

О Т З Ы В

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)

Актуальным направлением органической химии и химической технологии является поиск эффективных каталитических путей активации связей С–Н с целью получения функционализированных соединений из насыщенных и ароматических углеводородов – доступного нефтехимического сырья. Применение металлокомплексного катализа более чем оправдано, в зависимости от природы катализатора и его лигандного окружения становится возможной направленная функционализация органических субстратов, требующая минимального числа стадий и характеризующаяся высокой атом-экономичностью. Одними из наиболее активных катализаторов активации С–Н связей в ароматических соединениях являются полусэндвичевые комплексы поздних переходных металлов на основе лигандов циклопентаденильного типа.

Актуальность работы В. Б. Харитонов обусловлена тем, что в ходе ее выполнения были предложены простые и вместе с тем эффективные методы синтеза полусэндвичевых комплексов родия на основе инденильных лигандов, содержащих различное количество донорных заместителей. Работа включает значительные объемы данных РСА и результаты DFT моделирования, анализ которых позволил выявить особенности связывания родия с инденильными лигандами, научиться предсказывать каталитическую активность инденильных комплексов родия. Синтезированные комплексы были исследованы в широком спектре реакций, протекающих через активацию $C(sp^2)$ –Н фрагментов. С использованием полученных катализаторов синтезированы различные полиароматические соединения – изокумарины, нафталины, индолы, изохинолиниевые катионы и т.д. Важной частью исследования также является разработка метода синтеза инденильного комплекса родия, имеющего планарную хиральность. Синтезированный комплекс показал высокую активность в асимметрическом синтезе дигидроизохинолонов из пивалатов арилгидроксамовых кислот и алкенов. При загрузке в 1 мольный процент комплекс обеспечивал более чем 90% выходы продуктов и энантиомерные избытки до 91%.

Диссертационная работа В. Б. Харитонов является законченным

исследованием. Диссертация построена по классической схеме и состоит из списка сокращений (Глава 1), введения (Глава 2), обзора литературы (Глава 3), обсуждения результатов (Глава 4), экспериментальной части (Глава 5) и выводов (Глава 6). Работа изложена на 188 страницах, содержит 21 рисунок, 104 схемы, 11 таблиц. Библиографический список цитируемой литературы включает 131 наименование.

Литературный обзор (Глава 3) соответствует теме исследования и освещает наиболее доступные синтетические подходы к синтезу полизамещенных инденов, созданию связи инденил-родий, а также описанию известных примеров применения инденильных комплексов родия в качестве катализаторов различных процессов в участии органических соединений.

Глава 4 посвящена анализу и обсуждению экспериментальных данных, полученных автором в ходе выполнения диссертационного исследования, и состоит из пяти частей.

- Комплексы родия с незамещенным инденильным лигандом

Автору удалось разработать общие подходы к синтезу комплексов родия с инденом и различными вспомогательными лигандами: олефиновыми, галогенидными, карболлидными, ареновыми и т.д. На примере реакции обмена арена была доказана более высокая химическая активность инденильных комплексов родия по сравнению с циклопентаденильными аналогами. В разделе также обсуждаются результаты предварительных испытаний комплексов родия в реакциях C–H активации и восстановительного аминирования, выявивших низкую прочность связи инденил-родий.

- Комплексы родия с тетрагидрофлуоренильным лигандом

С целью повышения каталитической активности комплексов родия в процессах C–H активации были синтезированы комплексы с инденильным лигандом, содержащим дополнительные донорные заместители, с целью стабилизации связи инденил-родий. Синтезированные на основе тетрагидрофлуоренильного лиганда галогенидные комплексы родия продемонстрировали многократное увеличение каталитической активности в реакциях C–H активации по сравнению с комплексами на основе незамещенного индена.

- Комплексы родия с тризамещенным инденильным лигандом

Автору удалось повысить активность тетрагидрофлуоренильных комплексов родия путем дополнительной функционализации тетрагидрофлуоренильного лиганда.

Во всех модельных реакциях C–H активации тризамещенные комплексы показали заметное превосходство над комплексами на основе тетрагидрофлуоренового лиганда. Комплексы также были протестированы в реакции синтеза тиофенов из молекулярной серы и диметилацетилендикарбоксилата, где продемонстрировали более высокую активность по сравнению с описанным ранее циклопентаденильным комплексом.

