

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Островского Владимира Сергеевича

«Восстановительное присоединение *O*- и *N*-нуклеофилов к карбонильным соединениям»,

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

Работа Островского В.С. посвящена важному процессу восстановительного присоединения *N*- и *O*-нуклеофилов к карбонильной группе. Процессы этого типа имеют высокую как теоретическую, так и практическую значимость в органическом синтезе для создания одинарных С-О и С-N связей. При этом по-прежнему актуальной задачей является поиск более селективных, но в то же время дешевых, доступных и экологически чистых реагентов и реакционных условий. Настоящая работа является логичным развитием работ Лаборатории стереохимии металлоорганических соединений ИНЭОС РАН под руководством д.х.н. Чусова Д.А., заключающихся в использовании монооксида углерода в качестве селективного и атом-экономичного деоксигенирующего агента в реакциях восстановительного сочетания. Работа Островского В.С. вносит фундаментальный вклад в исследование реакционной способности восстановительных систем на основе СО и разработку процессов, соответствующих современным концепциям атом-экономичности и принципам зеленой химии.

Так, проведена оптимизация условия восстановительной этерификации карбоновых кислот ароматическими альдегидами, катализируемое $RhCl_3$ при использовании СО в качестве восстановителя. При этом обнаружено критическое влияние воды на эффективность процесса через реакцию сдвига водяного газа.

Также продемонстрирована высокая активность трис(пиразол)боратных комплексов родия в процессах восстановительной этерификации и восстановительного аминирования карбонильных соединений. В этих процессах опять же обнаружено, что присутствие избытка воды необходимо для достижения высоких выходов. При этом помимо ароматических альдегидов в эти реакции удастся успешно вовлекать также и алифатические альдегиды и даже некоторые кетоны.

На третьем этапе работы был осуществлен переход от использования катализаторов на основе родия к существенно более дешевому катализатору на основе рутения. Здесь хочется отметить, что для оптимизации был выбран проблемный субстрат *орто*-хлорбензальдегид, а не что-то простое, чтобы легко было получить высокие выходы. Для успешного протекания процесса был использован синтез-газ в качестве восстановителя вместо чистого СО, что было объяснено сочетанием свойства СО стабилизировать каталитические частицы в низких степенях окисления и способности H_2 быстро регенерировать их за счет гидрирования. В результате были достигнуты хорошие выходы целевых эфиров при использовании всего лишь 250 м.д. каталитического Ru.

Диссертационная работа Островского В.С. построена по классической схеме и состоит из введения, обосновывающего актуальность и теоретическую, и практическую значимость работы, за которым следует литературный обзор по теме проводимого исследования, детально покрывающий современное состояние процессов получения сложных эфиров. Далее следует постановка задач диссертационного исследования и подробное описание полученных

результатов и их обсуждение, а после — описание экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы и списка публикаций автора по теме диссертации. Диссертация изложена на 183 страницах, включает 312 наименования цитируемой литературы, содержит 75 рисунков и 14 таблиц. Результаты работы опубликованы в виде 3-х статей в научных журналах, рекомендованных ВАК, и 3-х тезисах докладов научных конференций, а также представлены на 3-х всероссийских и международных научных конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

По тексту диссертационной работы могут быть сделаны следующие небольшие замечания и комментарии:

1. На рисунке 5 пропущен этанол как пример первичного спирта, хотя в тексте он обсуждается.
2. На странице 16 не совсем понятно о какой площади контакта между реагирующими веществами идет речь, если реакция кислоты со спиртом чаще всего однофазная?
3. На рисунке 9 правильнее было бы изображать стереохимию аминокислоты раз обсуждается реакция (L)-лейцина.
4. На рисунке 10, описывающем этерификацию молочной кислоты на гетерогенном кислотном катализаторе, стоило расшифровать, что подразумевается под "L".
5. На странице 27 не соотносятся друг с другом два понятия «авторы проводили кинетические исследования» и «конверсия оценивалась на качественном уровне».
6. На странице 41 абзац «Сообщалось, что реакции, проводимые с помощью ультразвука...» — хорошо бы конкретизировать о реакциях какого рода идет речь.
7. На странице 83 нуждается в пояснении, что автор подразумевает под сверхстехиометрическими отходами в реакции этерификации?
8. На рисунке 54 требуется указать, что такое M и A.
9. При оптимизации реакции в части 1 на рисунке 57 в условиях «толуол, 160°C» выход составляет 40–45%, а на рисунке 59 — в тех же условиях 60%. Откуда такое различие?
10. На рисунке 63 и в обсуждении следовало отразить подробнее механизм заключительной стадии каталитического цикла — превращения IV в I.
11. На рисунке 64 с субстратной специфичностью по части 1 совсем не указано, что выходы приведены по ЯМР, а не на выделенный продукт. При чем в экспериментальной части оказывается, что выходы на выделенный продукт заметно занижаются по сравнению с ЯМР. Тем не менее, раз автор позиционирует результат своей работы как новый синтетический подход к сложным эфирам, то важны именно выходы на выделенный продукт. Такая же ситуация с субстратной специфичностью в частях 2 и 3.
12. На странице 96 в выводе из части 1 корректнее говорить о восстановительном присоединении только к альдегидам, а не к карбонильным соединениям в целом, поскольку автором было показано, что кетоны в реакцию не вступают.
13. На рисунках 70 и 71 модельный субстрат вдруг меняется на пара-хлорбензальдегид? Является ли это опечаткой или нет?
14. На рисунке 72 в субстратной специфичности выход для орто-хлорбензальдегида 72%, хотя в оптимизационных сериях в тех же условиях 0.0125% катализатора и 20 часов достигался выход только 50%. Откуда такое различие?
15. На странице 109 и по всей работе автор обсуждает синергетический эффект синтез-газа на Ru и генерирование H₂ по реакции сдвига водяного газа в реакции на Rh как разные эффекты. Хотя создается впечатление, что в обоих случаях имеется синергетический

