

В диссертационный совет 24.1.092.02
при Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте органической химии
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, **Перекалин Дмитрий Сергеевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией №133 ИНЭОС РАН, даю свое согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Лубова Дмитрия Петровича на тему: «Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; ученая степень; ученое звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Доктор химических наук, заведующий
лабораторией №133 Института
элементоорганических соединений
им А.Н. Несмеянова РАН

Подпись д.х.н. Перекалина Д.С. удостоверяю
Ученый секретарь ИНЭОС РАН



Перекалин Д.С.

к.х.н. Гулакова Е.Н.

июля 2024 г.

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Лубова Дмитрия Петровича
 «Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических
 С-Н групп на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия»
 по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ
 на соискание ученой степени кандидата химических наук

Фамилия, имя, отчество	Перекалин Дмитрий Сергеевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук 02.00.08 – химия элементоорганических соединений
Ученое звание	нет
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИНЭОС РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование лаборатории	Лаборатория функционализированных элементоорганических соединений №133
Почтовый индекс, адрес организации	119334, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1.
Веб-сайт	www.ineos.ac.ru
Телефон	+7 (499) 135-93-67
Адрес электронной почты	dsp@ineos.ac.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Boym, M. A.; Pototskiy, R. A.; Podyacheva, E. S.; Chusov, D. A.; Nelyubina, Y. V.; Perekalin, D. S. Planar-Chiral Arene Ruthenium Complexes: Synthesis, Separation of Enantiomers, and Application for Catalytic C–H Activation. <i>Chem. Commun.</i> 2024 , 60 (33),

4491–4494.

2. Petrushina, T. N.; Nelyubina, Y. V.; Perekalin, D. S.; Shvydkiy, N. V. Catalytic Activity of Cyclobutadiene Rhodium Complexes in Hydrosilylation and Other Transformations of Alkynes. *New J. Chem.* **2024**, *48* (9), 3952–3956.
3. Kolos, A. V.; Nelyubina, Y. V.; Podyacheva, E. S.; Perekalin, D. S. Rhodium Complexes with Planar-Chiral Cyclopentadienyl Ligands: Synthesis from Tert -Butylacetylene and Catalytic Performance in C–H Activation of Arylhydroxamates. *Dalton Trans.* **2023**, *52* (45), 17005–17010.
4. Komarova, A. A.; Perekalin, D. S. Noble Metal versus Abundant Metal Catalysts in Fine Organic Synthesis: Cost Comparison of C–H Activation Methods. *Organometallics* **2023**, *42* (13), 1433–1438.
5. Sokolov, A. S.; Korabelnikova, V. A.; Ananikov, V. P.; Michurov, D. A.; Lozinsky, V. I.; Perekalin, D. S. Photochemically Induced Formation of Adhesive Hydrogels from Sodium Alginate, Acrylamide, and Iron Sandwich Complexes. *Chem. Commun.* **2023**, *59* (70), 10532–10535.
6. Shvydkiy, N. V.; Rimskiy, K. V.; Perekalin, D. S. Cyclobutadiene Platinum Complex as a New Type of Precatalyst for Hydrosilylation of Alkenes and Alkynes. *Appl. Organomet. Chem.* **2023**, *37* (3).
7. Kolos, A. V.; Nelyubina, Y. V.; Perekalin, D. S. Catalytic and Stoichiometric Reactions of the Parent Olefin Rhodium(I) Complex with

	<p>Alkynes. <i>Organometallics</i> 2022, <i>41</i> (21), 3038–3043.</p> <p>8. Trifonova, E. A.; Ankudinov, N. M.; Chusov, D. A.; Nelyubina, Y. V.; Perekalin, D. S. Asymmetric Cyclopropanation of Electron-Rich Alkenes by the Racemic Diene Rhodium Catalyst: The Chiral Poisoning Approach. <i>Chem. Commun.</i> 2022, <i>58</i> (47), 6709–6712.</p> <p>9. Ankudinov, N. M.; Chusov, D. A.; Nelyubina, Y. V.; Perekalin, D. S. Synthesis of Rhodium Complexes with Chiral Diene Ligands via Diastereoselective Coordination and Their Application in the Asymmetric Insertion of Diazo Compounds into E–H Bonds. <i>Angew. Chemie Int. Ed.</i> 2021, <i>60</i> (34), 18712–18720.</p> <p>10. Shvydkiy, N. V.; Petrushina, T. N.; Perekalin, D. S. Cyclobutadiene Rhodium Complexes as Catalysts for the Synthesis of Amides from Electron-rich Arenes, Tosyl Azide and CO. <i>ChemCatChem</i> 2021, <i>13</i> (12), 2873–2878.</p>
Являетесь ли Вы работником Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские	Не являюсь

работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

/ Перекалин Д.С.

