

УТВЕРЖДАЮ
директор ИНЭОС РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов

«29» мая 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Кооперация металл-лиганд и металл-металл в катализируемых комплексами марганца реакциях (де)гидрирования» **выполнена** Гуляевой Екатериной Сергеевной в лаборатории гидридов металлов (№119) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). В период выполнения диссертационной работы (2020–2024 гг.) она обучалась в очной аспирантуре ИНЭОС РАН, и в настоящее время работает в лаборатории гидридов металлов ИНЭОС РАН в должности младшего научного сотрудника.

В июне 2020 года Гуляева Е.С. окончила химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, получив дипломом по специальности 04.05.01 "Фундаментальная и прикладная химия".

Удостоверения о сдаче кандидатских экзаменов выданы в 2024 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научные руководители:

Доктор химических наук Филиппов Олег Андреевич, ведущий научный сотрудник лаборатории гидридов металлов ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Кандидат химических наук Осипова Елена Сергеевна, научный сотрудник лаборатории гидридов металлов ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного научного коллоквиума лаборатории Гидридов металлов, лаборатории Алюминий- и борорганических соединений, лаборатории пи-Комплексов переходных металлов и лаборатории Фотоактивных супрамолекулярных систем с участием трёх членов диссертационного совета ИНЭОС РАН.

В ходе обсуждения были заданы следующие вопросы:

д.х.н. В.И. Брегадзе

Вопрос: Известно, что ННС-карбены могут проявлять каталитическую активность в реакциях гидрирования и дегидрирования. Доказывали ли вы, что в процессе дегидрирования амин-боранов не происходит декоординации ННС-лиганда и, соответственно, побочного процесса, который может вносить вклад в результаты каталитических исследований?

Ответ: В процессе спектрального мониторинга каталитического процесса в реакционной смеси не было обнаружено свободных карбенов и других продуктов, свидетельствующих о разложении комплекса путём декоординации ННС-лиганда, поэтому возможность каталитического дегидрирования амин-боранов ННС-карбенами была исключена.

д.х.н. Д.А. Логинов

Вопрос: *Образование тримолекулярного комплекса в качестве ключевого интермедиата дегидрирования диметиламин-борана представляется не выгодным с точки зрения энтропийного фактора. Из каких расчетных и экспериментальных данных вы делаете вывод, что интермедиат имеет строение тройного комплекса?*

Ответ: Предположение об образовании тройного комплекса было сделано на основании существующих результатов для других биметаллических систем. Согласно квантово-химическим расчётам образование тройного комплекса термодинамически выгодно с точки зрения энтальпии и свободной энергии Гиббса, и теоретически рассчитанная энергия активации стадии переноса протона соответствует значению, полученному экспериментально.

д.х.н. О.А. Фёдорова

Вопрос: *Чем обусловлен выбор хлорбензола в качестве растворителя для каталитического дегидрирования амин-боранов?*

Ответ:

Выбор хлорбензола был обусловлен его низкой координирующей способностью, которая не препятствует взаимодействию катализатора с субстратом, и достаточно высокой полярностью для стабилизации катионных интермедиатов. Кроме того, хлорбензол обладает высокой температурой кипения, благодаря чему проведение реакции дегидрирования при 50–60°C не приводило к наличию высокого давления паров растворителя в закрытой системе.

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Е.С. Гуляевой посвящена актуальным фундаментальным и прикладным проблемам в области элементоорганической и физической химии. Она направлена на поиск

