Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Некрасова Романа Игоревича
«ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С ИМИНОФОСФОНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Поиск новых комбинаций строительных блоков координационных соединений – металлоцентров и лигандов лежит в основе решения ***актуальной*** задачи современной химии, связанной с разработкой новых каталитических систем для органического синтеза. С этой ***целью*** в диссертационной работе Романа Игоревича Некрасова были впервые синтезированы полусэндвичевые комплексы родия(III) с κ^2-N,N-гетероаллильными иминофосфонамидными (NPN) лигандами и исследованы особенности их химических свойств в широком круге химических реакций.

Литературный обзор, представленный автором, систематизирует, в частности, примеры синтеза, исследования структуры и химических свойств как полусэндвичвых комплексов родия с κ^2-N,N-моноанионными амин-амидным, аминопиридинатными и гуанидинатными лигандами, так и комплексов платиновых металлов с NPN-лигандами. Проведенный автором анализ позволил, с одной стороны, продемонстрировать интерес к использованию подобных комплексов в качестве катализаторов различных химических трансформаций, а с другой – обозначить проблемное поле, связанное с полным отсутствием информации о NPN-комплексах родия, при том, что комплексы с такими лигандами, хоть и в ограниченном количестве, но всё же известны для большинства металлов Периодической системы.

В ***Обсуждении результатов*** рассмотрены методы синтеза и особенности физико-химических свойств трех базовых иминофосфонамидных 18*e*-комплексов родия(III) состава [Cp*RhCl(NPN)], а также их катионных 16*e*-производных с ненуклеофильными анионами.

Вся проведенная автором работа наглядно демонстрирует, как особенности атомно-электронного строения комплексов [Cp*RhCl(NPN)] определяют специфику их реакционной способности, заключающуюся, прежде всего, в склонности к переходу 18*e*-форм в 16*e*-формы за счет диссоциации хлоридных лигандов даже в сравнительно малополярных средах. Можно сказать, что наблюдается инверсия реакционной способности комплексов по сравнению с классическими представлениями о свойствах

координационных соединений – 16*e*-комплексы родия проявляют повышенную стабильность, а 18*e*-комплексы становятся, наоборот, более реакционноспособными. Автор связывает это с повышением основности атомов азота в NPN-лигандах, выступающих в качестве нуклеофилов по отношению к атомам родия или электрофильным центрам координированных лигандов. Данный фактор определил практически всё многообразие химических реакций с участием синтезированных комплексов – от легкости замены хлорида на некоординирующие анионы без использования солей серебра, до внутримолекулярных обменных процессов, а также трансформации координированных Cp*-лигандов и уникальной каталитической активности комплексов в реакциях, связанных с переносом водорода.

Показано, что из катионных 16*e*-предшественников могут быть получены продукты трансформации как координированных NPN-, так и Cp*-лигандов. Так, взаимодействие комплексов с монооксидом углерода приводит к обратимому образованию карбамоил-карбонильных комплексов. Депротонирование катионных комплексов приводит к тетраметил-фульвеновым производным, при исследовании которых обнаружен новый подход к функционализации Cp*-лигандов, включающий межмолекулярное 1,4- или 1,2-металлоциклоприсоединения (гетеро)диенов к родиевому фульвеновому комплексу.

Исследование взаимодействия хлоридного 18*e*-комплекса с $NaBHEt_3$ позволило идентифицировать гидридный интермедиат, изомеризующийся в смесь *экзо*- и *эндо*-H изомеров η^4-пентаметилциклопентадиеновых комплексов. Тогда как внутримолекулярная миграция гидридного атома, приводящая к образованию *эндо*-изомера, является вполне ожидаемым механизмом перегруппировки, образование *экзо*-изомера посредством межмолекулярного процесса наблюдалось впервые.

Способность комплексов родия участвовать в реакциях с переносом водорода определило интерес к изучению каталитической активности полученных NPN-производных в реакциях трансферного гидрирования карбонильных соединений под действием изопропанола, а также в реакции каталитического дегидрирования амин-борана.

Автором предложен механизм трансферного гидрирования карбонильных соединений в присутствии изопропанола, катализируемого хлоридным 18*e*-комплексом. Отличительной чертой этого механизма является содействие хлоридного лиганда в 18*e*-комплексе предварительной координации спирта на каталитический центр, тогда как активация в

родственных катализаторах Икария требует удаления хлоридного лиганда действием сильных оснований для генерирования 16*e*-комплексов. Для катализаторов на основе NPN-лиганда исключение хлорида из каталитического цикла или наличие основания, наоборот, приводит к снижению скорости процесса или полной дезактивации катализатора. И хотя на субстраты, подвергающиеся восстановлению в найденных условиях, накладываются определенные стерические и электронные ограничения, найденная реакция представляет несомненный практический интерес.

