

ОТЗЫВ

официального оппонента Горбуновой Юлии Германовны на диссертацию Цховребова Александра Георгиевича «Активация малых молекул с тройными связями элемент-азот», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.3 – «Органическая химия», 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений»

Диссертационная работа Цховребова Александра Георгиевича посвящена развитию химии относительно инертных малых молекул, содержащих тройные связи CN и NN, таких как нитрилы и закись азота. Область исследований, связанная с превращениями малых молекул таких, как вышеупомянутые, CO₂, N₂, H₂, H₂O и пр., в последние десятилетия привлекает все больший интерес у научного сообщества, и это не удивительно. Удорожание и исчерпание ископаемых ресурсов, климатические изменения, запрос общества на так называемую устойчивую химию, заставляет научное сообщество искать подходы для синтеза химической продукции из сырья, которое, в буквальном смысле, вокруг нас, практически ничего не стоит, и его превращения не наносят заметного ущерба экологии. Данная диссертационная работа описывает новые превращения нитрилов и закиси азота, содержит сведения о свойствах новых соединений, полученных из данных малых молекул, рассматривает пути применения новых реакций и предлагает новые направления, импульс к развитию которых, дает диссертационная работа. Все вышесказанное определяет актуальность исследования.

Научная новизна данного исследования характеризуется следующими моментами:

-предложены новые эффективные активаторы $C\equiv N$ тройной связи нитрилов – пиридилселенилгалогениды, благодаря чему, в том числе, найдены подходы к получению неизвестных ранее 1,2,4-селенодиазолиевых производных;

-благодаря найденной диссертантом реакции взаимодействия закиси азота и реактива Гриньяра разработан новый метод синтеза гидразинов;

-систематически развита химия закиси азота, в том числе особенности реакционной способности при взаимодействии с N-гетероциклическими карбенами и аренами;

-использование найденных закономерностей позволило автору работы разработать эффективный процесс получения промышленно значимых азоимидазолиевых красителей;

-обнаружены биядерные комплексы рутения, способные активировать закись азота в мягких условиях, что позволило продемонстрировать каталитическую активность таких соединений в реакциях окисления спиртов с помощью закиси азота;

-детальное изучение супрамолекулярных взаимодействий в 1,2,4-селенодиазолиевых солях, включая халькогенные, галогенные и водородные связи, позволило предложить рецепторы для распознавания и осаждения таких анионов как $AuCl_4^-$, ReO_4^- или TcO_4^- . Распознавание и осаждение соединений технеция особенно актуально для решения задач утилизации радиоактивных отходов.

Диссертационная работа изложена на 248 страницах машинописного текста, построена в традиционном стиле и состоит из введения, двух глав описания собственных результатов автора, детализированной экспериментальной части и заключений. Список литературы насчитывает 155

ссылок, позволивших автору провести систематический анализ данных по теме диссертации, включая самые современные.

Первая часть работы посвящена описанию новой реакции циклизации между нитрилами и бифункциональными селенорганическими соединениями, которая позволяет получать неизвестные ранее 1,2,4-селенодiazолиевые гетероциклы. Синтез этих соединений представляется затруднительным известными методами, а предложенный подход позволяет легко нарабатывать целые библиотеки водорастворимых селенсодержащих гетероциклов, привлекательных с точки зрения исследования их биологической активности.

Интересным представляется тот факт, что присоединение к нитрилам не требует использования переходных металлов или жестких условий. В контексте современных исследований в области активации малых молекул это выглядит крайне актуально, поскольку в настоящее время существует тренд на изучение активации малых молекул системами, не содержащими переходных металлов.

Вторая часть работы посвящена химии закиси азота, является более объемной и, вероятно, наиболее значимой. Она начинается с рассмотрения новой реакции между закисью азота и реактивами Гриньяра. Потенциальная практическая значимость новой реакции заключается в том, что на ее основе был разработан новый метод получения гидразинов. Далее описаны новые реакции закиси азота с другими углеродными нуклеофилами – N-гетероциклическими карбенами и последующие реакции образующихся аддуктов. Данная часть работы представляется наиболее важной с фундаментальной точки зрения и отличается высоким уровнем новизны. Автором был разработан метод синтеза практически значимых азоимидазолиевых красителей на основе реакции фиксации закиси азота карбенами. Таким образом было показано, что N_2O – экологически неблагоприятный

промышленный отход, который просто разлагается на элементы на производствах – может быть использован в качестве источника атомов азота в синтезе органических соединений.

