

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования



«Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

А.А. Федянин

« 02 » мая 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» на диссертационную работу **Анкудинова Никиты Михайловича «Хиральные диеновые комплексы родия: синтез и катализ»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа Анкудинова Н.М. посвящена разработке рациональных методов синтеза хиральных диеновых комплексов родия и исследованию их каталитических свойств. Данные комплексы способны выступать в качестве эффективных катализаторов в реакциях асимметрического внедрения диазосоединений в связи X-H (X = B, Si, C, S и др.). Несмотря на высокую каталитическую активность диеновых комплексов родия, их применение остается ограниченным из-за низкой доступности хиральных диенов. В этой связи возникает потребность в создании новых эффективных методов синтеза хиральных диеновых лигандов и соответствующих комплексов. На основании этих фактов можно считать, что данная диссертационная работа представляет собой **актуальное** исследование, направленное на решение важных вопросов в области металлоорганической химии и катализа.

Научная новизна и значимость работы состоят в том, что был предложен новый оригинальный метод синтеза хиральных диеновых комплексов родия. Было показано, что полученные соединения способны стереоселективно катализировать реакции внедрения диазосоединений в связи B-H и Si-H, а также реакции циклопропанирования. Кроме того, в данной работе были впервые получены и исследованы свойства планарно-хиральных бензохиноновых комплексов родия.

Диссертация Анкудинова Н. М. построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 194 наименования. Работа изложена на 192 страницах машинописного текста, содержит 84 схемы, 39 рисунков и 17 таблиц.

Во **введении** автором обоснована актуальность темы исследования, показана степень ее разработанности, обозначена цель диссертационной работы и сформулированы конкретные задачи, отражены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, обозначены методология и методы диссертационного исследования, а также выносимые на защиту положения.

Обзор литературы тесно связан с темой основного исследования и посвящен применению комплексов родия в химии diazосоединений. В обзоре рассмотрены три основных класса родиевых катализаторов: карбоксилаты родия(II), циклопентадиенильные комплексы родия(III), а также диеновые комплексы родия(I). В первых трех разделах обзора подробно рассмотрены вопросы, связанные с методами синтеза, особенностями строения и применения вышеуказанных комплексов в реакциях внедрения diazосоединений. Поскольку диссертационное исследование посвящено синтезу хиральных диеновых комплексов, в обзоре литературы особое внимание уделяется методам получения хиральных лигандов, а также асимметрическим вариантам каталитических процессов. В заключительном разделе данной главы приводится краткий сравнительный анализ всех трех типов рассмотренных комплексов в контексте их использования в химии diazосоединений.

В главе **обсуждение результатов** отражены все этапы проведенного диссертационного исследования. В первых разделах автор обосновывает выбор диеновых лигандов и хирального вспомогательного лиганда, который необходим для дальнейшего разделения рацемических диеновых комплексов. Данному этапу предшествуют предварительные квантовохимические расчеты, которые позволили заранее предсказать селективность метода разделения. Последующие разделы посвящены применению одного из полученных в ходе диссертационного исследования комплексов в асимметрическом катализе на примере реакций внедрения diazосоединений в связи В-Н, Si-Н, а также циклопропанирования. Все исследованные превращения протекают с высокими выходами и стереоселективностью (*ee* до 98%, d.r. > 20:1). Для объяснения высокой эффективности полученных комплексов в катализе также проводились квантово-химические расчеты механизмов реакций. Заключительный раздел данной главы посвящен синтезу планарно-

хиральных бензохиноновых комплексов родия, которые в отличие от классических диеновых комплексов оказались неактивны в исследуемых каталитических процессах.

В экспериментальной части даны сведения об используемых методах, описаны методики синтеза нескольких десятков новых соединений, приведены их спектроскопические данные, данные элементного анализа или данные спектрометрии высокого разрешения. В главе также содержатся данные об условиях разделения энантиомеров продуктов на хиральной фазе посредством высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также данные об используемых в работе расчетных методах. В последних таблицах приведены кристаллографические данные для 23 новых соединений. Полученный большой набор данных физико-химического анализа позволяет утверждать, что полученные автором результаты полностью достоверны.

В заключении диссертации сформулированы основные выводы, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы, а также обозначены перспективы дальнейшей разработки темы.

Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Из полученных результатов следует особо отметить следующие: предложен новый метод синтеза энантиомерно чистых диеновых комплексов родия(I); продемонстрирована высокая каталитическая активность синтезированных комплексов в реакции асимметрического внедрения диазосоединений в связи В-Н и Si-H; показана эффективность подхода «хирального яда» в случае энантиоселективного циклопропанирования электронообогащённых терминальных алкенов при катализе диеновыми комплексами родия(I).

По работе имеется несколько замечаний и вопросов.

Для синтеза диеновых лигандов на основе бензобаррелена в работе использован только тетрафторзамещённый дегидробензол. Является ли наличие в структуре атомов фтора обязательным для исследуемой каталитической активности комплексов? Имеет ли смысл рассматривать для этой цели другие производные бензобаррелена и проводилось ли квантовохимическое моделирование в этом случае?

В обзоре литературы приводятся сведения об использовании каталитических систем на основе комплексов родия(I) с хиральными диенами для внедрения металлокарбеноидов в связи В-Н и Si-H (ссылки 149 и 150). Вероятно, в обсуждении результатов стоило бы

провести более детальное сопоставление каталитических свойств новых комплексов, полученных в рамках данной работы, с упомянутыми литературными аналогами.

Согласно методикам в экспериментальной части работы, диены **D2** и **D3** получены с низкой степенью чистоты – 51 и 34.5% соответственно. Был ли важен этот факт для последующего синтеза родиевых комплексов?

Было бы полезно привести соотнесение сигналов ЯМР со структурными фрагментами, а также при описании спектров ЯМР ^{13}C указать число эквивалентных углеродов в структуре, дающих общий сигнал. На стр. 131–132 в спектрах ЯМР ^{13}C диазосоединений **11**, **1o** и **1p** количество приведенных сигналов на один меньше ожидаемого числа, однако какие-либо пояснения отсутствуют.

Для хроматографических факторов удерживания (R_f) в случае веществ **PD6** и **D6** не указано соотношение растворителей в использованном элюенте.

Диссертационная работа оформлена весьма аккуратно, полученные результаты изложены ясно и грамотно. Тем не менее, текст содержит некоторое количество неудачных выражений и опечаток: в частности, «промыли... рассолом» (стр. 111), «...безохинон» (стр. 58), «связанНо» (стр. 58), «этих экспериментА» (стр. 59), «вспомогатИельного» (стр. 60) и др.

Высказанные вопросы и замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы и не затрагивают принципиальных выводов и положений, выносимых на защиту.

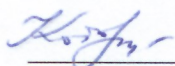
Результаты диссертационного исследования опубликованы в трех статьях в научных журналах «Angewandte Chemie», «Chemistry – A European Journal» и «Chemical Communications», которые индексируются базами Web of Science и Scopus и соответствуют требованиям ВАК РФ. Кроме того, работа была представлена на трех российских и международных тематических конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Полученные результаты могут быть использованы в исследованиях организаций, занимающихся вопросами металлоорганической химии и металлокомплексного катализа, таких как: ИОХ РАН, ИОНХ РАН, ИНХС РАН, ИФХЭ РАН, ИК СО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РУДН.

Диссертационная работа Анкудинова Н.М. «Хиральные диеновые комплексы родия: синтез и катализ» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне,

практической и теоретической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года №842 в действующей редакции. В ходе исследований автором была решена задача разработки удобного метода синтеза новых хиральных диеновых комплексов родия, которые оказались эффективными катализаторами реакций асимметрического внедрения diazосоединений. Таким образом, данная диссертация соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

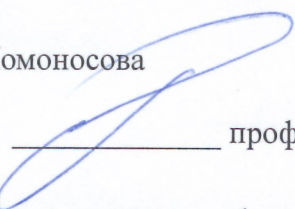
Отзыв подготовил:

к.х.н., с.н.с. кафедры органической химии
Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова,

 Котовщиков Юрий Николаевич

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания №32 от 24 апреля 2023 г.

Заведующий кафедрой органической химии
Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

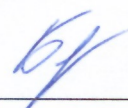
 проф., д.х.н. В.Г.Ненайденко

Почтовый адрес: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет


Телефон: +7 (495) 939-16-71

Электронная почта: dekanat@chem.msu.ru

Секретарь заседания

 проф., д.х.н. Е.К.Белоглазкина

Зам. декана Химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,

 д.х.н. М.Э.Зверева