

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы НЕКРАСОВА Романа Игоревича  
«Полусэндвичевые комплексы родия с иминофосфонамидными лигандами: синтез,  
физико-химические свойства и применение в катализе»,  
представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по  
специальности 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа Р.И. Некрасова посвящена синтезу и всестороннему изучению новых полусэндвичевых комплексов родия с анионными иминофосфонамидными (NPN) лигандами, а также исследованию их каталитической активности в реакциях гидрирования и дегидрирования. Поиск новых координационных соединений, способных проявлять высокую каталитическую активность в реакциях (де)гидрирования, является одной из стратегических задач современной химии, и работа, направленная на создание таких систем, обладает несомненной научной и практической значимостью. Комплексы с NPN-лигандами изучены фрагментарно, особенно для поздних переходных металлов, а полусэндвичевые комплексы родия с такими лигандами до настоящей работы в литературе не описаны. Учитывая перспективность данных соединений как изоэлектронных аналогов известных катализаторов, тема работы представляется безусловно **актуальной**.

Перед Романом Игоревичем была поставлена цель, заключающаяся в **разработке методов синтеза** полусэндвичевых иминофосфонамидных комплексов родия, изучении их физико-химических свойств и применении в катализе. Для достижения этой цели соискателем **был успешно решен** ряд сложных задач. В рамках диссертационной работы впервые синтезирована и охарактеризована серия 18- и 16-электронных комплексов родия(III). Установлено, что цвиттер-ионная природа NPN-лиганда определяет их уникальную реакционную способность: стабилизацию 16-электронных частиц, с одной стороны, и повышенную нуклеофильность атомов азота в 18-электронных комплексах – с другой, что привело к открытию легкого внутримолекулярного внедрения CO по связи Rh–N. Особого внимания заслуживают впервые полученные  $\eta^4$ -тетраметилфульвеновые комплексы родия(I) и обнаруженная на их основе новая реакция межмолекулярного металлоциклоприсоединения, открывающая путь к функционализации Cr\*–лиганда. Автором доказана высокая каталитическая активность полученных соединений в трансферном гидрировании карбонильных соединений и дегидрировании диметиламинборана, причем для первого процесса предложен оригинальный механизм с «содействием хлорид-иона», подтвержденный кинетическими исследованиями и квантово-химическими расчетами.

Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных физико-химических методов анализа (ЯМР-, ИК-, УФ-видимая спектроскопия, РСА, газовая хроматография, DFT-расчеты). Достоверность полученных результатов обеспечивается их воспроизводимостью, согласованностью данных, полученных разными методами, и публикацией в рецензируемых научных изданиях. Основные научные результаты опубликованы в 3 статьях в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных, а также представлены на 5 всероссийских и международных конференциях.

По тексту автореферата имеются следующие вопросы и замечания:

1. В качестве пожелания для дальнейших исследований хотелось бы видеть более детальное сравнение кинетических параметров (TOF, TON) разработанных катализаторов дегидрирования ДМАБ (**10b**) с лучшими литературными аналогами для более наглядной оценки достигнутого результата.

2. На рисунке 7 обращает на себя внимание нелинейное влияние заместителей в ряду пара-замещенных ацетофенонов. Если хлор- и метил-замещенные субстраты восстанавливаются с высокой конверсией, то для 4-метоксиацетофенона наблюдается резкое падение активности. С чем автор связывает этот эффект? Обусловлен ли он исключительно электронными свойствами метокси-группы, или же здесь играют роль стерические факторы, либо особенности координации субстрата, препятствующие финальной стадии декоординации продукта, о которой говорится в тексте?

Отмеченные замечания носят уточняющий и рекомендательный характер, не затрагивают существа работы и не снижают ее общей высокой оценки. Диссертационная работа Р.И. Некрасова является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком уровне, и обладает несомненной научной новизной и практической значимостью.

Таким образом, диссертационная работа **Некрасова Романа Игоревича** «Полусэндвичевые комплексы родия с иминофосфонамидными лигандами: синтез, физико-химические свойства и применение в катализе» полностью соответствует требованиям, предъявляемым пп. 9-11, 13 и 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в действующей редакции) к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор **Некрасов Роман Игоревич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. - Химия элементоорганических соединений.

Научный сотрудник  
Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
– обособленного структурного подразделения Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный  
исследовательский центр «Казанский научный центр  
Российской академии наук»

к.х.н.

Зуфар Нафигуллович Гафуров

Научный сотрудник  
Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
– обособленного структурного подразделения Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный  
исследовательский центр «Казанский научный центр  
Российской академии наук»

к.х.н.

Ильяс Фаридович Сахапов

16 марта 2026 года

Контактная информация  
Адрес: 420088 Казань, ул. Арбузова, д.8  
Тел.: +7 9631215505  
e-mail: ilyas.sakhapov@iopc.ru



Исследования З.Н. Сахаповой И.С. АНИСИМОВА Е.В.  
«16» марта 2026