

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Асаченко Андрея Федоровича «Металлокомплексный катализ без использования органических растворителей в синтезе функционализированных арен», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 — «Органическая химия».

Диссертационная работа Асаченко А.Ф. посвящена чрезвычайно интересной и актуальной научной теме – разработке новых методов каталитического образования связи углерод-углерод и углерод-гетероатом с учетом требований «зеленой» химии. Основу данной работы является развитие реакций аминирования по Бухвальду-Хартвигу и реакций кросс-сочетания Сузуки-Мияура, которые представляют собой главнейшие пути развития металлокомплексного катализа. Беспрецедентное развитие методологий гомогенного катализа в течение последних десятилетий является одним из самых убедительных доказательств его эффективности и востребованности в органическом синтезе. Таким образом, *актуальность* настоящего исследования, отраженная во **Введении**, не вызывает сомнений. Бесспорна и *научная новизна* использованных подходов, поскольку впервые предпринято целенаправленное, комплексное изучение каталитических систем для проведения разнообразных металл-катализируемых процессов в воде либо вообще без растворителя.

Работа Асаченко А.Ф. состоит из трех главных разделов: а) палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания в воде, б) палладий-катализируемые реакции кросс-сочетания без использования растворителей, в) реакции, катализируемые комплексами меди и золота, без использования растворителей. Внутри из каждого больших разделов автор рассматривает различные процессы, систематизируя их по типу реакции и по строению реагентов. Основные достижения диссертанта можно сформулировать следующим образом.

1) В части кросс-сочетания по Сузуки-Мияура в воде им исследована серия комплексов палладия с ННС-лигандами, в результате оптимизации был выбран один, с 6-членным *er*-ННС-лигандом, который был успешно применен для получения производных пиридина, пиримидина, пиразина, пиридазина, хинолина, тиофена, в том числе, и при использовании хлорзамещенных гетероароматических соединений. Также Асаченко А.Ф. синтезировал большую серию 4- и 5-галоген-1,2,3-триазолов и блестяще продемонстрировал применимость того же катализатора для образования широкой гаммы полностью замещенных триазолов.

2) При оптимизации условий реакции Сузуки-Мияура без растворителя им обнаружено, что наиболее эффективным является простой комплекс $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, и в результате осуществлен синтез различных биариллов и арилпроизводных азотсодержащих

гетероциклов с выходами от высоких до количественных. Аналогичным образом проведен и синтез полностью замещенных триазолов.

3) По реакции Мияура между арилгалогенидами и бис(пинаколато)дибором с отличными выходами получена серия борорганических соединений, в реакцию успешно вводились как арилбромиды, так и арилхлориды. Это позволило применить данный процесс и для гомосочетания с образованием биариллов.

4) Центральным по значимости в диссертационной работе можно считать аминирование по Бухвальду-Хартвигу без использования растворителей. Так, в реакции с арилхлоридами успешно введены различные вторичные амины, найдены условия для диарилрования первичных аминов, точной подстройкой каталитической системы достигнуто селективное моноарилрование первичных аминов, с рядом (гетеро)арилдибромидов в одну стадию синтезированы азотсодержащие полиядерные гетероциклические соединения. Наконец, автором найдены условия получения анилидов из фенилбензоата. В различных процессах наиболее эффективными катализаторами оказываются и простейший ацетат палладия, и существенно более сложные карбеновые комплексы палладия, что свидетельствует о тщательности отработки каталитических условий. Чрезвычайно высокие выходы подавляющего большинства продуктов аминирования поражают, а те из них, что приближаются к количественным, позволяют утверждать, что жесткие требования «зеленой» химии могут быть выполнены как на стадии синтеза, так и на стадии выделения продуктов реакции.

5) В работе получен широкий спектр оловоорганических производных аренов и гетероаренов, которые были введены в реакцию Стилле с арил- и гетероарилгалогенидами. Данный процесс также проводился без растворителя и в присутствии простого катализатора ацетата палладия, в результате автором получены разнообразные продукты кросс-сочетания в основном с очень высокими выходами. При модификации метода в однореакторный синтезированы и продукты гомосочетания.

6) Успешный синтез карбенового комплекса золота позволил диссертанту осуществить каталитическое гидрогидразинирование алкинов без использования растворителя, а сходный по строению карбеновый комплекс меди (содержащий восьмичленный гетероцикл) дал возможность провести реакции азид-алкинового циклоприсоединения, в том числе и для получения полиарилтриазолов.

Выводы, представленные в заключительной части автореферата диссертации, полно и достаточно подробно характеризуют основные достижения работы. Вообще, следует подчеркнуть, что весь материал в автореферате хорошо систематизирован, в конце каждого параграфа имеются краткие и емкие выводы, полученные экспериментальные данные изложены четко, что способствует общему сугубо благоприятному впечатлению, производимого данной работой.

В автореферате отсутствуют серьезные недочеты. Можно отметить только шероховатости стиля в некоторых местах, а также задать автору ряд уточняющих вопросов. Например, не было ли предпринято дальнейших попыток оптимизации условий в тех, впрочем, весьма редких случаях, когда оптимизированные для других пар реагентов условия приводят к недостаточно высоким выходам? Или как можно объяснить, что в реакции Мияура по синтезу борорганических производных использован комплекс нульвалентного палладия $Pd(dba)_2$, в то время как в one-pot процессе при гомо-сочетании арилгалогенидов применялся двухвалентный палладий $Pd(OAc)_2$, при этом фосфиновые лиганды в обоих случаях были одинаковыми (DPEPhos или XPhos)? Однако, совершенно очевидно, что данные вопросы являются лишь уточняющими и не могут рассматриваться как недостатки.

По актуальности темы, научной новизне, объему выполненных исследований, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической значимости полученных результатов диссертация Асаченко Андрея Федоровича «Металлокомплексный катализ без использования органических растворителей в синтезе функционализированных аренов», представленная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.03 – «Органическая химия» полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Асаченко Андрей Федорович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.03 – «Органическая химия»

В.н.с. д.х.н. каф. органической химии
(специальность 02.00.03 – органическая химия)
Химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова

Аверин Алексей Дмитриевич

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова» химический факультет МГУ
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
Тел. (495) 939 11 39
e-mail: alexaveron@yandex.ru

