

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Пешкова Романа Юрьевича
«Исследование бисарильного кросс-сочетания с участием анионных
восстановленных форм ароматических нитрилов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.03 – органическая химия

Актуальность темы диссертационной работы заключается в разработке новых удобных подходов к циандифенилам, которые, благодаря наличию в структуре как дифенильного фрагмента, входящего в состав разнообразных лекарств, жидких кристаллов, органических полупроводников, так и нитрильной группы, открывающей широкие возможности дальнейшей модификации, представляют интерес для использования в тонком органическом синтезе. В настоящее время основные методы синтеза циандифенилов, которые используют катализируемое переходными металлами кросс-сочетание, обладают рядом недостатков, в частности необходимостью активации субстратов введением металло- или элементоорганических групп, снижением выходов в случае двух электронодефицитных участников, а также применением дорогих и труднодоступных каталитических систем и необходимостью очистки продуктов от следов переходных металлов.

Предлагаемый автором подход, привлекателен тем, что отличается экономичностью: реагенты просты и доступны; растворитель регенерируем; реакции достаточно удобны в экспериментальном исполнении и не занимают длительного времени.

Автором осуществлена восстановительная активация терефталонитрила щелочным металлом в среде жидкого аммиака с превращением в дианион (ДА), который эффективно вступает в кросс-сочетание с неактивированными моноцианаренами (бензонитрилом, *m*-толунилотрилом, 2- и 3-циандифенилами), образуя соответствующие 4,4'-дициандифенилы и дициантерфенилы с хорошими и высокими выходами.

Установлено, что *para*-цианфенилирование монозамещенных бензонитрилов (2-, 3-Me; 2-, 3-OMe; 2-, 3-, 4-F) ДА терефталонитрила, приводит к соответствующим 4,4'-дициандифенилам, при этом зависимость выходов от природы заместителя в бензонитриле (Me > F > OMe) указывает на возможность конкуренции гетеролитического и одноэлектронного механизмов при кросс-сочетании.

Представляет интерес вовлечение в реакцию кросс-сочетания с ДА терефталонитрила фторзамещенных бензонитрилов. Показано, что результат взаимодействия ДА терефталонитрила с дифторбензонитрилами определяется расположением в них атомов фтора. При этом синтетически значимо *ortho*-сочетание ДА с 2,3,6-трифторбензонитрилом, образующее 3,6-

дифтор-2,4'-дициандифенил. Фторароматические соединения формируют важную область органической химии: они удобны для нуклеофильной модификации, присутствие атома фтора зачастую усиливает или изменяет тип их биологической активности. Проведено квантово-химическое исследование предложенной схемы кросс-сочетания на модельной реакции ДА с монофторированными бензонитрилами; Квантово-химический расчёт строения и энергии анионных интермедиатов кросс-сочетания ДА терефталонитрила с монофторбензонитрилами в вакууме и растворителе подтверждает правомерность предложенной ранее на незамещённом бензонитриле схемы реакции.

Ещё одним интересным направлением настоящего исследования стала разработка короткого универсального подхода к алкилцианбисаренам на базе кросс-сочетания ДА терефталонитрила с ароматическими нитрилами с последующим алкилированием, т.к. алкилциандифенилы широко используются как жидкие кристаллы, лубриканты, среды для конформационного анализа с применением ЯМР- и ЭПР-методик и др. Современные методы синтеза алкилциандифенилов, как и дициандифенилов, строятся на реакциях каталитического бисарильного кросс-сочетания и обладают описанным выше рядом недостатков.

На основе алкилирования долгоживущего анионного интермедиата кросс-сочетания дианиона терефталонитрила с цианаренами бензольного, дифенильного и нафтильного типов автором предложен удобный и экономичный однореакторный синтез алкилцианбисаренов, позволяющий варьировать структуру ароматического и алифатического фрагмента.

Структура новых соединений достоверно подтверждена с использованием современных физических методов: ЯМР с помощью гетероядерных C-H-корреляций НМВС и HSQC, а также РСА. Основные результаты работы обобщены автором в виде 7 выводов. Их достоверность, научная новизна и практический интерес сомнений не вызывают. Публикации по теме диссертации (4 статьи и тезисы 11 докладов) в полной мере отражают основное содержание диссертационной работы.

Существенных критических замечаний по работе нет.

Диссертационную работу Пешкова Романа Юрьевича можно оценить как законченное исследование, выполненное на актуальную тему, имеющее научную новизну и практическую ценность и удовлетворяющее требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, что автор работы заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

К.х.н., доцент кафедры физической и органической химии,

Институт фундаментальных наук, Кемерово

Т.В.Чуйкова



письмо
заверяю:
канцелярия