

«УТВЕРЖДАЮ»

И.О. директора ИНЭОС РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



«14 » декабря 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмeyанова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Синтез, модификация, исследования катализической активности и стереодифференцирующей способности хиральных комплексов Со(III)» выполнена Хромовой Ольгой Викторовной в лаборатории Асимметрического катализа №116 ИНЭОС РАН. В период подготовки и выполнения работы О.В. Хромова обучалась в очной аспирантуре (2019-2023 гг.) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейанова Российской академии наук, в настоящее время работает в лаборатории Асимметрического катализа в должности младшего научного сотрудника.

О.В. Хромова в 2019 году закончила факультет физико-математических и естественных наук Российского Университета Дружбы Народов (кафедра неорганической химии), получив степень магистра химических наук.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2023 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейанова Российской академии наук.

Научные руководители:

Малеев Виктор Иванович, доктор химических наук, заведующий лабораторией Асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейанова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Ларионов Владимир Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории Асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного научного коллоквиума лаборатории Асимметрического катализа, лаборатории Гомолитических реакций элементоорганических соединений, лаборатории Экологической химии и лаборатории Стереохимии металлоорганических соединений с участием трех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН.

В ходе обсуждения были заданы следующие вопросы:

- д.х.н. Ю.Н. Белоконь

Вопрос: *Почему Вы предполагали, что модификация Ваших комплексов по 4-му и 5-му положениям будет влиять на энантиоселективность?*

Ответ: Следует обратиться к структурам комплексов. Может показаться на первый взгляд, что заместители в салицилиденовом фрагменте никак не влияют на катализ, потому что активный сайт катализатора – это координированные аминогруппы и водородные связи, которые они образуют. Однако, оказалось, что каталитические свойства комплекса коррелируют с торсионным углом NH₂-Co-NH₂, который оказался очень чувствительным к изменениям структуры, а даже небольшие колебания этого угла драматично сказываются на энантиоселективность реакции эпоксидирования, как мы и видим из полученных данных.

- к.х.н. З.Т. Гугкаева

Вопрос: *В некоторых реакциях разные изомеры катализаторов всё равно приводят к энантиомерному избытку одного энантиомера продукта, с чем Вы это связываете?*

Ответ: На примере реакции присоединения по Михаэлю, были сделаны DFT-расчеты, которые показали, что в случае Л-формы комплекса на основе 1,2-(R,R)-диаминоциклогексана выгодно образование одной ионной пары с Z-

енолятом, который стабилизирован тремя межмолекулярными водородными связями. При этом *re*-сторона экранирована циклогексановым фрагментом, а *si*-сторона открыта для электрофильной атаки с образованием продукта (*S*)-конфигурации, что и подтверждается экспериментальными данными. В случае с Δ -формой этого комплекса разница в энергиях для образования ионных пар с *Z*- и *E*-енолятами минимальна, это как раз объясняет образование целевого продукта с низкой энантиоселективностью. Скорее всего, подобное явление происходит и в других случаях, где конфигурация на металле не влияет на стереоспецифичность.

- д.х.н. Д.А. Чусов

Вопрос: *В среднем, суммарный выход ваших комплексов составляет около 60%, это связано с образованием каких-то побочных продуктов?*

Ответ: Реакция комплексообразования октаэдрических комплексов оказалась весьма чувствительной к условиям её проведения, поэтому даже при воспроизведении одной и той же реакции выходы и соотношение диастереомеров могут незначительно варьироваться. Нельзя исключать и человеческий фактор, поскольку некоторые заместители в лигандной сфере значительно ухудшают, во-первых, растворимость комплексов, во-вторых, увеличивают их полярность – из-за чего полностью элюировать с силикагеля продукты бывает довольно затруднительно. Однако не исключается и образование побочных продуктов. Один из них даже удалось выделить, охарактеризовать и установить структуру методом РСА. Это – несимметричный комплекс кобальта(III), в котором лигандами являются хиральный диамин и соответствующее основание Шиффа, а также хлорид.

- д.х.н. С.Н. Осипов

Вопрос: *В начале доклада вы назвали представленные в работе комплексы органокатализаторами, почему это не металлокомплексные катализаторы?*

Ответ: Бессспорно, изучаемые объекты являются комплексами металла, в которых ион кобальта(III) является координационно-насыщенным, и сами по себе комплексы устойчивые, в том числе и в катализическом процессе. Т.е. ли-

ганды комплекса не диссоциируют от иона металла, при этом катализитический процесс происходит на лигандной оболочке комплексов, за счёт образования водородных связей. Поэтому иногда такие комплексы называют «замаскированными» органокатализаторами, поскольку всё же в металлокомплексных катализаторах именно ион металла отвечает за катализитический процесс.

