

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 17 октября 2024 г. № 24

О присуждении Гуляевой Екатерине Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кооперация металл-лиганд и металл-металл в катализируемых комплексами марганца реакциях (де)гидрирования» по специальностям 1.4.8. Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. Физическая химия принята к защите 25 июня 2024 г. (протокол заседания № 17) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Гуляева Екатерина Сергеевна, «03» июля 1997 года рождения. В 2020 году Гуляева Е.С. окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», г. Москва, с квалификацией «Химик. Преподаватель химии» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

В период подготовки диссертации Гуляева Е.С. обучалась в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН с 2020

по 2024 г, в настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в Лаборатории гидридов металлов.

Диссертация выполнена в Лаборатории гидридов металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научные руководители:

доктор химических наук, **Филиппов Олег Андреевич**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория гидридов металлов, ведущий научный сотрудник,

кандидат химических наук, **Осипова Елена Сергеевна**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория гидридов металлов, научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, Лаборатория строения металлоорганических и координационных соединений, заведующий лабораторией,

Соколов Максим Наильевич, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Лаборатория синтеза комплексных соединений, заведующий лабораторией,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, в своем положительном

отзыве, подписанном Директором ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук, профессором Буряком Алексеем Константиновичем, (заключение составлено Мартыновым Александром Германовичем, доктором химических наук, профессором РАН, ведущим научным сотрудником Лаборатории новых физико-химических проблем) указала, что диссертационная работа Гуляевой Екатерины Сергеевны полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции, а ее автор Гуляева Екатерина Сергеевна заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. Физическая химия. Результаты диссертационной работы Гуляевой Е.С. могут быть рекомендованы к дальнейшему использованию в работе научных коллективов, занимающихся исследованиями химии и реакционной способности координационных и металлорганических соединений, в том числе, исследованиями механизмов каталитических реакций в таких организациях как Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН, г. Москва), Институт физиологически активных веществ ФИЦ ПХФ и МХ РАН (ИФАВ РАН, г. Черноголовка), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН, г. Новосибирск), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ, г. Москва), Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ, г. Санкт-Петербург), Казанский федеральный университет (КФУ, г. Казань), Томский политехнический университет (ТПУ, г. Томск), Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (ИИХ СО РАН, г. Иркутск), а также в педагогической практике при ведении современных курсов по неорганической и металлорганической химии.

Соискатель имеет 4 опубликованные работы по теме диссертации в научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science). Диссертационное исследование представлено на 3 международных и всероссийских конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах. Основные работы:

1. **Gulyaeva E.S.**, Buhaibeh R., Boundor M., Azouzi K., Willot J., Bastin S., Duhayon C., Lugan N., Filippov O.A., Sortais J.B., Valyaev D.A., Canac Y. Impact of the Methylene Bridge Substitution in Chelating NHC - Phosphine Mn(I) Catalyst for Ketone Hydrogenation // Chem. Eur. J. – 2024. – Vol. 30. – № 22. – P. e202304201.
2. **Gulyaeva E.S.**, Osipova E.S., Kovalenko S.A., Filippov O.A., Belkova N.V., Vendier L., Canac Y., Shubina E.S., Valyaev D.A. Two active species from a single metal halide precursor: a case study of highly productive Mn-catalyzed dehydrogenation of amine-boranes via intermolecular bimetallic cooperation // Chem. Sci. – 2024. – Vol. 15. – № 4. – P. 1409–1417.
3. Osipova E.S., **Gulyaeva E.S.**, Kireev N.V., Kovalenko S.A., Bijani C., Canac Y., Valyaev D.A., Filippov O.A., Belkova N.V., Shubina E.S. *Fac-to-mer* isomerization triggers hydride transfer from Mn(I) complex *fac*-[(dppm)Mn(CO)₃H] // Chem. Commun. – 2022. – Vol. 58. – № 32. – P. 5017–5020.
4. **Gulyaeva E.S.**, Osipova E.S., Buhaibeh R., Canac Y., Sortais J.B., Valyaev D.A. Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes // Coord. Chem. Rev. – 2022. – Vol. 458. – P. 214421.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы от:

