

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Пешкова Романа Юрьевича «Исследование бисарильного кросс-сочетания с участием анионных восстановленных форм ароматических нитрилов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

В последние годы огромное внимание уделяется реакциям кросс-сочетания, представляющим собой катализируемое комплексами переходных металлов образование C–C связи, в первую очередь между sp^2 (и sp) атомами углерода. Высокая эффективность таких реакций и широкая сфера их применимости сделали их важнейшим инструментом химика-органика, что было отмечено в 2010 г. Нобелевской премией по химии. В то же время исследования по эффективному образованию связи C(sp^2)–C(sp^2) по-прежнему остаются среди наиболее приоритетных, особенно в области использования методов, отличающихся от «классических» подходов к кросс-сочетанию. К данному направлению и относится работа Р.Ю. Пешкова, целью которой разработка реакций кросс-сочетания с участием анионных восстановленных форм ароматических нитрилов. Для этого автор изучил реакции дианиона терефталонитрила с широким кругом ароматических субстратов и на многочисленных примерах продемонстрировал синтетический потенциал такого подхода к синтезу бифенилов, а также выявил ограничения этого метода.

Диссертационная работа написана в традиционном стиле, изложена на 158 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, разбитого на три главы, экспериментальной части, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 234 ссылки, и приложений.

В литературном обзоре, посвящённом современным методам синтеза циандифенилов, автор проанализировал применение для данной цели реакций Сузуки, Негиши, Кумады, Стилле и других реакций кросс-сочетания с применением металло- и элементоорганических соединений, обсудил эффективность использования современных модификаций реакции Ульмана, гомолитического, каталитического и окислительного C–N арилирования, а также недавно введённого в практику подхода на основе сочетания с участием анионных восстановленных форм ароматических нитрилов. Отмечены достоинства и недостатки каждого метода и подчёркнута перспективность использования кросс-сочетания с участием анионных восстановленных форм ароматических нитрилов, особенно для получения соединений, содержащих электроноакцепторные группы в обоих циклах образующихся бифенилов.

Описание собственных результатов состоит из трёх разделов. Первый (и самый большой) посвящён реакциям кросс-сочетания между дианионом терефталонитрила и серией ароматических нитрилов. Продемонстрировано использование этого метода для препаративного получения разнообразных дицианбифенилов, а также соответствующих производных 1-арилнафталина и 9-арилантрацена. Показано, что эффективность реакции зависит от заместителей, присутствующих в ароматическом субстрате, реагирующем с дианионом, а также от числа ароматических циклов в этом субстрате (при переходе от бензонитрилов к цианонафталинам наряду с ароматическими 1-арилнафталинами образуются соответствующие дигидропроизводные, а в случае 9-цианантрацена выделяли только 9-арил-10-циано-9,10-дигидроантрацен). Кроме того, изучены реакции дианиона терефталонитрила с другими акцепторными субстратами, проведено сравнение полученных результатов и предложено объяснение различного поведения ароматических соединений с разными акцепторными заместителями и разными галогенами. При обсуждении полученных синтетических результатов автор активно использует квантово-химические исследования, а также данные электрохимического анализа субстратов методом циклической вольтамперометрии.

Во втором разделе автор обсуждает одnoreакторный синтез алкилцианбифенилов в результате взаимодействия дианиона терефталонитрила с различными ароматическими нитрилами с последующей обработкой получаемого интермедиата алкилирующими реагентами. Показано, что данный метод позволяет синтезировать широкий набор бифенилов с широкой потенциальной областью применения (например, для получения жидких кристаллов), имеющих в одном бензольном цикле цианогруппу, а в другом (наряду с иными заместителями, присутствовавшими в субстрате) алкильный фрагмент, в том числе содержащий различные функциональные группы (C=C связи, галоген, ацеталь, сложноэфирную или цианогруппу). Это открывает широкие перспективы для дальнейшей модификации получаемых бифенилов. Кроме того, показано, что в сходные реакции кросс-сочетания/алкилирования могут быть введены анион-радикалы фталонитрила, а анион-радикалы других ароматических нитрилов могут быть вовлечены в процесс восстановительного алкилирования с формальным замещением цианогруппы на (замещённую) алкильную.

