

Отзыв официального оппонента

Новикова Михаила Сергеевича *на диссертацию Токаревой Марины Александровны* на тему “Родий-катализируемые реакции 1,2,3-тиадиазолов с элиминированием молекулы азота”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Представленная диссертационная работа посвящена решению важных проблем одной из активно развивающихся областей органической химии, лежащей на стыке гетероциклического синтеза и металлокомплексного катализа. Азолы, содержащие азот-азотную связь, к которым и относятся главные объекты этого исследования, 1,2,3-тиадиазолы, в последнее десятилетие привлекают к себе особо пристальное внимание химиков-синтетиков, и причина тому – их уникальная способность выступать во многих реакциях в качестве синтетических эквивалентов функционализированных карбенов: винил-, 2-оксавинил, 2-азавинил- и 2-тиавинилкарбенов. Синтетическая доступность азолов широкого структурного диапазона – это еще один важный стимул для проведения активных исследований в этой области. Целый ряд ведущих научных групп Китая, Японии, США и других стран в настоящее время активно занимаются исследованиями родий-катализируемых реакций N-N азолов, которые в дополнение к многочисленным реакциям циклизации, циклоконденсации и циклоприсоединения, формируют еще один очень перспективный подход к синтезу пяти- и шестичленных гетероциклов – каталитический метод трансаннелирования азолов. Среди многочисленных публикаций на эту тему особую ценность представляют те из них, в которых, наряду с синтетическими новинками, содержатся новые фундаментальные знания, способные заложить теоретическую основу для новых идей и концепций. И очень приятно отметить, что представленная диссертация относится к исследованиям именно такого рода, поскольку в ней удалось решить целый ряд актуальных теоретических проблем, связанных с Rh(I)-катализом раскрытия 1,2,3-тиадиазольного цикла.

В диссертационной работе была поставлена цель расширить границы применения родий-катализируемых превращений 1,2,3-тиадиазолов в гетероциклическом синтезе. И достичь это предполагалось путем разработки лиганд-управляемого каталитического метода синтеза новых производных фурана и тифена на основе установленных механизмических закономерностей протекания внутри- и межмолекулярного трансаннелирования 1,2,3-тиадиазолов. Эту цель действительно удалось достичь, умело использовав как арсенал синтетической органической химии, так и квантово-химических расчетов.

Основное содержание диссертации изложено на 172 страницах, не считая дополнительных 106 страниц с приложениями. Такой большой объем рукописи объясняется действительно значительным объемом полученной важной экспериментальной и расчетной информации, которая объективно требовала детального обсуждения. Диссертация содержит очень хороший обзор литературных источников, он легко и с интересом читается и сильно помогает понять логику планирования диссертанткой экспериментов, а также объективно оценить значимость полученных результатов.

Научная новизна диссертации касается целого ряда результатов, наиболее важные из которых следующие:

- разработка лиганд-контролируемых методов синтеза замещенных фуранов и тифенов в условиях Rh(I)-катализа;

- синтез и характеристика четырехчленного Rh(III)-комплекса как ключевого интермедиата в Rh(I)-катализируемых реакциях 1,2,3-тиадиазолов и подтверждение его каталитической активности;
- теоретическое обоснование механизмических схем образования фуранов и тиофенов через внутри- и межмолекулярное трансаннелирование 1,2,3-тиадиазолов;
- выявление важных структурных факторов, влияющих на ход этих реакций;
- выявление зависимости региоселективности образования тиофенов трансаннелированием 1,2,3-тиадиазолов терминальными ацетиленами от структуры реагирующих молекул.

В диссертации много внимания уделено квантово-химическому моделированию исследуемых реакций. Эта часть работы очень хорошо продумана, спланирована и выполнена. Эти результаты, в совокупности с блестящим экспериментом по выделению и идентификации ключевого родатиевого циклического комплекса, легли в основу общей концепции реакционной способности 1,2,3-тиадиазолов в условиях Rh(I)-катализа, что и определяет высокую теоретическую значимость всей работы.

Несомненна и практическая значимость проведенного исследования, которая выражается в предложенных методиках синтеза новых соединений и представленных примерах их получения. В работе синтезировано более 70 новых соединений. Для новых производных фурана и тиофена предложены оригинальные методики, в основе которых лежат разработанные в рамках этой работы авторские концепции.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, поскольку они получены с использованием современного оборудования и включают применение ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и ^{31}P с широким привлечением экспериментов 2D ЯМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Квантово-химические исследования выполнены на очень хорошем уровне расчетов с использованием метода функционала плотности, и их результаты вызывают вполне обоснованное доверие.

Высокий научный уровень выполненного исследования подтвержден тремя публикациями в рецензируемых научных журналах, а именно: ChemistrySelect, ACS Catalysis и Catalysis Science & Technology. Высокий совокупный импакт-фактор этих журналов свидетельствует о большом интересе химического сообщества к результатам проведенных исследований и их высокой оценке. Эти результаты также были представлены для обсуждения на двух конференциях в России и трех конференциях в Австралии.

В целом работа производит очень хорошее впечатление, очень логично организована и понятно написана. Текст читается очень легко и практически не содержит опечаток и неточностей.