1. **Воткиной Д.Е.** к.х.н., научного сотрудника международной научно-исследовательской лаборатории «Невалентные взаимодействия в химии материалов» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и **Постникова П.С.**, д.х.н., профессора исследовательской школы химических и биомедицинских технологий

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»; 2. **Тимошкина А.Ю.**, к.х.н., доцента, доцента с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет»; 3. **Кройтора А.П.**, к.х.н., младшего научного сотрудника лаборатории новых физико-химических проблем Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук; 4. **Майорова В.Д.**, к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук; 5. **Брылёва К.А.**, д.х.н., профессора РАН, директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук;

Все отзывы положительные. В отзывах указывается, что диссертационная работа Гуляевой Е.С. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической и фундаментальной значимостью, научной новизной. В диссертационной работе выявлены необычные механизмы кооперации металл-лиганд и металл-металл, определяющие каталитическую активность комплексов марганца(II) в реакциях (де)гидрирования. Исследование является важным вкладом в элементоорганическую химию и физическую химию с точки зрения разработки эффективных каталитических систем для процессов каталитического гидрирования и дегидрирования различных субстратов. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие вопросы и замечания:

1. Эффективные константы скорости реакций, представленные в таблице 1, приведены для $n\text{BuCl}$. Факт использования галогенированных алканов как растворителя в восстановительных условиях является весьма спорным с учетом потенциальных реакций дегалогенирования, протекающих в восстановительных условиях. Оценивалась ли стабильность BuCl в условиях процесса?
2. Влияние заместителя в мосте лиганда оценивалось при сравнении фенильного заместителя и водорода. Принимались ли во внимание стерические эффекты данных групп?
3. Корректно было бы заменить обозначения изомеров *mer*- и *fac*- и название геометрий *меридиональная* и *фасиальная* на принятые в русскоязычной координационной химии *ос*- и *гран*- (для изомеров) и *осевая* и *граневая* (для геометрий) соответственно.

Выбор официальных оппонентов обусловлен тем, что д.х.н. Кетков С.Ю. и д.х.н. Соколов М.Н. являются крупными специалистами в области химии элементоорганических и координационных соединений, катализа, физической химии и молекулярной спектроскопии. **Выбор ведущей организации** обоснован тем, что Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук является одним из ведущих центров исследований в области физической химии и реакционной способности координационных соединений, включая квантово-химические расчеты и экспериментальные исследования процессов с участием металлокомплексных соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований **установлено**, что отщепление гидрид-иона от гидридных комплексов марганца(I), имеющих фасиальную геометрию, сопровождается изомеризацией в более реакционноспособные частицы с меридиональной геометрией. Согласно предложенному механизму, ключевой стадией является образование нековалентно связанных аддуктов кислот Льюиса

с гидридами в меридиональной конфигурации, обладающих повышенной кинетической гидридностью, которая увеличивается при последовательной замене фосфиновых групп на более электронодонорные *N*-гетероциклические карбены. Впервые **показано**, что анионные гидридные комплексы, образующиеся при депротонировании СН-моста фосфинового лиганда, являются важными интермедиатами во внешнесферном межмолекулярном механизме гидрирования кетонов комплексами Mn(I). **Обнаружено**, что введение фенильного заместителя облегчает бифункциональную активацию водорода за счет увеличения кислотности связи С–Н в мосту лиганда и стабилизации анионного гидридного комплекса Mn(I), приводя к увеличению каталитической активности. **Предложено**, что при дегидрировании амин-боранов системой на основе бромидных комплексов кооперативная активация N–H и B–H связей происходит за счет одновременного взаимодействия с катионным и гидридным комплексами Mn(I), образующимися в реакционной смеси из общего монометаллического предшественника, что является первым примером межмолекулярного гомобиметаллического механизма. **Разработана** высокоэффективная каталитическая система для дегидрирования амин-боранов с различными заместителями на основе бромидного комплекса с бидентатным *N*-гетероциклическим карбеновым лигандом, обладающая рекордной производительностью для диметиламин-борана, которая превосходит существующие катализаторы на основе 3d металлов более чем в 50 раз.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: полученные фундаментальные знания о механизмах каталитических реакций с переносом ионов водорода могут быть использованы для дизайна новых эффективных катализаторов для практически важных процессов. Обнаружение нового кооперативного механизма дегидрирования амин-боранов открывает возможность реализации альтернативных подходов в создании кооперативных систем активации инертных связей.

