

ОТЗЫВ
на автореферат диссертации Харитонов В.Б. Борисовича
«Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность»
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

Квалификационная работа Харитонов В.Б. посвящена синтезу и исследованиям родиевых катализаторов, основанных на лигандах, изолиобальных циклопентаденил-аниону, а именно, инденильных.

Варьируя заместители, можно управлять каталитической активностью полученных комплексов в реакциях С-Н активации, в том числе получать хиральные катализаторы для реакций асимметрической С-Н активации.

Актуальность и практическая значимость диссертационной работы обусловлена в первую очередь важностью развития новых эффективных каталитических систем на основе сэндвичевых и полусэндвичевых соединений переходных металлов, а также содержащих лиганды, изолиобальные циклопентаденил-аниону, а именно, инденильные. Перспективным направлением исследований в данной области является замена поддерживающего лиганда, которая может коренным образом изменить поведение комплексов, что часто приводит к открытию новых реакций, новых путей протекания уже известных реакций, а также повышению эффективности известных каталитических процессов.

Научная новизна исследования заключается в том, что в диссертационной работе разработаны простые методы синтеза новых инденильных комплексов родия из легкодоступных исходных соединений. Впервые инденильные комплексы родия были применены в каталитических реакциях С-Н активации карбоновых кислот, анилинов, оснований Шиффа, гидроксамовых кислот. На их основе были созданы эффективные каталитические системы. Для асимметрических процессов С-Н активации был предложен первый пример хирального катализатора на основе инденильного лиганда, синтез которого не требует трудоемких операций по разделению энантиомеров.

Теоретическая значимость исследования обусловлена выявлением закономерности между количеством заместителей в инденильном лиганде и уровнем каталитической активности комплексов родия на его основе. Также было показано, что квантово-механические расчеты, проводимые на «экономичном» уровне теории, позволяют предсказывать каталитическую активность комплексов.

Практическая значимость исследования заключается в том, что были синтезированы легкодоступные и высокоэффективные катализаторы для широкого спектра реакций С-Н активации. Продукты каталитических реакций, например, нафталины, изокумарины и изохинолиниевые катионы представляют интерес с точки зрения применения в органической фотонике. Хиральные дигидроизохинолоны могут быть востребованы в биохимических исследованиях.

Особо следует отметить, что Харитоновым В.Б. разработаны методы синтеза комплексов родия с инденильными лигандами, содержащими 2, 3, или 4 алкильных заместителя в инденильном лиганде. Установлено, что введение алкильных заместителей стабилизирует связь родия с инденильным лигандом. На основе полученных комплексов родия были предложены эффективные каталитические системы для синтеза изокумаринов, нафталинов и изохинолиниевых солей

посредством реакций C-H активации ароматических соединений в присутствии ацетиленов. Установлено, что наибольшую каталитическую эффективность демонстрируют более стабильные комплексы с замещенными инденильными лигандами.

Важным результатом является получение эффективного хирального катализатора на основе природного соединения α -пинена для асимметрического синтеза дигидроизохинолонов путем сочетания арилгидроксаматов с алкенами. Основным преимуществом является то, что синтез катализатора и выделение органических продуктов не требует использования таких трудоемких процедур, как хиральная ВЭЖХ или диастереомерное разделение. Ключ к успеху заключается в селективной координации родия со стерически затрудненным хиральным лигандом лишь с одной стороны, обеспечивая образование только одного диастереомерного комплекса.

Установлено, что комплексы родия со слабосвязанным незамещенным инденильным лигандом показали себя эффективными катализаторами восстановительного аминирования карбонильных соединений в присутствии монооксида углерода. В этом случае образование эффективной каталитической частицы происходит через полное отщепление инденильного лиганда.

Автором работы впервые показано, что на основе данных анализа энергии связывания фрагментов (EDA) методом DFT для связи родий-инденил возможно предсказывать каталитическую активность инденильных комплексов родия.

Полученные результаты вносят существенный вклад в методологию химии элементоорганических соединений. Автор проявил высокую квалификацию и мастерство в исследованиях комплексов родия с различными инденильными лигандами и их каталитической активности.

Достоинством работы является использование совокупности современных методов исследования исходных и синтезированных соединений, позволяющих интерпретировать результаты на высоком уровне.

Настоящая диссертационная работа является примером тонкого направленного синтеза элементоорганических соединений, а именно контролируемого и управляемого получения новых соединений и развития новой методологии синтеза, новых синтетических протоколов, имеющих существенные преимущества перед известными.

Повторюсь, что достоинством работы, подтверждающим высокий уровень исследований и достоверность сделанных выводов, является использование широкого ряда современных физико-химических методов.

Подходы автора, безусловно, являются очень перспективными, и в будущем было бы интересно распространить их и на другие практически значимые соединения металлокомплексы и протоколы селективной направленной C-H активации и функционализации. Методика эксперимента, условия и технология получения экспериментальных данных дают представление о важной и трудоемкой работе и заслуживают высокой оценки.

В целом диссертация производит хорошее впечатление серьезного исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне. В ней действительно получены новые результаты, имеющие фундаментальное значение. Следует отметить высокий уровень публикаций автора в журналах с высоким импакт-фактором, а также большое количество, всего 12 статей, что значительно

превышает требуемое количество. В целом, автореферат оформлен аккуратно, информативно, некоторые опечатки и пропуски (например, на стр. 4 в разделе «Цели и задачи») не умаляют достижения диссертанта.

По **актуальности** темы, **объему** выполненных исследований, **новизне** полученных результатов, методам исследования, **практической значимости** диссертационная работа **Харитонов** **Владимира Борисовича** соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, (в том числе п.9) со всеми изменениями и дополнениями в текущей редакции, и является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных соискателем исследований решены задачи, имеющие существенное значение для химии элементоорганических соединений, а именно, осуществлен синтез новых инденильных комплексов родия и продемонстрирована их каталитическая активность, а ее автор заслуживает присуждения ему искомой степени ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Доктор химических наук,
Ведущий научный сотрудник,
Лаборатория функциональных материалов
Института органической и физической
химии имени А.Е.Арбузова – обособленного
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН
E-mail: kalinin@iopc.ru



Калинин Алексей Александрович

18-08-2025

Почтовый адрес:

Институт органической и физической химии имени А.Е.Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Российская Федерация, 420088, Казань, ул. А.Е.Арбузова, 8.

Тел. раб. 8(843)273-93-65(приемная Института)

Факс: (8432)752253.

Электронная почта: kalinin@iopc.ru

Подпись Калинина А.А.
Заверяю без документов от Д.И.И.
И.И.И.
« 18 » августа 20 25 г.

