

## ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, заведующего лабораторией экологической химии Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Осипова Сергея Николаевича, на диссертационную работу Антоновой Александры Сергеевны «Рутениевые катализаторы типа Ховейды-Граббса с шестичленным хелатным циклом», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия

В течение последних десятилетий метатезис олефинов, как важный метод образования новых углерод-углеродных связей, стал одной из самых динамично развивающихся областей органической химии. Данный процесс, отмеченный в 2005 году Нобелевской премией, уже внес неопределимый вклад в синтез физиологически активных природных соединений, лекарственных препаратов, разнообразных функциональных материалов и полимеров. Открытие эффективных карбеновых комплексов рутения, отличающихся высокой стабильностью по отношению к влаге и кислороду воздуха, а также к наличию в субстрате различных функциональных групп, привело к разработке целого ряда важных синтетических процессов, например таких как метатезис с замыканием цикла, кросс-метатезис, метатезис полимеризации с раскрытием цикла и др. Несмотря на впечатляющие результаты, достигнутые в данной области, усилия ученых до сих пор сосредоточены на поиск еще более эффективных, селективных и универсальных каталитических систем.

Диссертация Антоновой А.С. посвящена синтезу новых комплексов типа Ховейды-Граббса с шестичленным хелатным рутенациклом. В работе описывается получение комплексов с различными донирующими рутений гетероатомами (кислород, сера, селен и азот), рассматривается анализ зависимости строения арилиденового лиганда, геометрии комплекса и его каталитической активности в модельных реакциях метатезиса олефинов. Демонстрируются перспективы использования полученных автором азотсодержащих комплексов рутения для конструирования сложных, полифункциональных гетероциклических соединений. В этой связи, актуальность диссертационного исследования Антоновой А.С. очевидна.

Диссертация оформлена в классическом стиле и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы. Работа включает в себя 191 страницу, содержит 89 схем, 40 таблиц и 41 рисунок. Список литературы насчитывает 171 источник.

Во введении автор подчеркивает актуальность выбранной темы исследования, ее цели и задачи, обосновывает научную новизну.

В литературном обзоре последовательно описываются известные методы синтеза комплексов типа Ховейды-Граббса с 1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)имидазолидином в качестве N-гетероциклического карбенового лиганда. Отмечается, что на сегодняшний день существует ограниченное число работ, посвященных синтезу и изучению свойств шестичленных хелатов рутения. Автор проводит сравнительный анализ каталитических свойств известных комплексов типа Ховейды-Граббса, а также приводит примеры их использования для получения продуктов, которые представляют интерес с практической точки зрения.

В обсуждении результатов описываются данные, полученные непосредственно диссертантом, наиболее существенными из которых на мой взгляд являются следующие.

1. Разработка препаративных методик синтеза предшественников бензилиденовых лигандов — 2-винилбензилсульфидов, 2-винилбензилселенидов и 2-винилбензиламинов. На их основе были получены соответствующие комплексы рутения. Для более двух десятков комплексов выполнен рентгеноструктурный анализ, что однозначно подтвердило их структуру.
2. Установлена зависимость между природой координирующего рутений гетероатома и пространственного строения образующихся хелатов. Показано, что для кислород- и азотсодержащих катализаторов характерно *транс*-расположение атомов хлора вокруг рутения, для серосодержащих — возможно получение, как *транс*-, так и *цис*-изомеров в зависимости от условий синтеза, а для селеносодержащих — реализуется исключительно *цис*-геометрия.
3. Проведена работа по изучению каталитических свойств всех полученных рутенациклов. Азотсодержащие катализаторы в количестве до 0.01 моль% были использованы в реакциях метатезиса олефинов с раскрытием и образованием цикла, что продемонстрировало их высокий потенциал использования в органическом синтезе.

В заключительной главе приводятся экспериментальные подробности и методики синтезов. Строение всех новых соединений подтверждено современными спектральными методами (ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК-спектроскопия), а также, как было сказано выше, для более, чем двух десятков комплексов проведены рентгеноструктурные исследования.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в БД WoS и Scopus, а также зарегистрирован 1 патент РФ. Результаты исследования представлены на 10 всероссийских и международных конференциях.

Таким образом, не остается сомнений в достоверности результатов, полученных Антоновой А.С.

После анализа материалов диссертационной работы возник ряд вопросов и замечаний, которые требуют пояснений, а именно:

1. Наблюдалось ли образование побочных продуктов в реакции гомо-метатезиса аллилбензола и додецена, связанных с их изомеризацией и последующим кросс-метатезисом? Такие продукты обычно образуются в существенных количествах в реакциях с участием этих субстратов при катализе комплексом Ховейда-Граббса второго поколения.
2. Сравнивалась ли активность известных пятичленных хелатных комплексов (например, серу- или азотсодержащих) с соответствующими шестичленными комплексами, впервые синтезированными автором?
3. Изучалась ли возможность фотоактивации азотсодержащих комплексов **29** по аналогии с серосодержащими *цис*-катализаторами **14**?
4. Пробовал ли автор решить проблему рециклизации рутениевых катализаторов?
5. Отсутствует сквозная нумерация соединений, что приводит к путанице и затрудняет восприятие работы в целом. Так, например, комплекс **46b** из литобзора соответствует комплексу **13a** из обсуждения результатов.
6. К тому же, на стр. 52 диссертации автор обсуждает различия ЯМР спектров *цис*- и *транс*-изомеров серусодержащих комплексов **13** (в том числе и упомянутого выше **13a**), а на стр. 25 утверждается, что ЯМР-спектроскопия "не позволяет судить" о конфигурации комплексов, что является явным противоречием.

Кроме того, в работе имеется ряд опечаток, небольшое количество неудачных формулировок и логических неточностей. Однако вышеперечисленные недостатки ни в коей мере не портят общее положительное впечатление о диссертационном исследовании.

В целом, работа выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, синтезирована большая серия новых *орто*-замещенных винилбензолов, а также рутениевых карбеновых комплексов на их основе для катализа различных метатезисных трансформаций.

Рецензируемая работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.3 Органическая химия по пунктам 1 (Выделение и очистка новых соединений), 2 (Открытие



новых реакций органических соединений и методов их исследования), 3 (Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул) и 7 (Выявление закономерностей типа «структура – свойство»).

Диссертационное исследование Антоновой Александры Сергеевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение научной проблемы поиска эффективных методов получения комплексов типа Ховейды-Граббса, имеющей важное значение как для фундаментальной науки, так и для решения конкретных прикладных задач. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук, согласно п.2.2 раздела II Положения о присуждении учёных степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», утверждённого Учёным советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024г. .. а её автор, Антонова Александра Сергеевна, несомненно, достоин присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 Органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий лабораторией экологической химии

Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Осипов Сергей Николаевич

 28.11.2024г.

Контактные данные:

тел.: +7-916-339-8775; e-mail: osipov@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом

защищена диссертация: 02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

119334, ул. Вавилова, 28, Москва

тел.: +7 (499) 135-18-73; e-mail: osipov@ineos.ac.ru

Подпись Осипова С.Н. удостоверяю

к.х.н., ученый секретарь ИНЭОС РАН



Гулакова Е.Н.