Наконец, в третьем разделе обсуждаются реакции различных фторбензонитрилов с цианометильным анионом, используемым как упрощённая модель ароматического дианиона, с целью сравнения поведения нуклеофила, склонного к переносу электрона (дианион терефталонитрила и различные ароматические анион-радикалы), и нуклеофила, не реагирующего по механизму переноса электрона (цианометильный анион). Сравнивая

направление реакции цианометильного аниона с различными субстратами, автор показал, что оно сильно зависит от числа атомов фтора и их расположения в бензонитриле. Для 3-фторбензонитрила цианометильный анион атакует исключительно по цианогруппе с образованием продукта присоединения, в то время как для 2- и 4-фторбензонитрилов реализуется как это направление, так и замещение атома фтора. С увеличением в субстрате числа атомов фтора атака по нитрильной группе подавляется, а выход продуктов нуклеофильного замещения фтора увеличивается. На основании сопоставления результатов реакций фторированных бензонитрилов с цианометильным анионом, с одной стороны, и дианионом терефталонитрила, с другой, автор сделал вывод, что последний реагирует, по-видимому, по механизму переноса электрона с монофторбензонитрилами, но при использовании полифторированных субстратов важным оказывается вклад прямого нуклеофильного замещения.

Экспериментальная часть диссертационной работы содержит всю необходимую информацию о впервые синтезированных соединениях. Приведены спектральные данные, результаты масс-спектрометрии и элементного анализа. Для твердых веществ указаны температуры плавления. Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. Характер выполненных Р.Ю. Пешковым исследований (синтетических, спектральных, расчётных, электрохимических) демонстрирует высокий квалификационный уровень диссертанта. Материалы диссертации опубликованы в 15 печатных работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых системами Web of Science и Scopus, а также в 11 тезисах докладов на российских и международных конференциях. Автореферат и научные публикации полно отражают содержание диссертации.

Замечания.

- 1) При обсуждении механизма реакции автор постоянно опирается на выходы целевых продуктов, что, конечно, не может являться надёжным аргументом в пользу того или иного механизма, так как выход продукта зависит от возможности протекания побочных реакций, превращений в условиях реакции образовавшихся продуктов и т.д. В результате некоторые механистические выводы кажутся неподтверждёнными данными объективного контроля, хотя и не противоречат общей логике.
- 2) Квантово-химические расчёты интермедиатов не могут служить доказательством того или иного механизма реакции. Для этой цели требуется расчёт поверхности потенциальной энергии и локализация переходных состояний процессов. В данном случае такие расчёты сильно осложнены, поэтому понятна попытка упростить проблему, но тогда нужно ясно показывать ограничения по использованию расчётов. При этом для

комплексов дианиона терефталонитрила с ароматическими нитрилами было бы уместным провести оптимизацию как синглетного, так и триплетного состояния.

3) Имеются некоторые претензии к оформлению работы. В литературном обзоре нумерация соединений появляется только на с.47. Номера 43 и 44 появляются раньше номеров 41 и 42, а номера 38 и 39 обнаружить не удалось. В таблице 6, видимо, перепутаны структуры для соединений 83 и 84, а также для 85 и 86.

Заключение. В целом, отмеченные недостатки принципиально не влияют на общую положительную оценку данной работы, которая представляет собой комплексное исследование, выполненное на высоком научном уровне. Полученные результаты значимы для фундаментальной науки и со временем могут найти определённую практическую ценность. Характер выполненных исследований (синтетических, спектральных, расчётных, электрохимических) демонстрирует высокий квалификационный уровень диссертанта. Автореферат и научные публикации полно отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Р.Ю. Пешкова «Исследование бисарильного кросс-сочетания с участием анионных восстановленных форм ароматических нитрилов» по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности, теоретической значимости соответствует всем требованиям п. 9 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г, № 842, а её автор – Пешков Роман Юрьевич заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Ф.И.О. составителя:

Трушков Игорь Викторович

Почтовый адрес:

115419, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

Телефон:

+79166459951

Адрес электронной почты:

itrushkov@mail.ru

Наименование организации:

Российский университет дружбы народов

Должность:

профессор кафедры органической химии,
доктор химических наук, доцент

Подпись профессора И.В. Трушкова заверяю:

Учёный секретарь Учёного совета, профессор



 В.М. Савчин

2 декабря 2016 г.