- Комплексы родия с циклопента[1]фенантренильным лигандом

С целью дальнейшего поиска эффективных катализаторов авторами был синтезирован тетразамещенный инден, содержащий заместители в шестичленном цикле. Синтезированные на основе нового лиганда комплексы продемонстрировали низкую каталитическую активность, что нашло объяснение при использовании DFT моделирования.

- Комплексы родия с хиральным инденильным лигандом

После установления взаимосвязи между положением заместителей в инденильном лиганде и каталитической активностью соответствующих комплексов, был разработан метод синтеза хирального инденильного комплекса родия на основе природного хирального терпена, α -пинена. Полученные комплексы продемонстрировали высокую активность в реакции аннелирования пивалатов арилгидроксамовых кислот с алкенами, обеспечив более чем 90% выходы продуктов реакции (дигидроизохинолонов) и высокие показатели *ee* (до 91%).

Экспериментальная часть диссертации наглядно демонстрирует большой объем выполненной автором работы. В методиках приводятся все ключевые детали экспериментов, а также сведения по идентификации продуктов реакций. Кроме того, перечислены примененные в работе физические, аналитические, квантово-химические расчётные методы и методики выращивания монокристаллов. Представленная информация достаточна для воспроизводимости результатов исследования.

Новизна полученных результатов заключается в разработке соискателем подходов к синтезу новых полусэндвичевых комплексов родия и успешное применение их в качестве катализаторов в реакциях C–H активации, в том числе – асимметрических процессах. Практическая значимость работы заключается в разработке новых каталитических систем для синтеза полиароматических соединений, представляющих интерес в поиске новых фотоактивных материалов и биологически активных соединений. Теоретическая значимость работы определяется установлением

взаимосвязи между строением инденильного лиганда и каталитической активностью комплексов на его основе.

В целом, работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с применением современных физико-химических методов исследования, что гарантирует надежность полученных результатов. Все поставленные задачи выполнены.

Тем не менее, имеется ряд замечаний к тексту диссертации и ее содержанию:

- 1) На с. 55 приведена молекулярная структура комплекса IndRhBr_2 с ДМСО. У специалистов в области координационной химии данная структура не вызывает вопросов, однако при ее обсуждении было бы уместно упомянуть, что связывание ДМСО через атом серы характерно как раз для Rh комплексов, что в очередной раз подтверждает обсуждаемая структура. С этим же соединением связано и второе замечание: в работе указано, что в среде донорного растворителя комплексы теряют инденильный лиганд – остается неясным, что происходит с Rh и что происходит с инденильным фрагментом. Было бы уместно привести и обсудить результаты анализа реакционной смеси.
- 2) На с. 108 обсуждаются стерические карты комплексов и ниже по тексту некие "подходы" стиролу к каталитическому центру. Фраза "модели получены путем квантово-химических расчетов" ни о чем не говорит без количественных оценок. Решительно непонятно, что помешало выполнить тривиальное DFT моделирование, оценить активационные барьеры для различных ориентаций субстрата и соотношение продуктов при равенстве факторов Аррениуса. Давно пора ввести стандарты и правила для представления результатов DFT моделирования, это рутинная (и полезная) процедура в рамках любого каталитического исследования.

Вместе с тем, указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы, которые основаны на надёжных экспериментальных данных и результатах, представленных в рецензируемых публикациях. Хотелось бы обратить особое внимание на количество и качество публикаций, в которых отражено содержание работы. Из 12 статей 7 опубликовано в высокорейтинговых изданиях, список публикаций включает в себя обзор в журнале *Coordination Chemistry Reviews* – ведущем журнале по координационной химии.

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

доктор химических наук

по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений,

ведущий научный сотрудник кафедры органической химии

Химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова

Ивченко Павел Васильевич

Подпись Ивченко П.В. удостоверяю:

и.о. декана химического факультета

МГУ имени М. В. Ломоносова,

профессор

Карлов Сергей Сергеевич



Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,

г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФБГОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова",

Химический факультет

Телефон: +7 495 939 4098

Адреса электронной почты: inpv@org.chem.msu.ru; phpasha1@yandex.ru

24 сентября 2025 г.