эффект CO и H₂. А в итогах работы на странице 109 это вообще представляется как различие между Rh и Ru. Так ли в действительности отличаются эти эффекты друг от друга? И не имеет ли смысл объединить их при обсуждении?

16. На странице 111 следует указать значения хим.сдвига CF₃CO₂H, используемое для калибровки шкалы прибора.
17. На странице 111 — ПО Хроматэк Аналитик, вероятно, было использовано версии 3.0 или 3.1, а не 2.0.
18. На странице 112 некорректно описана очистка ТГФ — так, вместо «над кетиллом» следует подробно писать, что это кетил-радикал натрия с бензофеноном (если это так, а не что-то другое), а также расшифровать подробно, что такое SPS — производитель прибора, способ очистки и какого качества исходный растворитель при это прогоняли через систему.
19. На странице 112, вероятно, опечатка в размере частиц силикагеля — 0.063, а не 0.064.
20. По общей методике на странице 113 — проводилась ли проверка насколько сильно теряются летучие компоненты реакционной смеси (толуол, вода, AcOH, образующая азеотроп с толуолом) при продувке автоклава CO?
21. В общей методике на странице 113 также указано, что выход определяли по ЯМР, но не указано, какое соединение выступало в качестве внутреннего стандарта.
22. Также крайне неудобным является то, что как в экспериментальной части, так и в схемах субстратной специфичности отсутствуют номера соединений.
23. В большинстве случаев выход на выделенный продукт ниже выхода по ЯМР примерно на 10–15%. Но для 4-метилбензилацетата (страница 115–116) выходы полностью совпадают. В чем причина этого? Не является ли выделенное вещество загрязненным чем-то?
24. 6-Метоксинафтил-2-метилацетат, 4-бензилоксибензилацетат, 4-хлорбензилизобутират, 4-хлорбензилизобензоат, а также все амины в части 2 не были выделены в чистом виде, но о причинах этого никак не упоминается ни в обсуждении результатов, ни в экспериментальной части.
25. Для 4-хлорбензилизобутирата не указана ссылка на литературный спектр.
26. В общей методике в части 3 используется титановый автоклав, хотя в части 1 и 2 автоклавы из нержавеющей стали. Хотелось бы видеть пояснения необходимости такой замены.
27. Так в экспериментальных методиках части 3 появляются новые методы выделения — MPLC и ВЭЖХ. Требуется пояснения, что это за приборы. Если это тот же препаративный хроматограф InterChim PuriFlash, то он должен быть назван одинаково во всей экспериментальной части.

В работе также содержится небольшое количество опечаток:

1. На странице 9 1H, 13C, 19F должны быть надстрочными индексами.
2. На странице 9 отсутствует пробел в «методовсинтеза».
3. На странице 10 отсутствует пробел в «тезисовдокладов» и лишняя запятая после «обсуждение результатов».
4. Систематически практически по всему тексту отсутствуют пробелы перед ссылкой на литературный источник.
5. Нижний абзац на странице 36 должен быть с выравниванием по ширине.

6. На странице 36 опечатка в «20 моль%» — или пропущена «н.», или «ь» надо заменить на точку.
7. На странице 68 дважды подряд идет «рисунок 28» в тексте.
8. На странице 74 опечатка в “SN2”.
9. На рисунке 44 R в исходном субстрате превращается в R' в продукте.
10. На странице 81 пропущена буква в слове «метоксикарбОнильных».

Эти замечания носят частный характер и не снижают общее весьма положительное впечатление от работы, и не затрагивают основные ее положения и выводы.

Таким образом, диссертация Островского Владимира Сергеевича соответствует паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия (по пунктам (2) – Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; (3) – Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул). По актуальности, новизне и научной значимости результатов, уровню решения научной задачи, а также практической ценности полученных результатов диссертационная работа отвечает требованиям, предъявленным к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук п.п. 9-14 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. №335), а ее автор — Островской Владимир Сергеевич — заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук

Научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук

Новиков М.А.

Контактные данные:

Тел.: +7(965)339-51-24

E-mail: manovikov@ioc.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация, 1.4.3. (02.00.03) – Органическая химия.

Адрес официального места работы: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47

Подпись Новикова М.А. удостоверяю

К.х.н., ученый секретарь ученого совета

Института органической химии им. Н.Д. Зелинского

03 ноября 2023 г.



Коршевец И.К.