

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИНЭОС РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



«15» сентября 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертационная работа «Реакция циклизации алкинов как общий метод синтеза пи-комплексов родия» выполнена Колосом Андреем Владимировичем в Лаборатории металлоорганических соединений (№101) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертационной работы Колос Андрей Владимирович обучался в очной аспирантуре (2021–2025 г.) ИНЭОС РАН, в настоящее время он работает в Лаборатории металлоорганических соединений (№101) в должности младшего научного сотрудника. В 2021 году Колос А.В. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» г. Москва по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», получив квалификацию специалиста.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2025 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель: доктор химических наук Перекалин Дмитрий Сергеевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория металлоорганических соединений (№101), заведующий лабораторией

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного научного коллоквиума лаборатории металлоорганических соединений (№101), лаборатории π -комплексов переходных металлов (№102), лаборатории эффективного катализа (№103) и лаборатории функциональных элементоорганических соединений (№133).

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

м.н.с. Петрушина Т.Н.:

Вопрос: С чем связан низкий выход хлоридных циклопентадиенильных производных родия (III) по сравнению с выходом аналогичных бромидов и иодидов?

Ответ: Окисление комплексов родия (I) галогенами происходит количественно, потери в выходе возникают в процессе выделения продукта. При обработке циклопентадиенильных производных родия (I) йодом циклооктадиеновый лиганд удаляется незатронутым, а иодидные производные обычно оказываются наименее растворимыми. При бромировании и хлорировании помимо металла с галогенами взаимодействует и отщепившийся диеновый лиганд. Образующиеся органические галогенпроизводные загрязняют реакционную смесь и одновременно повышают растворимость целевого продукта. Поэтому бромидные и хлоридные комплексы выпадают из реакционной смеси не полностью.

д.х.н. Муратов Д.В.:

Вопрос: Пробовали ли вы проводить реакции циклизации алкинов с другими диеновыми комплексами вместо $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$? Можно ли использовать соединения родия с хиральными диенами?

Ответ: Действительно, использование в качестве исходных соединений комплексов родия (I) с хиральными диенами, может приводить к образованию циклопентадиенильных комплексов в виде смеси диастереомеров. Они потенциально могут быть разделены с помощью хроматографии и переведены в хиральные каталитически активные производные родия (III). Нами были поставлены эксперименты по взаимодействию *трет*-бутилацетилена с комплексом родия, содержащим диеновый лиганд на основе *R*-мертиналя. Однако прочность связи родий-диен оказалась недостаточной для стабилизации металла в процессе реакции и циклопентадиенильный комплекс получить не удалось. Предварительные опыты с другими диеновыми комплексами родия (I), содержащими норборнадиен или тетрафторобаррелен, привели к образованию циклопентадиенильных комплексов со структурой отличной от комплексов, полученных с использованием $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$.

к.х.н. Виноградов М.М.:

Вопрос: Влияет ли природа галогенида в катализаторе на селективность и выход в реакциях аннелирования?

Ответ: Нет, природа галогенида не влияет на протекание каталитической реакции, поскольку на начальном этапе реакции галогенид замещается на ацетат или субстрат и в каталитическом цикле участвует уже карбоксилатное производное.

к.х.н. Швыдкий Н.В.:

Вопрос: Можно ли вместо комплекса $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ использовать более доступный $[(\text{COE})_2\text{RhCl}]_2$ для получения металлоорганических производных?

Ответ: Да, $[(\text{COE})_2\text{RhCl}]_2$ вступает в реакцию с интернальными алкинами. Однако, в отличие от газообразного этилена, циклооктен остается

в растворе что затрудняет выделение и очистку димерных метallocиклических продуктов. Поэтому несмотря на большую доступность $[(COE)_2RhCl]_2$ реакции удобнее проводить с этиленовым производным.

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Колоса А.В. затрагивает актуальные проблемы в металлоорганической химии и катализа. Работа направлена на создание новых методов синтеза цикlopentadiенильных комплексов родия и исследование их каталитических свойств. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов и выводы не вызывают сомнений.

Научная новизна и практическая ценность работы заключаются в следующем:

1) Установлено, что интернальные алкины реагируют с $[(C_2H_4)_2RhCl]_2$ с образованием пятичленных метallocиклов, которые могут выступать в роли каталитических интермедиатов для процесса тримеризации ацетиленов.

2) Показано, что взаимодействие *трет*-бутилацетилена с $[(cod)RhCl]_2$ в присутствии $AlCl_3$ позволяет получить в одну стадию цикlopentadiенильный комплекс родия (III) $[(C_5H_2^tBu_2CH_2^tBu)RhCl_2]_2$ построенный из трех молекул алкина. Использование в синтезе $InBr_3$ позволяет остановить процесс на стадии образования катионного фульвенового комплекса и далее модифицировать структуру цикlopentadiенильного лиганда. Циклизация терминальных ацетиленов в присутствии оснований приводит к образованию комплексов с пенталеновыми лигандами

3) Разработан хроматографический метод разделения рацемических цикlopentadiенильных комплексов на энантиомеры, основанный на образовании диастереомерных аддуктов с L-фенилглицинолом.

4) Полученные комплексы родия катализируют C-H активацию и аннелирование ароматических гидроксамовых кислот, причем

региоселективность процесса зависит от размера заместителей в циклопентадиенильном лиганде.

Теоретическая значимость работы обусловлена определением закономерностей взаимодействия олефиновых комплексов родия с терминальными и интернальными алкинами. Предложены схемы превращений, которые можно использовать для объяснения и предсказания строения образующихся продуктов.

Практическая значимость работы заключается в том, что были разработаны эффективные синтетические методы получения родиевых катализаторов исходя из доступного комплекса $[(cod)RhCl]_2$ и простых алкинов. Кроме того, разработан метод хроматографического разделения планарно-хиральных катализаторов, через образование диастереомерных аддуктов с доступным хиральным аминоспиртом.

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, постановке задач, в планировании и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Основное содержание работы отражено в 5 статьях, опубликованных в международных и российских научных изданиях, рекомендованных ВАК, а также в 12 тезисах в сборниках докладов научных конференций.

Диссертация «Реакция циклизации алкинов как общий метод синтеза пи-комплексов родия» Колоса Андрея Владимировича 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, предъявляемым к диссертационным работам на соискание **ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории металлоорганических соединений №101, лаборатории π -комплексов переходных металлов №102, лаборатории эффективного катализа №103 и лаборатории функциональных элементоорганических соединений №133 ИНЭОС РАН с участием четырех членов диссертационного совета 24.1.161.01 от 11.09.2025 г.

На заседании присутствовало 13 человек:

Чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А. (член совета), д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Муратов Д.В., д.х.н. Перекалин Д.С. (член совета), д.х.н. Чусов Д.А. (член совета), к.х.н. Швыдкий Н.В., к.х.н. Потоцкий Р.А., к.х.н. Афанасьев О.И., к.х.н. Антонова А.С., к.х.н. Смирнов В.О., м.н.с. Петрушина Т.Н., м.н.с. Арсенов М.А., м.н.с. Васильев К.А.

Результаты голосования: «за» - 13 чел.; «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума: д.х.н. Логинов Д.А.

Секретарь коллоквиума: к.х.н. Швыдкий Н.В.

Дата: 12 сентября 2025

Подписи д.х.н. Логинова Д.А. и к.х.н. Швыдкий Н.В. заверяю
Ученый секретарь ИНЭОС РАН к.х.н. Гулакова Е.Н.

