

16.11.2023  
n12104-656/2171-01



УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора

Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН  
Член-корр. А.О. Терентьев

«16» ноябрь 2023 года

**Отзыв ведущей организации**  
на диссертационную работу Жеребцова Максима Александровича  
«Синтез, строение и свойства пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их производных», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.3 – Органическая химия (химические науки).

Редокс-активные органические субстраты активно изучаются исследователями многие десятилетия. Они находят применение в разнообразных областях знаний – при создании проводящих материалов, фотохромных переключаемых систем, в органическом синтезе в качестве мягких окислителей или восстановителей и пр. К числу редокс-активных органических субстратов относятся пирокатехины и их окисленные формы – бензохиноны. Данный класс соединений находит применение в полимерной химии в качестве инициаторов и ингибиторов радикальных процессов, а также в координационной химии в качестве редокс-активных лигандов. Свойства, а также и область применения, данных соединений существенно зависят от наличия функциональных групп в пирокатехиновом/хиноновом фрагментах. Соответственно, методология синтеза полифункциональных пирокатехинов/хинонов, а также оценка их реакционной способности на примере антирадикальной активности и координационных возможностей является актуальной задачей.

Диссертационная работа Жеребцова М.А. посвящена синтезу полифункциональных пространственно-экранированных пирокатехинов и о-бензохинонов, являющихся производными катехолкарбоновых кислот. На ряде соединений продемонстрированы антирадикальные свойства новых пирокатехинов, а также продемонстрированы примеры использования новых соединений (пирокатехинов и о-хинонов) в качестве редокс-активных лигандов, на примере синтеза координационных соединений бора, меди (II), цинка (II), сурьмы (V).

Диссертационная работа изложена на 188 страницах и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов выполненного исследования, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 162 ссылки. Общее содержание работы достаточно полно отражено в рисунках и таблицах. Полученные результаты подробно обсуждены в соответствующих разделах и обобщены в выводах.

При выполнении диссертационной работы Жеребцовым М.А. был получен ряд новых результатов, имеющих высокую научную и прикладную значимость. Была

продемонстрирована возможность получения пространственно-экранированных пирокатехинов и о-бензохинонов, содержащих два третичных заместителя и функциональный заместитель, являющийся производным карбоксильной группы; развиты синтетические подходы к получению производных о-бензохинонов, содержащих 1,1,4,4-тетраметилбутан-1,4-диильный фрагмент, в том числе обнаружена изомеризация 3,4,5- в 3,4,6-замещенные пирокатехины. Полученные соединения, содержащие COOH-группу, а также бензоксазольный и имидазольный фрагменты открывают путь к получению полиядерных координационных соединений на основе редокс-активных лигандов с заданными редокс-характеристиками, а ряд из синтезированных соединений может найти применение при дизайне биологически-активных соединений, обладающих в том числе антирадикальной активностью.

В своей работе автор демонстрирует ряд подходов для синтеза функциональных пирокатехинов и о-хинонов, содержащих два третичных заместителя в положениях 3,5-, 3,6-, а также 4,5- и 3,4. Им разработаны и масштабированы методики получения прекурсоров для синтеза полифункциональных пирокатехинов/о-хинонов - катехолальдегидов и их защищенных аналогов, а также производных бромбензола. Жеребцовым М.А. впервые получена и структурно охарактеризована окисленная форма пирокатеховой кислоты. Разработанная методология открывает путь к получению акцепторных пространственно-экранированных пирокатехинов и о-хинонов, содержащих дополнительные координирующие фрагменты, например, фенантролиновый. Автором продемонстрировано разнообразие формируемых структур, получаемых на основе новых соединений – как за счет формирования классических катехолатных комплексов, так и с вовлечением функциональных групп диоксоленового лиганда, в том числе с возможностью получения би- и тетраядерных соединений. В работе также наглядно продемонстрировано влияние расположения объемного третичного алкильного заместителя и имидазольного фрагмента на строение и свойства формируемых редокс-активных субстратов, что открывает путь к дизайну полифункциональных соединений на основе редокс-активных лигандов.

Таким образом, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Жеребцова М.А. несомненны. В работе автор использовал простые и доступные субстраты, а большинство синтезов проводил на воздухе. Это позволяет масштабировать многие из методик получения соединений и использовать их в дальнейшем в координационной химии и химии полимеров. Свойства полученных соединений автор изучал с использованием современных физико-химических методов исследования, что обуславливает достоверность представленных в работе результатов и правомерность сделанных выводов.