Диссертанту удалось получить большой объем важных и интересных результатов. В выводах четко сформулированы полученные Цховребовым А.Г. результаты, имеющие высокую степень обоснованности.

Оценивая диссертационную работу Цховребова Александра Георгиевича в целом, по совокупности полученных результатов, следует отметить, что она выполнена на современном экспериментальном уровне и вносит вклад в такие важные области органической химии и химии элементоорганических соединений, как поиск подходов к активации малых молекул и направленный синтез новых органических и элементоорганических соединений.

Все полученные в рамках диссертации результаты являются новыми. Они опубликованы в профильных высокорейтинговых международных журналах в виде 26 статей. Все это подтверждает высокую достоверность полученных результатов.

По работе имеются следующие замечания:

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы и пожелания по представленной работе:

- Лаконичность и четкость описания полученных результатов является несомненным достоинством диссертации, однако ряд экспериментальных деталей стоило бы описать более подробно. На схемах реакций не везде приводятся выходы продуктов реакций, в экспериментальной части периодически встречаются рисунки (рентгеноструктурные данные и ЯМР-спектры) без номеров. Для удобства работы с этими данными хорошо было бы сделать хоть какую-то нумерацию и соответствующие ссылки на эти рисунки в обсуждении результатов.

-Не все описанные в работе методы и приборы представлены в экспериментальной части, так, например, не представлены данные для РСА, ЭПР, ЭСП и циклической вольтамперометрии.

-В выводах диссертации не затрагиваются значимые результаты по синтезу и реакционной способности электрофильных карбеновых комплексов золота и серебра.

-для более глубокого понимания особенностей реакционной способности бифункциональных селеновых реагентов целесообразно было бы изучить реакции и с другими соединениями, содержащими кратные связи. Это позволило бы установить более общие закономерности реакций придилселенильных реагентов с ненасыщенными соединениями.

-Автором подробно описаны реакции алифатических реактивов Гриньяра с закисью азота, включая мониторинг превращений с помощью метода ЯМР и выделение интермедиатов реакций. Изучалось ли взаимодействие ароматических реактивов Гриньяра с закисью азота?

-В работе автор упоминает о том, что комплексы рутения с порфиринами вызывают значительный интерес в активации закиси азота. Было бы полезно привести сравнение изученных автором биядерных комплексов рутения с порфириновыми производными в окислительных реакциях с участием закиси азота.

- Одним из достоинств работы является большое количество монокристалльных рентгеноструктурных данных. Проводился ли параллельно рентгенофазовый анализ порошков, подтверждающий однофазность полученных веществ. Это особенно важно при исследовании супрамолекулярных ассоциатов.

-Что касается супрамолекулярных ассоциатов, удалось ли зафиксировать на каком-то из изученных примеров какие-то особенные свойства таких систем по сравнению с исходными строительными блоками?

-Кроме того, было бы интересно привести данные об энергиях нековалентных контактов новых доноров халькогенной связи, исходя из теоретических расчетов, представленных в работах по теме диссертации. Данные о силе этих взаимодействий позволили бы сравнивать новые супрамолекулярные строительные блоки с известными и наметить пути их применения в создании функциональных супрамолекулярных ансамблей.

-В диссертации встречаются опечатки, но их количество незначительно.

Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и не снижают высокой научной и практической значимости работы.

Таким образом, можно заключить, что диссертационная работа по поставленным целям и задачам, объему исследований, их научной новизне и практической значимости, соответствует критериям, определенным пп. 2.1–2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а ее автор Цховребов Александр Георгиевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальностям 1.4.3 – «Органическая химия», 1.4.8 – «Химия элементоорганических соединений».

Официальный оппонент:

доктор химических наук, академик РАН, профессор,

Главный научный сотрудник лаборатории

координационной химии щелочных и редких металлов
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
имени Н.С. Курнакова РАН

Горбунова Юлия Германовна

29.09.2022

Контактные данные:

тел.: +7 (495) 955-48-74, e-mail: yulia@igic.ras.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.01 – неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, Москва, Ленинский проспект, 31,

ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН

Тел.: +7 (495) 952-07-87; e-mail: info@igic.ras.ru



7.