

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Рулева Юрия Александровича на тему «Новые каталитические системы для синтеза циклических карбонатов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Проблема утилизации диоксида углерода в современном мире является наиважнейшей. Одним из вариантов утилизации двуокиси углерода является его использование в качестве источника углерода для химических реакций. Из таких процессов особый интерес представляет реакция присоединения двуокиси углерода к оксиранам с образованием циклических карбонатов, которые уже нашли применение как электролиты для литий-ионных батареек, как «зеленые» аналоги апротонных растворителей, как промежуточные соединения для синтеза «зеленых» биоразлагающихся полимеров и т.д. Настоящая диссертация выполнена в рамках развития нового актуального направления в современной химии – «зеленой химии», и с этой точки зрения определенно является «зеленой» т.к. посвящена поиску и созданию новых доступных и эффективных катализаторов и каталитических систем для синтеза циклических карбонатов на базе диоксида углерода.

Диссертационная работа Рулева Ю.А. - небольшое по объему, но четко спланированное исследование, имеющее своей целью синтезировать несколько серий новых каталитических систем и изучить их активность в синтезах циклических карбонатов. Работа построена по классическому образцу: во введении обсуждаются предпосылки для проведения данного исследования, обосновывается и формулируются цель и основные задачи работы. Литературный обзор посвящен анализу литературных данных по катализаторам, использовавшимся в синтезах циклических карбонатов ранее. Далее излагаются и обсуждаются собственные исследования автора. В экспериментальной части представлены методы синтеза катализаторов и циклических карбонатов, а также спектральные характеристики. В выводах подводятся основные итоги проделанной работы. Список цитирований включает 110 литературных источников.

Цель работы - поиск и создание принципиально новых доступных «зеленых» каталитических систем для синтеза циклических карбонатов. Для решения этой задачи были предложены три новых серии каталитических систем.

Очень неожиданным и оригинальным является предложение изучить каталитическую активность ряда красителей трифенилметанового ряда, таких как малахитового зеленого, бриллиантового зеленого и кристаллического фиолетового, которые ранее в роли органокатализаторов в реакциях циклоприсоединения не изучались и, которые относятся к доступным, дешевым соединениям и как нельзя более отвечают требованиям «зеленой химии». Справедливо полагая, что в трифенилметановых красителях функцию кислоты Льюиса формально выполняет делокализованный стабилизированный карбокатионный центр, а функцию нуклеофильной компоненты – различные галогенид – анионы, автор изучил их активность в реакциях эпоксидов с двуокисью углерода и показал, что изученные соли (5 примеров) активны в изучаемой реакции, и активность их от хлоридов к иодидам резко возрастает. При этом наиболее активным катализатором является «кристаллический фиолетовый» краситель. Его использование в количестве 2 мол % в реакции двуокиси углерода с окисью стирола привело к получению карбонатов с выходом 45%. Следующий шаг – удачное предложение использовать полиолы для повышения активности трифенилметильных катализаторов. Был изучен ряд различных полиолов (6 примеров) в качестве добавок к трифенилметановым красителям и установлен факт их положительного влияния на каталитическую активность последних, а последующие эксперименты по определению оптимального соотношения между красителем и полиолом (BINOL) привели к созданию эффективной органокаталитической системы - иодная форма кристаллического фиолетового:BINOL в соотношении 1:1. Эта каталитическая система, как самая эффективная, была

использована для синтеза большого числа циклических карбонатов (14 примеров), в том числе с различными функциональными группами в своей структуре. Эти данные убедительно свидетельствуют о том, что автором найдена новая, очень эффективная и доступная каталитическая система для осуществления реакций циклоприсоединения двуокиси углерода к оксиранам. Более того, дополнительными и убедительными экспериментами была доказана стабильность каталитических систем из трифенилметановых красителей и диолов, которые работают в довольно жестких условиях осуществления реакции получения циклических карбонатов без потери каталитической активности по меньшей мере пять циклов. В этой части работы значительный интерес представляет проведение экспериментов по циклоприсоединению двуокиси углерода к двум энантиомерным монодейтерозамещенным н.октилоксиранам (совместно с научной группой проф. М.Норта, University of York), которые доказали, что циклические карбонаты образуются с сохранением конфигурации. Эти данные свидетельствуют о двойной инверсии у терминального атома углерода и подтверждает правильность предложенной схемы реакции получения циклических карбонатов в условиях катализа карбокатионами (схема 16, стр.56). При этом активирующее действие диола проявляется в образовании водородных связей с эпоксидом, что в свою очередь способствует раскрытию цикла иодид-ионом.