Значение полученных соискателем результатов исследования для **практики** подтверждается тем, что каталитическое гидрирование – один из

наиболее широко применяемых процессов гомогенного катализа, который востребован практически во всех отраслях химической промышленности. А разработка более эффективных катализаторов на основе соединений 3d металлов, в том числе марганца, представляет экономический и экологический интерес, благодаря широкой распространённости этих металлов в земной коре и относительно низкой токсичности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность результатов исследований обеспечивается комплексом современных физико-химических методов установления строения и свойств изучаемых соединений (ИК и ЯМР спектроскопия, РСА, элементный анализ) на сертифицированном оборудовании. Результаты экспериментов воспроизводимы и согласуются между собой.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии автора 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.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Вы по ходу доклада пользовались термином «кинетическая гидридность», можно пояснить, что это такое?
2. При дегидрировании амин-борана есть потенциальная возможность того, что механизм переноса водорода идёт так же, как он шёл когда, гидрировали кетон. Её можно исключить, если взять $Mn(CO)_5Br$, и тоже добавить натриевую соль и $NMn(CO)_5$. Было ли что-то такое сделано, чтобы подтвердить вот этот механизм.
3. Система гидрирования кетонов, совместима ли она с использованием в качестве источника водорода не молекулярного водорода, а спирта или каких-то других восстановителей? Не представляется проблемой наличие сильного основания? Не случится ли так, когда там источником водорода является спирт,

что он загасит основность калий бис(триметилсилил)амида, который там используется.

4. У вас гидридные интермедиаты образуются *in situ*, и всё-таки, какими методами Вы их характеризовали? Делали ли Вы ЯМР на разных ядрах, чтобы было видно гидридный интермедиат? Или рентген, если что-то удавалось выделить?

5. У вас есть фосфорный ЯМР спектр с развязкой от протона, а спектр без развязки, даст возможность увидеть константу $^2J_{PH}$, если есть интермедиат. Там будет расщепление? Почему не регистрировали фосфорные спектры без развязки по протону?

6. Зачем в фосфоре развязка от протона, если Вы хотите увидеть константу на фосфоре от протона?

7. Вы показывали большую схему, когда у вас был тримолекулярный продукт: амин-боран и две молекулы катализатора. Вы порядок реакции по катализатору определяли?

8. Вы работаете при комнатной температуре, значит, у вас kT приблизительно одна килокалория на моль, да, порядок такой. А как у вас получается до третьего знака определять, если у вас ошибка во втором знаке? То есть, у вас не может быть 11.8, у вас 11 плюс-минус 1, как минимум.

9. Как Вы видите перспективы использования таких систем в энантиоселективном катализе, с учетом этого механизма? Можно их использовать?

10. Сравнение каталитических систем по эффективности проведения процессов гидрирования, дегидрирования проводилось с учетом условий проведения реакций и стабильности ваших катализаторов, или Вы оценивали один параметр «эффективность» гидрирования и дегидрирования? Вот насколько можно сравнивать системы, которые известны по всем параметрам, и которые Вы разрабатываете?

