

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Харитонов Владимир Борисович: «Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность»

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности:

1.4.8. – Химия элементоорганических соединений (химические науки)

Создание новых хемо- и стереоселективных подходов к функционализации C–H групп органических соединений имеет большое практическое значение для развития методов тонкого органического синтеза – в первую очередь, для получения фармпрепаратов, агрохимикатов и иных биологически активных соединений. Наиболее перспективными представляются каталитические подходы, основанные на применении металлокомплексных катализаторов, позволяющих, в том числе, управлять селективностью каталитического процесса путём варьирования строения лигандов, поддерживающих каталитически активный центр.

В этой связи работа В. Б. Харитонova, посвящённая дизайну полусэндвичевых комплексов родия, изучению их каталитической активности в органических реакциях и установлению фундаментальных взаимосвязей между их строением и каталитической активностью, является весьма актуальной. Хотелось бы отметить несомненные синтетические и каталитические достижения автора, который разработал методы синтеза ряда новых лигандов – гомологов цикlopentadiена (в том числе полизамещённых), и комплексов родия с этими лигандами. Большинство полученных комплексов были выделены в виде монокристаллов хорошего качества и структурно охарактеризованы. Далее, была исследована каталитическая активность полученных комплексов в ряде процессов, включающих в себя стадию активации C(sp²)–H групп (синтез изокумаринов, нафталинов, индолов, дигидроизохинолинонов и изохинолиниевых катионов), предложена предсказательная модель, позволяющая на молекулярном уровне связать строение поддерживающего лиганда и каталитическую активность соответствующего комплекса родия. Кроме того, разработан сравнительно простой (возможно, наиболее простой из известных на сегодняшний день) подход к получению хиральных комплексов родия, не требующий трудоёмкого разделения энантиомеров; полученный комплекс при загрузке 1 % мольн. оказался способен катализировать реакции синтеза дигидроизохинолинонов из арилгидроксаматов и норборнена с высоким выходом (> 90%) и энантиоселективностью до 91 % ee.

В целом, с точки зрения объёма проведённых исследований, новизны и значимости полученных результатов для синтетической и каталитической химии

комплексов родия, диссертационная работа В. Б. Харитоновна выглядит очень достойно.

Диссертация состоит из списка сокращений, введения, двух глав, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и списка публикаций автора по теме работы. Работа изложена на 188 страницах, содержит 21 рисунок, 104 схемы, 11 таблиц. Библиографический список цитируемой литературы включает 131 наименование.

Первая глава (литературный обзор) посвящена анализу данных по методам синтеза замещённых инденов, а также инденильных комплексов родия. Также, рассматривается применение инденильных комплексов родия в качестве катализаторов различных органических реакций, в том числе – в асимметрических процессах.

Во второй главе диссертации приводятся полученные автором экспериментальные результаты: синтез комплексов родия с незамещёнными и замещёнными инденильными лигандами, с тетрагидрофлуоренильным и цикlopентафенантренильным лигандами, а также с хиральным инденильным лигандом. Обсуждаются результаты исследования реакционной способности впервые полученных комплексов родия в ряде процессов (главным образом – в реакциях, включающих стадию $C(sp^2)-H$ активации). Излагаются основные положения теоретической модели, связывающей величину энергии связывания инденильного лиганда с атомом родия с каталитической активностью родиевых комплексов.

В экспериментальной части описываются методики синтеза используемых в работе органических лигандов, металлокомплексов, а также проведения модельных каталитических реакций. Перечисляются применённые в работе физические, аналитические и квантово-химические расчётные методы, описываются соответствующие методики. В целом, экспериментальная часть даёт необходимую информацию об используемых в работе экспериментальных методах и подходах.

Новизна полученных результатов заключается в том, что соискателем разработаны методы синтеза новых инденильных комплексов родия, впервые изучена активность синтезированных комплексов родия в ряде каталитических реакций, в том числе – асимметрических. Полученные данные обладают высокой **теоретической значимостью** для синтетической органической химии, химии координационных и элементоорганических соединений, асимметрического катализа. Предложенные новые доступные методы синтеза инденильных (в том числе хиральных) комплексов родия могут представлять **практическую ценность** для развития области металлокомплексного катализа реакций $C-H$ активации.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации В. Б. Харитонova, обеспечена большим объёмом непротиворечивого экспериментального материала, квалифицированным использованием физико-химических методов исследования, апробацией результатов работы на ряде профильных научных мероприятий. Выводы в достаточной мере отражают основное содержание работы. Достоверность выводов диссертации сомнений не вызывает.

Вместе с тем, имеется ряд замечаний к тексту диссертации.

