

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Леушиной Евгении Андреевны «Модификация дипиррометенов: реакция нуклеофильного замещения, синтез новых лигандов и компонентов каталитических систем» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Создание новых каталитических систем является одной из базовых задач органической химии. Во многих сложных катализаторах комплексообразующая структура и заместители в ней, изменяя геометрию и электронную плотность системы, оказывают весьма существенное влияние на каталитическую активность и хемоселективность в различных процессах. Диссертационная работа Леушиной Е. А. как раз и посвящена изучению методов модификации подобных хелатных систем - дипиррометенов, дальнейшим изучением их физико-химических характеристик, и синтезу комплексов полученных хелатов с ионами различных металлов.

На первом этапе исследования диссертант оптимизирует уже известные методы получения дипиррометенов- на первой стадии проводится катализируемая кислотой конденсация двух молекул пиррола с ароматическим альдегидом, затем следуют стадии хлорирования N-хлорсукцинимидом и заключительное окисление в целевой продукт.

Далее автор показал, что хлорированные по первому и девятому положениям пиррометены взаимодействуют с различными тиолами, причем имеет место замещение обоих атомов галогена и образование соответствующих бис-сульфидов с высокими выходами. В отличие от сульфидов вторичные амины замещают только один атом галогена даже в жестких условиях с большим избытком амина.

Авторы предприняли предприняли попытки объяснить такой ход реакции, используя представления о таутомеризации дипиррометенов. В данной части работы использованные методы выглядят недостаточными, не

использованы, в частности методы МКССП, а также методы возмущения Меллера-Плессета второго порядка. Кроме того, в экспериментальной части отсутствует упоминание о том, что выполнялось решение колебательной задачи для оптимизированных структур.

По-видимому, кандидатская диссертация Е.А. Леушиной является лишь началом исследования оптических свойств сильно несимметричных дипиррометенов. Положительным моментом является то, что в диссертации впервые обнаружена двухполосная структура оптических спектров этих соединений, и, кроме того, спектр флуоресценции явно указывает на то, что он связан с возбуждённым состоянием именно минорной полосы, которая, вероятно, для всех ранее исследованных соединений этого ряда "спрятана" в широкую полосу поглощения, по-видимому, отвечающую сразу нескольким переходам.

Много усилий было потрачено для выяснения природы этой полосы: показано, что её образование не связано с димеризацией, были исследованы зависимости соотношения полос поглощения от полярности растворителя, от структуры дипиррометена. Показано, что существенным является наличие в боковом заместителе дополнительной группы, способной образовывать водородные связи; в этом случае наблюдается изменение соотношения полос " ~ 530 нм" и " ~ 440 нм" для некоторых растворителей. В качестве пожелания можно упомянуть, что на уровне данной многовекторной работы приведение этих первоначальных данных вполне оправдано, однако, в ходе дальнейших исследований можно было бы попытаться проследить зависимость найденных параметров оптических спектров от различных функций растворителей, известных в литературе.

Показано, что при протонировании дипиррометенов сигналы орто-протонов ароматического заместителя при атоме азота смещаются в сильное поле. Этот интересный факт автор объясняет результатами оптимизации геометрии с помощью расчётов методом функционала плотности, привлекая

соответствующие двугранные углы (стр. 94) и концепцию анизотропного влияния дипиррометена на химические сдвиги указанных протонов. Однако, в программе Gaussian есть возможность непосредственного расчёта химических сдвигов, и автор не указал, почему он её не использовал.

В работе проведено систематическое исследование зависимости констант спин-спинового взаимодействия от полярности гетероцикла, которое прослеживается на примере исходных соединений, симметричных продуктов замещения серными нуклеофилами, несимметричных соединений – продуктов замещения азотистыми гетероциклами, а также комплексов дипиррометенов с металлами. Показано также, что, несмотря на небольшую разницу в значениях, данные константы могут служить надёжным признаком распределения электронной плотности в гетероциклах.

В заключительной части исследования диссертант получает никелевые и кобальтовые комплексы ранее синтезированных лигандов, изучает их спектральные и электронные свойства, а также получает родиевый комплекс и изучает его каталитическую активность в реакции гидроформилирования октена. На этом этапе было установлено, что данный комплекс проявляет активность, сравнимую с активностью металлического родия и его комплекса с трифенилфосфином.

В целом диссертация производит хорошее впечатление. Успешно решены трудоемкие задачи синтеза лигандов, их комплексов с металлами и доскональное изучение их спектральных и электронных свойств. Исследование выполнено с привлечением новейших физико-химических методов (включая новейшие методы спектроскопии ЯМР, а также РСА и весьма изощренные методы квантово-механических расчетов), и достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Литературный обзор посвящен методам синтеза и функционализации дипиррометенов и читается с большим интересом, достаточно полно иллюстрируя основные направления и закономерности, а также

тематическую специфику. Автореферат и научные публикации автора отражают основное содержание диссертации.

