

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор

Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
металлоорганической химии им. Г.А.
Разуваева Российской академии наук
д.х.н., академик РАН

И.Л. Федюшкин



09

2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Харитонов Владимир Борисович

**«Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая
активность»»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Тематика диссертационной работы Харитонов В. Б. охватывает современные проблемы каталитической активации С-Н связей. Основанные на этом процессы функционализации атомов углерода лежат в основе получения широкого круга органических соединений с практически полезными свойствами, уменьшая число синтетических стадий и количество химических отходов. За последние 15 лет в мире особенно интенсивно развивались исследования реакций С-Н активации ароматических соединений. Основную роль при этом играет металлокомплексный катализ. Наиболее активно катализируют такие реакции полусэндвичевые циклопентадиенильные

комплексы металлов 9 группы Периодической системы, в частности, родия. При этом катализ с использованием комплексов, содержащих частично алкилированные инденильные лиганды, к началу рассматриваемой диссертационной работы представлял собой малоисследованную область. Практически отсутствовала информация о возможностях асимметрической C-H активации с участием инденильных производных Rh. Данные обстоятельства определяют **высокую актуальность** тематики диссертации Харитонов В. Б., целью которой был синтез новых комплексов родия, имеющих инденильные лиганды с различным количеством донорных заместителей, а также исследование их строения и каталитических свойств при активации C-H-связей.

В рамках выполнения диссертационной работы автором была получена большая серия новых инденильных соединений родия из коммерчески доступных исходных соединений. Впервые инденильные комплексы родия были использованы в качестве катализаторов для реакций аннелирования карбоновых кислот, анилинов, и других ароматических соединений с интернальными алкинами по механизму C-H активации, в результате чего был синтезирован целый набор сложных гетероциклических структур. В частности, автором был разработан метод получения планарно-хирального инденильного комплекса родия, который оказался эффективным катализатором асимметрического синтеза дигидроизохинолонов. Поэтому **научная новизна** результатов диссертационной работы не вызывает сомнений.

Теоретическая значимость диссертации Харитонов В. Б. заключается в установлении фундаментальных закономерностей, определяющих влияние количества и положения донорных заместителей в инденильном лиганде на каталитическую активность комплексов родия. В работе использованы современные квантово-механические расчеты в рамках теории функционала плотности, показавшие взаимосвязь между каталитическими свойствами инденильных соединений родия и прочностью связи металл-лиганд. Это важно

для прогнозирования каталитической активности металлокомплексов.

Практическая значимость настоящей работы состоит в разработке коротких путей синтеза высокоэффективных катализаторов реакций С-Н активации и восстановительного аминирования. Полученные в ходе изучения каталитической активности комплексов продукты органических реакций (нафталины, изокумарины, изохинолиниевые катионы и т.д.) представляют интерес с точки зрения их фотофизических свойств. Практическое значение также имеет разработка метода синтеза хиральных дигидроизохинолонов с высоким энантиомерным избытком при рекордно низкой для данного процесса загрузке катализатора.

Выполненная Харитоновым В. Б. диссертационная работа **соответствует паспорту специальности** 1.4.8. Химия элементоорганических соединений в областях исследования:

1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 3. Исследование механизмов и стереохимии химических реакций; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Диссертация включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и библиографический список. Текст работы изложен на 188 страницах, включает 21 рисунок, 104 схемы и 11 таблиц. Список литературы включает 131 библиографическую ссылку.

Во введении автор обосновывает актуальность тематики, формулирует цель и задачи работы, определяет научную новизну и значимость исследования, характеризует методологию и приводит положения, выносимые на защиту. Литературный обзор (с. 11 - 52) состоит из трех

разделов. Первый раздел посвящен методам синтеза функционализированных инденов. Рассмотрены различные варианты построения бициклического каркаса индена, способы введения заместителей в незамещенный инден и реакции ближайших структурных аналогов индена. Во втором разделе описаны пути формирования связи инденил-родий. Третий раздел посвящен описанию применения инденильных комплексов родия в качестве катализаторов в различных органических реакциях. Обзор представляется достаточно полным, он написан с привлечением 80 литературных источников. Завершая обзор, диссертант отмечает необходимость синтеза и изучения химических свойств инденильных комплексов родия с различным количеством донорных заместителей в инденильном лиганде, а также исследования каталитической активности таких комплексов в реакциях С-Н активации.

