

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Потоцкого Романа Александровича "СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
ПОЛУСЭНДВИЧЕВЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ",
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Без преувеличения можно сказать, что металлокомплексный катализ изменил лицо химии в XX веке. Однако, создание новых каталитических систем, прежде всего для асимметрического катализа, остается *актуальной* задачей и в XXI веке. При этом использование природных энантиомерно-чистых хиральных прекурсоров для конструирования хиральных лигандов является одним из наиболее востребованных подходов для решения этой задачи.

Диссертационная работа Потоцкого Романа Александровича посвящена синтезу новых каталитически активных комплексов на основе полусэндвичевых галогенидных комплексов родия с циклопентадиеновыми, циклогексадиенильными и хиральными циклопентадиенильными лигандами. Выбор лигандов во многом был обусловлен высокой каталитической активностью структурно-схожих комплексов рутения и железа – катализаторов Шво и Кнёлкера. Проведенное исследование является логичным развитием научного направления, созданного д.х.н. Перекалиным Д.С. в ИНЭОС РАН, в котором и была выполнена данная диссертационная работа.

Научная новизна работы определяется тем, что автору удалось найти новые синтетические подходы к получению полусэндвичевых комплексов родия с использованием реакций циклоприсоединения CO к координированным динами и окисления координированных полиенов.

Практическая значимость работы определяется продемонстрированной каталитической активностью синтезированных комплексов в реакциях восстановительного аминирования альдегидов и присоединения гидроксамовых кислот к алкенам. Для второго типа реакций наблюдалась умеренная стереоселективность за счет использования в качестве катализатора комплекса с впервые синтезированным хиральным циклопентадиенильным лигандом – производным (1R)-(-)-миртеналя.

Литературный обзор посвящен систематизации и анализу подходов к получению хиральных производных циклопентадиена на основе природных хиральных прекурсоров семейства терпенов – ментола и неоментола, борнена, пинена и туйона с использованием реакций Назарова, Скаттебола, внутримолекулярной циклизации по Виттигу и т.п. Проанализированы особенности стереохимии образующихся лигандов и металлокомплексов,

В первом разделе *Обсуждения результатов* описано получение циклопентадиеновых комплексов родия(I) с использованием реакции 2+2+1-циклоприсоединения монооксида углерода к диину, находящемуся в координационной сфере атома родия. Полученный в результате биядерный комплекс с 16-электронной конфигурацией способен присоединять по две молекулы пиридина или ДМСО образуя при этом моноядерные полусэндвичевые 18-электронные комплексы. Кроме того, биядерный комплекс может быть переведен в катионный 18-электронный сэндвичевый комплекс с *n*-ксилолом. В зависимости от количества и природы дополнительных лигандов в координационной сфере циклопентадиеновых комплексов родия, они проявляли различную каталитическую активность в реакциях восстановительного аминирования альдегидов в атмосфере CO с наибольшей активностью для соединения с ксилольным лигандом. Лабильность данного лиганда была подтверждена взаимодействием сэндвичевого комплекса с *трет*-бутилизонитрилом, три молекулы которого вытесняли ксилол из координационной сферы родия.

Второй раздел посвящен получению и исследованию комплексов родия(III) с циклогексадиенильными лигандами, которые, несмотря на изолобальность циклопентадиенильным производным, до постановки данной работы не были известны. Взаимодействие димерного комплекса $[(\text{циклооктен})_2\text{RhCl}]_2$ с тетраметилциклогексадиеном с последующим окислением полученного интермедиата бромом позволило получить циклогексадиенильный комплекс, содержащий координированную молекулу брома, которую удаляли из координационной сферы реакцией с этиленом. Для получения гептаметилзамещенного циклогексадиенильного производного использовали реакцию комплекса $[(\text{циклооктадиен})\text{RhCl}]_2$ с продуктом исчерпывающего метилирования и последующего депротонирования мезитилена. С использованием рентгеноструктурного анализа было показано, что при координации данного триена

происходила миграция двойной связи с образованием термодинамически-стабильного продукта. Аккуратным протонированием полученного интермедиата с использованием смеси абсолютного метанола и Me_3SiCl был получен целевой комплекс. Была исследована реакция мономеризации биядерных циклогексадиенильных комплексов при реакции с N- и P-донорными лигандами. Несмотря на сохранность π -лигандов в этих реакциях, комплексы не продемонстрировали каталитической активности в реакции присоединения органических кислот к ацетилену (в отличие от изолобального аналога $[\text{Cp}^*\text{RhCl}]_2$) вследствие деградации катализатора и вытеснения циклогексадиенильных лигандов, вероятно, из-за перехода между η^5 - и η^3 -координированными состояниями. Тем не менее, была реализована каталитическая реакция присоединения бутина-2 к 2-фенилпиридину с образованием катиона азафенантрена.

