

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гуляевой Екатерины Сергеевны  
«КООПЕРАЦИЯ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД И МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ В КАТАЛИЗИРУЕМЫХ  
КОМПЛЕКСАМИ МАРГАНЦА РЕАКЦИЯХ (ДЕ)ГИДРИРОВАНИЯ»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальностям 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и  
1.4.4 – Физическая химия.

Исследования, направленные на поиск новых режимов кооперации металл-лиганд и металл-металл для разработки более эффективных катализаторов процессов гидрирования и дегидрирования, представляют собой одну из ключевых задач современной химической науки. Использование соединений марганца(II), более доступного и экологичного металла по сравнению с благородными металлами, традиционно используемыми в подобных реакциях, является особенно важным. Более того, существующие на данный момент работы в области гомогенного гидрирования и дегидрирования комплексами марганца(II) с бидентатными лигандами, лишь ограниченно рассматривают механизмы этих каталитических реакций. Поэтому исследования, описанные в данной диссертационной работе, направленные на углубленное изучение механизмов каталитических реакций с переносом ионов водорода с использованием современных физико-химических методов являются важными и актуальными.

Диссертационная работа Гуляевой Екатерины Сергеевны посвящена разработке новых способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца(II) с бидентатными лигандами в процессах гидрирования и дегидрирования.

В результате проведенного исследования автором был исследован перенос гидрида от комплексов  $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$  к кислотам Льюиса ( $[Ph_3C](B(C_6F_5)_4, B(C_6F_5)_3)$ ) сопровождается изомеризацией в более реакционноспособные частицы с *меридиональной* геометрией. Показано, что депротонирование комплексов  $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$  зависит от природы растворителя и оснований, и приводит к важным анионным гидридным интермедиатам, способствующим гидрированию кетонов. Также, Гуляевой Е.С. впервые показано, что при дегидрировании амин-боранов системой  $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3Br]/NaBPh_4$  активация N–H и B–H связей происходит за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов Mn(II). Кроме этого, автором разработана система на основе  $fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3Br]/NaBPh_4$  с рекордной производительностью для дегидрирования диметиламин-борана ( $TON > 18200, TOF > 1200 \text{ ч}^{-1}$ ).

Полученные результаты имеют не только практическую ценность для дизайна новых высокоэффективных каталитических систем, но и фундаментальное значение для понимания природы каталитических процессов. Они подчеркивают ключевую роль кооперации между металлом и лигандом, а также между самими металлами. Это открывает перспективы для дальнейшего развития данной области исследования.

Автореферат работы грамотно изложен, а также хорошо иллюстрирован, однако по работе возникает несколько вопросов. Утверждается, что скорость реакции комплексов с  $BAr_3$  увеличивается при возрастании донорности лиганда в ряду:  $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H] < fac\text{-}[(P-NHC)Mn(CO)_3H] \lll fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3H]$ . Однако в этом ряду также увеличивается и размер металлоцикла, учитывался ли этот вклад? Автором обнаружено, что введение фенильного заместителя в мосту NHC–фосфинового лиганда комплексов



Mn(I) увеличивает кислотность связи С-Н в мосту лиганда и стабилизирует анионный гидридный комплекс, приводя к увеличению каталитической активности процесса гидрирования кетонов. Возможно ли достичь еще большей каталитической эффективности, используя вместо фенила более стерически загруженные или акцепторные заместители? Эти вопросы не затрагивают основных положений диссертационной работы и не носят принципиального характера.

Гуляевой Е.С. проведено интересное, логично спланированное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Диссертационная работа представляет собой цельный обоснованный материал с грамотно поставленной задачей и экспериментальным ее решением. Использование современных физико-химических методов (ИК и ЯМР спектроскопия, РСА, элементный анализ и другие) и грамотная интерпретация полученных с их помощью данных определяют достоверность результатов и сделанных автором выводов. Результаты работы опубликованы в виде 4 статей в международных журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, соответствующих требованиям ВАК РФ, и 3 тезисах докладов.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа Гуляевой Е.С. «КООПЕРАЦИЯ МЕТАЛЛ-ЛИГАНД И МЕТАЛЛ-МЕТАЛЛ В КАТАЛИЗИРУЕМЫХ КОМПЛЕКСАМИ МАРГАНЦА РЕАКЦИЯХ (ДЕ)ГИДРИРОВАНИЯ» по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в текущей редакции), а ее автор, Гуляева Е.С., заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 – Физическая химия.

Старший научный сотрудник  
"Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова –  
Обособленного структурного подразделения Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки  
«Федеральный исследовательский центр «Казанский  
научный центр Российской академии наук»  
к.х.н.

З.Н. Гафуров

07 октября 2024 года

Контактная информация  
Адрес: 420088 Казань, ул. Арбузова, д.8  
Тел.: +7 906 3325513  
e-mail: gafurov.zufar@iopc.ru

