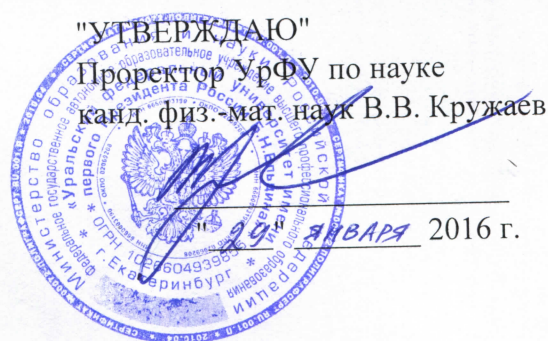




ОТЗЫВ

ведущей организации кафедры органической и биомолекулярной химии
Химико-технологического института Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский
федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»
на диссертацию Денисова Михаила Сергеевича
«Соли имидазолия ряда абистана, лупана и адамантана: синтез и применение в катализе»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Диссертация Денисова М.С. представляет собой уникальное научное исследование, посвященное использованию природных органических матриц для получения лигандов металлокомплексного катализа, синтезу оригинальных предшественников N-гетероциклических карбенов ряда ди- и тритерпензамещенных азолиевых солей, построению новых палладиевых комплексов и оценке каталитической активности полученных соединений в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека.

Разработка новых эффективных катализаторов для реакций кросс-сочетания представляется актуальной задачей органического синтеза, поскольку катализируемые палладием реакции кросс-сочетания являются мощным инструментом создания новых C-C связей и открывают широкие возможности для построения новых органических молекул с полезными свойствами. Применение палладиевых комплексов N-гетероциклических карбенов в последние годы стало действенным приемом для осуществления не только хорошо известных реакции кросс-сочетания Сузуки, Хека, Соногаширы, Хиямы, Негиши и др, но и процессов C-N активации ароматических соединений. Наиболее успешными путями повышения каталитической активности NHC-металлокомплексов были признаны увеличение стерической загруженности карбенового атома углерода, а также создание несимметричных карбеновых комплексов. В связи с этим актуальность, научная и практическая значимость исследования М.С. Денисова не вызывает сомнения.

Литературный обзор к диссертационной работе написан живым языком. Эта часть диссертации содержит много ценных сведений по истории открытия и методам синтеза N-гетероциклических карбенов как важных представителей нуклеофильных карбенов. Подробно рассмотрены современные тенденции в построении новых имидазольных систем, синтетические подходы к комплексам на основе гетероциклических карбеновых лигандов. Наглядно продемонстрированы синтетические возможности известных к настоящему времени Pd-NHC комплексов, прогресс в дизайне различных пинцетных комплексов. Тщательно проанализированы основные пути варьирования структуры комплексов с целью создания эффективных катализаторов для реакций кросс-сочетания. Описано такое современное направление в катализе как применение PEPPSI комплексов. Несомненным достоинством первой части работы (литературного обзора) является ее внушительный объем, включение самых современных данных по рассматриваемой проблеме (большинство процитированной литературы относится к последнему десятилетию), обстоятельный анализ методов создания имидазольных лигандов и их палладиевых комплексов. Анализ литературных данных логично завершен формулировкой требований к NHC-Pd-N комплексам, которые было запланировано создать в ходе выполнения работы.

Автором диссертации предложен и успешно реализован оригинальный и весьма эффективный метод построения новых имидазольных систем. Найдены удобные синтетические подходы к алкилирующим агентам на основе метилового эфира дегидроабиетиновой кислоты и диацетата бетулина.

Оригинальным научным и практически важным результатом диссертации является найденный в работе метод синтеза дитерпеновых и адамантилзамещенных солей имидазолия. Автором тщательно обсуждены конкурентные процессы и предпринятые шаги по подбору условий и моделированию целевых структур.

В ходе выполнения диссертационной работы были созданы оригинальные комплексы с координацией палладия на два различных лиганда (углерод N-гетероциклического карбена и пиридин), а также комплексов, в которых катион имидазолия и ДМСО входят в единый комплекс, и координация палладия(II) осуществляется по атому серы.

