

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 08 июня 2023 г. № 13

О присуждении Анкудинову Никите Михайловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Хиральные диеновые комплексы родия: синтез и катализ» по специальности 1.4.8. (химия элементоорганических соединений) принята к защите 31 марта 2023 года (протокол заседания № 5) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Вавилова 28, стр.1. Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Анкудинов Никита Михайлович, 06 февраля 1997 года рождения,

В 2015 году поступил на Химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», который окончил с отличием в 2021 году. В 2018 году принят на должность старшего лаборанта в лабораторию пи-комплексов переходных металлов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), в 2021 году поступил в

аспирантуру ИНЭОС РАН, с 2022 года работает в должности младшего научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории функциональных элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель - доктор химических наук, Перекалин Дмитрий Сергеевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория функциональных элементоорганических соединений, заведующий лабораторией.

Официальные оппоненты:

Мартынов Александр Германович, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Лаборатория новых физико-химических проблем, ведущий научный сотрудник,

Трушков Игорь Викторович, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Лаборатория направленной функционализации органических молекулярных систем, заведующий лабораторией,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Федяниным Андреем Анатольевичем, доктором физико-математических наук, профессором РАН, проректором

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», (заключение составлено Котовщиковым Юрием Николаевичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником кафедры органической химии химического факультета МГУ) указала, что диссертационная работа Анкудинова Никиты Михайловича полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Анкудинов Никита Михайлович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений. Работа Анкудинова Н.М. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: ИОХ РАН, ИОНХ РАН, ИНХС РАН, ИФХЭ РАН, ИК СО РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, СПбГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РУДН.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ, индексируемых в международных базах данных (*Scopus, Web of Science*), в том числе по теме диссертации опубликовано 3 работы, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 3 работы. Работы по теме диссертации включают 3 статьи в журналах 1 квартиля. Диссертационное исследование представлено на 3 Всероссийских и международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. **Ankudinov N. M.**, Chusov D. A., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Synthesis of rhodium complexes with chiral diene ligands via diastereoselective coordination and their application in the asymmetric insertion of diazo compounds into E–H bonds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2021. – Vol. 60. – № 34. – P. 18712–18720.
2. **Ankudinov N. M.**, Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Planar chiral rhodium complexes of 1,4-benzoquinones // *Chem. Eur. J.* – 2022. – V. 28. – № 18. – e202200195.
3. Trifonova E. A., **Ankudinov N. M.**, Chusov D. A., Nelyubina Y. V., Perekalin D. S. Asymmetric cyclopropanation of electron-rich alkenes by the racemic diene rhodium catalyst: the chiral poisoning approach // *Chem. Commun.* – 2022. – V. 58. – 6709–6712.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: 1. к.х.н. **Ромашова Л.В.**, н.с. лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН; 2. к.х.н., **Белого А.Ю.**, н.с. лаборатории химии diazosоединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и к.х.н., **Платонова Д.Н.**, с.н.с. лаборатории химии diazosоединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН; 3. д.х.н., **Асаченко А.Ф.**, заведующего лабораторией органического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Анкудинова Н.М. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. В диссертационной работе предложен новый метод получения хиральных диеновых комплексов родия, обладающих высокой каталитической активностью. Исследование является

важным вкладом в развитие теории химического строения элементоорганических соединений и исследование стереохимии химических реакций. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. В тексте автореферата регулярно используется выражение «эфиры диазоацетата». Данное выражение некорректно с точки зрения химической номенклатуры. Более удачны были бы названия «эфиры диазоуксусной кислоты» или «алкил/арил диазоацетаты».
2. На схеме 6 для соединения **3b** и далее в тексте встречается отрицательное значение энантиомерного избытка, хотя согласно определению IUPAC, *ee* – это модуль разности мольных долей энантиомеров.
3. В разделе 4 проводится сравнение выходов при использовании этиловых и третбутиловых эфиров замещенных фенилдиазоацетатов на не пересекающихся (по заместителям в фениле) соединениях, хотя ниже сам автор говорит, что есть зависимость от характера заместителей.
4. Преимущества примененного автором подхода с использованием каталитического яда не столь очевидны, поскольку при его использовании в разы растет количество использованного катализатора и заметно падает энантиоселективность.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Мартынов А.Г., д.х.н. Трушков И.В., и сотрудники кафедры органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» являются крупными специалистами в области металлоорганической химии и химии diaзосоединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Проведен сравнительный анализ каталитической активности распространенных комплексов родия в применении к химии диазосоединений; **разработаны** методы разделения рацемических диеновых комплексов и методы синтеза планарно-хиральных бензохиноновых комплексов родия; **показана** высокая каталитическая активность диеновых комплексов родия в реакциях внедрения арилдиазоацетатов в силаны и бораны, а также в реакциях циклопропанирования.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: изучена возможность предсказания процесса разделения рацемических диеновых комплексов родия(I) с использованием предварительных квантово-химических расчетов; **изложен** принцип применения «хирального яда» в применении к рацемическим диеновым комплексам родия; при помощи квантово-химических расчетов и экспериментальных данных **раскрыты** причины различной эффективности исследуемых катализаторов в реакциях внедрения неполярных (B-H, Si-H) и полярных (N-H, O-H) связей.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: **разработаны** новые эффективные подходы к синтезу хиральных и планарно-хиральных диеновых комплексов родия; с использованием полученных комплексов был **получен** широкий ряд стереомерно чистых боранов и силанов, интересных в качестве элементоорганических аналогов аминокислот; **определены** пределы применимости изучаемых катализаторов в отношении реакций с участием диазосоединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: для экспериментальных работ были использованы современные методы физико-химического анализа (ИК-, ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия высокого разрешения,