В целом в первом разделе обсуждения результатов впервые в реакции двуокиси углерода с оксиранами была изучена и воплощена в реальность оригинальная идея о каталитической активности систем: стабильный карбокатион – полиол и предложены новые, доступные и эффективные органокализаторы для утилизации двуокиси углерода.

В следующей части диссертационного исследования получила дальнейшее развитие тематика, связанная с использованием катионоидного катализа и посвящена изучению еще одной группы новых, перспективных каталитических систем, а именно хиральных комплексов кобальта (III) в реакциях двуокиси углерода с оксиранами. Эти комплексы представляют собой ионную пару – положительно заряженный металлокомплекс и противоион, который позиционируется как нуклеофильная компонента. Эти комплексы прочные, вследствие чего их противоионы могут быть легко преобразованы или обменены на другие. Эта идея и была положена в основу получения ряда новых катализаторов для синтезов циклических карбонатов. В работе были предложены два простых способа замены противоионов, что делает реальным получение комплексов Co (III) с различными противоионами, в том числе и с двухосновными. Эффективная группа таких катализаторов – катионные комплексы Co (III) и оснований Шиффа, полученных из замещенных салициловых альдегидов и (R,R)- или (S,S)- циклогексановых диаминов. Комплексы координационно насыщенные и стереохимически инертные, поэтому ион металла в них не может непосредственно участвовать в активации субстратов, но зато эффективно активирует аминогруппу лиганда. Каталитическую активность полученных комплексов изучили в реакции циклоприсоединения двуокиси углерода к окиси стирола. Как и ожидалось в ряду галогенид ионов активность была самой высокой для иодидов. Наиболее эффективный катализатор $[CoL_2]^+ \Gamma^-$ был изучен в реакции с различными оксиранами. Терминальные оксираны образовывали соответствующие аддукты с высоким выходом. Вместе с этим были установлены стабильность и каталитическая активность катализатора при многократном использовании. Таким образом вторая группа новых синтетически доступных катализаторов также оказалась эффективной для синтеза циклокарбонатов.

Третья группа каталитических систем для синтеза циклических карбонатов – полиионные композиты на основе хиральных комплексов. Для их получения были предложены весьма нетривиальные и остроумные подходы. Так в качестве исходных лигандов было предложено использовать селеновые лиганды, содержащие четвертичные аммониевые группировки непосредственно в своих структурах, получение которых из трет-бутилфенола отличается простотой и эффективностью. Такие необычные селеновые лиганды успешно использовались в синтезе двух

комплексов алюминия, изучение которых в качестве катализаторов в реакции двуокиси углерода с оксиранами показало их достаточно высокие эффективность и стабильность, что подтвердило предположения автора о перспективности таких катализаторов. Полученные два катализатора бифункциональной природы оказались активными в случае алифатических, ароматических, а также функционально замещенных оксирановых субстратов. Необычный результат был зафиксирован для бициклического циклогексеноксида. Впервые для подобных реакций было обнаружено образование исключительно поликарбоната.

Большой интерес представляют исследования по разработке «нового типа иммобилизации однокомпонентных бифункциональных саленовых катализаторов». Речь идет о предположении, что полианионные соединения могут образовывать устойчивые нерастворимые соли с двузарядными комплексами. Эта оригинальная идея была первоначально изучена на саленовых комплексах двухвалентного никеля с различными противоионами, в том числе и с полианионами. Однако активность таких никелевых катализаторов оказалась низкой. Переход к более сильным кислотам Льюиса, а именно к аналогичным комплексам алюминия, оказался плодотворным. Высокая активность была установлена для саленового комплекса алюминия, в структуре которого присутствуют аммонийные группировки и нафтилсульфонатные в качестве противоиона. В процессе оптимизации действия такого катализатора на реакцию окиси стирола с двуокисью углерода были найдены условия получения соответствующего карбоната с количественным выходом. К некоторому сожалению попытки повторного использования изучаемого катализатора оказались неудачными, что скорее всего связано с жесткими условиями проведения синтезов. Вполне логичным продолжением этих исследований по подбору эффективных каталитических систем явилось использование со-катализаторов или добавка активной нуклеофильной компоненты. И здесь автор находит оригинальный подход, который заключается в решении перейти от положительно заряженных саленовых лигандов к их отрицательно заряженным аналогам. С этой целью был получен саленовый лиганд, содержащий в своем составе сульфогруппы. В пару к такому отрицательно заряженному лиганду из кристаллического фиолетового, который ранее показал высокую каталитическую активность в изучаемых процессах, в две стадии была получена трис-аммониевая соль. Для получения ионных композитов смешивали в разных соотношениях эти два компонента и получали новые саленовые лиганды, на основе которых были получены комплексы цинка и алюминия. При этом каталитическая активность комплекса алюминия значительно превосходила активность соответствующего комплекса никеля и приводила к количественному выходу карбоната на примере реакции двуокиси углерода с оксидом стирола, что является очень хорошим результатом.