Основное содержание диссертации изложено в главе «Обсуждение результатов», состоящей из пяти разделов. Первый раздел посвящен синтезу и изучению химической активности комплексов родия с незамещенным инденильным лигандом. Показано, что синтезированные комплексы обладают большей химической активностью по сравнению со своими циклопентаденильными аналогами. Было установлено, что, несмотря на высокую реакционную способность, полученные комплексы практически инертны в качестве катализаторов С-Н активации, что связано с низкой стабильностью связи инденил-металл. В следующих трех разделах автор описывает синтез комплексов Rh с инденильными лигандами, содержащими два, три и четыре донорных алкильных заместителя. Полученные комплексы продемонстрировали значительную каталитическую активность в модельных реакциях активации С-Н-связей.

В последнем разделе данной главы диссертантом описана разработка подхода к синтезу планарно-хирального инденильного комплекса родия на основе лиганда, полученного из α -пинена, который представляет собой

природный хиральный терпен. Данный подход отличается своей простотой, требуя лишь 4 синтетически стадии для получения энантиомерно чистого комплекса родия. В модельной реакции синтеза дигидроизохинолонов из пивалатов гидроксамовых кислот и алкенов комплексы продемонстрировали высокие выходы при высоком асимметрическом наведении.

В экспериментальной части автором подробно описаны методики синтеза металлоорганических соединений и приведены их характеристики, полученные методами элементного анализа, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. В заключении приведены **выводы**, которые логично обобщают результаты, описанные в диссертации, и **полностью обоснованы**, как и основные научные положения, сформулированные автором.

Оценивая работу в целом, следует отметить, что автором на высоком экспериментальном и теоретическом уровне выполнено достаточно большое по объему научное исследование в области гомогенного металлокомплексного катализа, которое имеет несомненную **практическую значимость**, особенно, в части создания высокоэффективных хиральных катализаторов для процессов активации С-Н связей. Полученные в диссертации научные результаты **можно рекомендовать к использованию** в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (Москва), Институте металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН (г. Нижний Новгород), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН (г. Казань), Уфимском институте химии УФИЦ РАН (г. Уфа), Институте химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск), а также других российских организациях науки и высшего образования,

специализирующихся на решении проблем элементоорганической, физической и органической химии.

Достоверность результатов диссертационной работы определяется грамотным и квалифицированным применением современных инструментальных физических методов для описания строения и химического поведения полученных соединений (^1H , ^{11}B , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^{19}F , ^{31}P ЯМР, РСА), а также современных квантово-химических расчетов. Научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов исследования подтверждены публикацией 12 научных статей в авторитетных профильных международных журналах, рекомендованных ВАК РФ - *Coord. Chem. Rev.*, *Org. Lett.*, *Organometallics*, *J. Organomet. Chem.* и др. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Анализ материалов диссертации не выявил существенных недостатков. Имеются лишь отдельные незначительные **замечания и вопросы**.

1) В диссертации предлагается каталитический механизм восстановительного аминирования (схема 76, с. 70). Было бы полезно провести расчетные оценки термодинамики отдельных стадий, а в идеале – активационных параметров. При упоминании механизма реакции аннелирования арилкарбоновых кислот с интернальными алкинами (схема 83, с. 81 дисс.) следовало привести литературную ссылку.

2) В работе используется известный расчетный метод анализа составляющих энергии взаимодействия металл-лиганд (EDA), но в описании полученных при этом результатов имеется ряд неточностей.