Основные замечания к диссертации большей частью носят терминологический характер. Один из наиболее часто используемых в диссертации терминов – это “Rh(I)- α -тиавинилкарбеноид”. Неясно, к чему относится буквенный локант “ α ”. Корректным названием может быть “Rh(I)- α -тиоксокарбеноид”, или “Rh(I)-2-тиавинилкарбеноид”, или просто “Rh(I)-тиавинилкарбеноид”. Использован также не очень корректный термин “эпоксиизотиазолы” на странице 43, поскольку подразумевает кислородный мостик в самом изотиазольном цикле. Есть замечание к обсуждению схемы 45. Структуры C и D – это резонансные структуры одного и того же карбенового комплекса, в котором нет связывания родия с серой. А структуры E и F – это другие соединения, у них совершенно другая геометрия и они не могут быть резонансными структурами соединений C и D. Они (если это два соединения, а не одно и то же) являются валентными изомерами соединения, которое изображено двумя разными резонансными структурами E и F. Неудачен, на мой взгляд, также использованный в нескольких местах термин “1,3-дипольный эквивалент”, поскольку не совсем ясно, эквивалент чего имеется в виду. У сорока пяти новых

соединений, описанных в экспериментальной части, названия не соответствуют заместительной номенклатуре правил IUPAC, хотя по ним вполне можно воспроизвести структурные формулы. В некоторых местах текста диссертации, вероятно, после перевода с английского языка остались неудачные обороты, термины и выражения типа “аналогичная группа исследователей” (стр. 43), “ограничения... не были рационализированы”, “импульсивный вакуумный термолиз”, “алкениловые альдегиды”.

При прочтении работы также возникло несколько вопросов.

Вопрос 1. В работе совсем не затронута проблема влияния C4-заместителя на региоселективность межмолекулярного трансаннелирования 1,2,3-тиадиазолов алкинами. Вместе с тем, из полученных экспериментальных результатов видно, что региоселективность сильно различается для двух серий тиадиазолов: 4-винилзамещенных и 4-алкоксикарбонилзамещенных. Может ли одна из карбонильных групп замещенного 4-винильного заместителя в каталитическом комплексе, координированная с родием, контролировать направление присоединения алкина (по Rh-C или Rh-S связям)? Если да, то не может ли этот контроль перевесить контроль, осуществляемый C5-заместителем?

Вопрос 2. Почему амиды **4q** и **4v** изображены в тексте в имидовой, а не в амидной форме? Приведенные названия этих соединений тоже соответствуют имидовой форме. Есть ли этому основания?

Вопрос 3. Осталось неясным мнение автора работы по поводу природы димеризации тиадиазола **4w**. В середине страницы 61 утверждается, что это фотоиндуцированный процесс, тогда как в конце той же страницы утверждается, что он представляет собой самопроизвольное [2+2]-циклоприсоединение.

Вопрос 4. На схеме 74 барьер раскрытия тиадиазольного цикла в родиевом комплексе тиадиазола **1a** (соединение INT1a) составляет 15.4 ккал/моль, а барьер раскрытия свободного от родия тиадиазола **1a** всего 12.4 ккал/моль (приложение 3, схема 3.20). Такая же ситуация наблюдается и для тиадиазола **1h**. Почему же тогда автор настаивает на том, что для этих соединений «данная стадия протекает при участии родиевого катализатора»?

Последний из перечисленных вопросов, очевидно, носит дискуссионный характер и он, также как и все выше перечисленные замечания, никоим образом не умаляет значимости результатов проделанной диссертанткой работы.

В заключении, хотелось бы еще раз подчеркнуть, что выполненная квалификационная работа по своему характеру является комплексным исследованием, которое органично сочетает в себе органический синтез, металлокомплексный катализ и квантово-механические исследования органических соединений и их реакций. Диссертантка успешно справилась со всеми поставленными задачами во всех этих областях и получила результаты, которые, вне всякого сомнения, вносят важный вклад в развитие химии 1,2,3-тиадиазолов и Rh(I)-катализа.

Считаю, что диссертационное исследование М.А. Токаревой соответствует паспорту специальности 1.4.3. Органическая химия (химические науки) в следующих пунктах: “Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования”, “Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул” и “Развитие теории химического строения органических соединений”.

Диссертационное исследование Токаревой Марины Александровны на тему “Родий-катализируемые реакции 1,2,3-тиадиазолов с элиминированием молекулы азота”, представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи по разработке каталитического лиганд-управляемого метода синтеза новых производных фурана и тиофена на основе установленных механизмов протекания внутри- и межмолекулярного трансаннелирования 4-моно- и 4,5-дизамещенных 1,2,3-тиадиазолов.

По поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне диссертация М.А. Токаревой отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и отвечает критериям, изложенным в п.9 Положения о присуждении учёных степеней в УрФУ, а её автор, Марина Александровна Токарева, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Официальный оппонент:

Новиков Михаил Сергеевич,

доктор химических наук по специальности 1.4.3. (02.00.03) Органическая химия, доцент, профессор кафедры органической химии, Институт химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Адрес: 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7–9.

Телефон: +7(952)214-86-63

Электронный адрес: m.novikov@spbu.ru

Дата 17 октября 2023 г.



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expert.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей