

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»

 А.А.Федянин
«15» января 2022 г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Акмалова Тимура Рикзаевича на тему «Рутениевые карбеновые комплексы с фторсодержащими ННС-лигандами на основе несимметрично замещенных производных имидазола. Синтез и каталитическая активность», предоставленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 1.4.3 - Органическая химия

Каталитические процессы – одни из наиболее эффективных и востребованных в синтетической химии, поэтому дизайн и синтез катализаторов нового поколения, которые обладают повышенной активностью и при этом удобны в использовании, является актуальной задачей. Исследование, проведенное в диссертационной работе Акмалова Т.Р., посвящено направленному дизайну новых карбеновых комплексов рутения с ненасыщенными ННС-лигандами на основе имидазола, модифицированного фторсодержащими группами, разработке удобных синтетических подходов к ним и тестированию новых соединений в катализе метатезиса. Введение фторированных фрагментов в молекулу часто приводит к существенной модификации ее свойств, часто приводя к увеличению растворимости, каталитической активности, биодоступности и т.п. В связи с этим, постановка данного диссертационного исследования полностью оправдана, а полученные результаты важны для развития данного направления исследований.

Диссертация соискателя, изложенная на 106 страницах, содержащая 42 схемы, 5 таблиц и 60 рисунков, написана хорошим научным языком, грамотно оформлена, в ней практически отсутствуют стилистические погрешности и ошибки.

Структура диссертационной работы является традиционной и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы. Обсуждение результатов самого автора предваряет грамотно написанный обзор литературы, который посвящен рассмотрению рутениевых комплексов с моно- и бидентатными N-гетероциклическими диаминокарбеновыми лигандами, которые используются в катализе реакций метатезиса. Диссертант сфокусировал свое внимание на подробном описании структуры и свойств N-гетероциклических карбенов несимметричного строения, затронул исторические предпосылки, объясняющие интерес именно к этому типу соединений. Большое внимание уделено обсуждению способов влияния лигандного окружения на каталитическую активность. Подробно обсуждаются преимущества комплексов рутения с несимметричными N-гетероциклическими лигандами по сравнению с их симметричными аналогами. Это объясняет выбор объектов в данном диссертационном исследовании.

Направленная модификация архитектуры лигандного окружения металлоцентра позволяет проводить тонкую настройку электронных свойств и пространственной нагруженности, что напрямую связано с каталитической активностью комплекса, селективностью протекания целевого процесса и устойчивостью катализатора к кислороду и влаге. Однако далеко не всегда можно надежно прогнозировать заранее, какая функционализация окажется успешной. Понимание фундаментальных основ в сочетании с искусством экспериментатора - путь к достижению поставленной цели.

Данная работа является дальнейшим развитием направления исследований, начатых в группе д.х.н. С.Н.Осипова, которые показали перспективность нового семейства рутениевых катализаторов, содержащих несимметричные N,N'-диарилимидазолиновые лиганды с объемной (алкокси)гексафторизопротильной группой в одном из N-арильных заместителей. Разработан удобный и масштабируемый метод синтеза несимметричных имидазолиевых солей, содержащих (гидрокси)гексафторизопротильную группу, которая открывает дальнейшие возможности для модификации заместителя.

Функционализированные имидазолиевые соли далее были использованы в синтезе целевых карбеновых комплексов рутения, строение которых было надежно подтверждено спектральными рентгено-структурными исследованиями.

Каталитическая активность новых комплексов была изучена в сравнении с эталонными катализаторами Граббса и Ховейды-Граббса. Полученные результаты показали правильность выбранной стратегии: новые фосфин-содержащие комплексы с несимметричными ННС-лигандами на основе имидазола демонстрируют более высокие скорости инициации и выходы продуктов внутримолекулярного метатезиса, чем катализаторы Граббса.

Комплексы рутения с конформационно жесткими ННС-лигандами, полученные на основе новых трициклических солей, показали высокую активность и более высокую селективность в реакциях гомо-метатезиса по сравнению с катализатором Граббса-Ховейды второго поколения. Это важный результат, подчеркивающий научную и практическую значимость диссертационной работы.

