

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
д.х.н., профессор РАН Брылев К.А.



«06» апреля 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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**

Работа Некрасова Романа Игоревича посвящена актуальной проблеме современной химии – направленному синтезу и изучению реакционной способности новых координационных соединений, перспективных с точки зрения катализа, в частности, катализа дегидрирования амин-боранов – важного процесса для развития водородной энергетики. В качестве новых каталитически активных комплексов в диссертации предложены полусэндвичевые комплексы родия, содержащие иминофосфонамидные лиганды (NPN). Лиганды NPN являются аналогами позитивно зарекомендовавших себя гетероаллильных N,N' -донорных лигандов типа амидинатов, гуанидинатов, формамидинатов и т.д. Однако особенности их электронного строения, обусловленные прежде всего цвиттер-ионностью их природы, приводят к тому, что комплексы с ними проявляют совершенно необычную реакционную способность, перспективную с точки зрения катализа. Среди всех гетероаллильных N,N' -донорных лигандов NPN являются одними из наименее изученных, работы с ними, по сути, только начинают своё развитие. Поэтому получение фундаментальной информации о синтезе координационных соединений с лигандами NPN, их реакционной способности и возможности использования в катализе представляет значительный научный интерес. Сочетание перспективности объектов и малой проработанности области определяет *актуальность* выбранного Р.И. Некрасовым направления исследований.

Структура работы является общепринятой: диссертационная работа состоит из введения, трех глав – обзора литературы, обсуждения результатов и экспериментальной части, а также выводов и списка литературы из 182 источников. Диссертация изложена на

216 страницах, включает 11 таблиц, 69 рисунков и 92 схемы. *Автореферат и публикации в рецензируемых изданиях* в полной мере отражают содержание работы.

Во **введении** сформулированы актуальность работы, степень разработанности темы исследования, цель и задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, сформулирован личный вклад автора, приведены сведения об апробации работы.

Первая глава, обзор литературы, разделена на три части. В первой из них представлены общие сведения о существующих полусэндвичевых комплексах Rh(III) с моноанионными N,N'-донорными лигандами. На множестве примеров показана интересная химия этого класса соединений, и на основании этого сделан вывод об их применимости в качестве катализаторов или моделей катализаторов процессов, связанных с переносом атомов водорода.

Вторая часть посвящена координационным соединениям с лигандами NPN. Этот раздел включает в себя сведения о синтезе прекурсоров анионных лигандов NPN, строении последних в координационной сфере металла, а также многообразии известных на сегодняшний день комплексов *d*-металлов с лигандами NPN. Из этой части следует, что до выполнения этой работы координационных соединений Rh и Ir не было известно.

Третья часть обзора посвящена фульвеновым комплексам родия и функционализации лиганда Cr* в координационной сфере этого металла. Подытоживая этот материал, диссертант делает вывод об «удобных» методах функционализации Cr*, что важно для реализации дальнейшего исследования каталитических свойств основных объектов данной работы – полусэндвичевых комплексов родия, содержащих лиганды NPN и Cr*.

Обзор достаточно полон, он содержит ссылки на работы вплоть до 2025 года. В целом, из обзора становятся ясны основные тенденции и «белые пятна» этой области химии, на ликвидацию которых направлена данная работа. Сопоставление материала обзора и дальнейшее содержание диссертации убеждает в *неоспоримой научной новизне* результатов, полученных в данной работе.

Вторая глава, обсуждение результатов, содержит изложение проведённых экспериментов и обсуждение полученной из их результатов информации. Эта глава разделена на четыре основных раздела. Первый из них посвящён синтезу, установлению строения и изучению физических и химических свойств иминофосфонамидных комплексов Rh(III). Диссертантом синтезирована и всесторонне охарактеризована серия из пяти полусэндвичевых иминофосфонамидных комплексов Rh(III): два 18-электронных комплекса $[Cr^*Rh\{Ph_2P(NR)(NR')\}Cl]$, различающихся заместителями при атомах азота в лиганде NPN, и три 16-электронных комплекса $[Cr^*Rh\{Ph_2P(NR)(NR')\}][X]$ ($X = PF_6^-$, $BAgF_4^-$). Строение всех соединений было установлено с помощью монокристалльного РСА,