К выполненной работе у оппонента имеются следующие замечания: 1. При объяснении различной реакционной способности тиолов и вторичных аминов в реакциях с дихлоридами дипиррометенов диссертант привлекает эксперименты ЯМР по изучению таутомерного равновесия, а также квантовомеханические расчеты, что представляется пустой тратой времени. И без того понятно, что введение одной аминогруппы в полисопряженную систему настолько повышает ее электронную плотность, что замещение второго атома хлора полностью ингибируется. Очевидно, что +M эффект у тиольного заместителя намного меньше, а нуклеофильность тиолов намного выше чем у аминов, что и объясняет разницу в реакционной способности. 2. И в диссертации и в автореферате соискатель анонсирует полученные комплексы как потенциальные эффективные катализаторы. При этом исследование каталитических свойств проведено очень скупо и очевидных преимуществ перед уже применяемыми катализаторами не выявлено. Возможно, следовало бы существенно уменьшить объем различных орбитальных квантово-механических расчетов и электрохимических экспериментов, носящих спекулятивный характер и превратившихся в работе в самоцель, и резко увеличить объем исследования каталитических процессов.

Указанные замечания, однако, не изменяют высокой положительной оценки работы, которую можно рассматривать как оригинальное "разведывательное" исследование, которое по актуальности, степени новизны и достоверности полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор- Леушина

Евгения Андреевна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03- Органическая химия.

Ф.И.О. составителя	Колдобский Андрей Борисович
Почтовый адрес:	119991 Москва, ул.Вавилова, д.28
	+74991359251
Адрес электронной почты:	andikineos@rambler.ru
Наименование организации	ФГБУН Институт Элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
Должность:	ведущий научный сотрудник, доктор химических наук

Подпись А. Б. Колдобского заверяю.

Ученый секретарь

Института элементоорганических соединений

им. А. Н. Несмеянова РАН

доктор химических наук



С.Е.Любимов

В диссертационный совет Д 501.001.97 при
Федеральном государственном бюджетном
образовательным учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова»
от Колдобского Андрея Борисовича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Леушиной Евгении Андреевны на тему: «Модификация дипиррометенов: реакция нуклеофильного замещения, синтез новых лигандов и компонентов каталитических систем», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Колдобский Андрей Борисович, гражданин РФ
2. Ученая степень: доктор химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия).
3. Ученое звание: нет.
4. Основное место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Лаборатория тонкого органического синтеза (№ 109).
5. Должность: ведущий научный сотрудник
6. Адрес места работы: 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28;
<https://ineos.ac.ru>
7. Тел.: +7 499 135 9251 ; e-mail: andikkold@rambler.ru.
8. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
 1. Tomilin D. N., Gotsko M. D., Sobenina L. N., Ushakov I. A., Afonin A. V., Soshnikov D. Y., Trofimov A. B., Koldobsky A. B., Trofimov B. A. N-Vinyl-

- 2-(trifluoroacetylenyl)pyrroles and E-2-(1-bromo-2-trifluoroacetylenyl)pyrroles: Cross-coupling vs. addition during C–H-functionalization of pyrroles with bromotrifluoroacetylene in solid Al₂O₃ medium. H-bonding control // J. Fluor. Chem. - 2016. - V. 186. - P. 1-6. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2016.03.012.
- Tomilin D., Soshnikov D., Trofimov A., Gotsko M., Sobenina L., Ushakov I., Afonin A., Koldobsky A., Vitkovskaya N., Trofimov B. Aluminium oxide-mediated cross-coupling of pyrroles with 1-bromo-2-(trifluoroacetyl)acetylene: a quantum-chemical insight // Mendeleev Communications. - 2016. - №26. - P. 480-482.
 - Sandulenko I. V., Semenova D. V., Zelentsova M. V., Moiseev S. K., Koldobskii A. B., Peregudov A. S., Bushmarinov I. S., Kalinin V. N. Reactions of thebaine derivatives with trifluoroacetyl acetylenes: 4+2 -addition solely // J. Fluor. Chem. - 2016. - V. 189. - P. 7-12. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2016.07.015.
 - Филатова А.Н., Колдобский А.Б. Изучение возможных методов синтеза 1-галоген-2-цианокарбонилацетиленов // Успехи в химии и химической технологии. - 2013. - Т. 27. - № 4. - С. 102-104.
 - Koldobskii A. B., Tsvetkov N. P., Solodova E. V., Verteletskii P. V., Godovikov I. A., Kalinin V. N. Synthesis of novel beta-dialkylamino-alpha,beta-unsaturated trifluoromethylketones containing cyclobutene fragment and their reactions with organolithium and Grignard reagents // Tetrahedron. - 2010. - V. 66. - №19. - P. 3457-3462. DOI: 10.1016/j.tet.2010.03.026.

Доктор химических наук

А.Б. Колдобский



Колдобский А.Б. Колдобского

Секретарь

Лидимов С.Е. / Лидимов