1. Название работы сформулировано необоснованно широко в каталитической части. Корректно было бы ограничиться реакциями C–H активации, как и заявлено в цели и задачах работы.
2. Список сокращений содержит только англоязычные аббревиатуры, в то время как в тексте встречаются и русскоязычные (дмсо, РСА, ТГФ), которые не расшифрованы.
3. Замечания к экспериментальной части.
 - Не указана температура, при которой регистрировались спектры ЯМР.
 - В ряде случаев (например комплексы C19, C20, C22-24) в отнесениях ^{13}C ЯМР спектров ошибочно обозначены как четвертичные (C_{quat}) атомы, четвертичными не являющиеся.
 - Не указана модель ВЭЖХ хроматографа, не указаны длины волн, использованные при детектировании.
4. Замечания к иллюстрациям.
 - В схемах не указывается формальная степень окисления родия. Это затрудняет восприятие, поскольку во многих случаях схемы включают в себя окислительно-восстановительные процессы.
 - Неудачно названа схема 76 (с. 70) «Предполагаемый каталитический механизм...»
 - Механизм реакции аннелирования карбоновых кислот (схема 83, с. 81), очевидно, взят из литературы, что подразумевает необходимость цитирования использованных источников. Схема 83 не согласована в части высвобождения одного из продуктов реакции.
5. На схеме 71 и в соответствующем тексте на с. 61 отмечено образование бис(инденильного)комплекса родия в заслонённой конформации, в отличие от заторможенной конформации в аналогичном комплексе кобальта. Возможные причины этого любопытного явления в тексте никак не обсуждаются.

6. В обсуждении на с. 79 и Таблице 5 говорится об изменении региоселективности реакции сочетания арилкарбоновых кислот с алкинами – от изокумарина к нафталину. Это происходит либо при замене катализатора ($[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ на $[\text{CpRhI}_2]_n$ или тетрагидрофлуоренильный комплекс **C9b**), либо при одновременной замене окислителя (AgOAc на $\text{Cu}(\text{OAc})_2$) и растворителя (метанол на *o*-ксилол) при неизменном катализаторе **C9b**. Эти интересные факты в работе никак не объясняются.
7. При прочтении оппоненту не хватило обобщающего заключения в конце главы, посвящённой обсуждению результатов, в котором был бы проведён краткий сопоставительный анализ полученных синтетических и каталитических данных, указаны остающиеся проблемы и намечены пути дальнейшего развития. В текущем виде изложение просто обрывается и на следующей странице (с. 109) читатель видит уже экспериментальную часть. Пролистав её, можно, конечно, добраться до выводов (с. 168), но желаемого анализа и необходимой степени обобщения результатов в них тоже не содержится.
8. Выводам, по мнению оппонента, недостаёт конкретики. Так, в пяти выводах три раза использовано словосочетание «эффективные катализаторы», однако ни одной численной величины (производительность, загрузка, выход, селективность, температура, энантиоселективность) не приведено. Вывод 5 является скорее декларацией о проделанной работе, нежели даёт содержательную информацию о сути разработанной предсказательной модели.
9. Использование в тексте понятия «каталитическая эффективность» вызывает некоторое недопонимание. Какой именно смысл в него вкладывается? Если это буквальный перевод «catalytic efficiency» (то есть, говоря по-русски, производительность), то следовало бы указывать число оборотов (TON).
10. В тексте присутствует небольшое количество неудачных выражений, синтаксических и пунктуационных ошибок и опечаток. Возможно, полезно было бы сделать дополнительную вычитку.

Вместе с тем, указанные замечания ни в коей мере не затрагивают основных выводов и итогов работы, которые основаны на надёжных экспериментальных данных и данных, имеющихся в литературе. Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Основное содержание диссертации изложено в 12 статьях в международных и российских научных изданиях и 6 тезисах конференций. В целом, диссертация В. Б. Харитоновой «Инденильные комплексы родия: синтез и

каталитическая активность» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи разработки общих методов синтеза инденильных комплексов родия, обладающих каталитической активностью в реакциях $C(sp^2)-H$ активации и способных найти ряд практических применений, имеющей значение для развития соответствующих областей знания. Диссертационная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а её автор – Харитонов Владимир Борисович – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент

Брыляков Константин Петрович, доктор химических наук, профессор РАН, заведующий лабораторией селективного окислительного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

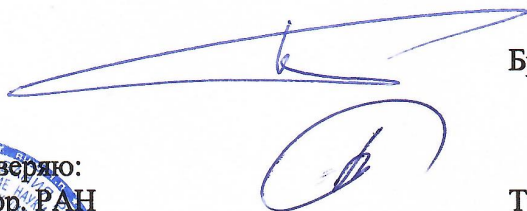
Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +7 [499] 137-71-81

Электронный адрес: bryliakov@ioc.ac.ru

Дата « 12 » августа 2025 г.

Доктор химических наук,
Профессор РАН



Брыляков К.П.

Подпись д.х.н. Брылякова К.П. заверяю:
Зам. директора ИОХ РАН, чл.-корр. РАН



Третьяков Е.В.