Подпись д.х.н. Перекалина Д.С. удостоверяю
 Ученый секретарь ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН
 к.х.н. Гулакова Е.Н.
 июля 2024 года



ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Лубова Дмитрия Петровича «Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Диссертационная работа Д.П. Лубова посвящена разработке новых палладиевые катализаторов для селективного окисления С-Н связей. Эта тематика привлекает большое внимание благодаря возможности функционализации сложных органических молекул в одну стадию, что может существенно упростить синтез ценных соединений. Кроме того, такие реакции окисления часто используют достаточно простые катализаторы и доступные реагенты, что способствует их широкому применению на практике. В то же время, несмотря на активные исследования в этой области за последние 15 лет, многие проблемы селективности окисления остаются нерешенными. Поэтому задача, поставленная в данной диссертационной работе, безусловно **является актуальной**.

Диссертация построена по классической схеме и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части и выводов. Литературный обзор посвящен каталитическим реакциям окисления алифатических С-Н связей с использованием комплексов рутения, родия и палладия. Обзор детален (более 40 схем и 140 ссылок), близок к теме исследования, написан очень хорошим, логичным языком и дает хорошую перспективу для анализа собственных результатов автора.

Собственная исследовательская работа автора состоит из четырех разделов, объединенных общей темой. Первый раздел посвящен синтезу катализаторов (палладиевых комплексов), второй – исследованию реакций окисления в ацетонитриле, третий – реакциям окисления в трифторэтаноле (который оказывает существенное влияние на процесс и часто выступает как реагент), четвертый – детальному исследованию механизмов каталитических реакций.

Экспериментальные исследования выполнены и изложены на высоком современном уровне. В частности, полученные соединения охарактеризованы спектрами ЯМР ^1H и ^{13}C , а также в ряде случаев элементарным анализом и рентгеноструктурным анализом. Для анализа строения сложных соединений использована спектроскопия ЯМР NOESY. Учитывая это, **полученные автором экспериментальные результаты следует считать полностью достоверными.**

Среди несомненных достоинств диссертации следует отметить следующее:

1. Полный анализ темы. Автором последовательно синтезированы комплексы палладия, изучена их каталитическая активность на простых модельных субстратах, изучена селективность окисления на сложных объектах, проведены кинетические и контрольные эксперименты, и наконец предложен механизм каталитической реакции.
2. Простота используемых реагентов и условий. В отличие от большинства современных каталитических работ, автор использует доступные реагенты, растворители и катализаторы, что делает возможным применение его результатов в реальной лабораторной практике.
3. Внимательный анализ механизма. Особенно полезны проведенные контрольные эксперименты с H_2^{18}O и $^{18}\text{O}_2$.

Представленная работа очень хороша как по формулировке задач, так и по их решению, поэтому к ней сложно предъявить какие-либо серьезные замечания.

Однако можно задать несколько вопросов:

1. В литературном обзоре есть следующее утверждение (стр. 19): «В силу своей высокой реакционной способности оксочастицы рутения (VIII) могут использоваться для эффективного окисления с приемлемым уровнем селективности даже без использования полидентатных лигандов». Что имеется ввиду? Действительно ли полидентатные лиганды могут увеличить реакционную способность катализатора или они наоборот снижают его активность и таким образом увеличивают селективность и время жизни?
2. В качестве лигандов автор использует третичные амины с тремя одинаковыми пиридилными группами, например, трис(2-пиридилметил)амин. При этом остается неясным, почему для их синтеза не

использован наиболее прямолинейный подход - трехкратное алкилирование аммиака или восстановительное аминирование альдегидов аммиаком.

3. При обсуждении результатов автор указывает (стр. 89): «Для изучения влияния электронных эффектов заместителей на региоселективность реакции было решено провести окисление производных 2,6-диметилпикрилоксана, ранее неоднократно использовавшихся исследователями в качестве тестовых субстратов (Таблица 7) [18; 158; 159]». Не очень понятно, почему электронные эффекты сравниваются в ряду заместителей $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$. На мой взгляд, электронные эффекты в таком ряду очень ослаблены из удаленности от реакционного центра и слабого акцепторного эффекта самих групп (по сравнению с потенциальными группами CF_3 или NO_2). Следует заметить, что на стр. 114 автор сам отмечает, что ацетамидная группа может оказывать «направляющее влияние в ходе С-Н функционализации» - т.е. её влияние не сводится к электронным эффектам.
4. На стр. 90 в таблице 7 (стр. 13 и таблица 3 автореферата) наблюдается странное падение конверсии исходного субстрата при введении заместителей Br и OAc на расстоянии шести атомов углерода от основного реакционного центра. Также наблюдается падение конверсии (с 81 до 57%) при увеличении температуры с 10 до 20 °С. Есть ли объяснение этим результатам или это труднопредсказуемые артефакты системы?

Разумеется, сказанное не снижает общей высокой оценки работы.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Публикации автора в ведущих рецензируемых научных журналах подтверждают его высокий профессиональный уровень.

Результаты автора могут быть использованы в работе ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Представленная диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор **Лубов Дмитрий Петрович** заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.



25.08.2024

д.х.н. Перекалин Д. С.

Заведующий лабораторией №133

ФГБУН Институт элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова 28, стр. 1.

Телефон: +7-499-135-9367; E-mail: dsp@ineos.ac.ru



Подпись Перекалина Д. С. заверяю

Ученый секретарь ИНООС им. А. Н. Несмеянова РАН

к.х.н. Е. Н. Гулакова