

**ОТЗЫВ официального оппонента на диссертацию  
на соискание ученой степени кандидата химических наук  
Комаровой Алины Алексеевны на тему:  
«Реакции функционализации связей элемент-водород под действием диеновых и  
циклопентадиенильных комплексов родия»  
по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений (химические  
науки)**

Поиск новых эффективных способов каталитической функционализации связей C–H, B–H, Si–H и N–H является одной из непреходящих задач современной органической химии. Применение комплексов родия – одно из перспективных решений в разработке методов функционализации органических молекул по связи элемент-водород. Представленная диссертация посвящена поиску новых каталитических превращений, основанных на функционализации X–H связей (X=C, B, Si, N) при действии циклопентадиенильных и диеновых комплексов родия, в том числе обладающих планарной хиральностью. Данная работа находится в русле глубоких систематических исследований по изучению родиевого катализа, проводимого под руководством д.х.н. Д. С. Перекалина.

**Актуальность и практическая значимость** этой темы связана с возможностью расширения доступного инструментария органического синтеза, использованием разработанных каталитических превращений как в тонком органическом синтезе, в частности для получения биологически активных веществ или их аналогов, так и других полезных приложений – например, в качестве хиральных проб в спектроскопии ЯМР <sup>11</sup>B.

Диссертация построена по традиционному плану. В литературном обзоре приведена исчерпывающая информация о методах получения и известных на сегодняшний день реакциях комплексов боранов с гетероциклическими карбенами. Представленные данные формируют представление о химии этих комплексов, их свойствах и перспективах применения. Литературный обзор содержит 57 схем и опирается на 104 литературные ссылки на статьи и обзоры. При этом карбен-бораны были введены в синтетическую практику после пионерской работы Робинсона в 2007 г, и с того момента, всего два обзора, связанных с этой тематикой, были опубликованы. Литературный обзор к диссертации Комаровой А. А. построен в аналитическом ключе, прекрасно систематизирован, практически для каждой рассмотренной в обзоре реакции есть механистическое объяснение, присутствуют важные детали, позволяющие понять, как осуществлять контроль хемо-, регио- и стереоселективности. В обзоре всесторонне рассмотрены различные аспекты химии карбен-боранов, и эти данные хорошо соотносятся с наиболее важным разделом работы – разработкой метода синтеза неизвестных ранее соединений, содержащих хиральные атомы бора и углерода

одновременно. Данный литературный обзор, на мой взгляд, вполне может стать впоследствии частью монографии или обзора для публикации.

Сама исследовательская работа состоит из четырех основных разделов, посвященных следующим темам: 1) сравнительный экономический анализ затрат, связанных с использованием родиевых комплексов в тонком органическом синтезе; 2) исследование каталитической активности циклопентадиенильных комплексов родия(III) в реакциях активации связей C–H и разработка метода синтеза 3,4-дигидроизохинолинов; 3) изучение Rh(III)-катализируемого внедрения diaзосоединений в связи B–H, Si–H и N–H; и наконец, кульминация данной работы - 4) разработка асимметрического варианта внедрения diaзосоединений по связи B–H при катализе комплексом Rh(I) с хиральным диеновым лигандом.

**Научная новизна** диссертационной работы Комаровой А. А. не вызывает сомнений. На основе Rh(III)-катализируемого аннелирования алкенов различного строения с оксимом ацетофенона соискателем предложен новый простой метод синтеза дигидроизохинолинов, структурный мотив которых входит в различные биоактивные соединения. Границы применимости метода синтеза дигидроизохинолинов были детально изучены. В результате варьирования природы алкена был обнаружен, на мой взгляд, весьма интересный новый процесс с участием аллилацетата. Эта реакция с высоким выходом приводит к формированию бензаннелированной системы, содержащий семичленный оксазепиновый цикл, что заслуживает дальнейшего самостоятельного изучения.

Впервые систематически изучены каталитические свойства циклопентадиенильных комплексов Rh(III) в реакции внедрения фенилдиозацетата в связи C–H, B–H, Si–H и N–H, проведен сравнительный анализ по отношению к аналогичным комплексам иридия и кобальта. В рамках диссертационной работы была открыта новая страница в химии бора, а именно, были получены с высокой энантиомерной чистотой (до 95% *ee*) конфигурационно стабильные соединения бора, содержащие хиральные атомы бора и углерода одновременно.

**Теоретическая значимость** работы заключается в установлении закономерностей внедрения diaзосоединений в связи C–H, B–H, Si–H и N–H в присутствии различных родиевых катализаторов с  $\pi$ -лигандами. Предложенные механистические схемы каталитических превращений можно использовать для объяснения и предсказания природы регио- и стереоселективности изучаемых процессов.

Наиболее интригующим и перспективным для дальнейших исследований результатом является открытое автором асимметрическое внедрение арилдиозацетатов по связи B–H, которое позволяет получить уникальные, на сегодняшний день

беспрецедентные, соединения, содержащие одновременно хиральный атом бора и атом углерода с энантиомерной чистотой до 95% ee.

