

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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

Металлокомплексный катализ активно развивается благодаря разнообразной реакционной способности комплексов переходных металлов и эффективности связанных с ними процессов – в том числе для синтеза ранее труднодоступных химических соединений. Современные исследования сосредоточены на разработке новых катализаторов и детальном изучении механизмов превращений с их участием. Комплексы переходных металлов с κ^2 -N,N-хелатными гетероаллильными лигандами – амидинатными $RC(NR')_2^-$ (NCN) и иминофосфонамидными $R_2P(NR')_2^-$ (NPN) – широко применяются как катализаторы в различных органических реакциях. Среди них: полимеризация и олигомеризация олефинов и диенов; присоединение аминов к ненасыщенным субстратам. При этом NPN-комплексы изучены недостаточно полно: большинство исследований посвящено ранним переходным металлам и лантанидам, а комплексы платиновых металлов (палладия, платины, рутения) описаны лишь в отдельных работах. Каталитическая активность NPN-комплексов для поздних переходных металлов исследована слабо; известные примеры ограничиваются реакциями кросс-сочетания Тсудзи-Троста и Сузуки-Мияура, полимеризацией и циклопропанированием алкенов, восстановлением карбонильных субстратов в условиях реакции переноса атома водорода.

Комплексы родия с NPN представляют собой изоэлектронные аналоги широко известных катализаторов Нойори-Икария, что обуславливает их потенциал в качестве катализаторов трансферного гидрирования. Кроме того, в литературе отмечена лёгкость миграции атома водорода в некоторых гидридных комплексах родия(III) на Cr^* -лиганд ($Cr^* = \eta^5-C_5Me_5$), что делает их перспективными для использования в каталитическом дегидрировании амин-боранов. Электронное влияние иминофосфонамидных лигандов должно существенно сказываться на реакционной способности полусэндвичевых NPN-комплексов родия, однако до настоящего исследования в научной литературе отсутствуют упоминания о подобных соединениях. Таким образом, актуальны исследования, направленные на синтез полусэндвичевых иминофосфонамидных комплексов родия и изучение их каталитических свойств.

В ходе диссертационного исследования Роман Игоревич Некрасов поставил перед собой цель разработать доступные подходы к синтезу полусэндвичевых комплексов родия с иминофосфонамидными (NPN) лигандами и провести изучение присущих им физико-химических и химических свойств, а также применение в каталитическом гидрировании карбонильных соединений и дегидрировании амин-боранов. Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в числе которых: постановка синтеза новых 18 \bar{e} комплексов родия $[\text{Cp}^*\text{RhCl}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NR})(\text{NR}')\}]$ и 16 \bar{e} комплексов $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NR})(\text{NR}')\}]^+\text{X}^-$ (R, R' = Me, *p*-Tol; X = PF₆, BAr^F₄), изучение процессов диссоциации в 18 \bar{e} комплексах и координации внешних лигандов к 16 \bar{e} комплексам физико-химическими методами анализа; поиск путей депротонирования Cp*-лиганда в NPN-комплексах родия с целью получения η^4 -тетраметилфульвеновых комплексов родия(I) и изучение их взаимодействия с сопряженными диенами и α,β -ненасыщенными кетонами; получение гидридных NPN-комплексов родия(III) и исследование их перегруппировки в η^4 -диеновые комплексы родия(I); изучение каталитической активности NPN-комплексов родия в реакции восстановления кетонов и альдегидов изопропанолом, изучение кинетики этого процесса с привлечением квантово-химических расчетов; исследование каталитической активности NPN-комплексов родия в реакции дегидрирования диметиламин-борана (ДМАБ).

Все поставленные в работе задачи решены, что фактически заложило основы нового направления, предполагающего создание перспективных полусэндвичевых комплексов родия с иминофосфонамидными (NPN) лигандами, включающее разработку методов синтеза, изучение их физико-химических свойств и применение в каталитическом гидрировании карбонильных соединений и дегидрировании амин-боранов. При этом, работа выполнена на высочайшем экспериментальном и теоретическом уровне, полученные в ней результаты носят пионерский характер в области химии полусэндвичевых комплексов родия, выявленные закономерности важны для дизайна эффективных каталитических систем, обладающих перспективами практического применения в тонком органическом синтезе и хранении водорода.