при этом была выявлена такая особенность, что длины связей Rh–N существенно уменьшаются при переходе от 18- к 16-электронным комплексам. Это было объяснено дополнительным π -донированием от атомов азота лиганда NPN к атому Rh, что в свою очередь объясняет подвижность иона галогена в 18-электронных комплексах и обратимость координации внешних лигандов (пиридин и CO) к 16 \bar{e} комплексам. Помимо координации пиридина и CO к металлу было обнаружено также внутримолекулярное внедрение CO по связи Rh–N с образованием карбамоильных комплексов. Большим достоинством работы является то, что все эти процессы были тщательно изучены экспериментальными физико-химическими методами и сопоставлены с данными теоретических расчетов, что свидетельствует о высокой квалификации диссертанта и *убеждает в достоверности* полученных результатов и сделанных заключений.

Продолжение изучения реакционной способности представлено в следующем разделе второй главы. В ней рассматриваются реакции с участием лиганда Cr^* . Автором найдены условия, в которых Cr^* депротонируется с образованием фульвенового производного. Эти комплексы неустойчивы, но их удалось стабилизировать вовлечением в реакции межмолекулярного металлоциклоприсоединения с изопреном и метилвинилкетонем, а также через гидридные комплексы получить η^4 -пентаметилциклопентадиеновые соединения Rh(I). Все реакции этого раздела тоже подробно изучены с помощью впечатляющего набора современных физических методов исследования. В целом, две первые части подготовили базу для апробации полусэндвичевых комплексов в каталитических процессах, которой посвящены третий и четвертый разделы Обсуждения результатов.

Результатами третьей и четвертой части работы стали:

1) демонстрация высокой каталитической активности именно 18-электронных NPN-комплексов родия(III) в трансферном гидрировании широкого круга карбонильных субстратов изопропанолом. Причем было установлено, что их высокую активность обуславливает наличие подвижного хлоридного лиганда. В результате анализа кинетических данных, моделирования отдельных стадий процесса и квантово-химических расчетов автором предложен новый механизм гидрирования карбонильных субстратов с промотированием хлоридным лигандом.

2) в работе 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 диметиламиноборана (ДМАБ), причем их активность сопоставима с лучшими известными родиевыми катализаторами. На основе кинетических данных и модельных экспериментов предложен механизм дегидрирования с участием Cr^* -лиганда.

В целом, изложенные результаты демонстрируют *высокую квалификацию* и потрясающую работоспособность диссертанта, лично участвовавшего во всех этапах исследования. Работа вызывает искреннее восхищение.

Третья глава, экспериментальная часть, содержит информацию об использованных приборах и методах исследования, а также приведены подробные методики синтеза координационных соединений и генерации неустойчивых комплексов для изучения реакционной способности и катализа, а также подробные методики каталитических исследований.

Полученные результаты обобщены и систематизированы в сформулированных **выводах** диссертационной работы, которые не вызывают сомнения, т.к. подтверждены как первичной информацией, так и грамотным обсуждением. Отдельного внимания заслуживает раздел «Перспективы дальнейшей разработки темы», в котором диссертант обоснованно говорит о возможности использования NPN-комплексов с функционализированными циклопентадиенильными лигандами для асимметрического катализа. Этот прогноз подчеркивает вдумчивость и зрелость исследователя.

По результатам работы опубликовано три статьи в публикациях в высокорейтинговых профильных журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых международными базами данных *Web of Science* и *Scopus*. Работа апробирована на 5 международных конференциях.

Представленные в диссертации результаты могут быть использованы в научно-исследовательской практике таких организаций, как: ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИК СО РАН (г. Новосибирск), МТЦ СО РАН (г. Новосибирск), ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН (Нижний Новгород), ИОФХ им. А.Е. Арбузова (Казань), Южный федеральный университет (Ростов/Таганрог) и других.