Необходимо подчеркнуть, что синтетические подходы к новым несимметрично-замещенным карбеновым лигандам на основе гетероциклов, предложенные в работе, достаточно универсальны; они могут быть использованы и применительно к другим комплексам. Полученные данные могут быть полезны для дальнейшего развития как более селективных катализаторов метатезиса, так и получения металлокомплексов для других металлокатализируемых превращений.

Всего в рамках диссертационной работы синтезировано и охарактеризовано около 20 новых соединений.

Экспериментальная часть содержит достаточно подробное описание методик синтеза, а также спектральные характеристики синтезированных соединений, данные элементного анализа и, в ряде случаев, рентгено-структурные данные. Это свидетельство надежности и достоверности полученных диссертантом результатов, которые четко сформулированы в Заключении.

Работа производит хорошее впечатление. Она представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в практическом отношении. Высокий экспериментальный и теоретический уровень работы сомнений не вызывает. Диссертант показал себя грамотным химиком-синтетиком.

Результаты диссертационной работы Акмалова Т.Р. могут быть рекомендованы для использования в научных коллективах, занимающихся исследованиями в области металлокомплексного катализа: ИНХС РАН, химическом факультету МГУ имени М.В.Ломоносова, Дальневосточном ГУ, ИОХ РАН, РХТУ им. Менделеева, РУДН, а также ИОХ УНЦ РАН, СПбГУ, НИОХ СО РАН.

Полученные результаты опубликованы в виде четырех статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и в ряде тезисов докладов, т.е. работа прошла апробацию на научных конференциях. Автореферат полностью отвечает содержанию диссертации.

Принципиальных замечаний по работе нет, однако следует отметить ряд недочетов.

1. Один из разделов «Обсуждения результатов» посвящен изучению каталитической активности новых фтор-содержащих карбеновых комплексов в реакции метатезисной полимеризации циклооктадиена. Однако в «Экспериментальной части» не приведены соответствующие методики эксперимента
2. Проведено сравнительное исследование новых карбеновых комплексов и эталонных катализаторов в реакциях внутри- и межмолекулярного метатезиса олефинов. В качестве критериев рассматриваются степень конверсии и время инициации реакции. К сожалению, такие ключевые параметры, как число оборотов катализатора, возможность рециклизации, в работе не обсуждаются.
3. Во «Введении» сказано, что «...теоретическая значимость заключается в исследовании природы влияния *стереоэлектронных эффектов* ННС-лиганда при рутениевом центре на каталитическую активность комплексов...». На самом деле, идет обсуждение влияния пространственной нагруженности лигандов (стерических эффектов) и их электронных свойств (электронные эффекты) на каталитические свойства. Такое сочетание и *стереоэлектронные эффекты* – это разные вещи.
4. При рассмотрении катализаторов с фторсодержащими ННС-лигандами обзоре литературы было бы целесообразно более подробно обсудить роль фтора и его влияние на каталитическую активность металлокомплексов, в соответствии с направленностью данной диссертационной работы.
5. В экспериментальной части отсутствует информация о получении кристаллов соединений для рентгеноструктурного анализа.

Сделанные замечания не снижают положительного впечатления от работы в целом и не затрагивают ее существо.

В соответствии с изложенным выше можно заключить, что диссертационная работа Акмалова Тимура Рикзаевича «Рутениевые карбеновые комплексы с фторсодержащими ННС-лигандами на основе несимметрично замещенных производных имидазола. Синтез и каталитическая активность» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний, что соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке

присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013г, № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. №355), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Акмалов Тимур Рикзаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. - Органическая химия.



Отзыв подготовила

д.х.н., проф. Магдесиева Татьяна Владимировна

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, протокол заседания № 16 от 17.01 2022г.

Заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова



Д.х.н., проф. В.Г. Ненайденко

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1/3
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Телефон: 8(495)939-16-41

Электронная почта: tvn@org.chem.msu.ru

Секретарь заседания



д.х.н., проф. Е.К.Белоглазкина

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова по научной работе,



д.х.н. М.Э.Зверева