Методологически и технически работа выполнена на высоком уровне, проведен обоснованный выбор субстратов и моделей, тщательный и взвешенный подбор каталитических систем, анализ природы регио- и стереоселективности, выдвинуты гипотезы, объясняющих природу региоселективности или стереоиндукции. В экспериментальной части приведены методики синтеза всех целевых соединений, условия проведения каталитических реакций, процедуры выделения и очистки продуктов. Для идентификации и установления чистоты соединений использован комплекс современных физико-химических методов, включая ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , масс-спектрометрию высокого разрешения и рентгеноструктурные исследования. В целом, благодаря современным физико-химическим методам и многостороннему анализу достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Текст работы написан емко, понятно и аккуратно, хорошо структурирован и проиллюстрирован схемами и таблицами. Выводы диссертации обоснованы и полностью соответствуют полученным результатам. Автореферат верно отражает содержание диссертации.

В целом, диссертация Комаровой А. А. вносит весомый вклад как в разработку методов Rh-катализируемой функционализации органических молекул по связи элемент-водород, так и в развитие эффективных методов их использования в тонком органическом синтезе. Работа является законченным цельным исследованием, отвечающим критериям научной новизны и имеющим практическую ценность для развития методологии элементоорганической химии.

Представленная работа является оригинальным исследованием по научным идеям и имеет высокое качество с квалификационной точки зрения. Вместе с тем, к тексту диссертации и автореферата имеется ряд небольших замечаний, несколько не умаляющих основных результатов диссертационной работы, но на которые следует обратить внимание:

1. В схеме 2 в разделе 2.2 уместно, на мой взгляд, было бы привести диапазон выходов и указать какие R входили в структуру алкенов.
2. В схеме 3 и в тесте обсуждения результатов указаны широкие диапазоны времени и температуры проведения реакций (1-3 дня и 20-100 °C) для различных алкенов. В тексте диссертанткой не обсуждается: требовалась ли в каждом случае тонкая настройка условий, и каким образом оптимизировались условия в каждом случае.
3. При исследовании активации C-H связи при катализе циклопентадиенильными комплексами Rh(III) на модельной реакции с участием различных алкенов и

оксима ацетофенона остается открытым вопрос: можно ли использовать в качестве субстратов в этом процессе оксими различного строения.

4. На мой взгляд, ошибкой является ставить пробел между степенью окисления и элементом (например, «комплексов родия (III)), обычно пишется слитно и считается неотъемлемой частью названия конкретного иона или элемента в данном состоянии.
5. В тексте диссертации в обсуждении результатов несколько легкомысленно используются названия диазосоединений, например, «фенилдиазоацетат», под которым имеется ввиду метиловый эфир 2-диазо-2-фенилуксунной кислоты. При этом в автореферате используется более уместное название «метилфенилдиазоацетат».
6. В экспериментальной части имеется ряд недочетов:
  - а) при описании спектров ЯМР соединений используется латиница, видимо, данные спектров были заимствованы из англоязычных статей диссертантки и не были переведены на русский язык;
  - б) при описании соединений отсутствует описание внешнего вида и физического состояния, температуры плавления, данных Rf. В загрузках для жидких веществ не приведены объемы реагентов;
  - в) для части новых полученных элементоорганических соединений не приведены названия по номенклатуре ИЮПАК, есть только структурные формулы;
  - г) не приведены данные ВЭЖХ на стационарных хиральных фазах (хроматограммы, таблицы с данными). Из представленных данных остается непонятным как именно оценивался энантиомерный избыток, было ли сравнение с рацематом и тп.;
  - г) в работе не приведены данные PCA соединения 11i: номер CCDC, условия, в которых был выращен монокристалл.

Все указанные вопросы и замечания носят частный характер и не затрагивают сути и выводов диссертации. Диссертационная работа Комаровой А. А. «Реакции функционализации связей элемент-водород под действием диеновых и циклопентадиенильных комплексов родия» является полностью завершенным научным исследованием, обладает значительной научной новизной и перспективами дальнейшего развития. Основные результаты диссертации были представлены на 3 всероссийских и международных конференциях. По материалам работы опубликовано 4 научные статьи, из которых 4 – в международных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science, включая высокорейтинговые издания. Автореферат диссертации и опубликованные статьи полностью отражает основное содержание

работы. Работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений по направлениям исследований № 1, 2, 7.

Таким образом, диссертационная работа Комаровой Алины Алексеевны «Реакции функционализации связей элемент-водород под действием диеновых и циклопентадиенильных комплексов родия» отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, описанным 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 ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

**Официальный оппонент**

Ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова",

доктор химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия

**Иванова Ольга Александровна**

Тел.: +7(926)935-94-18

Email: iv@kinet.chem.msu.ru



Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

Телефон организации: +7 (495) 939-16-71

Адрес электронной почты организации: info@rector.msu.ru

Подпись доктора химических наук, ведущего научного сотрудника лаборатории биологически активных органических соединений Ивановой Ольги Александровны удостоверяю.

И.о. декана Химического факультета ФГБОУ ВО "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"

Профессор



Карлов Сергей Сергеевич

«6» апреля 2026