

ОТЗЫВ официального оппонента
о диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук Грибанова Павла Сергеевича
на тему: «Синтез и функционализация 1,2,3-триазолов в условиях
«зеленой» химии»
по специальности 02.00.03 – «органическая химия»

Диссертационная работа Грибанова Павла Сергеевича посвящена разработке эффективных и экспериментально простых подходов, позволяющих синтезировать такой интенсивно исследуемый и применяемый в биохимии, химии полимеров и органическом синтезе класс соединений как полизамещенные 1,2,3-триазолы. Одной из важнейших частей исследования была попытка оптимизировать данные методы в русле основных требований «зеленой» химии, что особенно важно по причине современной тенденции к сокращению или отказу от использования вредных и токсичных растворителей и реактивов, наносящих вред экологии и окружающей среде.

Диссертационная работа Грибанова Павла Сергеевича построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста, список литературы включает 247 наименований.

Литературный обзор разбит на 4 основных раздела, посвященных синтезу: арилазидов, 1,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов CuAAC реакцией азидов с алкинами, галогензамещенных 1,2,3-триазолов с их дальнейшей функционализацией в полностью замещенные 1,2,3-триазолы. В каждом разделе проведено сравнительное обсуждение существующих на данный момент вариантов реализации данных целей, детально характеризуются достоинства, недостатки, совместимость с поставленными задачами в рамках концепции «зеленой» химии.

Наиболее важными и интересными результатами, полученными автором, представляются следующие:

1. Предложен простой, легко масштабируемый и атом-экономичный метод синтеза арилазидов, в рамках которого удалось отказаться от работы с токсичными источниками азид-аниона и использования органических растворителей. В качестве среды для проведения реакции применяется вода, которая в ряде случаев может использоваться повторно, что позволяет добиться значительного снижения значения E-фактора Шелдона, характеризующего степень экологичности процесса. Приводимые рассчитанные на основании имеющихся литературных данных величины этого параметра для основных способов получения арилазидов демонстрируют превосходство новой методики в сравнении с ранее описанными в рамках такого подхода в десятки раз.
2. В рамках данного исследования впервые синтезированы комплексы серебра(I) и меди(I) с восьмичленным N-гетероциклическим карбеновым лигандом. Использование (Naphth-8-Mes)CuBr в качестве катализатора позволило разработать высокоэффективную каталитическую систему циклоприсоединения органических азидов к алкинам. Новая система позволила впервые ввести в CuAAC реакцию без использования растворителей органические азиды, ранее показывавшие высокую реакционную способность только в системах с различными растворителями. За счет отказа от использования растворителей удалось добиться значительного снижения значения E-фактора (меньше 1).
3. Взаимодействием ацетиленидов меди(I) с органическими азидами автору удалось за счет применения высокоактивного комплекса меди(I) оптимизировать существующую методику образования триазиолида меди(I), а также впервые с высоким выходом ввести в реакцию мало реакционноспособные по отношению к ацетиленидам

меди арилазиды. Дальнейшее взаимодействие образующегося триазиолида с N-галогенсукцинимидами позволило эффективно получать разнообразные 5-хлор-, бром- и иод-1,2,3-триазолы, что стало первым общим и препаративным примером их синтеза.

4. В рамках заключительной части работы автором была предложена высокоэффективная каталитическая система сочетания по Сузуки-Мияура на основе 4- и 5-гало-1,2,3-триазолов и различных арилборных кислот в воде. В рамках нового подхода удалось отказаться от применения органических растворителей, значительно снизить по сравнению с существующими методологиями загрузки палладиевого катализатора (1 %) и впервые с высокими выходами ввести в данную реакцию 4- и 5-хлор-1,2,3-триазолы.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Для всех соединений методики написаны подробно и корректно, для известных соединений приведены ссылки на литературные источники. Все синтезированные соединения, как правило, охарактеризованы с использованием нескольких современных методов физико-химического анализа, в частности, спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C для всех соединений, для новых соединений – масс-спектров высокого разрешения, ИК-спектроскопии, данных элементного анализа и температур плавления. Структура полученных впервые комплексов меди и серебра подтверждена при помощи рентгеноструктурного исследования. Все соединения охарактеризованы полностью, тщательно, их строение и чистота не подлежат сомнению.

Работа практически лишена методических, синтетических и серьезных оформительских недостатков. Тем не менее, по содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

- 1) На с. 43, с. 70, с. 71 в подписях к таблицам и схемам в качестве обозначения для времени протекания реакции используется неудачное обозначение количества часов латинскими буквами «h» вместо русского «ч».
- 2) На с. 44 в Таблице 5 для названия числа повторных использований реакционной смеси для получения новой порции арилазида используется формулировка «количество рециклизаций воды», образованная, по всей видимости, от английского «recycle». Более удачно было бы охарактеризовать данную величину как, например «количество циклов реакционной/повторной воды».
- 3) На с. 41 в комментарии к Схеме 48 используется неудачная формулировка «в присутствии одного эквивалента HBF_4 » при описании изучения влияния природы противоиона на выход продукта реакции. В самой же схеме правильно указывается использование 2 экв. HBF_4 .
- 4) На с. 55, с. 56, с. 57 в подписях к таблицам встречается неправильное сокращение количества эквивалентов используемых реагентов («эк.» вместо правильного сокращения «экв.»).
- 5) На с. 56 в Таблице 10 для названия комплекса меди(I) с шестичленным N-гетероциклическим карбеном используется аббревиатура «(6-Mes)CuBr» вместо введенной автором ранее «(THP-Mes)CuBr».
- 6) При описании области применения нового метода получения 1,4,5-тризамещенных 1,2,3-триазолов приводится мало примеров для введения в данную реакцию иодзамещенных 1,2,3-триазолов (1 пример для 4-иод- и один пример для кросс-сочетания 5-иод-триазолов). Желательно было бы показать применимость условий реакции для большего разнообразия данных соединений (как это было показано для соответствующих хлор- и бромтриазолов).

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.03 – «органическая химия» (по химическим наукам), а также 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.

Таким образом, соискатель Грибанов Павел Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – «органическая химия».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующий лабораторией
фталоцианинов и их аналогов
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
«Институт физиологически активных
веществ Российской академии наук»
ПУШКАРЕВ Виктор Евгеньевич

29.03.2018

Контактные данные:

тел.:

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.03 – органическая химия

Адрес места работы:

142432, Московская область, г. Черноголовка, Северный проезд, д. 1,
ФГБУН «ИФАВ РАН», отдел фундаментальной органической химии,
лаборатория фталоцианинов и их аналогов
Тел.: 7(496)5242546; e-mail:

Подпись сотрудника ФГБУН «ИФАВ РАН»

В.Е. Пушкарева удостоверяю:

Ученый секретарь ученого совета

ФГБУН «ИФАВ РАН»

кандидат химических наук



= Великохатько Т.Н.

29.03.201

