

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа Островского Владимира Сергеевича посвящена актуальной проблеме разработки новых способов синтеза сложных эфиров и аминов. Эта работа является логичным продолжением ряда работ Лаборатории стереохимии металлорганических соединений ИНЭОС РАН по исследованию восстановительных свойств монооксида углерода. В работе Островского В.С. исследуются фундаментальные тенденции в протекании реакций восстановительного присоединения нуклеофилов к карбонильным соединениям.

Исследование автора подразделяется на три основных части. В первой проведена оптимизация условий протекания восстановительного присоединения карбоновых кислот к альдегидам, в результате показано, что присутствию трихлорида родия (1 мол%) при 30 атм. СО, 5 экв. кислоты и воды при достаточно высокой температуре (160°C) возможен синтез ряда сложных эфиров с хорошими выходами. Интересно, что оптимальное количество воды в определенной степени соответствует оптимальному количеству уксусной кислоты для получения наилучших выходов продуктов. На втором этапе исследования В.С. Островский показал высокую каталитическую активность трис(пиразолил)боратных комплексов родия (0.5 мол%) в реакции восстановительного аминирования карбонильных соединений и продемонстрировал возможность синтеза ряда вторичных и третичных аминов. На третьем этапе работы был осуществлен переход от использования катализаторов на основе родия к существенно более доступному катализатору на основе Ru(II) в реакциях восстановительной этерификации в атмосфере синтез-газа. В результате достигнуты высокие выходы целевых эфиров, а загрузку катализатора удалось снизить до 0.0125 мол%. Автор предпринял попытку предложить механизм данного процесса.

Материал автореферата четко структурирован и хорошо изложен, использованы цветная графика для синтетических схем, облегчающая понимание протекающих процессов. Выводы отражают основные достижения, полученные в ходе выполнения работы, автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Автореферат не вызывает никаких принципиальных возражений, однако можно задать несколько уточняющих вопросов:

1) Почему автор во всех процессах использует именно 30 атм. СО и других газообразных реагентов?

2) Какие металлы кроме родия могут катализировать реакцию восстановительной этерификации?

3) На стр. 8 есть выражение «соответствующий толуол», это не совсем корректное обозначение продуктов реакции.

4) Можно ли увеличить выход продуктов в реакции восстановительной этерификации посредством использования большей загрузки трихлорида родия? Как проводилась оптимизация минимального количества катализатора в реакции с синтез-газом (0.0125 мол%)?

5) Данные, приведенные на Рис. 11, не свидетельствуют о значительной субстратной специфичности в части природы и положения заместителей в ароматическом кольце альдегида.

Сформулированные замечания и вопросы носят частный характер и не снижают общего сугубо положительного впечатления от работы.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия в частях: (2) Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования и (3) Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул.

Таким образом, диссертационная работа Островского В.С. соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям по п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку в ней решена научная задача разработки методов получения сложных эфиров и аминов с использованием реакций восстановительного образования сложных эфиров и аминов в условиях восстановительного присоединения к карбонильным соединениям. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Доктор химических наук (специальность 1.4.3 – органическая химия), ведущий научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Аверин Алексей Дмитриевич

Адрес электронной почты: alexaveron@yandex.ru

