

ОТЗЫВ

официального оппонента Антипина Игоря 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 Цховребова Александра Георгиевича относится к области органической и металлоорганической химии. Она посвящена разработке новых реакций нитрилов и закиси азота, которые являются относительно инертными молекулами; изучению реакционной способности полученных новых соединений, а также изучению их свойств для выяснения потенциальных областей применения. Автором подробно изучены новые фундаментальные превращения вышеупомянутых молекул, что свидетельствует о научной новизне рассматриваемой диссертационной работы.

Малые молекулы, такие как N_2O , H_2O , CO_2 , CH_4 , H_2 и простые нитрилы, потенциально способны стать альтернативным дешёвым и легкодоступным сырьём для синтеза более сложных соединений. Развитие их химии всегда было и в ближайшем будущем будет актуальной задачей мировой науки. В настоящее время ввиду возможного истощения ископаемого сырья, потребности создания более экономичных и экологически благоприятных химических процессов, активация вышеупомянутых малых молекул приобретает особую значимость, что и обуславливает актуальность исследования.

Диссертационная работа изложена на 248 страницах машинописного текста и содержит 63 схемы, 5 таблиц и 45 рисунков. Она состоит из введения, двух глав обсуждения результатов, подробной экспериментальной части (80 стр.), заключения, а также списка цитируемой литературы, включающего 155 наименований.

Диссертационная работа состоит из двух частей, связанных между собою частями, по мнению автора, тем, что, такие как молекулы как N_2O и простые нитрилы, могут представлять интерес для синтеза сложных азотсодержащих соединений, широко применяемых в фундаментальных и прикладных разработках.

Единого литературного обзора в диссертации нет, поскольку оба направления, представленные в диссертации, «ортогональны» друг другу, поэтому краткий анализ литературы приведен в начале каждой главы.

Первая глава посвящена детальному изучению новой реакции присоединения 2-пиридилселенильных реагентов к нитрилам, которая привела к получению ранее неизвестных 1,2,4-селенодиазолиевых производных. На мой взгляд, химика-органика, – это новый пример реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Автор особенно отмечает, что данная реакция присоединения не требует использования переходных металлов или сильных кислот для активации CN связи. Это не удивительно, поскольку реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения могут проходить и без катализа, например, за счет благоприятного орбитального взаимодействия аддендов. В связи с этим остается непонятным, о какой активации малых молекул без участия переходных металлов идет речь?

Чрезвычайно интересный результат был обнаружен при введении электроноакцепторных заместителей в α -положение к нитрильной группе. Обнаруженное изменение направление реагирования, к сожалению, не нашло в диссертации своего объяснения. Автор ограничился констатацией факта присоединения по C-C связи нитрильных производных. Первое замечание, по C-C одинарной связи ничего присоединяться не может.

Очевидно, в данном случае мы имеем дело с достаточно сильными CN-кислотами. И объяснение хемоселективности данной реакции, на мой взгляд, лежит именно в этой плоскости. В циклоприсоединение в данном случае вступает соответствующий карбанион, стабилизированный рядом стоящей нитрильной группой: $\text{RCH}^- \text{-C}\equiv\text{N} \leftrightarrow \text{RCH}=\text{C}=\text{N}^-$, который протонируется до енимина $\text{RCH}=\text{C}=\text{NH}$ и вступает в 1,3-диполярное циклоприсоединение по C=C связи (это может сделать и сам анион).

Несомненный интерес представляет обнаруженный в работе факт обратимости циклоприсоединения простых нитрилов к 2-пиридилселенильным реагентам. Этот результат важен для развития такой активно развивающейся

области органической химии, как динамическая ковалентная химия, которая широко применяется для создания «смарт» материалов, реагирующих на изменения окружающих условий. Автор диссертации предпочитает оперировать в терминах некой «координации» и «каталитической функционализации нитрилов без участия металлов»: «Обратимость фиксации нитрилов 2-пиридилселенильными реагентами создает ситуацию, напоминающую координацию нитрилов металлами» (с. 21 диссертации, с.12 автореферата); «Замещение ацетонитрила на п-диметиламинофенилацетилен указывало на более сильную “координацию” ацетиленов к пиридилселенильным реагентам» (с. 22 диссертации, с.13 автореферата).

Значительная часть первой главы посвящена обсуждению кристаллической (молекулярной и супрамолекулярной) структуры полученных селенорганических соединений. Причем детальному анализу супрамолекулярной химии 1,2,4-диазолиевых солей посвящен даже целый раздел 1.3. Представленные многочисленные данные монокристалльной дифрактометрии, во-первых, показывают высокое экспериментальное мастерство диссертанта не только в органическом синтезе, но и выращивании монокристаллов, пригодных для РСА. Это дано не каждому, это искусство.

Полученные селенорганические соединения оказались богаты на различные типы межмолекулярных взаимодействий. Здесь и водородные, галогеновые связи, и халькогеновые взаимодействия нескольких типов. Все это позволило автору сделать вывод о новых супрамолекулярных строительных блоках. И с этим нельзя не согласиться. Димерные структуры, образованные, в основном, за счет четырехцентровых контактов $\text{Se}\dots\text{N}$ и $\text{Se}\dots\text{Hal}$, могут быть перспективной основой для конструирования различных протяженных супрамолекулярных структур в кристаллической фазе. Однако, автор, сказав А, не сделал Б, хотя имел все возможности. В данной главе диссертации не рассматривается вопрос о том, как упаковываются эти структурные блоки в кристалле (1D, 2D или 3D супрамолекулярные ансамбли) и за счет каких межмолекулярных взаимодействий это реализуется.

Вторая и возможно более значимая часть работы посвящена развитию новой химии закиси азота. Долгое время N_2O рассматривался как потенциальный сильный и «зеленый» окислитель. До начала данного диссертационного исследования существовало относительно небольшое количество работ, где закись азота использовалась в качестве донора атомов азота при синтезе более сложных органических соединений. В ходе работы над диссертацией был открыт ряд важных реакций, где N_2O может быть использован для синтеза азотсодержащих соединений.

Глава начинается с описания реакции между закисью азота и реактивами Гриньяра. До этих работ считалось, что реактивы Гриньяра достаточно инертны по отношению к закиси азота. Тем удивительнее полученный результат: некоторые алифатические реактивы Гриньяра в ТГФ демонстрируют быструю конверсию. Причем выбор в качестве растворителя ТГФ являлся принципиально важным. Предположенный механизм взаимодействия (схема 8 автореферата, схема 2.23 диссертации), который правильнее называть схемой реакции, не объясняет всех деталей реакции и, в частности, не дает ответа на вопрос о том, как осуществляется переход из интермедиата А в продукт В. Тем не менее, на основе этой реакции разработан новый метод синтеза гидразинов.

Важным достижением диссертационной работы для органической химии является исследование взаимодействия закиси азота с N-гетероциклическими карбенами, приводящее к образованию N-нитрозоимидазилин-2-иминов, а также реакционной способности и координационной химии полученных аддуктов $NHC-N_2O$. Последующая конверсия N-нитрозоимидазолинимины в присутствии $AlCl_3$ в промышленно значимые азоимидазолиевые красители существенно расширило химию закиси азота.

Заслуживает внимания последняя часть второй главы, которая посвящена активации закиси азота биядерными комплексами рутения (II), содержащими N-гетероциклический карбеновый лиганд, и оценке возможности использования полученного смешанно-валентного $Ru(II)-Ru(III)$ комплекса для катализа окисления спиртов под действием N_2O . Полученные предварительные данные показывают

некоторый потенциал NHC комплексов в качестве катализаторов реакции окисления.

Заключительная глава – экспериментальная часть, в которой детально описаны как физико-химические, так и синтетические исследования. Подробно представлены методики синтеза всех соединений, что дает возможность полностью воспроизвести описанные синтезы. Для каждого соединения приведены данные элементного анализа, масс-спектрометрии (в нужных случаях высокого разрешения), ЯМР спектры и для многих соединений имеются данные РСА. В связи с этим структура полученных соединений не вызывает сомнений.

Помимо тех вопросов для дискуссии, которые были изложены выше, по тексту диссертации и автореферата возникли следующие замечания:

1. Выводы в диссертационной работе сформулированы в слишком общих словах, причем некоторые интересные результаты работы вообще не попали в выводы. В частности, синтез диазабутадиеновых красителей, синтез карбеновых комплексов Ag(I) и Au(I), нейтральных аминильных радикалов и т.д.

2. Не очень хорошо в монографии использовать обороты от первого лица во множественном числе : «мы исследовали ...» (с.50), «мы решили...» (с.13), «мы сравнили...» (с.30), «мы подтвердили...(с.52). Лучше использовать безличную форму.

3. Имеются неудачные выражения («толерантность реакции к функциональным группам» (с.13); «Реакции разложения следовали кинетике первого порядка и не зависели от концентрации», с.62); «реакция ... была достаточно чистой» (с.107); «Кристаллографический анализ выполнен ранее, но для жидкой фазы до сих пор отсутствовал» (с.114); а также некоторые ошибки в ряде схем 2.26, 2.27).

Указанные замечания не снижают научную ценность, высокую новизну и актуальность диссертации. Характеризуя работу в целом, следует отметить, что рассматриваемая 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, член-корреспондент РАН
профессор кафедры органической и медицинской химии
Химического института им. А.М. Бутлерова
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)
федеральный университет»

Антипин Игорь Сергеевич

28.09.2022

Контактные данные:

тел.: +7(843)2337463, e-mail: Igor.Antipin@kpfu.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

420008, (Республика Татарстан) г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18,

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Химический институт им. А.М. Бутлерова
кафедра органической и медицинской химии
Тел.: +7(843)2337400; e-mail: public.mail@kpfu.ru