- Из EDA анализа связей Rh-инденил (Табл. 6, 7) не видно, для какого процесса (гомолитического или гетеролитического) производился расчет.

- Данные, приведенные в таблицах 2, 6, 7 дисс. и автореф., трудно объективно оценить, поскольку отсутствуют единицы измерения энергии.

- Утверждение о том, что «DFT расчеты методом EDA могут надежно предсказывать каталитическую эффективность комплексов родия в реакциях C-H активации» (с.95 дисс.) представляется некоторым преувеличением возможностей метода, поскольку энергия связи – не единственный фактор, определяющий каталитическую активность комплексов.

3) При рассмотрении текста диссертации и автореферата появляются замечания, касающиеся используемой автором терминологии.

- Название соединения «родацен» (с.6,13, 15,18 автореф., с. 32, 33, 76, дисс.) следовало заменить на «родоцен», поскольку буква «а» используется в номенклатуре металлациклов, а не металлоценов.

- Не совсем понятно, что имеет в виду автор, употребляя такие термины, как «расстояние Rh-гексаметилбензол», «длина связи родий-арен» или «инденил-Rh» (с. 6, 7, 12, 16 автореф., с.57, 59, 73, 75-78, 85, 90 дисс.). Это может быть, например, расстояние металл-центр карбоцикла, металл-плоскость карбоцикла или металл-ближайший атом углерода лиганда.

- Перевод термина «EDA» (Energy decomposition analysis) как «Анализ энергии разложения» (табл. 7 автореф) искажает его смысл.

4) Имеются признаки невнимательности автора при оформлении материалов диссертации.

- В результате ошибочного форматирования текста введение автореферата (с.4) не содержит четкой формулировки цели и задач работы. В тексте диссертации (с. 8) цель и задачи исследования не разделены.

- Названия таблиц часто не позволяют судить об их содержании (например, табл. 1- 3 автореф., табл. 3, 5 дисс,) или вообще отсутствуют (табл. 2 дисс.).
- В автореферате отсутствует табл. 4.
- Чем отличаются опыты 2 и 6 в табл. 10 дисс.?
- При написании десятичных дробей автор использует то точку, то запятую в качестве разделителя (с. 157 - 160 дисс.).

Данные замечания непринципиальны и не касаются научных положений и выводов диссертации. Они не влияют на общую высокую оценку выполненной работы.

Диссертационное исследование Харитонов Владимира Борисовича «Инденильные комплексы родия: синтез и каталитическая активность» представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая содержит решение актуальной научно-практической задачи, связанной с созданием высокоэффективных гомогенных катализаторов реакций С-Н активации на основе инденильных комплексов родия. Представленная работа по своей научной новизне, значимости и объёму полученных данных, полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор, Харитонов Владимир Борисович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Отзыв подготовлен доктором химических наук, ведущим научным сотрудником, заведующим лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ИМХ РАН Сергеем Юлиевичем Кетковым.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на совместном заседании Ученого совета и семинара отдела фундаментальных исследований ИМХ РАН (протокол №10 от 01.09.2025 г.); присутствовали 16 чел., в том числе, 4 кандидата и 12 докторов наук).

Кетков

Кетков Сергей Юлиевич, доктор химических наук (специальность 02.00.04 - Физическая химия, 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией строения металлоорганических и координационных соединений ИМХ РАН, E-mail: sketkov@iomc.ras.ru, тел. +7 (831) 462-7709.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН).

Адрес: 603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

E-mail: office@iomc.ras.ru; тел.: +7 (831) 462-7709. Сайт: <https://iomc.ras.ru/>

Я, Кетков Сергей Юлиевич, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.161.01, и их дальнейшую обработку.

Подпись

Кетков

02. сентября.2025

Подпись д.х.н. С.Ю. Кеткова удостоверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН к.х.н.



Шальнова К.Г.

«02» сентября 2025