

О Т З Ы В

на диссертацию Десяткина В.Г. «Иммобилизованные и рециклизуемые катализаторы R-BOX-Cu(OTf)₂ в асимметрической реакции Фриделя-Крафтса», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

В развитии современных методов органического синтеза все более важную роль играет разработка способов получения энантиомерно чистых соединений путем формирования асимметрического центра непосредственно в процессе химического превращения. Эту проблему можно решить и сейчас в распоряжении синтетиков имеется целый ряд достаточно эффективных инструментов. Но большинство из них пригодно для использования только в лабораторном масштабе. Для использования в промышленности необходимы технологии, обеспечивающие конечный результат с наивысшей экономической эффективностью и минимальным воздействием на окружающую среду.

Представляемая к защите диссертационная работа является попыткой преодоления все еще существующего барьера – перехода от традиционного энантиоселективного катализа в растворе к созданию эффективных каталитических систем, легко отделяемых от реакционной среды и пригодных к многократному использованию. Диссертация посвящена разработке иммобилизованных металлокомплексных катализаторов и оценке их эффективности в синтезе нерацемических аддуктов Михаэля индольного ряда, а также в реакциях индолов с электрофильными имидами и карбонильными соединениями.

Первой частью работы является объемный и исчерпывающий литературный обзор, в котором из труднообозримого числа первоисточников автором выделены и обобщены наиболее важные и носящие принципиальный характер данные. Дан анализ особенностей асимметрического присоединения индолов к электрофильным алкенам, имидам и альфа-кетозефиру, рассмотрены пути к ковалентно и нековалентно иммобилизованным бис-оксазолиновым лигандам и комплексам на их основе.

Из материала литературного обзора следует, что предпочтительной выглядит иммобилизация на полистирольной основе и на момент начала работы не было сведений об энантиоселективном алкилировании индолов электрофильными реагентами на иммобилизованных металлокомплексах с хиральными лигандами.

После изложения первой главы автор приступает к обсуждению собственных экспериментальных данных. Структура обсуждения результатов выверена и логична. Лиганды, полимерные подложки, иммобилизация, каталитическая активность и селективность, использование в алкилировании (присоединении) индолов по Фриделю-Крафтсу (Михаэлю). И если синтез лигандов оказался практически (по вошедшим в диссертацию материалам) беспроblemным, то первые попытки получения полимерных основ по реакции метатезиса функционально замещенных циклооктенов привели к продуктам, по своим

характеристикам непригодным для дальнейшего использования. Уже одно это свидетельствует о том, что получение эффективной иммобилизованной на полимерной подложке каталитической системы - чрезвычайно сложная и многофакторная задача, пути комплексного решения которой трудно заранее точно обозначить. Тем не менее следует отметить несомненные достоинства автора, который приступили к решению проблемы подобного уровня сложности.

Оставляет приятное впечатление методологический подход автора в процессе достижения поставленной цели. После выбора нескольких полимерных подложек и ключевой реакции для иммобилизации, на модельных системах сначала решаются частные задачи. Определяется переходный металл, обеспечивающий выход и высокое значение энантиомерного избытка. Выясняется возможное влияние триазольного фрагмента на энантиоселективность реакции. Затем изучаются особенности реакций индолов и электрофильными алкенами, катализируемые иммобилизованными на полимере каталитическими системами

Нельзя не оценить объем препаративных и аналитических работ, выполненных автором в процессе выполнения диссертации. Синтез лигандов, полимерных подложек, иммобилизованных катализаторов, изучение их активности во многих реакциях и на многих объектах. Могу представить, сколько времени заняло только определение параметров энантиоселективности методом ВЭЖХ (особенно при образовании смесей диастереомеров)!

Практическая ценность полученных в процессе выполнения диссертационной работы результатов определяется в первую очередь созданием эффективных каталитических систем для энантиоселективных процессов образования связи углерод-углерод, что может в перспективе стать основой разработки промышленных катализаторов для подобного типа реакций.

Достоверность экспериментальных данных подтверждается использованием комплекса современных инструментальных методов.

Замечания по работе:

1. Литературному обзору хотелось бы пожелать большей критичности и большей степени обобщений.
2. В табл. 4 приводятся значения среднечисловой, среднемассовой молекулярных масс и индекса полидисперсности продуктов «метатезисной» полимеризации. Но нигде не указано, каким методом эти величины определены. И далее в работе не приводятся значения этих параметров для полученных полимерных подложек других типов.
3. Непонятно, зачем изучалась реакция с трифторпируватом, если она быстро идет в некаталитическом варианте.
4. Автор использует термин гетерогенный катализ, хотя известно, что процессы на набухающих катализаторах типа смолы Меррифилда описываются кинетическими уравнениями, характерными для гомогенного катализа.
5. Встречаются неудачные выражения – хиральный антипод, агропромышленные соединения и т.д..

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи, результаты обсуждались на всероссийских и международных конференциях. Оценивая работу в целом, необходимо отметить, что в процессе выполнения диссертационного

исследования автор показал достаточный уровень экспериментальной и теоретической подготовки, а также овладел комплексом препаративных и аналитических методов. Считаю, что диссертация удовлетворяет всем требованиям, установленным в п. 2 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утверждённого Ректором Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 27 октября 2016 года, а ее автор В.Г.Десяткин достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 - органическая химия.

Автореферат по своей структуре, содержанию и выводам соответствует материалам диссертации.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой органической химии
Самарского государственного технического
университета, д.х.н. (02.00.03), проф.



Ю.Н.Климочкин

Минобрнауки РФ, ФГБОУ ВО СамГТУ, 443100, Самара, Молодогвардейская 244,
8-846-3322122, orgchem@samgtu.ru

Подпись Климочкина Юрий Николаевича заверяю

Ученый секретарь ФГБОУ ВО СамГТУ,
д.т.н.



Ю.А.Малиновская