

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора РАН, главного научного сотрудника Чернышева Виктора Михайловича на диссертационную работу Комаровой Алины Алексеевны «Реакции функционализации связей элемент–водород под действием диеновых и циклопентадиенильных комплексов родия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Актуальность темы исследования

Комплексы родия широко применяются в гомогенном катализе реакций функционализации связей углерод–водород и элемент–водород. Структура лиганда оказывает значительное влияние на каталитическую активность комплексов родия. Широко распространённые в гомогенном катализе фосфиновые лиганды вследствие их высокой электронодонорности, снижающей электрофильность металлического центра, оказываются недостаточно эффективными для родиевого катализа многих реакций функционализации связей C–H и элемент–водород.

Для таких реакций более эффективными могут быть π -лиганды, например диеновые или циклопентадиенильные, которые повышают электрофильность родия и эффективно стабилизируют координационно ненасыщенные активные формы металла.

В этой связи диссертационное исследование А.А. Комаровой, направленное на выявление каталитического потенциала комплексов родия с диеновыми и циклопентадиенильными лигандами в реакциях функционализации связей C–H и элемент–водород, в том числе в малоисследованных реакциях внедрения карбенов, генерируемых из диазосоединений, несомненно, является актуальным.

Научная новизна полученных результатов и выводов

Наиболее важным достижением диссертационного исследования является создание селективного метода синтеза борорганических соединений, содержащих хиральные атомы бора и углерода, посредством реакции внедрения карбенов в связь B–H при катализе комплексами родия с хиральными π -лигандами. Полученные соединения представляют собой новый тип хиральных боранов, стабильных к рацемизации благодаря прочной связи N-гетероциклический карбен (NHC)–бор, что открывает перспективы их применения в стереоселективном синтезе и в качестве хиральных проб в ЯМР-спектроскопии.

Значимым вкладом в развитие методологии родий-катализируемых реакций C–H-функционализации является разработанный в диссертации метод синтеза 3,4-дигидроизохинолинов – важных структурных фрагментов биологически активных соединений – на основе реакции оксима ацетофенона с алифатическими алкенами.

Этот метод наглядно демонстрирует эффективность циклопентадиенильных лигандов в родиевом катализе активации C–H связей.

Существенный интерес представляют полученные в диссертации данные о взаимовлиянии структуры циклопентадиенильного лиганда и галогенидных со-лигандов на каталитическую активность комплексов родия(III) в реакциях внедрения метилфенилдиазоацетата в связи B–H, Si–H и N–H. Продемонстрирована более высокая каталитическая эффективность иодидных комплексов по сравнению с хлоридными.

Интересны также результаты экономической оценки стоимости синтеза 3,4-дифенилизохинолона с использованием катализаторов на основе различных металлов, которые показали более высокую экономическую эффективность ряда методов с применением катализаторов на основе благородных металлов по сравнению с катализаторами на основе более дешёвых 3d-металлов. Однако обсуждение экономических аспектов в диссертации представлено несколько обособленно от остального содержания работы.

В целом результаты диссертационного исследования имеют важное значение для развития родиевого катализа реакций функционализации связей C–H и элемент–водород и методологии синтеза элементоорганических соединений, в том числе хиральных.

Практическая значимость полученных результатов

Разработанные в диссертации методы синтеза хиральных боранов при катализе комплексами родия(I) с доступными хиральными диеновыми лигандами обладают высокой препаративной ценностью. Полученные соединения могут найти применение в качестве интермедиатов в тонком органическом синтезе, хиральных проб в ЯМР-спектроскопии бора, а также как потенциальные ингибиторы ферментов. Существенный практический интерес представляет также разработанный метод синтеза дигидроизохинолинов из легкодоступных оксимов ацетофенона и неактивированных алкенов. Этот подход может быть адаптирован для получения широкого круга гетероциклических соединений, востребованных в медико-биологических исследованиях, фармацевтической и агрохимической промышленности.

Структура и содержание диссертационной работы

Диссертация построена традиционно и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы и список литературы.

В литературном обзоре (глава 1) автор подробно рассматривает методы получения и реакции комплексов боранов с различными основаниями Льюиса, уделяя основное внимание аддуктам с N-гетероциклическими карбенами (NHC-боранам). Основное внимание в обзоре уделяется анализу реакционной способности атома бора, причем многие из рассматриваемых реакций, как, например,

гидроборирование алкенов, алкинов и других соединений с кратными связями, в экспериментальной части диссертации не исследуются. Вместе с тем остаётся не вполне ясным, почему обзор практически полностью сосредоточен на химии боранов и не содержит целенаправленного обсуждения проблем родиевого катализа? Представляется, что более логичным было бы обсудить применение комплексов родия в катализе реакций функционализации связей С–Н и элемент-водород, а также влияние структуры лигандов на каталитическую активность. Кроме того, обсуждение экономических аспектов родиевого катализа было бы более уместно включить в литературный обзор.

