

Отзыв

на автореферат диссертации Лубова Дмитрия Петровича

«Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп на основе *трис*-пиридилметиламиновых комплексов палладия»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Разработка подходов к селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп является крайне важной задачей современного органического синтеза. В особенности данное направление исследований важно для синтеза функционализированных биологически активных соединений – потенциальных фармпрепаратов, поскольку в перспективе позволит проводить селективную функционализацию на поздних стадиях синтеза. Диссертационная работа Лубова Дмитрия Петровича посвящена изучению возможностей использования металлокомплексных палладиевых катализаторов для решения вышеописанной задачи. Научная актуальность и новизна представленной работы не вызывают сомнений, поскольку к моменту её начала процессы селективного С-Н окисления комплексами палладия были мало изучены по сравнению с каталитическими системами на основе железа и марганца, которыми научный коллектив, в котором работает диссертант, занимается уже много лет. Полученные результаты, бесспорно, очень важны для дальнейшего развития данной области исследований. Говорить о практической значимости полученных результатов в ближайшей временной перспективе ещё рано, но это и неудивительно для фундаментального научного исследования. В более отдалённой же перспективе исследованные в работе реакции селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп комплексами палладия вполне могут найти себе место в арсенале химиков-синтетиков. Достоверность представленных результатов бесспорна и подтверждается фактом их публикации в таких престижных журналах как *Journal of Catalysis*, *Organic Letters*, *ChemCatChem* и *Dalton Transactions*. Стоит также отметить междисциплинарность работы, находящейся на стыке катализа, органической, неорганической и физической химии.

После прочтения автореферата у меня возник ряд вопросов и комментариев по представленной работе:

1. Результаты окисления производных этилбензола **9a-9h** с различными заместителями в ароматическом кольце (Раздел 2, стр. 10, Схема 2) в теории должны позволить сопоставить влияние электронных и стерических эффектов на эффективность протекания реакции. Так, важность стерических факторов показана на примере ряда

- заместителей p-Me, m-Me, o-Me, в котором конверсия субстрата и выход целевого продукта падают. В то же время влияние электронных эффектов заместителей не столь однозначно: так, прослеживается негативный эффект как электроноакцепторных заместителей Cl, Br и NO₂, так и электронодонорных заместителей Me и особенно OMe. Чем можно объяснить такой результат? Можно ли сделать вывод на основании полученных результатов, какие эффекты заместителей более значимы для эффективного окисления – стерические или электронные?
2. Можно заметить, что на корреляционной зависимости Брауна-Окамото (Раздел 4, стр. 20, Рисунок 2) отсутствуют результаты для производных этилбензола с заместителями o-Me и OMe, хотя эксперименты по окислению этих субстратов проводились. Каковы причины этого?
 3. При окислении субстрата **9I** практически количественно образуется лактон **10I** (Раздел 2, стр. 10, Схема 2). Почему в таких условиях не происходит дальнейшего окисления продукта во фталевый ангидрид?
 4. Почему в работе были использованы именно β-полифторированные спирты в качестве растворителя? Данный выбор не выглядит очевидным. Можно ли добиться сходных эффектов при использовании обычных алифатических спиртов?
 5. Почему при окислении субстрата **36** (Раздел 3, стр. 16, Схема 8) преимущественно реагирует именно указанное третичное положение, а не другие (коих там несколько)? Образуются ли побочные продукты окисления по другим положениям?
 6. Почему в субстратах **48** и **52** окисляется именно положение C7, а не кумильная группа (Раздел 3, стр. 18, Схемы 10 и 11)? Казалось бы, исходя из полученных в диссертации результатов, третичная бензильная группа должна окисляться лучше вторичной.
 7. Исходя из предложенного механизма окисления (Раздел 4, стр. 22, Схема 14), третий пиридилметилловый фрагмент является необходимым для протекания реакции, хотя он и не связывается с палладием в исходном комплексе. Было бы интересным подтвердить это предположение, получив комплекс Pd со структурным аналогом использованных в работе лигандов, содержащим только три потенциально донорных атома азота вместо четырёх. Проводились ли такие эксперименты в представленной работе?
 8. В предложенном механизме окисления (Раздел 4, стр. 22, Схема 14) участвует ряд радикальных частиц. Можно ли их детектировать с помощью метода ЭПР, либо подтвердить образование радикальных интермедиатов с использованием метода спиновых ловушек? Проводились ли такие эксперименты в представленной работе?

9. Было бы интересным подтверждение предложенного каталитического цикла окисления (Раздел 4, стр. 22, Схема 14) путём квантовохимических расчётов поверхности потенциальной энергии. Проводились ли такие исследования в представленной работе?

Автореферат хорошо структурирован и написан хорошим языком. Тем не менее, встречается небольшое количество опечаток и недочётов технического характера:

1. Для соединений **10e-10h** не указано положение заместителей в ароматическом кольце (Раздел 2, стр. 10, Схема 2).
2. В структуре продукта **33** (Раздел 3, стр. 14, Схема 5) допущена опечатка, вместо CH_3 группы должна быть группа CF_3 .
3. Допущена опечатка (несогласование падежей) во фразе «Абсолютная величина ρ^+ указывает на невысокую степень *разделение* заряда» (Раздел 4, стр. 20).

Стоит отметить, что эти вопросы и замечания не затрагивают основных выводов диссертационной работы Лубова Дмитрия Петровича и вынесенных на защиту положений. Таким образом, диссертационная работа Лубова Дмитрия Петровича соответствует критериям, установленным пунктами 9-14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013. Лубов Дмитрий Петрович, несомненно, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Дата составления отзыва: 4 сентября 2024 г.

Сальников Олег Георгиевич

Кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Старший научный сотрудник лаборатории магнитно-резонансной микротомографии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

E-mail: salnikov@tomo.nsc.ru

Почтовый адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А

