

"УТВЕРЖДАЮ"

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук
чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Буряк А.К.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Переход от систем каталитического (де)гидрирования с использованием комплексов тяжелых переходных, в том числе, благородных металлов к системам на основе комплексов существенно более доступных и экологичных $3d$ -металлов является *актуальной задачей* современной химии. В рамках диссертационного исследования Гуляевой Екатерины Сергеевны данная задача решалась на примерах гидридных комплексов марганца(I) с бидентатными лигандами, содержащими N-гетероциклические карбеновые и/или фосфиновые группы.

Целью работы стал поиск способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца(I) с бидентатными лигандами в процессах гидрирования и дегидрирования. Для достижения данной цели автором были проведены три взаимодополняющих блока исследований – (1) определение механизмов, а также термодинамических и кинетических характеристик переноса гидрида и протона от комплексов fac - $[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к кислотам Льюиса в зависимости от природы бидентатных лигандов; (2) исследование механизмов активации водорода и каталитического гидрирования кетонов в присутствии гидридных комплексов Mn(I) с NHC-фосфиновыми лигандами и (3) исследование каталитической активности комплексов fac - $[(L-L')Mn(CO)_3Br]$ в реакции дегидрирования амин-боранов.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка публикаций автора и списка литературы, содержащего 269 ссылок. *Автореферат* диссертации полностью отражает содержание проделанной работы. Работа написана грамотным языком, хорошо оформлена и содержит незначительное количество опечаток и неудачных выражений.

Литературный обзор посвящен систематизации данных по всем направлениям работы. В обзоре представлены концепции термодинамической и кинетической гидридности, методологические подходы к определению данных параметров и изучению реакций переноса гидрида с использованием комплексов *3d*-металлов, рассмотрены различные типы механизмов активации и переноса водорода, а также металл-лиганд и металл-металл кооперируемой активации инертных связей в реакциях гидрирования непредельных соединений и дегидрирования аминборанов.

В разделе 2.1 *Обсуждения результатов* исследованы процессы переноса гидрида от гидридных комплексов марганца(I) к кислотам Льюиса. С использованием ИК-мониторинга, спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P и квантово-химических расчетов впервые показано, что реакции протекают через *fac/mer*-изомеризацию комплексов; определены кинетические параметры ряда исследуемых процессов. Также исследованы процессы депротонирования комплексов и показано, что продукты реакции зависят от природы растворителя – так, в относительно неполярном ТГФ реакция заканчивается на депротонировании мостикового лиганд, тогда как в ацетонитриле происходит дальнейшая трансформация комплекса с переносом протона от марганца к CH -группе лиганда.

В разделе 2.2 исследованы комплексы Mn(I) с незамещенным и фенилзамещенным NHC -фосфиновыми лигандами. Показано, что фенилзамещенный комплекс проявляет более высокую каталитическую активность в реакции гидрирования ацетофенона, спектроскопическое и квантово-химическое исследование механизмов данной реакции позволило предположить и обосновать внешнесферный межмолекулярный механизм реакции, а также объяснить увеличение активности катализатора при введении фенильного заместителя.

В разделе 2.3 проведено исследование каталитического дегидрирования аминборанов под действием комплексов Mn(I) . Найдены условия, при которых дегидрирование диметиламин-борана, DMAVB протекает с исключительно-высокой эффективностью ($\text{TON} > 18000$; $\text{TOF} 1200 \text{ ч}^{-1}$) в присутствии всего лишь 0.005 мол.% катализатора $\mathbf{3}^{\text{Br}}$, что во много раз превосходит известные каталитические системы

с участием комплексов других $3d$ -металлов. Экспериментальное исследование, в том числе, с измерением кинетических изотопных эффектов и квантово-химическое моделирование позволили предложить механизм дегидрирования ДМАВ, протекающий за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов Mn(I), образующихся в реакционной смеси из общего монометаллического предшественника.

В *Экспериментальной части* перечислены приборы и методы исследования, использованные в диссертационной работе, а также подробно описаны методики синтеза комплексов и приведены их спектральные характеристики.

По результатам работы сформулированы выводы, подтверждающие *научную новизну*, а также *теоретическую* и *практическую значимость* проведенного исследования. Возможность использования найденных закономерностей между структурой комплексов Mn(I) и их каталитическими свойствами определяет *перспективы* дальнейшего развития темы, которые могут привести к разработке новых каталитических систем для активации инертных связей.

При прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Вместе с тем, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания.

1. По итогам литературного обзора было бы уместно сделать заключение, обозначающее пробелы в исследовании и применении комплексов марганца(I), что позволило бы мотивировать выбор лигандного окружения в объектах, исследованных в рамках диссертационной работы.

2. Можно поспорить с утверждением о временной шкале реакций, изучаемых методом электронной спектроскопии поглощения (>10 с, таблица 2, стр. 17), поскольку некоторые современные спектрофотометры могут регистрировать весь спектр поглощения за миллисекунды.

