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

Диссертационная работа Лубова Д. П. посвящена изучению окисления С-Н связей алкилбензолов, простых алифатических (адамантана, *цис*-1,2-диметилциклогексана и др.), а также некоторых природных соединений действием надкислот в присутствии предложенных и синтезированных соискателем амино-*трис*-пиридиновых комплексов палладия (II). Диссертантом получен ряд из 8-ми таких комплексов и продемонстрировано, что комплекс палладия (II) с простым *трис*-пиридилметиламиновым лигандом эффективно катализирует окисление бензильных CH_2-групп до карбонильных и гидроксилирование третичных бензильных С-Н групп с получением спиртов. Также соискателем было показано, что в присутствии этого катализатора возможно эффективно окислять третичные, активированные вторичные и бензильные С-Н-связи в достаточно сложных природных соединениях. Установлено, что при проведении реакции в полифторированных спиртах (TFE, HPIF) наблюдается ускорение реакций окисления, а также образование простых эфиров вместо спиртов. Помимо этого, в своей работе Дмитрий Петрович на основе результатов кинетических экспериментов (в том числе с изотопно-мечеными соединениями) предложил возможный каталитический цикл реакции С-Н гидроксилирования. Хочется отметить, что поиск катализаторов для селективного окисления С-Н связей с помощью дешевых конечных окислителей представляет собой весьма актуальную задачу современной органической химии, поскольку позволяет, в частности, проводить реакции окисления на поздних стадиях синтеза сложных соединений.

При ознакомлении с авторефератом возник ряд вопросов и комментариев по параграфу 4, в котором описывается изучение механизма реакции:
1) Так, в тексте параграфа встречаются неудачные выражения:
- «Это свидетельствует о том, что бензильный атом водорода лежит на координате реакции…»;
- «…С-Н группа во вторичном спирте «активирована» за счет сверхсопряжения с соседним гетероатомом…»;
- «… что свидетельствует об электронодефицитном переходном состоянии».
2) В работе использовано уравнение Брауна-Окамото и параметры σ^+. Однако, среди выбранных заместителей (*p*- и *m*-Me, H, *p*-Cl, *p*-Br, *p*-NO_2) только для *p*-Me константы σ^+ и σ заметно различаются, для остальных они примерно одинаковы. Почему не были опробованы субстраты с другими донорными заместителями, например, *p*-OMe или *p*-NMe_2?
3) Утверждается, что «для спиртов обмен кислородом с водой не характерен…». Однако, наоборот, это достаточно характерный процесс для третичных и бензильных спиртов в кислых условиях, и, например, в работе 10.1039/D1CY01991K высокая доля внедренного ^{18}O при окислении надкислотами связывается с таким обменом. Поэтому хотелось бы,

чтобы автор подробнее рассказал про контрольный эксперимент, где такого обмена не наблюдалось.

4) В результате экспериментов по окислению в атмосфере $^{18}O_2$ автор заключает, что возможно «…исключить значительный вклад свободнорадикального маршрута окисления кумола…», однако на схеме 14 изображен кумильный радикал в качестве интермедиата.

5) Механизм, изображенный на схеме 14, не объясняет, как происходит встраивание ОН-группы и остатков фторированных спиртов при окислении.

Обозначенные замечания не затрагивают основных положений, результатов и выводов диссертационной работы. Полученные результаты достоверны, обладают научной новизной, теоретической и практической значимостью. Автореферат и опубликованные работы автора полностью соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают его. Таким образом, работа Лубова Дмитрия Петровича соответствует критериям ВАК РФ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук, отвечает требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (ред. от 11.09.2021). Автор диссертационной работы, Дмитрий Петрович Лубов, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Дата составления отзыва: 5 сентября 2024 г.

Воробьев Алексей Юрьевич
Кандидат химических наук,
Заведующий лабораторией фотоактивируемых процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
Почтовый адрес: Россия, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева 9.
Тел.: +7(383)330-93-86; e-mail: vor@nioch.nsc.ru

Подпись Воробьева Алексея Юрьевича заверяю,
Ученый секретарь НИОХ СО РАН

К.х.н. Бредихин Роман Андреевич