Проведенные автором комплексные исследования по изучению химических превращений и модификации имидазольных солей значительно расширяют синтетический потенциал и перспективы данной работы и имеют очевидный научный, методологический, синтетический и практический интерес. Автором диссертации выполнена объемная и сложная экспериментальная работа, полученные результаты

тщательно проанализированы. Работа включает и такие интересные фрагменты, как компьютерная оценка стерической загруженности палладия лигандом, обсуждение деталей межфазного катализа, сопоставление себестоимости одной из разработанных автором имидазольевой соли с коммерчески доступным 1,3-бис(2,6-изопропилфенильным) производным. Строение полученных соединений надежно доказано современными физико-химическими методами, включая рентгеноструктурный анализ.

Научная, методологическая и синтетическая ценность диссертации, связанная с развитием стратегии и новых общих методов синтеза предшественников N-гетероциклических карбеновых лигандов, оптимально сочетается с конкретной практической направленностью выполненного исследования по поиску в ряду полученных рядов соединений производных, привлекательных для катализа реакций кросс-сочетания. При этом в ходе проведенных исследований был выявлен ряд соединений, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях Сузуки-Хека и Соногаширы.

Работа хорошо структурирована и тщательно оформлена. Материал представлен четко и логично, и читателю легко понять, каковы были этапы исследования, что новое привнесено в данную область, какие побочные процессы, накладывающие ограничения на многообразие создаваемых структур, выявил диссертант.

В целом, диссертационная работа Денисова М.С. представляет собой комплексное научное исследование, характеризующееся высокой актуальностью поставленных задач, их эффективным решением на высоком научном и методологическом уровне, большим объемом новых результатов при их очевидной научной значимости и практической ценности.

Наряду с отмеченными выше достоинствами, рецензируемая работа не лишена некоторых недостатков, позволяющих сделать несколько критических замечаний.

1. В разделе 1.2.9 «Мета-анализ литературы» не приводится ссылка, которая позволила бы понять принцип вычисления величин, указанных в таблицах 1-4 на стр. 54-55. Если методика расчета вероятности координационного окружения палладия, вероятности координационного числа палладия, вероятности определенного окружения атома палладия в комплексе и т.д. предложена автором диссертации, то следовало пояснить алгоритм вычисления обсуждаемых величин.

2. В разделе «Полученные основные результаты» на стр. 5 некоторые фразы сформулированы не совсем подходящим образом для емкого описания достижений (варьировали гетероцикл, варьировали заместители у атома азота).
3. В экспериментальной части не указано, в каких условиях получены кристаллы, переданные на РСА-эксперимент, краткие сведения о параметрах РСА-эксперимента, зарегистрированы ли представленные структуры в Кэмбриджской кристаллографической базе данных.
4. В работе имеются неудачные выражения:
 - раствор, упакованный в ампулу, показал ... (стр. 10),
 - реакционную смесь отгоняли на роторе (стр. 103)

Рукопись содержит несколько опечаток:

- на стр. 9 «реакцион**н**ая способность» написана с одной буквой н
- на стр. 23 в слове «препят**с**твует» пропущена буква т
- на стр. 59 «в которых продемонстрирована биологическая активность» пропущена буква о
- на стр. 85 «это объяс**н**яется повышенным выходом» поменяны местами буквы я и с
- на стр. 110 «промывали насыщен**н**ым водным раствором» написано через букву ё.

Таким образом, на основании вышеизложенного считаем, что диссертационная работа М.С. Денисова по поставленным задачам, уровню их решения, объему и достоверности полученных новых результатов, их научной и практической значимости полностью соответствует требованиям пункта 8 ВАК РФ, а ее автор – Денисов Михаил Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Зав. кафедрой органической
и биомолекулярной химии,
академик

О. Н. Чупахин

Доцент кафедры органической
и биомолекулярной химии,
докт. хим. наук

Э. В. Носова

Почтовый адрес учреждения: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19.
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ, ХТИ)
Электронный адрес: emily74@rambler.ru

29 января 2016 г.

Подпись Чупахина Олега Николаевича и Носовой Эмили Владимировны заверяю:

