

ОТЗЫВ

официального оппонента Перекалина Дмитрия Сергеевича 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 Александра Георгиевича Цховребова посвящена исследованию реакций довольно инертных тройных связей $C\equiv N$ и $N\equiv N$ в молекулах нитрилов и N_2O . Активация последней является действительно нетривиальной задачей, которая привлекает внимание ученых по всему миру. Дело в том, N_2O является крупнотоннажным отходом химической промышленности, который нецелесообразно просто выбрасывать в атмосферу, поскольку он способен разрушать озоновый слой. С другой стороны, N_2O потенциально мог бы служить селективным окислителем или источником атомов азота в органической химии. Однако, инертность молекулы N_2O близка к инертности N_2 и CO , поэтому для его использования требуется активация. **Таким образом решение задачи, поставленной в настоящей работе, является актуальным и имеет перспективы практического применения.**

Диссертация построена из введения с кратким обоснованием темы исследования, двух глав обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения и списка литературы. К сожалению, в диссертации отсутствует полноценный литературный обзор, что несколько компенсируется разделом «Введение в химию закиси азота» и несколькими следующими разделами (10 страниц, около 40 ссылок на литературу) – из данной в них информации можно составить представление о современном состоянии дел в области и получить оценку достижений самого автора.

Обсуждение результатов логически разделено на две главы. Первая рассматривает реакции нитрилов с пиридил-селеновыми соединениями и родственные вопросы, связанные с супрамолекулярными взаимодействиями в кристаллах, образующихся селенодиазолиевых солей и их комплексов. Вторая, более крупная глава посвящена реакциям N_2O . Здесь вначале рассмотрено

взаимодействие этого газа с реактивами Гриньяра, которое интересно как с фундаментальной точки зрения, так и как возможный метод селективного синтеза монозамещенных алкил-гидразинов. Далее рассмотрено взаимодействие N_2O с гетероциклическими карбенами (NHC) и разнообразные реакции полученных аддуктов. Эта часть работы представляется наиболее новой, важной, фундаментальной и вызывает большой интерес. В частности, автором были получены необычные устойчивые N-центрированные радикалы и найден новый подход к синтезу азоимидазольевых красителей. В конце этой главы рассмотрены также родственные реакции синтеза диазобутадиеновых красителей, а также структуры карбеновых комплексов серебра и золота. Завершает главу обсуждение экспериментов по каталитической активации N_2O под действием биядерных комплексов рутения.

Экспериментальная часть занимает почти половину объема диссертации (более 100 страниц), но изложена довольно бегло, хотя большинство полученных соединений охарактеризовано на высоком современном уровне. В частности, были использованы спектроскопические методы (ЯМР, ИК, УФ), масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ и элементный анализ. Благодаря разностороннему исследованию и сопоставлению с литературными данными **полученные автором результаты следует считать достоверными.**

Среди несомненных достоинств диссертационной работы следует отметить:

1. Автор открыл ряд **фундаментально новых** соединений и превращений. Наиболее важными мне представляются: а) *обратимое* циклоприсоединение 2-пиридилселеновых производных к нитрилам, б) образование стабильных аддуктов карбенов с N_2O , в) образование стабильных аминильных радикалов, д) синтез диазобутадиеновых производных реакцией гидразинов с CCl_4 , е) установление полядерного строения карбеновых комплексов серебра. Полученные результаты хороши ещё тем, что открывают новые интересные направления для дальнейших исследований.

2. Проведен большой объем экспериментальной работы, включающей совершенно разнообразные методы исследований: от синтеза неустойчивых соединений в инертной атмосфере при $-78\text{ }^\circ\text{C}$, до кинетических измерений с газообразными реагентами.

3. По результатам работы опубликовано более 25 статей в хороших международных журналах, включая наиболее престижные *J. Am. Chem. Soc.* и *Angew. Chem. Int. Ed.*

Несмотря на перечисленные достоинства к диссертации следует предъявить ряд замечаний, которые, правда, относятся больше к тексту работы, чем к полученным данным:

1. На мой взгляд тексту не хватает продуманных формулировок, обобщений и выводов. Например, «степень разработанности темы» по сути сводится к фразе «Анализ литературных данных, представленный в диссертации, показал, что к началу наших работ эта тема была исследована недостаточно». Цели работы сначала сформулированы в самом общем виде «разработка эффективных способов активации малых молекул с тройными связями элемент-азот», который затем сменяется наоборот шаблонным «Достоверно определить строение и индивидуальность полученных соединений, комплексно исследовать их физико-химические свойства с привлечением широкого круга современных методов». В автореферате докторской диссертации, который обычно суммирует *идеи* работы, приводятся малозначимые экспериментальные подробности. Например, на стр. 19: «Вследствие этого было решено проводить реакцию в смеси гексан/Et₂O (1:2) вместо ТГФ в качестве растворителя.» или на стр. 28: «Он [комплекс **94**] хорошо растворялся в обычных органических растворителях, таких как дихлорметан, ТГФ и толуол.»