3. В работе активно использовались квантово-химические расчеты, при этом большинство расчетов было выполнено с использованием гибридного функционала ω B97XD с поправками на дальное действие и дисперсионные взаимодействия, тогда как при расчетах механизмов депротонирования ННС-фосфиновых комплексов и активации водорода (стр. 93) был использован существенно более низкоуровневый локальный функционал плотности BP86. Чем обусловлен выбор функционалов в каждом из рассмотренных случаев и вводились ли дисперсионные поправки при расчетах на уровне BP86/def2-TZVP?

4. Какой алгоритм был использован для поиска переходных состояний в описанных в работе механизмах?

5. Было бы интересно рассмотреть природу нековалентных взаимодействий, которые могли бы приводить к стабилизации переходных состояний и интермедиатов в реакциях с участием комплексов с фенил-замещенным ННС-фосфиновым лигандом.

6. Сравнение экспериментальных и расчетных положений полос колебаний карбонильных групп было проведено только для депротонированных комплексов $[fac-13b]^-$ с противоионами Li^+ и K^+ (стр. 100). Было бы интересно провести аналогичное сравнение результатов теоретического моделирования с экспериментально зафиксированными спектральными характеристиками других интермедиатов, например, *mer*-изомера в разделе 2.1.

7. Возможно ли исходя из представлений о механизме реакции гидрирования кетонов предположить, как именно нужно модифицировать лигандное окружение, чтобы реализовать эту реакцию в энантиоселективном варианте?

8. Выдающийся результат, связанный с обнаружением исключительной каталитической активности комплекса 3^{Br} в реакции дегидрирования DMAВ и дополнительным увеличением этой активности в темноте (стр. 108) требует более глубокого изучения негативной роли света в данной реакции. Автор справедливо отмечает, что в темноте может подавляться фотоактивируемое выделение СО (стр. 111), однако в литературном обзоре отмечается, что такая фотоактивация, как правило, происходит под действием ультрафиолетового излучения, тогда как в проведенной работе об условиях освещения не сказано, и можно предположить, что речь идет об обычном дневном свете.

9. Один и тот же ИК-спектр повторяется на рисунках 1, 5 и 9. Более того, рисунки 5 и 9 эквивалентны, при этом, согласно подписи, на рисунке 9 в части В) должен быть приведен ИК-спектр, тогда как на самом деле здесь приведен спектр ЯМР.

10. На рисунке 3В следовало бы привести интегральные интенсивности сигналов в спектре $^{31}P\{^1H\}$ для сопоставления с рисунком 3А, а на рисунке 28 следовало бы привести значения химических сдвигов сигналов протонов для более наглядного сравнения представленных данных с рисунком 27.

11. В работе имеется некоторое количество несогласованных предложений, особенно в литературном обзоре, а также неудачных, на взгляд составителя отзыва, выражений, например, «абстракция бромиды» (стр. 122 и автореферат). Было бы уместно также дать объяснение термину «Угол укуса» (стр. 93).

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а замечания по оформлению носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от выполненной на высоком уровне работы.

Результаты, полученные в диссертационном исследовании, могут быть *рекомендованы* к дальнейшему использованию в работе научных коллективов, занимающихся органическим синтезом с использованием реакций образования связей C-N, в том числе, в синтезе физиологически-активных и гетероциклических соединений в таких организациях как ИОХ РАН, ИФАВ РАН, ИК СО РАН, МГУ, СПбГУ, КФУ, ТПУ, ИИХ СО РАН, а также в педагогической практике при ведении современных курсов органической химии.

В целом диссертация, выполненная Гуляевой Екатериной Сергеевной, заслуживает высокой оценки как большое и результативное экспериментальное исследование. Полученные результаты являются *достоверными*, для их получения был привлечен широкий набор современных физико-химических и теоретических методов исследования. Работа *апробирована* при участии в работе трех профильных конференций, а результаты *опубликованы* в четырех статьях в профильных журналах, в том числе, входящих в первый квартиль по системе WoS.

Защита по двум специальностям полностью оправдана, поскольку содержание диссертационной работы соответствует *паспортам специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений* в пунктах (3) Исследование механизмов и стереохимии химических реакций, (6) Выявление закономерностей типа «структура – свойство» и (7) Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений; *1.4.4 – Физическая химия* в пунктах (1) Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, (8) Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц.

В представленной научно-квалификационной работе *решена научная задача* идентификации явлений кооперации металл-лиганд и металл-металл, определяющих каталитическую активность комплексов марганца в реакциях (де)гидрирования. Таким образом, диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г, № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Гуляева Екатерина Сергеевна *заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук* по

специальностям 1.4.8 - Химия элементоорганических соединений и 1.4.4 - Физическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании коллоквиума секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 177 от 25 сентября 2024 г.).

Отзыв составил:

Д.х.н., проф. РАН, в.н.с. лаборатории
новых физико-химических проблем
ИФХЭ РАН,

119071, Москва, Ленинский проспект
31, корп. 4

e-mail martynov@phychе.ac.ru

тел. 8(903)174-62-45


Мартынов
Александр Германович

Подпись руки

Мартынова А.Г. заверяю

Секретарь Ученого совета ИФХЭ

РАН, к.х.н.


Варшавская
Ираида Германовна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

+7 (495) 955 44 87 dir@phychе.ac.ru <http://www.phychе.ac.ru/>

26.09.2024 г.