

ОТЗЫВ

ведущего научного сотрудника лаборатории ароматических азотсодержащих соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН А.М. Старосотникова на автореферат диссертации И. А. Утеповой «Окислительные S_N^H реакции в конструировании каталитических систем «азин-металлоцен»», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Диссертационная работа И.А. Утеповой посвящена разработке новых и развитию известных синтетических подходов, основанных на методологии S_N^H и направленных на создание доступных каталитических систем, включающих азинилпроизводные металлоценов и родственных π -комплексов металлов. Создание прямых некаталитических методов C-H-функционализации в аренах и гетаренах чрезвычайно актуально, т.к. подобные методы, по сути, являются альтернативой распространенным в настоящее время кросс-сочетаниям, катализируемым переходными металлами. При этом S_N^H подходы имеют существенные преимущества: мягкие условия, высокая селективность и атом-экономичность. Кроме того, в данном случае нет необходимости предварительно функционализировать молекулу азина атомом галогена, а также использовать органические лиганды и собственно переходные металлы, негативно влияющие на окружающую среду.

Представленная работа является первым систематическим исследованием азинилметаллоценов, которое включает их синтез из литиевых производных металлоценов и родственных соединений и азинов, установление механизма этих реакций, и что очень ценно – варианты практического использования целевых соединений. Очевидно, что развитая методология позволит получать самые разнообразные системы, содержащие азиновый фрагмент наряду с π -комплексом переходного металла, а распространение этих подходов на другие гетарены и даже арены существенно расширит возможности C-H-функционализации.

И. А. Утеповой разработаны новые общие, атом-экономные и высокоселективные методы синтеза азинилметаллоценов, выявлены основные закономерности, в том числе и механизм окислительного C-C сочетания азинов с литийпроизводными π -комплексов металлов (ферроцена, цимантрена и бензолхромтрикаобонила). Показано, что данные реакции протекают через σ^H -аддукты, которые в ряде случаев были выделены и охарактеризованы. Автором впервые показана возможность проведения реакций S_N^H в условиях аэробного окисления в присутствии гетерогенных фотокаталитических систем.

S_N^H методология была успешно применена автором для разработки новых способов получения P,N-ферроценилазиновых лигандов, обладающих планарной хиральностью. Новые Pd-содержащие катализаторы на основе указанных лигандов могут использоваться в разнообразных асимметрических процессах, что было экспериментально подтверждено И. А. Утеповой.

Практическая значимость диссертационной работы И.А. Утеповой заключается, прежде всего, в разработке удобных препаративных методов синтеза катализаторов асимметрического синтеза на основе азинилметаллоценов и подобных соединений, обладающих планарной хиральностью. Автором показано, что эти катализаторы обеспечивают высокую стереоселективность в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения, восстановления карбонильных соединений и ряде других. Очень интересным и важным с практической точки зрения является разработанный автором эффективный метод окислительного сочетания азинов с ароматическими нуклеофильными гетероциклами (пирролами и индолами) с использованием наноразмерных TiO_2 и композитного материала CdS/TiO_2 в качестве фотокатализаторов аэробного окисления. Было установлено, что азинилпроизводные ферроцена и цимантрена в сочетании с AIBN или пероксидом бензоила проявляют каталитическую активность в реакциях свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров. Показано, что увеличение скорости инициирования и полимеризации позволяет снизить температуру процесса, увеличить выходы и улучшить характеристики получаемых полимеров.

Полученные результаты являются несомненным вкладом в химию гетероциклических соединений, металлоорганическую химию, а также будут очень полезны для разработки новых катализаторов асимметрического синтеза.

По автореферату нет каких-либо замечаний. Работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне, хорошо структурирована и легко читается. Строение синтезированных соединений подтверждено спектральными методами и рентгено-структурным анализом, поэтому достоверность результатов не вызывает сомнений. Основные результаты работы опубликованы в большом количестве статей и представлялись на ряде международных и всероссийских конференций, автор также имеет патент РФ. Выводы, сделанные автором по результатам исследования, обоснованны и соответствуют наиболее важным полученным результатам.

Таким образом, диссертационное исследование И. А. Утеповой представляет собой завершённую высококвалифицированную научно-исследовательскую работу, которая по актуальности, научной новизне, практической значимости, объёму и уровню выполненных исследований и достоверности полученных результатов полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор – Ирина Александровна Утепова заслуживает присвоения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Ведущий научный сотрудник
Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН,
д.х.н. по специальности
02.00.03 – органическая химия



А.М. Старосотников

Старосотников Алексей Михайлович,
119991, Москва, Ленинский просп., 47
Тел. (499)135-53-39,
e-mail: alexey41@list.ru
08.11.2017

Подпись д.х.н. А.М. Старосотникова заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН,

к.х.н.



И. К. Коршевец