2. Часть утверждений в диссертации являются неоправданно уверенными. Например, на стр. 10 и стр. 22 автор пишет, что «FLP [фрустрированные Льюисовы пары] не способны активировать нитрилы», хотя подобные примеры описаны, пусть и не на самых типичных FLP: G. Erker et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 12477. Другой пример: на стр. 24–32 автор несколько раз утверждает, что катионы селенодиазолия являются «перспективными» и «привлекательными» для *селективного* осаждения крупных анионов, таких как TcO₄⁻. На это легко возразить, что почти любой крупный органический катион (например, NBu₄⁺) обладает той же селективностью, что и катионы селенодиазолия, а именно образует растворимые в воде соли с хлорид- и нитрат-анионами и нерастворимые – с крупными анионами типа BPh₄⁻, AuCl₄⁻, TcO₄⁻.

3. В тексте диссертации обнаруживается заметное количество опечаток, неточностей, тавтологии и громоздких выражений. Например, на стр. 114: «Кристаллографический анализ **163** выполнен ранее [144], но для жидкой фазы до сих пор отсутствовал.». Другой пример (подчеркивание моё), на стр. 110: «РСА комплексов **154** и **155** показал, что в твердом состоянии эти соединения структурно близки к другим известным, но все еще чрезвычайно редким донорным/донорным карбеновым комплексам золота. Следует отметить, что структурно охарактеризованные комплексы золота с диарилкарбенами крайне редки. Полученные нами соединения представляют собой два из четырех описанных к настоящему моменту негетероатомстабилизированных карбеновых комплексов золота.» Некоторые страницы диссертации практически пустые, например, стр. 39, 71, 81, 94, 117, 130, 183, 196. Ссылки на литературу повторяются (например, [66] = [73]) или отсутствуют (например, на стр. 95 цитируются работы [155–164], которых нет в списке литературы).

4. Экспериментальная часть диссертации местами оформлена небрежно. Отсутствует информация о том, какие операции проводили в инертной атмосфере, а какие – на воздухе. Отсутствуют необходимые ссылки на получение исходных соединений и известные спектральные данные (причем иногда есть фраза, например, на стр. 226: «Синтез комплекса **195**. Комплекс синтезирован по известной методике.», но ссылки нет). Нумерация соединений в экспериментальной части часто не совпадает с нумерацией в обсуждении результатов из-за чего невозможен полный анализ результатов. Например, продукты реакции ННС-N₂O с кислотами обозначены номерами **82** и **83** в основном тексте, но **112** и **113** – в экспериментальной части. Аналогичная судьба постигла некоторые азоимидазолиевые красители и их комплексы, которые имеют по три номера в зависимости от места их упоминания в тексте. Около двух десятков соединений (например, пиридил-диазотатные комплексы палладия на стр. 159 или ряд фтор-содержащих комплексов золота на стр. 213) описаны в экспериментальной части, но в обсуждении результатов упоминаются крайне мало. Для полученных автором гидразонов и дихлордиазидиенов (стр. 197-209) отсутствуют необходимые данные элементного анализа и/или масс-спектров высокого разрешения. Возможно они были получены, но их забыли записать, поскольку в тексте встречаются фразы типа «Вычислено для

$C_{15}H_{11}Cl_3N_2$ ($M=325.62$)), которые не имеют продолжения. Информация о многочисленных данных РСА дана очень фрагментарно, не приведены коды CCDC Кембриджской базы данных. В некоторых случаях отсутствует даже изображение молекулы: например, на стр. 94 просто указано, что «Молекулярная структура дирадикала [видимо речь идет о соединении **122**] однозначно установлена методом РСА.»

Однако, несмотря на указанные замечания, диссертационная работа Цховребова А.Г. безусловно является значимым вкладом в химическую науку. Она 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. Считаю, что Цховребов А.Г. 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, заведующий лабораторией №133
ФГБУН Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)
Перекалин Дмитрий Сергеевич

19.09.2022

Контактные данные: тел.: 7(916)4562490, e-mail: dsp@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы: 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, ИНЭОС РАН

Телефон: +7(499)1359202, e-mail: larina@ineos.ac.ru

«Подпись Д.С. Перекалина удостоверяю»

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Гулакова Е.Н.