11. Может имеет смысл брать не бидентатные, а тридентатные лиганды типа триспиразоллилбората, и там не будет никакого обращения, так как это

достаточно жёсткие системы, и тогда, может быть, можно реализовать энантиомерный катализ?

Соискатель Гуляева Е.С. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

1. Кинетическая гидридность – это характеристика процесса переноса гидрид-иона к выбранному акцептору гидрида. Это кинетический параметр, он характеризуется или скоростью реакции переноса гидрида, или же энергией активации данной реакции.
2. Реакцию с пентакарбонильным комплексом марганца мы не проводили, хотя, это хорошая идея, спасибо. В данном случае, действительно, мы можем исключить механизм, когда у нас участвует металл-лиганд кооперация, то есть через мостик, обратная реакция, за счёт того, что для таких комплексов она протекает в условиях наличия сильного основания. В нашем случае невозможно депротонировать мостиковое положение лиганда.
3. Да, система с P–NHC лигандом пригодна для использования в реакциях трансферного гидрирования. В качестве источника водорода используется изопропиловый спирт, однако необходимы очень высокие температуры. Да, побочная реакция депротонирования – один из методов дезактивации сильного основания (уменьшения pK_a основания).
4. Данные анионные гидридные интермедиаты мы характеризовали *in situ* методами ИК, ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопии (указано на слайде). При комнатной температуре комплексы живут ограниченное количество времени.
5. В протонных спектрах видно сцепление гидрида на атоме фосфора, соответственно, такой же эффект будет и в фосфорном ЯМР спектре. Без развязки мы не регистрировали фосфорные спектры. Мы охарактеризовали только константу $^2J_{\text{PH}}$, исходя из протонного спектра. дополнительную характеристику мы проводили методом углеродного ЯМР.

6. Мы не ставили перед собой цель увидеть константу на фосфоре от протона. Мы хотели охарактеризовать данный комплекс методами ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ЯМР, так как думали, что этого достаточно.

7. Мы определили порядок по катализатору. Он первый при наличии такой двойной частицы. Мы это кинетически доказали. Мы использовали квазистационарное приближение для расчётов, и скорость определяющая стадия, действительно, зависит от концентрации исходного комплекса в первой степени.

8. Первая цифра с величиной до третьего знака рассчитана методом DFT. Спасибо за замечание.

9. Использование таких систем в энантиоселективном катализе, к сожалению, невозможно, потому что они изомеризуются через образование меридионального изомера, а это происходит за счет вращения лиганда. И, получается, создать такой лиганд, который бы зафиксировал какое-то одно положение, не представляется возможным.

10. Мы сравнивали эффективность нашей системы по нескольким параметрам – количество оборотов реакции, скорость оборотов реакции, соответственно, значения TON и TOF реакции, которые характеризуют стабильность нашей системы и ее активность. Также мы сравнивали загрузку катализатора и условия. Например, мы сравнивали наличие сильных оснований, насколько они доступны, насколько они высоки по pK_a . Также мы обращали внимание на температуру реакции.

11. Бидентатные системы в некоторых случаях превосходят по эффективности тридентатные. Экономически и синтетически данные комплексы более выгодны. Если необходимо, действительно найти энантиоселективный процесс, то нужны тридентатные. Это зависит от цели проведения каталитической реакции.

На заседании 17 октября 2024 г. диссертационный совет принял решение за разработку высокоэффективной каталитической системы дегидрирования амин-боранов и обнаружение трёх новых механизмов кооперации металл-

лиганд и металл-металл, определяющих каталитическую активность комплексов марганца(I) в реакциях (де)гидрирования, получение количественных термодинамических характеристик новых систем, систематизацию результатов, вносящих значительный теоретический и практический вклад в развитие элементоорганической и физической химии, присудить Гуляевой Екатерине Сергеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений и 6 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя

диссертационного совета 24.1.161.01

д.х.н.

Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01

к.х.н.

Ольшевская Валентина Антоновна



17 октября 2024 г.