В третьей части работы была поставлена задача получения хиральных циклопентадиенильных комплексов родия(III). Здесь следует отметить особую настойчивость автора диссертации, который не стал пользоваться готовыми методиками получения лигандов, описанных в литературном обзоре, а методом проб и ошибок смог найти метод получения хирального циклопентадиена на основе природного энантиомерно-чистого (1R)-(-)-миртеналя. Взаимодействием полученного диена с ацетатным биядерным комплексом родия и последующим окислением полученного сэндвичевого комплекса бромом или иодом были получены целевые полусэндвичевые галогенидные комплексы. Их каталитическая активность была исследована на примере реакции производных гидроксамовой кислоты с алкенами с образованием хиральных дигидроизохинолинонов. Наблюдение умеренной стереоселективности интерпретировали с использованием расчетного метода стерических карт, показывающих объем свободного пространства, занимаемого лигандами вокруг атома родия. Сравнение с известными хиральными катализаторами позволило предположить, что что стерические карты могут правильно предсказать тип энантиомерного продукта (R или S), но имеют ограниченную эффективность для предсказания энантиомерного избытка в таких реакциях.

По итогам проведенной работы сделаны **выводы**, обобщающие и подчеркивающие научную новизну исследования. После выводов приведена **экспериментальная часть** с подробными методиками синтеза и аналитическими

характеристиками полученных веществ. Список литературы включает 85 наименований.

Работа была *апробирована* на серии конференций, и ее результаты были *опубликованы* в четырех статьях в международных журналах. Текст диссертации оформлен современным научным языком, с аккуратными иллюстрациями, их наглядность была достигнута за счет удачного цветокодирования. *Автореферат* в полной мере передает содержание диссертации, в него не включены лишь результаты стереохимического анализа хирального родиевого комплекса.

При прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Вместе с тем, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания:

- литературный обзор представляется излишне лаконичным, в нем отражен лишь один аспект проведенного исследования – синтез хиральных π -донорных лигандов, тогда как конкретные примеры использования таких лигандов в асимметрическом катализе в диссертации отсутствуют. Без таких примеров сложно понять эффективность полученного автором асимметрического катализатора относительно имеющегося мирового опыта. Вместе с тем, надо отметить, что систематизированные результаты вполне могут быть опубликованы как самостоятельный обзор по органической химии.

- исследовалась ли сохранность циклопентадиеновых лигандов в реакциях восстановительного аминирования (рис. 31)?

- на стр. 41 обсуждаются результаты расчета термодинамической устойчивости изомерных триенов и триеновых комплексов родия, но не сказано, какие конкретно методы расчетов были использованы и в каком программном пакете проводились расчеты.

- насколько оправдано приведение в экспериментальной части четырех значащих цифр после запятой в указании количеств веществ, использованных для синтеза?

- для хиральных комплексов **59-61** было бы уместно провести измерение спектров кругового дихроизма и определить угол вращения плоскости поляризации в качестве аналитической характеристики.

• в экспериментальной части отсутствуют как фактическое описание получения дигидроизохинолинонов **63a-d**, так и ничего не сказано об аналитических методиках, использованных для определения энантиомерных избытков.

Сформулированные замечания носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Таким образом, диссертационная работа Потоцкого Романа Александровича «Синтез и свойства полусэндвичевых галогенидных комплексов родия» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне соответствует критериям, предъявляемым к диссертационным работам по п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор, Потоцкий Роман Александрович, достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

Ведущий научный сотрудник лаборатории
новых физико-химических проблем
Федеральное государственное бюджетное
Учреждение науки Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
доктор химических наук

Мартынов А.Г.

18.05.2021

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

E-mail: Martynov.Alexandre@gmail.com

Тел. +7 (495) 955-48-74

Подпись руки

Мартынова Александра Германовича заверяю

Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН

Медведева Е.С.

