

ОТЗЫВ

официального оппонента Вацадзе Сергея Зурабовича на
диссертацию

Акмалова Тимура Рикзаевича на тему
«РУТЕНИЕВЫЕ КАРБЕНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ
ННС-ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА. СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Известно, что стерический объем и электронные свойства заместителей лиганда, связанного с каталитически активным металлоцентром, способны существенным образом менять каталитическую активность, стабильность и селективность металлокомплекса в катализируемых им превращениях. Настоящая работа посвящена разработке методов синтеза несимметрично замещенных по атомам азота N-гетероциклических карбенов (далее по тексту отзыва ННС), получению на их основе комплексов рутения и изучению последних в реакциях метатезиса олефинов. Открытая в 50-ых годах прошлого века, реакция метатезиса олефинов за последние 25 лет прочно вошла в арсенал современных методов органического синтеза. Достаточно вспомнить, что достижения в области каталитического метатезиса отмечены Нобелевской премией по химии 2005 года. Особенно осязаемый прогресс наблюдается в дизайне и применении рутениевых катализаторов на основе ННС. Как хорошо известно из ставших уже классическими работ Граббса, Ховейды и других известных лидеров науки, варьирование электронных и стерических свойств заместителей у атомов азота карбенового лиганда способно значительно менять стабильность, каталитическую активность и селективность практически всех метатезисных превращений. Катализаторы новейших поколений, такие как коммерчески доступные рутениевые комплексы типа Граббса G-II и

Ховейды N-II, составлены из NHC-компоненты, двух хлоридных лигандов и карбенового лиганда бензилиденового типа. Одним из наиболее перспективных направлений дизайна NHC-фрагмента катализатора является использование несимметрично замещенных по атомам азота органических лигандов, в первую очередь, имидазольного и имидазолинового типа. Особую роль в этом, как и во многих областях органической и медицинской химии, химии и физики материалов, играют фторсодержащие заместители. Например, трифторметильная группа, которая относится к одной из самых липофильных групп, обладает высокими электроноакцепторными свойствами и большим по сравнению с CH_3 стерическим объемом.

Прогресс в разработке новых все более эффективных катализаторов связан, главным образом, с варьированием вышеуказанных параметров заместителей в NHC-лиганде. Однако до сих пор серьезной проблемой остается частичное разложение катализатора в процессе метатезиса, что в ряде случаев приводит к снижению его активности, вынуждая увеличивать загрузку дорогостоящего рутениевого комплекса. Один из способов стабилизировать каталитические интермедиаты с целью повышения эффективности и стабильности алкилиденовых карбеновых комплексов рутения заключается в использовании гемилабильных NHC-лигандов с объемными фторсодержащими группами в *орто*-положении одного из *N*-арильных заместителей. Такая модификация способна защитить металлоцентр от негативного влияния окружающей среды за счет дополнительной координации (если в лиганде присутствует дополнительный гетероатом) или экранирования.

На основании проведенного краткого анализа достижений и перспектив в области каталитического метатезиса олефинов представленную на рассмотрение оппонента диссертацию следует считать **актуальной** для органического синтеза, химии элементоорганических соединений, металлокомплексного катализа.

Рецензируемая диссертация построена традиционным способом, состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и библиографии. Работа изложена на 106 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунков, 42 схемы и 5 таблиц; список литературы насчитывает 101 наименование.

Во **Введении** автор показывает необходимость проведения диссертационных исследований, формулирует цели и задачи, научную, теоретическую и практическую значимость проделанной работы, а также обозначает положения, выносимые на защиту.

В **Обзоре литературы** (42 стр., 73 ссылки) представлены сведения по структуре и электронному строению как самих ННС, так и их комплексов с рутением; при этом упор делается на описание и применение несимметрично замещенных по атомам азота лигандов. Автор делает вполне обоснованный вывод о том, что разработка эффективных методов синтеза новых карбеновых комплексов рутения с объемными фторсодержащими заместителями в ННС-лигандах представляет значительный теоретический и практический интерес.

На основании проведенного автором анализа имеющейся литературы сформулирована следующая **цель работы**: разработка эффективных методов синтеза новых карбеновых комплексов рутения с ненасыщенными ННС-лигандами на основе несимметрично замещенных производных имидазола, содержащих объемные фторированные группы в одном из *N*-арильных фрагментов и исследование их каталитической активности в реакциях олефинового кросс-метатезиса (СМ), метатезиса с замыканием цикла (RCM), а также в метатезисе полимеризации с раскрытием цикла.

