

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук



Академик

М.П. Егоров

«18» мая 2021 г.

18.05.2021
~ 12104-230.1/2171-01

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук на диссертационную работу **Потоцкого Романа Александровича «Синтез и свойства полусэндвичевых галогенидных комплексов родия»,** представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений»

Представленная диссертационная работа Потоцкого Р.А. посвящена исследованию синтеза и свойств полусэндвичевых галогенидных комплексов родия с различными пи-лигандами: циклопентадиеноновыми, циклогексадиенильными и хиральными циклопентадиенильными лигандами.

Актуальность представленной работы заключается прежде всего в систематическом исследовании комплексов переходных металлов с пи-лигандами, которые занимают центральное место в металлоорганической химии. Такие соединения широко применяются в качестве эффективных катализаторов многих практически значимых реакций органического синтеза. Комплексы с циклопентадиенильными лигандами на настоящий момент изучены очень подробно, в то время как их аналоги с циклопентадиеноновыми и циклогексадиенильными лигандами значительно менее исследованы. Важная роль металлов платиновой группы в создании новых каталитических систем, делает актуальной задачей исследование комплексов родия с циклопентадиеноновыми и циклогексадиенильными лигандами.

Научная новизна работы заключается в разработке нескольких неизвестных ранее методов синтеза полусэндвичевых галогенидных комплексов родия. Разработан метод

синтеза циклопентадиеновых комплексов из доступного предшественника [(циклооктадиен)RhCl]₂ и 1,6-диина в присутствии газообразного СО. Реализованы новые подходы к синтезу полусэндвичевых тетраметил- и гептаметил-циклогексадиенильных комплексов родия исходя из [(циклооктен)₂RhCl]₂ и соответствующих полиенов. Исследована каталитическая активность некоторых полученных комплексов родия в реакции восстановительного аминирования альдегидов в присутствии СО, реакциях активации С–Н связей ароматических соединений.

Представленная диссертационная работа имеет несомненную **практическую значимость**: автором предложен метод синтеза, содержащего хиральный центр, замещенного циклопентадиена и его родиевых комплексов на основе природного терпена (1*R*)-(-)-миртеналя. Разработанные методы синтеза комплексов родия характеризуются хорошими выходами целевых продуктов и открывают возможность использования их для решения практических задач в металлокомплексном катализе.

Диссертационная работа Р.А. Потоцкого имеет классическую структуру: она состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитированной литературы.

Во введении обозначены общие проблемы выбранной темы исследования, поставлены задачи для их решения.

Первая глава диссертации, занимающая 19 страниц представляет собой литературный обзор, в котором достаточно подробно описаны пути синтеза хиральных циклопентадиенов с использованием природных источников хиральности – терпенов и их производных. Материал данного обзора использован далее в работе для разработки синтетического пути получения хирального циклопентадиена.

Во **второй главе** диссертации (43 стр.) приведены основные результаты, связанные с синтезом и физико-химическими исследованиями полученных соединений.

Весьма интересен использованный диссертантом метод синтеза циклопентадиеновых комплексов родия (I) реакцией 2+2+1-циклизации с образованием лиганда непосредственно в координационной сфере металла исходя из диinov и монооксида углерода. Автором разработан альтернативный синтетический подход к получению циклогексадиенильных комплексов родия (III), исходя из сопряженных циклогексадиенов и бис-циклооктеновых комплексов родия[(циклооктен)₂RhCl]₂. Большой интерес вызывает описание методов синтеза и исследование каталитической активности хиральных циклопентадиеновых комплексов родия (III) в реакциях каталитической активации С–Н связи.

Следует особо отметить большой объем экспериментальной работы, проведенной диссертантом как в области органического синтеза (получение лигандов для циклопентадиенильных и циклогексадиенильных комплексов), так и синтеза металлоорганического, связанного непосредственно с получением металлоорганических производных родия.

В **третьей главе** диссертации (27 стр.) приводятся описания синтеза и характеристик изучаемых комплексов и полученных соединений, методики проведения экспериментов, разработанные лично автором. Синтетическая часть описана подробно и позволяет воспроизвести приведенные результаты. Приведенные данные, включая данные элементного анализа и физико-химических исследований (ЯМР- и масс- спектроскопия) убедительно свидетельствуют о достоверности полученных результатов.

Список **литературы**, состоящий из **85** наименований, оформлен по правилам ГОСТ, предъявляемым к квалификационным работам.

По работе имеются следующие замечания:

Диссертант использует термин «эпимеризация» вместо терминов: обращение конфигурации (стр.7), рацемизация (стр. 12, 16). Очевидно, что ни то, ни другое не является эпимеризацией.