В главе 2 обсуждаются результаты исследований каталитической активности комплексов родия с π -лигандами в реакциях функционализации связей С–Н, N–Н, Si–Н и В–Н. Для сопоставления в ряде случаев приведены данные экспериментов с ацетатом родия в отсутствие лигандов, а также при катализе комплексами кобальта и иридия. В целом, автору удалось убедительно продемонстрировать высокую эффективность циклопентадиенильных и диеновых лигандов и подтвердить обоснованность выбранной научной концепции. Вместе с тем слабой стороной работы является отсутствие систематических сравнительных исследований с лигандами других типов, которые могли бы служить стандартами для рассматриваемых превращений. Кроме того, в конце разделов 2.2–2.4 целесообразно было бы привести краткие обобщающие выводы с анализом преимуществ и ограничений предложенных каталитических систем.

Экспериментальная часть (глава 3) выполнена на высоком методическом уровне и содержит подробное описание методик и характеристик полученных соединений. Строение полученных веществ подтверждено современными методами анализа: ЯМР-спектроскопией (^1H , ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F), масс-спектрометрией высокого разрешения и рентгеноструктурным анализом одного из хиральных продуктов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения и выводы диссертации представляются обоснованными, а полученные результаты – достоверными. Они прошли экспертную оценку со стороны рецензентов при опубликовании в международных научных журналах и апробацию на научных конференциях. Экспериментальные исследования выполнены на высоком методическом уровне с использованием современного аналитического оборудования.

Публикации и апробация работы

Результаты диссертационного исследования опубликованы в четырёх статьях в рецензируемых научных журналах высокого уровня (Chemical Communications, Synlett, Mendeleev Communications, Organometallics), индексируемых в Web of Science и Scopus, а также в трёх тезисах докладов на российских и международных конференциях. Публикации полностью отражают содержание диссертации и

соответствуют требованиям пункта 11 «Положения о присуждении ученых степеней».

Соответствие паспорту специальности

Содержание диссертации полностью соответствует паспорту научной специальности 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений», в частности, по следующим пунктам:

1. Синтез, выделение и очистка новых соединений.
2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений.
6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Замечания и вопросы по диссертационному исследованию

1. В литературном обзоре следовало бы уделить больше внимания проблемам катализа реакций функционализации связей С-Н и элемент-водород комплексами родия и влиянию структуры лигандов.
2. К сожалению, разделах 2.2 и 2.3 отсутствует сравнение каталитической активности исследуемых циклопентадиенильных и диеновых комплексов родия с активностью комплексов родия на основе других типов лигандов. Такое сравнение позволило бы более убедительно показать преимущества предложенных в диссертации катализаторов.
3. Раздел 2.1, посвящённый экономическим аспектам металлокомплексного катализа, выглядит несколько изолированным от остального содержания главы 2 и более уместен в литературном обзоре.
4. В тексте диссертации часто используется словосочетание «внедрение diaзосоединений», однако непосредственно в реакции внедрения участвуют карбены; diaзосоединения являются лишь их предшественниками. Корректна ли используемая терминология?

Однако эти замечания не ставят под сомнение обоснованность и высокую научную и практическую значимость достигнутых результатов и выводов диссертации.

Заключение

Диссертационная работа Комаровой Алины Алексеевны «Реакции функционализации связей элемент-водород под действием диеновых и циклопентадиенильных комплексов родия» является завершённым научным исследованием, в котором решена актуальная научная задача – определен каталитический потенциал комплексов родия с π -лигандами в ряде практически важных реакций функционализации связей С-Н, В-Н, Si-Н и N-Н и разработаны новые эффективные методы синтеза органических соединений, в том числе хиральных, на основе этих реакций. Результаты диссертационного исследования вносят существенный вклад в развитие химии элементоорганических соединений и металлокомплексного катализа.

По актуальности, научной новизне, объему экспериментального материала, практической значимости и достоверности результатов работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, 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 ее автор, Комарова Алина Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

Чернышев Виктор Михайлович

доктор химических наук, профессор РАН, доцент,
главный научный сотрудник

Автономной некоммерческой образовательной организации
высшего образования «Сколковский институт
науки и технологий»

Контактные данные:

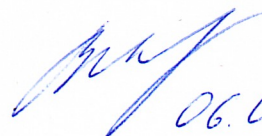
тел.: 8-903-437-2403, e-mail: chern13@yandex.ru

Адрес места работы:

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования
«Сколковский институт науки и технологий»

Почтовый адрес: 121205, г. Москва, Большой бульвар д.30,
стр.1, территория инновационного центра «Сколково»

Согласен на обработку моих персональных данных

 В.М. Чернышев
06.04.2026

Подпись д.х.н.,

главного научного сотрудника, профессора РАН

Чернышева В.М. заверяю

Руководитель отдела

кадрового администрирования

 Гук Ольга Сергеевна