Исследование каталитической активности серии синтезированных в работе NPN-комплексов родия в реакции каталитического дегидрирования Me_2NH-BH_3 показало, что η^4-пентаметилциклопентадиеновое производное по активности сопоставимо с наилучшими известными родиевыми катализаторами дегидрирования диметиламин-борана. Был предложен механизм реакции, в котором гидрирование/дегидрирование циклопендадиенильного лиганда предположительно является одной из ключевых стадий каталитического цикла.

В своей работе автор использовал широкий круг физико-химических методов – помимо классических методов РСА и ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P-ЯМР, необходимых для базовой структурной характеризации новых веществ, автором активно применялись *in situ* ИК-спектроскопия и спектроскопия поглощения, а также обменная спектроскопия ЯМР и газовая хроматография. Для интерпретации реакционной способности комплексов были использованы математический анализ кинетических данных и квантово-химические расчеты. Для подтверждения предположений о механизме трансферного гидрирования проведено большое количество контрольных экспериментов. Благодаря всему перечисленному, работа выглядит очень цельной и мультидисциплинарной. О высоком уровне проведения исследований свидетельствует наличие публикаций в журналах *Inorganic Chemisty* и *ChemCatChem* (оба журнала уровня Q1 по системе SJR).

Совокупность полученных результатов определяет как ***научную новизну***, так и ***теоретическую*** и ***практическую значимость*** работы. Автором сформулированы ***выводы*** и обозначены ***перспективы*** по дальнейшему развитию, несомненно, интересного и перспективного применения.

Экспериментальная часть содержит описание всех проведенных реакций, также описан математический аппарат, использованный при анализе кинетических данных, полученных различными физико-химическими методами анализа.

Автореферат в полной мере отражает содержание работы. Помимо упомянутых выше публикаций, работа была ***апробирована*** на пяти профильных конференциях.

К работе не имеется замечаний по существу, вместе с тем, хотелось бы сформулировать ряд уточняющих вопросов и рекомендаций:

1. Квантово-химические расчеты, использованные в работе, позволили обосновать механизмы карбонилирования катионных NPN-комплексов и трансферного гидрирования карбонильных соединений. По мнению оппонента, можно было бы расширить круг объектов и явлений, для которых использование аппарата квантовой химии было бы не менее эффективным. Так, можно было бы рассмотреть природу химической связи родия(III) с NPN-лигандами в сравнении с прочими лигандами схожего типа для более обоснованных выводов о причинах специфической реакционной способности данного класса комплексов (см. стр. 110). С этой целью мог бы быть использован формализм ETS-NOCV или прочих методов разложения энергии.
2. В разделе V.3.4 есть многообещающая фраза «Стадия активации хлорида дополнительно уточнялась методом B – ωB97XD/def2-TZVPP/SMD – для лучшего учета тонких эффектов различных нековалентных взаимодействий», однако ничего не говорится о природе этих взаимодействий. Было бы интересно рассмотреть такие взаимодействия в интермедиате **[4a…ROH]Cl** чтобы объяснить необходимость учета явной сольватации для удаления внешнесферного хлоридного аниона. В работе не сказано о том, какой алгоритм был использован для поиска переходных состояний при моделировании механизмов реакций. Каким образом проводилась подготовка модели, включающей явную сольватацию катализатора метанолом (интермедиат **[4a(ROH)Cl]** на схеме 89)?
3. Может ли понимание механизма реакции трансферного гидрирования дать подсказки о том, как нужно модифицировать NPN-лиганды, чтобы проводить эту реакцию в энантиоселективном варианте?
4. В литературном обзоре было бы уместно дать ссылки на работы, результаты которых представлены на схемах, рисунках и в таблицах.

Сформулированные замечания носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы, а заданные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию.

Таким образом, диссертационная работа Некрасова Романа Игоревича соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям по п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку в ней решены научные задачи получения нового класса полусэндвичевых иминофосфонамидных комплексов родия(III) и демонстрации возможностей их практического применения в каталитических системах с переносом водорода. Автор работы ***заслуживает*** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук (специальность 02.00.04 – Физическая химия и 02.00.01 – Неорганическая химия), главный научный сотрудник Лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Мартынов Александр Германович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4
Телефон: +7(495) 955-46-01
E-mail: martynov@phyche.ac.ru

Подпись Мартынова А.Г. заверяю
Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН, кандидат химических наук

Варшавская Ирайда Германовна

06 апреля 2026 г.