

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
на соискание ученой степени кандидата химических наук

Абеля Антона Сергеевича

на тему: «Металлокомплексный катализ в синтезе аминопроизводных
гетероциклических соединений»

по специальностям 02.00.03 – «органическая химия»
и 02.00.08 – «химия элементоорганических соединений»

Металлокомплексный катализ играет ключевую роль в современном органическом синтезе. Использование комплексов переходных металлов позволяет промотировать химические процессы, которые не могут быть реализованы по классическим реакциям. В частности, замещение атома галогена, связанного с ароматическим кольцом, на амины является очень важным процессом, приводящим к ароматическим аминам. Особенно важны эти реакции применительно к гетероароматическим галогенидам, поскольку в результате получают гетероароматические амино-производные, которые могут использоваться в медицинской химии, а также в качестве лигандов в элементоорганической и координационной химии. Диссертационная работа А.С. Абеля направлена именно на решение этой задачи – проведение реакций аминирования в гетероароматическом ряду.

Научная новизна работы заключается в разработке палладий- и медь-катализируемых методов получения аминов в ряду азотсодержащих шестичленных гетероциклических соединений.

Диссертационная работа А.С. Абеля состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения. Ее объем составляет 250 страниц машинописного текста, список литературы содержит 222 ссылки.

В литературном обзоре приведены подробные данные по методам аминирования галогензамещенных пиридинов, хинолинов и 1,10-фенантролинов, что дает очень хорошее представление об этой области.

В первой части работы была изучена реакция аминирования аминов, содержащих фармакоформный адамантановый фрагмент. Было найдено, что классические условия, включающие дибензилиденный комплекс палладия в присутствии бинафтильного фосфина в сочетании с *трет*-бутилатом натрия позволяют получать различные продукты с хорошими выходами в реакции 3-бромпиридина. Однако реакции дигалоген-замещенных пиридинов в аналогичных условиях приводили к соответствующим продуктам с умеренными выходами. Также показано, что реакции аминирования могут быть проведены в присутствии более доступной каталитической системы на основе иодида меди, хотя эти процессы проводятся при более высокой температуре (140 °C). Кроме того, каталитические реакции с участием меди зачастую требуют использования более дорогих арилиодидов, поскольку соответствующие бромиды и хлориды заметно менее активны.

При использовании 2-фторпиридина возможна некаталитическая реакция с аминами, которая может проходить по стандартному механизму ароматического нуклеофильного замещения. В данной работе эта схема также была реализована с участием адамантил-содержащих аминов.

Способность amino-производных хинолина проявлять флуоресцентные свойства открывает возможности для их использования в качестве флуоресцентных хемосенсоров на различные катионы металлов. В работе получены несколько структур на основе диаминохинолинов, и эти макрогетероциклические соединения были исследованы на предмет комплексообразования при помощи спектрофотометрического и спектрофлуориметрического титрования. Для комплексов с ионами меди(II) были определены константы устойчивости соответствующих комплексов.

В работе также получена серия amino-замещенных 1,10-фенантролинов, получены комплексы этих лигандов с ионом рутения(II), и определены их

оптические характеристики. Следует отметить, что в настоящее время такие комплексы активно используются в качестве фоторедокс-катализаторов при действии видимого света, поэтому как синтез новых структур, так и изучение их свойств представляется очень актуальной задачей. Также отмечу результат по получению гетерогенных систем за счет привязки фотоактивных рутениевых комплексов к поверхности диоксида титана, что создает возможность для легкого отделения и повторного использования фотокатализатора.

По работе можно сделать замечание:

Было бы уместно обсудить механизм палладий-катализируемой реакции аминирования. Кроме того, можно было бы попытаться рассмотреть в общих чертах механизм медь-катализируемого процесса.

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Результаты работы А.С. Абеля могут быть использованы в организациях, работающих в области органической химии в частности, ИОХ РАН (Москва), ИрИХ СО РАН (Иркутск), ИОХ УНЦ РАН (Уфа), МГУ (Москва), СПбГУ (Санкт-Петербург).

Работа выполнена на высоком техническом уровне с привлечением современных методов анализа, в том числе спектрофотометрии, спектрофлуориметрии и РСА. Для полученных структур приведены как спектральные характеристики (ЯМР), так и данные масс-спектров, что важно, поскольку масспектрометрический анализ важен для идентификации макроциклических структур.

Полученные результаты имеют важное значение как для академической науки, так и для возможных практических приложений, основывающихся на хемосенсорных свойствах полученных макроциклов. Отмечу, что в приложении показаны спектры поглощения и флуоресценции для ряда синтезированных соединений.

Рукопись и автореферат диссертации оформлены в соответствии с требованием Положения о присуждении ученых степеней в Московском Государственном университете имени М.В. Ломоносова. Материал изложен аккуратно, ясным языком и легко читается.

По результатам работы автором опубликовано семь (!) статей в рецензируемых журналах, рекомендованных в диссертационном совете МГУ по данным специальностям, и серия тезисов докладов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Рецензируемая диссертационная работа соответствует паспортам специальностей 02.00.03 – «органическая химия» и 02.00.08 – «химия элементоорганических соединений» (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. Ее автор, Абель Антон Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 – органическая химия» и 02.00.08 – «химия элементоорганических соединений».

Официальный оппонент:

д.х.н., профессор РАН, зав. лабораторией функциональных органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Дильман Александр Давидович

28.05.2018

Контактные данные

Телефон:

Специальность, по которой официальным
оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

Адрес:

Тел.:

Подпись А. Д. Дильмана заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.

оршевец