Рецензируемая диссертация состоит из пяти разделов: введения, обзора литературы, содержащего сведения об известных полусэндвичевых комплексах родия с моноанионными κ^2 -N,N-лигандами, комплексах платиновых металлов с анионным иминофосфонамидным лигандом, а также способах функционализации Cp*-лиганда в координационной сфере атома родия с участием фульвеновых интермедиатов, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Работа изложена на 216 страницах и

включает 69 рисунков, 92 схемы, 11 таблиц и список цитируемой литературы, содержащий 182 наименования.

В литературном обзоре обсуждаются методы синтеза, физико-химические и каталитические свойства полусэндвичевых комплексов родия с моноанионным κ^2 -N,N-лигандом. Весьма полезным представляется включение в обзор данных о методах синтеза и строении комплексов платиновых металлов с анионным иминофосфонамидным лигандом. Далее в обзоре представлены способы функционализации Cr^* -лиганда в координационной сфере атома родия через промежуточное образование неустойчивых η^4 -тетраметилфульвеновых интермедиатов. Обзор хорошо подготовлен и представляет собой квалифицированный анализ химии комплексов благородных металлов с анионным иминофосфонамидным лигандом и перспектив их использования в катализе.

Основная часть диссертационной работы Романа Игоревича посвящена изложению и обсуждению результатов, полученных при решении сформулированных задач. Автором работы проведено крупное исследование, в результате которого разработан удобный метод синтеза полусэндвичевых NPN-комплексов родия. Детально изучены сопутствующие побочные процессы и предложены способы их подавления, что позволило существенно повысить выходы целевых продуктов. Всего синтезировано 17 новых иминофосфонамидных комплексов родия.

Установлено, что цвиттер-ионная природа NPN-лиганда обеспечивает повышенную стабильность $16\bar{e}$ -комплексов родия. Показано, что эти комплексы способны обратимо взаимодействовать с внешними лигандами. При этом их аддукты с пиридином или терминальным CO устойчивы лишь при пониженных температурах. В отличие от них, $18\bar{e}$ -комплексы проявляют повышенную реакционную способность за счёт высокой нуклеофильности атомов азота. Это приводит к лёгкому внедрению координированного CO по связи Rh-N.

Крупным достижением работы служит синтез новых η^4 -тетраметилфульвеновых NPN-комплексов родия(I). Впервые продемонстрирована реакция межмолекулярного 1,4- и 1,2-металлоциклоприсоединения диена и α,β -ненасыщенного кетона к фульвеновым комплексам, что представляет собой удобный метод функционализации Cr^* -лиганда.

Получены и охарактеризованы спектрально новые гидридные полусэндвичевые NPN-комплексы родия. Обнаружено, что они быстро изомеризуются в смесь *экзо*-H и *эндо*-H изомеров η^4 -(Cr^*H) комплексов родия(I). Это первый описанный случай образования *экзо*-H изомера в результате переноса гидридного лиганда с атома родия на Cr^* -лиганд. На основании экспериментальных данных предложен детальный механизм такой перегруппировки.

Автором впервые показано, что $18\bar{e}$ NPN-комплексы родия выступают активными катализаторами гидрирования широкого спектра карбонильных соединений. В ходе исследования протестировано 16 различных субстратов. На основе кинетических данных, модельных экспериментов и квантово-химических расчётов предложен механизм гидрирования, который позволяет объяснить промотирующий эффект хлоридного лиганда, активирующее влияние *орто*-заместителей в арильных субстратах при катализе NPN-комплексами родия.

Обнаружено, что η^4 -пентаметилциклопентадиеновые NPN-комплексы родия являются высокоэффективными катализаторами дегидрирования диметиламин-борана. По своей активности они сопоставимы с лучшими из известных на сегодняшний день родиевых катализаторов для данной реакции.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подобно изложены в экспериментальной части, которая, как и предыдущие разделы диссертации, изложена безукоризненно со множеством деталей, что имеет значение для воспроизведения результатов работы. Экспериментальная часть работы вопросов не вызывает.

Работа Романа Игоревича вносит заметный вклад в область $18\bar{e}$ и $16\bar{e}$ полусэндвичевых иминофосфонамидных комплексов родия(III), обладающих перспективными каталитическими свойствами. К числу достижений работы следует отнести то, что в ней была продемонстрирована высокая каталитическая активность $18\bar{e}$ NPN-комплексов родия(III) в трансферном гидрировании широкого круга карбонильных субстратов изопропанолом, в отличие от малоактивных $16\bar{e}$ аналогов. Было установлено, что в NPN-комплексах родия(III) именно хлоридный лиганд обуславливает их высокую активность. Впервые показано, что генерируемые *in situ* η^4 -диеновые комплексы родия(I) $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H})\text{Rh}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{NR})(\text{NR}')\}]$ являются эффективными катализаторами дегидрирования модельного диметиламин-борана, сопоставимыми с лучшими известными родиевыми катализаторами. Обнаруженные в работе теоретические закономерности и синтетические подходы будут востребованы при разработке эффективных катализаторов восстановления карбонильных соединений и дегидрирования диметиламин-борана.

Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское и целенаправленное использование автором спектральных методов: ИК, 1D (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P) и 2D (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H EXSY, ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^{13}C HMBSC) ЯМР и УФ-видимой спектроскопии, рентгеноструктурного анализа. При решении задач работы активное применение нашли квантово-химические расчеты. Высокий уровень исследования обусловлен влиянием химической школы Лаборатории

металлоорганических соединений ИНЭОС РАН высокого уровня, в которой была выполнена данная работа.

Основные результаты работы опубликованы и представлены на научных конференциях: 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК; 5 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена; количество опечаток в ней пренебрежимо мало; принципиальные замечания по работе отсутствуют. По работе возникли только вопросы дискуссионного характера.

1. Автором показано, что η^4 -тетраметилфульвеновые NPN-комплексы родия **6a** и **6b** нестабильны и разлагаются в течение нескольких часов в инертной атмосфере. По мнению автора основная часть фульвеновых комплексов разлагается до парамагнитных соединений Rh(II), для которых не наблюдается сигналов в спектрах ЯМР, но обнаруживается широкий резонансный сигнал в спектре ЭПР. Какова вероятная структура этих парамагнитных комплексов? Можно ли их выделить в чистом виде и охарактеризовать методом РСА?

2. В работе установлено, что гидридный комплекс $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhH}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-}i>p\text{-Tol})_2\}]$, устойчивый только при низкой температуре в инертной атмосфере, при нагревании в толуоле до комнатной температуры дает изомерные комплексы родия(I) $[(\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H})\text{Rh}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{N-}i>p\text{-Tol})_2\}]$ с различным расположением атома водорода при насыщенном атоме углерода в $\eta^4\text{-C}_5\text{Me}_5\text{H}$ -лиганде относительно атома родия: основной продукт *экзо*-H (**10a**) и минорный *эндо*-H (**10a'**). Автор полагает, что процесс реализуется через промежуточный парамагнитный NPN-комплекс родия(II) $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{NPN})^*$, образующийся в результате гомолитического разрыва связи Rh–H. Кроме того, в растворе **10a** трансформируется в парамагнитные комплексы. Интерес представляет структура этих парамагнитных комплексов, которая в работе не была установлена. Каково распределение спиновой плотности в гипотетических приведенных в работе парамагнитных комплексах?

3. Расхождение между вычисленным и экспериментальным содержанием углерода для катионного NPN-комплекса **4c** несколько превышает допустимое.

4. В работе число опечаток невелико, но все же встречаются на схеме 3, стр. 59.

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Некрасова Романа Игоревича «ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ С ИМИНОФОСФОНАМИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ» представляет собой крупное исследование полусэндвичевых комплексов родия с иминофосфонамидными (NPN) лигандами, в результате которого разработаны новые эффективные каталитические системы для органических трансформаций и открыта реакция межмолекулярного металлоциклоприсоединения, которая открывает возможность получения комплексов родия, перспективных для асимметрического катализа.

Диссертационная работа Некрасова Романа Игоревича отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г. и Постановления Правительства Российской Федерации № 1786 от 26.10.2023 г. и № 62 от 25.01.2024), а ее автор, Некрасов Роман Игоревич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Отзыв подготовил:

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, член-корреспондент РАН, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Третьяков Евгений Викторович

06 апреля 2026 г.

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись сотрудника Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

06 апреля 2026 г.



И. К. Коршевец