Таким образом поиск и целенаправленное конструирование новых каталитических систем для синтезов циклических карбонатов, выполненные в рамках данного диссертационного исследования, оказались весьма успешными и заслуживают самой высокой оценки.

Замечания, которые могут быть сформулированы по работе, относятся главным образом к оформлению диссертации и особенно экспериментальной части.

- 1) Обзор литературный (45 стр.), без названия, больше похож на литературное введение из-за небольшого числа представленных в обзоре публикаций (94 публикации), несмотря на очень большой поток литературы по тематике, связанной с утилизацией двуокиси углерода и соответственно с синтезом циклических карбонатов.
- 2) В схеме 16 (стр.56) по предполагаемому механизму реакции получения циклических карбонатов, на мой взгляд, не совсем корректно изображены интермедиаты с точки зрения распределения зарядов и указания координационных связей.
- 3) Не удачно выбраны некоторые варианты сокращений названий субстратов и химических соединений, которые автор использует в диссертации, например, CHO, SO, CPC и другие. Приведенные русские названия соединений зашифрованы английскими

буквами, что в русском тексте (речь не идет об общепринятых в научной литературе сокращениях) затрудняют восприятие.

- 4) Замечания к экспериментальной части в основном касаются некоторых нарушений общепринятых правил оформления или отсутствия ряда необходимых данных. Например, в разделе «Материалы и реагенты» отсутствуют сведения об исходных оксиановых реагентах (6а-р), точнее их коммерческой доступности. В описании общей методики синтеза циклокарбонатов (стр.93) нет упоминания о том, как загружаются исходные. Отсутствует описание эксперимента по определению конверсии. Нет литературных ссылок на полученные циклические карбонаты. Для комплексов кобальта (8b-e) нет ни литературной ссылки, ни данных микроанализа. Для ряда селеновых лигандов не совсем корректно брутто-формулы рассчитаны по данным ESIMS, а не HRMS. Отсутствуют отнесения в ¹³ ЯМР спектрах для всех соединений. Это не обязательно, но желательно.
- 5) Есть неточности, ошибки и опечатки, например: стр.16, 55, 87,90 табл.26,97.

Сделанные замечания имеют отношение к оформлению работы и принципиально не влияют на общую положительную оценку работы. Результаты представляются надежными, поскольку обеспечиваются квалифицированным использованием современных физико-химических методов установления строения органических соединений и изучения реакционных процессов. По теме диссертации опубликованы три статьи в высокорейтинговых журналах, результаты работы представлены в трех докладах на российских и международных конференциях. Содержание диссертационной работы с достаточной полнотой отражено в автореферате и в публикациях.

Полученные в работе результаты, а также предложенные методы создания каталитических систем могут представлять интерес для многих научных центров, где проводятся работы в области «зеленой» химии, а также по катализу: ИОХ им. Н.Д. Зелинского, ИрИОХ им. А.Е. Фаворского, химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова и других научных центрах.

По объему выполненной работы, ее научному уровню, актуальности, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Рулева Ю.А. полностью отвечает требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук (п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от «24 сентября 2013г. №842). Автор работы Рулев Ю.А. заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент, снс лаборатории органического синтеза кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

доктор хим. наук по специальности 02.00.03

Кузнецова Тамара Степановна

Декан химического факультета

академик РАН

Дунин В.В.