Тщательный анализ текста диссертации (**Обсуждение результатов, Экспериментальная часть**), автореферата и публикаций Акмалова Т.Р. убедительно показывает, что рецензируемую работу отличает высокий уровень научной новизны и очевидная практическая

значимость. Действительно, в плане примеров можно указать то, что автором разработан эффективный метод синтеза серии новых карбеновых комплексов рутения с несимметричными N,N' -диарильными имидазол-2-илиденовыми лигандами. В результате проведения различных каталитических экспериментов с использованием новых комплексов установлено, что фосфинсодержащие комплексы с несимметричными ННС-лигандами на основе имидазола демонстрируют более высокие скорости инициации и выходы продуктов циклизации во всех изученных случаях по сравнению с эталонными катализаторами. На основе использования нового семейства трициклических солей имидазолия разработан синтез ряда новых комплексов рутения с конформационно жесткими ННС-лигандами и исследована их каталитическая активность в модельных реакциях внутри- и межмолекулярного метатезиса олефинов. Установлено, что в гомо-метатезисе аллилбензола новые комплексы демонстрируют наряду с высокой реакционной способностью значительно более высокую селективность по сравнению с катализатором Граббса-Ховейды второго поколения.

Оппонент хотел бы особо отметить то, что каждый раздел *Обсуждения результатов* заканчивается кратким выводом, что становится основой формулировки *Заключения* работы. Также очень симпатично выглядит количественный анализ стерической нагруженности новых комплексов в сравнении с уже известным (Рис. 54).

Полученные в ходе исследований результаты и выводы являются в полной мере обоснованными и подтверждены данными с использованием современных физико-химических методов исследования структуры и состава вещества: методами спектроскопии ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P), элементного анализа, рентгеноструктурного анализа.

При прочтении работы возникли следующие замечания и пожелания, носящие дискуссионный характер:

- *комментарий*: оппонент привык наряду с целью работы видеть в диссертации сопутствующие ей задачи;

- *обзор литературы* – на Рис. 11 можно было бы привести данные и для семичленных карбенов;

- *обзор литературы*, Схема 16: какова движущая сила превращения комплекса **HGI** в продукт **32**?

- *обзор литературы*, стр. 41 – какова роль применяемого CuCl ?

- *обсуждение результатов*: на Рис. 46 видны сигналы примесной этильной группы – откуда это возникает?

- *эксперимент*, стр.96, описание проведения изучения кинетики реакций метатезиса: как при отборе проб учитывалась потеря растворителя и изменение концентрации реагентов – 0.5 мл из 8 мл (раздел 5.3.4) и 0.5 мл из 0.6 мл (раздел 5.4.5)?

- удивляет отсутствие применения электронной спектроскопии поглощения и испускания в этой области химии;

- *редакторские и стилистические*: «исследования, модернизирующие здравоохранение...»; «ядерно-магнитный резонанс»; «электронно-насыщенные»; «менее стерические аналоги», «еще более стерический»; Схема 1 – в структуре первого продукта упущены метильные группы мезитиленового заместителя; Схема 21 – в **46** и **47** разная стереохимия фенильных заместителей; оппонент не видит смысла нумеровать номером **100a** циклооктен (Рис. 29); десятичные знаки в научной литературе принято отделять точками, а не запятыми (стр. 62); финальная фраза на стр. 68 повторяется на стр. 69; в Табл. 4, по аналогии с Табл. 2, можно было бы ввести колонку с отношением «B/ISO»; в ссылке 99 вместо фамилии «Kudryavtsev» фигурирует «Mendeleev Commun.».

Вышеизложенные вопросы и замечания, однако, не являются принципиальными, не умаляют значения проделанной Акмаловым Т.Р. работы и носят рекомендательный характер.

Высокий научный уровень исследования подтвержден наличием у диссертанта 4 статей в журналах, индексируемых библиографическими базами *Scopus* и *Web of Science*, включенных в перечень рецензируемых научных изданий ВАК РФ. Результаты работы были дважды доложены на научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационного исследования.

Проделанная работа соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия в областях исследования: 1. Выделение и очистка новых соединений; 2. Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; 10. Исследование стереохимических закономерностей химических реакций и органических соединений.

Полученные в диссертации теоретические и научные результаты могут быть использованы в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Москва), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва), Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова (Москва), Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (Москва), Санкт-Петербургском государственном университете (Санкт-Петербург), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова РАН (Казань) и в других организациях, где проводятся исследования в области органической химии и металлокомплексного катализа.

Диссертационная работа Акмалова Тимура Рикзаевича на тему “Рутениевые карбеновые комплексы с фторсодержащими ННС-лигандами на основе несимметрично замещенных производных

имидазола. Синтез и каталитическая активность” представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи, имеющей большое значение для развития современного органического синтеза и металлокомплексного катализа.

На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор – Акмалов Тимур Рикзаевич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Вацадзе Сергей Зурабович, профессор
доктор химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

заведующий лабораторией супрамолекулярной химии (№2)
ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +7 (499) 137-2944

Электронный адрес: vatsadze@ioc.ac.ru

Дата «25» января 2022 г.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.



И.К. Коршевец