газовая хроматография и ВЭЖХ с применением хиральных неподвижных фаз, поляриметрия, квантово-химические расчеты), экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными источниками и являются полностью достоверными.

теория построена на известных, проверяемых фактах, полученных экспериментальных зависимостях и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на анализе большого числа публикаций, посвященных известным способам получения хиральных диеновых комплексов родия и их применению в асимметрическом катализе, который был проведен в литературном обзоре;

использованы известные подходы и методы обработки и анализа экспериментальных данных, которые соответствуют решаемым задачам;

установлено качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах работы по диссертационному исследованию: в постановке задачи, разработке методов, в непосредственном проведении синтетической и расчетной частей работы, в анализе и публикации полученных результатов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Вы сказали, что диеновые комплексы мало изучены вследствие того, что не было разработано удобных методов их синтеза. Вероятно, ограниченность их использования также может быть связана с тем, что в отличие от универсальных фосфиновых комплексов, они подходят не для всех реакций? В каких реакциях диеновые комплексы оказываются лучше фосфиновых?
2. Можете сравнить активность полученных Вами катализаторов в реакциях внедрения diazосоединений с активностью описанных ранее комплексов?

3. Меня интересует связь между расчетными и экспериментальными данными. У вас есть таблица, в которой расчетные данные не слишком хорошо коррелируют с экспериментом (по расчетам указано соотношение больше, чем 100 к 1, а экспериментальные данные указаны как 50:1). Можете прокомментировать это несоответствие?
4. Какая была задача расчета энергетической диаграммы реакции внедрения борана?
5. При попытке получения димера бензохинонового комплекса родия вместо ожидаемого продукта вы получили заряженную соль. Влияет ли здесь замена растворителя на образование этого продукта? И технический вопрос: как происходило выделение этого продукта? В ходе реакции он выпадает в осадок?
6. Вы пробовали реакции внедрения diaзосоединений в амины и спирты. Можете что-нибудь сказать по этому поводу?
7. Вы можете что-нибудь сказать про сравнение активности диеновых комплексов родия и широко используемых биядерных комплексах роди(II) в изученных реакциях?
8. Вы говорили о расчете разницы энергии диастереомеров. Скажите, пожалуйста, о какой энергии здесь идет речь и может ли на эту величину повлиять сольватация?
9. Когда Вы говорили, что рассчитывали переходные состояния для реакции циклопропанирования, Вы сказали, что из восьми оставили четыре. Не может быть такого, что минорный компонент реагирует быстрее основного? Либо же поскольку он минорный, то и скорость его взаимодействия будет ниже?
10. Определяли ли Вы кинетику каталитических реакций внедрения? Отличались ли скорости реакций при использовании разных энантиомеров катализатора?
11. Насколько надежным источником асимметрической индукции являются диеновые лиганды? Насколько для диеновых комплексов характерно такое

молекулярное динамическое поведение, которое могло бы приводить к рацемизации катализатора? Может быть, это и является одной из причин того, что хиральные диены редко используются в катализе?

12. Не наблюдалось ли образование комплексов с переносом заряда в случае хиноновых комплексов, содержащих амин в качестве дополнительного лиганда?

13. Насколько устойчивы диеновые комплексы родия в присутствии аминов и фосфинов?

Соискатель Анкудинов Н.М. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию.

1. Действительно, реакционная способность диеновых комплексов родия ограничена в сравнении с фосфиновыми, в первую очередь за счет того, что такие комплексы обычно не вступают в реакции окислительного присоединения, что существенно снижает возможный круг каталитических превращений. Диеновые комплексы могут использоваться в тех процессах, где не происходит окислительного присоединения, но при этом требуется наличие более электрофильного родиевого центра, поскольку диеновые лиганды обладают большей способностью к обратному. Наиболее часто изучаемой реакцией, катализируемой диеновыми комплексами родия, является 1,2- и 1,4-присоединение бороновых кислот и их аналогов, где диеновые лиганды обычно оказываются эффективнее фосфиновых.