способов кооперативной активации инертных связей комплексами марганца(І) с бидентатными лигандами в процессах гидрирования и дегидрирования. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы четко и обосновано сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнениям.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Предложен механизм процесса переноса гидрида от комплексов $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к кислотам Льюиса $B(C_6F_5)_3$, $[Ph_3C]B(C_6F_5)_4$ где ключевой стадией является образование нековалентно связанных аддуктов с *меридиональной* геометрией, обладающих повышенной кинетической гидридностью. Катионные комплексы и нековалентно связанные аддукты с *меридиональной* геометрией впервые охарактеризованы экспериментально.
2. Получены активационные параметры реакции переноса гидрида от комплексов $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ к $B(C_6F_5)_3$. Кинетическая гидридность возрастает при увеличении донорных свойств лиганда: $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H] < fac\text{-}[(P-NHC)Mn(CO)_3H] \lll fac\text{-}[(bisNHC)Mn(CO)_3H]$.
3. В присутствии сильных оснований (LDA, KHMDS) комплексы $fac\text{-}[(L-L')Mn(CO)_3H]$ депротонируются по СН-мосту фосфинового лиганда с образованием анионных гидридных комплексов в растворе ТГФ. В случае $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3H]$ использование более полярного растворителя приводило к миграции протона от Mn-H и образованию анионных комплексов $fac\text{-}[(dppm)Mn(CO)_3]^-$.
4. Анионные гидридные комплексы $fac\text{-}[(Ph_2PCH(R)(NHC))Mn(CO)_3H]^-$ (R = H, Ph) являются ключевыми интермедиатами во внешнесферном межмолекулярном механизме гидрирования кетонов соответствующими

бромидными комплексами Mn(I). Показано, что введение фенильного заместителя увеличивает кислотность связи C-H в мосту лиганда, стабилизирует анионный гидридный комплекс Mn(I), и облегчает гетеролитическую активацию водорода, что приводит к увеличению каталитической активности.

5. При дегидрировании амин-боранов системой *fac*-[(L-L')Mn(CO)₃Br] и NaBPh₄ активация N-H и B-H связей происходит за счет межмолекулярной кооперации катионного и гидридного комплексов Mn(I), образующихся в реакционной смеси из общего монометаллического предшественника, что отличается от ранее изученных биметаллических систем на основе двух разных металлов.
6. Разработана высокоэффективная каталитическая система для дегидрирования амин-боранов (Me₂NHBH₃, MeNH₂BH₃, *t*BuNH₂BH₃, NH₃BH₃) на основе *fac*-[(bisNHC)Mn(CO)₃Br]/NaBPh₄ с рекордной производительностью для диметиламин-борана (TON > 18200, TOF > 1200 ч⁻¹), превосходящая существующие катализаторы на основе 3d металлов более чем в 50 раз.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования, включая постановку задач, обзор и анализ литературы, дизайн и проведение синтетических, физико-химических и каталитических экспериментов, анализ и интерпретацию результатов, а также их апробация и подготовка к публикации.

Основное содержание работы отражено в 4 научных публикациях в журналах, индексируемых в международных системах научного цитирования, и 3 тезисах в сборниках докладов научных конференций.

Диссертационная работа «Кооперация металл-лиганд и металл-металл в катализируемых комплексами марганца реакциях

(де)гидрирования» Гуляевой Екатерины Сергеевны полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемых к диссертационным работам и **рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. – Физическая химия.**

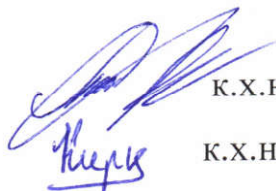
Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории Механизмов реакций, лаборатории Гидридов металлов, лаборатории Алюминий- и борорганических соединений, лаборатории пи-Комплексов переходных металлов и лаборатории Фотоактивных супрамолекулярных систем с участием трёх членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 27 мая 2024 года.

На заседании присутствовали 13 человек: д.х.н. В.И. Брегадзе (член совета), д.х.н. Д.А. Логинов (член совета), д.х.н. О.А. Фёдорова (член совета), д.х.н. Е.С. Шубина, д.х.н. Н.В. Белкова, д.х.н. А.О. Филиппов, д.х.н. Д.В. Муратов, к.х.н. Д.Н. Зарубин, к.х.н. Е.С. Осипова, к.х.н. В.А. Киркина, к.х.н. Н.В. Киреев, к.х.н. А.А. Титов, к.х.н. Е.М. Титова.

Результаты голосования:

«За» - 13 чел., «Против» - 0 чел., «Воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума



к.х.н. А.А. Титов

Секретарь коллоквиума



к.х.н. В.А. Киркина

Подписи к.х.н. А.А. Титова и к.х.н. В.А. Киркиной заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Е.Н. Гулакова.