- д.х.н. Д.А. Кочетков

Вопрос: Когда вы говорите о синтезе комплексов, вы приводите на схеме синтез сначала лиганда – основания Шиффа, но образование имина – это обратимый процесс, возможно ли переиминирование по другой группе, и может ли это влиять на соотношение диастереомеров комплекса?

Ответ: Это бы повлияло в случае *цис*-1,2-диаминциклогексана, если бы мы исходили из него, это в конечном итоге могло привести к смеси большего количества диастереомеров продуктов. Однако, в случае *транс*-1,2-диаминциклогексана, не имеет значения по какой аминогруппе идёт образования имина: и в том, и в другом случае мы получим лиганд одинаковой конфигурации.

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа О.В. Хромовой посвящена актуальным фундаментальным и прикладным проблемам в области органической и элементоорганической химии. Она направлена на разработку новых катализитических систем на основе хиральных комплексов кобальта(III), их пост-синтетическую модификацию для фундаментального изучения влияния заместителей в лигандной сфере комплекса на его катализитические и стереодифференцирующие свойства в асимметрических реакциях. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы четко и обосновано сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнению.

Научная новизна и практическая ценность заключается в следующем:

Была реализована теоретическая возможность получения Λ - и Δ -диастереомеров комплексов Co(III) с хиральными лигандами на основе

1,2-диаминоциклогексана/1,2-дифенилэтилендиамина и различных салициловых альдегидов. Было получено около 30-ти новых изоструктурных комплексов и проведено сравнительное изучение их катализической активности.

Впервые была продемонстрирована возможность пост-синтетической модификации кобальтовых катализаторов реакцией кросс-сочетания Сузуки-Мияуры.

Удалось ввести различные арильные заместители в 4-е и 5-е положение салицилиденового фрагмента комплексов. В результате экспериментально проверена идеология объектно-ориентированной методологии создания «катализаторов по запросу».

Все полученные комплексы были протестираны в реакциях присоединения по Михаэлю, эпоксидирования и цианосилирирования. В результате установлено, что в зависимости от типа реакции стереохимия процесса определяется либо конфигурацией лиганда (при этом конфигурация на металле вносит как позитивный, так и негативный вклад), либо конфигурацией на металле (комплексы действуют как псевдоэнантиомерные катализаторы).

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, обсуждении задач, решаемых в диссертационной работе, подготовке и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Основное содержание работы отражено в 3-х публикациях (все – в научных журналах, рекомендованных ВАК) и в 4-х тезисах докладов научных конференций.

Диссертация «Хиральные комплексы переходных металлов как органические и классические катализаторы в асимметрических превращениях» Хромовой Ольги Викторовны полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемых к диссертационным работам и рекомендуется к защите на соиска-

**ние ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. –
Органическая химия и 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории Асимметрического катализа, лаборатории Гомолитических реакций элементоорганических соединений, лаборатории Экологической химии и лаборатории Стереохимии металлорганических соединений с участием трёх членов диссертационного совета ИНЭОС РАН от 13 декабря 2023 года.

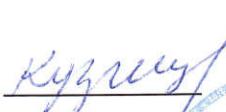
На заседании присутствовали 15 человек: д.х.н. В.И. Малеев (член совета), д.х.н. Д.А. Кочетков (член совета), д.х.н. С.Н. Осипов (член совета), д.х.н. Д.А. Чусов, д.х.н. Ю.Н. Белоконь, к.х.н. В.А. Ларионов, к.х.н. Н.В. Столетова, к.х.н. З.Т. Гугкаева, к.х.н. Т.Ф. Савельева, к.х.н. С.А. Кузнецова, к.х.н. М.А. Москаленко, к.х.н. Л.В. Яшкина, к.х.н. П.Ю. Иванов, М.А. Емельянов, М.П. Стукалова.

Результаты голосования: «За» - 15 чел., «Против» - 0 чел., «Воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума


д.х.н. С.Н. Осипов

Секретарь коллоквиума


к.х.н. С.А. Кузнецова

Подписи д.х.н. С.Н. Осипова и к.х.н. С.А. Кузнецовой заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Е.Н. Гулакова

