

«УТВЕРЖДАЮ»



Врио директора ИТХ УрО РАН,
д.т.н., профессор

В.Н.Стрельников

«сентябрь» 2015 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук»

Диссертация «Соли имидазолия ряда абиетана, лупана и адамантана: синтез и применение в катализе» выполнена в лаборатории биологически активных соединений ФГБУ ИТХ УрО РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Денисов Михаил Сергеевич обучался в очной аспирантуре федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук в лаборатории биологически активных соединений.

Денисов М.С. в 2012 г. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет» по направлению «Химия» по специализации «биоорганическая химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2015 г.:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук – органическая химия; Пермский научный центр уральского отделения Российской академии наук – английский язык, история и философия науки.

Научный руководитель: д.х.н., доцент, В.А. Глушков из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, из лаборатории биологически активных соединений.

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Оценка работы. Представленная диссертация «Соли имидазолия ряда абиетана, лупана и адамантана» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842).

Личное участие автора. Автор непосредственно учувствовал в проведении научных экспериментов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, получении образцов для РСА, участии в апробации результатов исследования, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Цель работы. Разработка методов синтеза солей имидазолия и бензимидазолия из доступного природного сырья (дитерпеноидов, тритерпеноидов), а также из адамантана, и изучение их каталитической активности в Pd-катализируемых реакциях кросс-сочетания.

Степень достоверности результатов проведенных исследований. Для определения структуры синтезированных соединений использован комплекс современных физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, элементный анализ, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ.

Развитые в работе теоретические положения базируются на фундаментальных законах химии, согласуются с ранее установленными теоретическими зависимостями и подтверждаются результатами экспериментов, полученными в ходе выполнения работ.

Научная новизна. Разработаны методы получения новых солей имидазолия и бензимидазолия (предшественников NHC) из дегидроабиетиновой кислоты. Получены три линейки веществ с тремя различными линкерами, связывающими дитерпеновый и N-гетероциклический фрагменты. Варьировали способ крепления линкера к гетероциклу. Варьировали заместители в гетероцикле. Полученные соли имидазолия исследованы на каталитическую активность в реакциях Хека и Соногаширы. Разработан метод получения солей бензимидазолия из бетулина, и получен ряд солей бензимидазолия с лупановым фрагментом, которые были испытаны на каталитическую активность в реакции Сузуки. Синтезирован ряд новых адамантилзамещенных солей имидазолия, из них

были получены комплексы палладия PEPSSI-типа (Pyridine-Enhanced Precatalysts: Synthesis, Stabilization and Initiation). Эти PEPSSI комплексы испытаны в реакции Сузуки. Получен также новый тип комплексов: анионные палладокомплексы с ДМСО и катионами имидазолия. В ходе выполнения настоящей работы получено 68 новых, не описанных ранее в литературе соединений.

Практическая значимость исследования. Разработаны препаративные методы синтеза хиральных солей имидазолия и бензимидазолия с заместителями новых структурных типов: ди- и тритерпеноидами. На основе этих солей как источников N-гетероциклических карбеновых лигандов, генерируемых *in situ*, предложены каталитические системы для реакций кросс-сочетания (Сузуки, Хека, Соногаширы); некоторые из них проявляют активность на уровне известных катализаторов. Разработаны новые несимметричные адамантилзамещенные комплексы PEPPSI-типа, являющиеся перспективными прекатализаторами реакций кросс-сочетания. Сочетание в них адамантана и четырехкоординированного металла платиновой группы (Pd(II)) позволяет также ожидать наличие биологической активности.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основное содержание диссертационной работы достаточно полно отражено в 24 работах, из них 3 работы из перечня ВАК.

1. Глушков В.А., Теплых Е.Н., Денисов М.С., Горбунов А.А. N-Гетероциклические карбены. VI. Хиральные соли бензимидазолия на основе абиеана в качестве N-гетероциклических карбеновых лигандов в реакции Хека // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48. – № 6. – С. 818-822.
2. Глушков В.А., Горбунов А.А., Денисов М.С., Карманов В.И. N-Гетероциклические карбены. VII. Соли адамантилимидазолия на основе абиеана // Журнал органической химии. – 2013. - Т. 49. - № 7. - С. 1077-1081.
3. Денисов М.С., Усатых И.С, Горбунов А.А., Майорова О.А., Глушков В.А. N-гетероциклические карбены. VIII. Дитерпеновые соли бензимидазолия с оксогруппой в заместителе // Журнал органической химии. – 2014. - Т. 50. - № 5. - С. 716-721.

Соответствие содержания диссертации специальности. Представленная Денисовым Михаилом Сергеевичем диссертационная работа по объектам

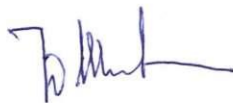
исследования, методам синтеза новых соединений и характеру их превращений, несомненно, отвечает специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертация «Соли имидазолия ряда абьетана, лупана и адамантана: синтез и применение в катализе» Денисова Михаила Сергеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Заключение принято на совместном заседании лаборатории синтеза активных реагентов, лаборатории биологически активных соединений, лаборатории полимерных материалов и лаборатории органических комплексообразующих реагентов федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук после заслушивания научного доклада М.С. Денисова.

Присутствовало на заседании 15 чел. Результаты голосования: «за» - 15 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол №__ от «16» сентября 2015 г.

Зав. отделом органического синтеза
ИТХ УрО РАН, д.х.н., профессор



Ю. В. Шкляев

17 сентября 2015 г.