В тексте диссертации не приведены основные условия проведения и данные рентгеноструктурных экспериментов (условия съемки, параметры элементарной ячейки и так далее).

Стр. 31. Вывод о различном выходе продукта **7** в случае разных катализаторов **3, 4a-b, 6** (низкий выход) и **5** (высокий выход) автор связывает с завершённостью внешнего электронного слоя атома родия, в то время, как электронная конфигурация **4a-b, 5, 6** одинакова.

Стр. 45. Автор пишет о необычном поведении комплекса **14** в реакции с *трет*-бутилизонитрилом, однако это всего лишь тривиальная реакция обмена лигандов.

Автор систематически использует неудачные обороты речи, что иногда затрудняет восприятие текста:

Стр. 5 «...экономичный синтез соединений, содержащих различные оптические центры»

Стр. 25 «...что даёт дополнительные данные в структуре спектра ЯМР ¹H.»

Стр. 26 «...мы предполагаем его 16-электронную конфигурацию, которая образует многоцентровые кластеры...»

Стр. 30 «...был получен с выходом 72 %, структура которого сходна с примерами из литературы [54, 55].»

Стр. 45 «...вращение ускоряется и сигнал приближается к форме пика (Рисунок 2.11).»

Стр. 66 «Наш новый катализатор **59** кажется менее асимметричным...»

Стр. 68, ошибочно пронумерованная как 3 «...в абсолютизированных растворителях...»

Стр. 71 «Далее полученный раствор подвергли кристаллизации диффузией паров диэтилового эфира.»

Стр. 74 «...упарили растворитель, а маслянистый остаток и частично выпавший продукт растёрли с 5 мл диэтилового эфира, в результате чего выпадал оранжевый осадок комплекса.»

В тексте присутствует ряд неточностей

Стр. 6 Ошибка в схеме 1.1, для восстановления ментона в ментол, в указанном источнике, применяют не алюмогидрид, а L-selectride.

Стр. 10 «...проводят переэтерификацию циклопентадиенилкарбоновой кислоты...» на самом деле, речь идет об эфире циклопентадиенилкарбоновой кислоты

Стр. 19 «...В работе [38] представлен синтез аннелированного циклопентадиена **r67**...» должно быть **r71**/

Стр. 35 «Кроме тетраметилциклопентадиена **11**...» должно быть тетраметилциклогексадиена **11**.

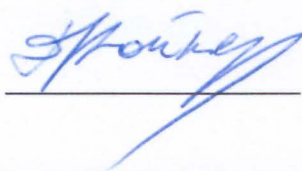
Однако, имеющиеся недостатки не влияют на оценку качества работы. Автором полностью решены поставленные в диссертационной работе задачи. Автореферат диссертации полноценно отражает содержание работы.

Основное содержание работы отражено в 4 публикациях, уровень которых отвечает предъявляемым требованиям, а содержание полностью отражает научные положения диссертации.

Полученные в работе результаты и выявленные закономерности вносят вклад в химию π -комплексов переходных металлов и, несомненно, будут в дальнейшем полезны и востребованы как в теоретическом, так и в практическом плане для специалистов в области металлоорганического синтеза и катализа. В связи с этим, данные результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в ряде организаций, например ГНЦ РФ АО "ГНИИХТЭОС", МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИОНХ РАН.

Высказанные вопросы и замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертационной работы и не снижают её научной значимости. Работа полностью отвечает требованиям, обозначенным в п.п.9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения учёных степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 и выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне.

Таким образом, диссертационная работа Потоцкого Р.А. на тему «Синтез и свойства полусэндвичевых галогенидных комплексов родия» представляет собой полноценную завершённую научно-квалификационную работу, демонстрирует высокий уровень квалификации диссертанта и соответствует всем требованиям предъявляемым к работам на соискание учёной степени кандидата химических наук, а её автор, Потоцкий Роман Александрович, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 «Химия элементоорганических соединений». Отзыв составил к.х.н. Ройтерштейн Д.М. Диссертация Потоцкого Р.А. рассмотрена, отзыв заслушан и утверждён на заседании лабораторного коллоквиума лаборатории органических и металл-органических азот-кислородных систем” Института органического химии им. Н.Д. Зелинского РАН (протокол № 3 от «12» мая 2021 года).



Ройтерштейн Д.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва. Ленинский проспект, 47.

Эл. почта: roiter@ioc.ac.ru

Тел. 8 (499) 137-29-44

Подпись к.х.н. Ройтерштейна Д.М. заверяю

Учёный секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук кандидат химических наук



Ирина
Константиновна
Коршевец
17.05.2021