2. Наши катализаторы менее активны, чем описанные ранее карбоксилатные комплексы родия(II) и меди(I). Тем не менее, это может быть преимуществом в тех случаях, где предложенные ранее комплексы проявляют слишком высокую каталитическую активность, что не позволяет высокой селективности. Так, например, при использовании катализаторов на основе Rh(II) достаточно сложно добиться хорошей стереоселективности в реакциях внедрения боранов по причине их высокой реакционной способности, в этом случае диеновые комплексы оказываются более эффективными.

3. Для диастереомеров, имеющих слишком большую разницу в энергиях (более 3 ккал/моль), мы указывали точные соотношения только в тех случаях, когда они не превышали значений 100:1. Что касается экспериментально определенного соотношения диастереомеров, то в силу ограничений доступных инструментальных методов анализа мы не имеем возможности установления соотношений больших, чем 50:1.
4. Было две задачи: одна задача заключалась в том, чтобы оценить абсолютные значения барьеров активации и показать, что полученные значения соответствуют возможности протекания наших реакций в мягких условиях. Вторая задача заключалась в том, чтобы при помощи расчетов определить, какой из энантиомеров продукта должен образовываться и сравнить это с экспериментальными данными.
5. Замена дихлорметана на тетрагидрофуран не приводила к изменению пути протекания реакции. Реакция гомогенная, в ходе протекания наблюдается изменение окраски раствора. После удаления растворителя продукт кристаллизовали.
6. Да, мы пробовали реакции внедрения и в O-H, и в N-H связи. Что касается спиртов, то во всех исследованных нами случаях мы получали рацемические продукты катализа. В случае N-H связей в каких-то случаях продукты получались рацемическими, а в каких-то случаях нам удавалось достичь определенного значения *ee*, самый лучший результат, которого нам удалось достигнуть – 72% *ee* для реакции внедрения карбазола с использованием добавки. На самом деле это довольно известный вопрос, он достаточно хорошо изучен. Дело в том, что реакции внедрения гидридных связей формально протекают согласованно через одно переходное состояние, в этом случае не наблюдается рацемизации продукта. Когда мы имеем дело с полярными связями, например, N-H и O-H, то внедрение происходит последовательно с образованием промежуточного интермедиата, который может претерпевать внутримолекулярный перенос водорода с образованием

другого энантиомера продукта. Потенциально, такой интермедиат может диссоциировать и после таутомеризации приводить к рацемическому продукту. Селективность процесса внедрения таких связей определяется соотношением двух этих путей.

7. Как известно из литературы, в реакциях внедрения В-Н и Si-Н связей биядерные комплексы родия(II) действительно оказываются более активны, чем диеновые производные. Однако в случае использования карбоксилатных комплексов сложнее добиться высокой селективности внедрения.

8. Сольватация может повлиять на данные энергии, мы учитывали неспецифическую сольватацию во время расчетов при помощи модели SCRF. Мы использовали расчетные значения свободных энергий Гиббса в предположении, что наши диастереомерные комплексы находятся в непрямом термодинамическом равновесии.

9. Ранее для реакции внедрения В-Н связи мы рассчитывали данное переходное состояние и показали, что для обоих рассматриваемых интермедиатов скорости последующего внедрения сопоставимы.

10. Мы не определяли скорость протекания реакций с точностью до минуты, обычно реакции завершались в течение нескольких часов. Что касается использования разных энантиомеров катализатора, то как и можно было ожидать, скорость реакции в обоих случаях совпадала.

11. Диены в сравнении с другими схожими лигандами в этом смысле являются одними из лучших. Так, например, в отличие от фосфинов они не могут окисляться. С родием диеновые лиганды практически всегда образуют плоскоквадратные комплексы, из-за чего и при помощи простого моделирования, и при помощи расчетных методов можно легко понять, как должна протекать реакция и за счет чего должна происходить асимметрическая индукция. В частности, сегодня уже вспоминали про биядерные комплексы родия(II) – в их случае существует проблема,

связанная с конформационной нежесткостью, из-за чего бывает сложно предсказать их селективность.

12. Мы не исследовали данный вопрос, но из имеющихся данных (данные РСА, химическая активность) можно предположить, что это маловероятно.

13. Диеновые комплексы достаточно устойчивы до тех пор, пока в системе не появляется более сильный лиганд. Так, практически любой дифосфин обычно нацело вытесняет все известные диеновые лиганды. В то же время амины обычно обладают не такой сильно координирующей способностью, поэтому в их присутствии диеновые комплексы устойчивы.

На заседании 08 июня 2023 г. диссертационный совет принял решение за разработку эффективных подходов к синтезу труднодоступных хиральных диеновых комплексов родия, проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях асимметрического внедрения diazosоединений и вносящих значительный вклад в развитие элементоорганической химии и катализа, присудить Анкудинову Н.М. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета 24.1.161.01
д.х.н.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
к.х.н.



Любимов Сергей Евгеньевич

Ольшешская Валентина Антоновна

08 июня 2023 г.