рис. 22, с. 88). Еще более странно, что на с. 89 в табл. 13 частоты CO для K[*fac*-6] табулированы как 1957, 1871 и 1876 см⁻¹, что лишь для первых двух величин соответствует приведенным рисункам. В тоже время в ацетонитриле, как и можно было ожидать, K[*fac*-6] демонстрирует только две полосы при 1957 и 1870 см⁻¹. В тексте диссертации эти различия никак не комментируются.

В следующем разделе работы установлено, что во внешнесферном межмолекулярном механизме гидрирования кетонов с бромидными комплексами *fac*-[BrMn(CO)₃(Ph₂PC(H)(R)NHC)] в качестве прекатализаторов ключевыми интермедиатами являются анионные гидридные комплексы *fac*-[HMn(CO)₃(Ph₂PC(R)NHC)]⁻ (в выводе 4 в формуле опечатка – лиганд там написан в нейтральной форме). Введение фенильного заместителя в метиленовый мостик лиганда примерно в два раза повышает активность катализатора. Авторами проведено подробное исследование, включая квантовохимическое моделирование, и приведены убедительные аргументы в пользу предлагаемого неклассического механизма активации. Однако при этом остался незатронутым следующий вопрос: если в процесс каталитической реакции генерируется анионная форма, имеющая карбанионный характер, не будет ли она также подвергаться атаке карбонильной группой кетона с образованием соответствующей C-C связи, что должно приводить к деактивации катализатора и ограничению числа каталитических циклов. Если это действительно один из путей деактивации, возможно ли продление активности катализатора введением более объемного, чем фенил, заместителя в мостик, такого как мезитил?

Наконец, последний раздел работы посвящен каталитическому дегидрированию амин-боранов. Чрезвычайно интересным является вывод о том, что активация B-H и N-H связей в амин-боранах в системе *fac*-[BrMn(CO)₃(L-L)]/NaBPh₄ происходит за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов Mn(I), образующихся из общего моноядерного предшественника. При этом каталитическая система на основе

$fac\text{-}[\text{BrMn}(\text{CO})_3(\text{CH}_2(\text{NHC})_2)]$ обеспечивает рекордную производительность дегидрирования диметиламин-борана, в 50 раз превышающую таковую для известных катализаторов на основе 3d-металлов.

Все эти замечания, сделанные по ходу рассмотрения работы, носят редакторский или дискуссионный характер и не снижают положительного впечатления от высокого уровня работы диссертанта. Диссертация написана хорошим научным языком, все полученные в диссертационной работе результаты являются достоверными, а сделанные выводы – научно обоснованными. Основные результаты работы докладывались на 3 национальных и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в международных журналах из списка ВАК Минобрнауки РФ, а также 3 тезисов докладов.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Таким образом, диссертация Гуляевой Екатерины Сергеевны соответствует специальностям 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия и по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости полностью отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»).

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия.

Отзыв составил:

Г.н.с. ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
д.х.н., проф. РАН Соколов Максим Наильевич



630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, ИНХ СО РАН

Тел. +7 (383) 330-9490

E-mail: caesar@niic.nsc.ru

04 сентября 2024 г.



Подпись ЗАВЕРЯЮ
Уч. секретарь ИНХ СО РАН
О.А. ГЕРАСЬКО
"04" 09 2024