По диссертационной работе имеется *ряд вопросов и небольших замечаний*:

1. Первый вопрос, который возник не только у меня, но и у других коллег из нашего института, касается прибора «the Man-on-the-Moon». Возможно, это прибор стандартный и хорошо известен химикам, изучающим катализ с участием водорода, но нам он оказался неизвестен. Автор пишет (стр. 182): «Мониторинг выделения водорода из ДМАБ проводили с помощью прибора *the Man on the Moon 203 X102 kit*, считывающего с высокой частотой давление в системе». Из этого описания непонятен принцип измерения. Что означает «считывающего с высокой частотой давление»?

2. Объясняя неудачу синтеза соединения **3c**, диссертант пишет (стр. 67), что «По-видимому, иминофосфонамид-анион **C**, являющийся наиболее основным среди изученной серии **A-C**, вызывает побочное депротонирование метильной группы Cr^* -лиганда образующегося комплекса **3c** в процессе синтеза (см. Раздел V.2.1.)». В указанном разделе

нет сравнения основности лигандов NPN с разными заместителями. Большая основность лиганда С – это предположение? Или для этого утверждения есть какие-то доказательства?

3. На стр. 75 диссертант пишет, что «катионные NPN-комплексы **4** являются формально 16-электронными и координационно ненасыщенными, но атом родия в них не является электронодефицитным, поскольку NPN-лиганд компенсирует недостаток электронной плотности за счет π -донирования с p -орбиталей атома азота на вакантную d -орбиталь атома родия». Правильно ли предположить, что мы должны считать, что в этом случае лиганд NPN даёт больше электронов и комплекс остается-таки 18-электронным, а в диссертации его называют 16-электронным условно, чтобы упростить объяснение происходящих химических реакций?

4. Стр. 82: «В отличие от комплекса **4a**, комплексы **4b** и **4c** необратимо реагируют с CO с образованием схожих карбонил-карбамоильных комплексов **5b** и **5c**, соответственно, причем внедрение CO происходит только по связи Rh–NMe (Схема 70)». Может ли диссертант как-то прокомментировать причины такой избирательности внедрения? Это стерический эффект или особенности электронного строения?

5. В целом, диссертация написана хорошим научным языком и хорошо выверена, но имеются некоторые опечатки, некорректные или несколько неудачные выражения. Приведу несколько примеров:

- подпись к схеме 64: «Схема синтеза 16-электронных катионных комплексов **4a-c**». На схеме нет комплекса **4c**;

- подпись к схеме 65: «Схема реакционной способности NPN-комплексов с лигандом С». Выражение «схема реакционной способности» – это нонсенс. Конечно, речь идёт о схеме реакции или схеме превращения.

- на стр. 75: «обратимая координация комплекса **4a** с пиридином» может быть обратимая реакция или координация пиридина к металлу, но не «координация комплекса с пиридином». Слово «координация» подразумевает координацию чего-то к чему-то, а не чего-то с чем-то;

- по тексту диссертации в нескольких местах встречается термин «трехногая рояльная табуретка», честно говоря, такую версию описания геометрии типа «табурета для фортепиано» (*piano stool*), увидел впервые.

Заданные вопросы вызваны искренним желанием прояснить некоторые аспекты хорошей работы, а сделанные замечания не снижают высокой её оценки и не ставят под сомнения сделанные выводы и положения, выносимые на защиту.

Содержание диссертационной работы *соответствует специальности* 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений в части направлений 1. «Синтез, выделение и очистка новых соединений», 2. «Разработка новых и модификация существующих методов

синтеза элементоорганических соединений», 7. «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

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

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН (протокол № 339 от 03 апреля 2026 г.).

Отзыв подготовил:

Конченко Сергей Николаевич



доктор химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия, доцент, главный научный сотрудник Лаборатории полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
630090 г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3
(383) 330-94-90; niic@niic.ncs.ru; www.niic.ncs.ru

Подпись С.Н. Конченко заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н.



О.А. Герасько