По работе имеются лишь отдельные замечания и комментарии носящие непринципиальный или дискуссионный характер, и не снижающие общее полностью положительное впечатление от работы, а именно:

1. Несколько необычно использование соискателем местоимений «мной» (стр. 8), «я» (стр. 67), все-таки, несмотря на то, что работа имеет права рукописи, в ее подготовке наверное принимал участие как минимум также научный руководитель.

2. Странно в диссертации смотрится использование английских аббревиатур при наличии устоявшихся русских, например, «DMSO» вместо «ДМСО». Кроме того, на схемах также используются термины на английском: «alkylation» (схема 1.2.6), «Isobutene»

(схема 1.2.8), «condensation» (схема 1.3.6), «Hexane» (схема 2.3.6), «chain break» (схема 2.4.1).

3. Отдельные жаргонизмы и просторечивые выражения: «зацикленная и расцикленная форма», «координироваться на...»

4. Стр. 48-49: «расстояние Br(1)...Br(2)\* составляет 3.59 Å, что значительно меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов элементов 3.94 Å». Первая цифра, безусловно, меньше второй, но возникает вопрос, действительно ли значительно. В качестве ответа автор мог бы привести примеры типичных или близких длин галогенных связей такого типа.

5. Стр. 67: имеет ли смысл приводить расчетные значения энергий, имеющих двенадцать значащих цифр?

6. Стр. 78: «Для соединения 32 первый потенциал восстановления является необратимым, тогда как второй потенциал частично обратим» - что подразумевает понятие обратимости потенциала?

7. Стр. 79 – чем обусловлен выбор в качестве кислоты именно CF<sub>3</sub>COOH?

8. Стр. 87: «Соединения 99-102 выделены в виде кристаллов красного цвета, а 102 в виде кристаллов бежевого цвета.» Так какой все-таки цвет у соединения 102? (Возможно опечатка?)

9. Стр. 105: «Химические сдвиги приведены в шкале δ (м.д.) относительно дейтерированного растворителя в качестве внутреннего стандарта.» Непонятно, как дейтерированный растворитель мог использоваться в качестве внутреннего стандарта в <sup>1</sup>H ЯМР. Возможно речь идет о присутствующем остатке недейтерированного? Кроме того, возможно все-таки не относительно растворителя, а ТМС?

Сделанные замечания не затрагивают основные выводы и не подвергают сомнению актуальность, научную новизну и практическую значимость полученных результатов. В целом представленная диссертация является законченным исследованием, выполненным на высоком экспериментальном и теоретическом уровне.

По результатам диссертации опубликовано 19 печатных работ, среди которых 4 статей (еще одна находится в печати) в рецензируемых научных журналах и 15 тезисов докладов. Материалы исследований широко обсуждены на профильных научных конференциях международного и всероссийского уровней. Таким образом, **полнота апробации результатов проведенных исследований сомнений не вызывает**.

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации. Выводы, сделанные по результатам работы, вполне логичны и обоснованы.

Таким образом, представленная диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития органической химии, а именно разработаны и охарактеризованы новые редокс-активные органические соединения, производные пространственно-экранированных пирокатехинов/хинонов, которые могут быть использованы в качестве перехватчиков радикалов и редокс-активных лигандов при построении полиядерных комплексов на их основе. По своей тематике, целям и решаемым задачам, а также полученным результатам диссертация соответствует пунктам 1, 3 и 7 паспорта специальности 1.4.3 – органическая химия.

На основании изложенного выше можно заключить, что диссертационная работа Жеребцова Максима Александровича: «Синтез, строение и свойства пространственно-

экранированных катехолкарбоновых кислот и их производных» соответствует критериям 9 - 14, которым должны отвечать диссертации на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Жеребцов Максим Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия (химические науки).

Диссертация М.А. Жеребцова: «Синтез, строение и свойства пространственно-экранированных катехолкарбоновых кислот и их производных» и отзыв были обсуждены на заседании Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул ФГБУН Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН (27.10.2023 протокол №2).

Кандидат химических наук по специальности  
02.00.03 – органическая химия,  
Заместитель заведующего Лаборатории химии  
карбенов и других нестабильных молекул №1  
ИОХ РАН, старший научный сотрудник

Михаил Александрович Сыроешкин

«16» 11 2023 года

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47; Тел.: +7 499 137-29-44  
e-mail: syroeshkin@ioc.ac.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Подпись с.н.с. Сыроешкина М.А заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН,  
кандидат химических наук

«16» 11



Коршевец Ирина Константиновна