

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Асаченко Андрея Федоровича

«Металлокомплексный катализ без использования органических растворителей в синтезе функционализированных арен»

представленной на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 –органическая химия

Диссертация А. Ф. Асаченко посвящена разработке общей эффективной методологии проведения наиболее распространенных в современной синтетической химии реакций кросс-сочетания (Сузуки, Мияуры, Хартвига, Стилле), приводящих к образованию новых связей углерод-углерод, углерод-бор, углерод-олово и углерод-азот без использования органических растворителей при катализе доступными комплексами переходных металлов, содержащими *N*-гетероциклические карбеновые и фосфиновые лиганды. Систематически исследовано влияние размера цикла и стерических особенностей карбеновых лигандов на каталитическую активность комплексов. Варьирование этих параметров позволило найти оптимальные катализаторы для исследуемых процессов. Разработанные условия, помимо очевидных экологических и экономических преимуществ, в ряде случаев не только не уступают, но и превосходят по эффективности существующие классические методы. Разработанные методики позволяют выделять продукты из реакционных смесей перегонкой (видимо, с подогревом холодильника и куба, а также сублимацией, поскольку судя по структурам продукты должны быть в основном твердые). В большинстве случаев используются малые загрузки катализаторов, за счет чего стоимость катализатора перестает играть роль. Остроумным решением для осуществления C–N сочетания явилась разработка «смешанных» катализаторов с двумя типами лигандов: *N*-гетероциклического карбена и электроно-обогащенного стерически затрудненного фосфина. Отдельно стоит раздел по [3+2]-циклоприсоединению азидов к алкинам, однако его роднит с остальным блоком способ проведения процесса без растворителей, либо в технологически упрощенном по сравнению с классикой варианте. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, выводы диссертации справедливы и обоснованы. Несмотря на технологический посыл исследования, работу вполне можно квалифицировать как фундаментальную.

В качестве замечаний к автореферату можно отметить следующее. (1) При перечислении фосфиновых лигандов автор называет соль три-*трет*-бутилфосфония $\text{Bu}^t_3\text{P}\cdot\text{HBF}_4$, хотя с истинных позиций лигандом является три-*трет*-бутилфосфин, а эта

соль – просто удобная форма использования этого неустойчивого фосфина при увеличенной загрузке основания; неспециалистов такое может смутить. (2) В систематических названиях при написании некорректно используются частицы *орто-*, *мета-* и *пара-*: если речь идет о названии соединения, их необходимо сокращать до первой буквы (например, *n*-броманизол), в остальных случаях они выписываются полностью (например, *орто*-положение, *мета*-заместитель). (3) «Дигидроксисборильные» соединения называются то «арилборными» кислотами (школа И. П. Белецкой), то «арилбороновми» кислотами (вопрос исследован редакторами журнала «Известия АН, серия химическая»); как бы то ни было, желательна унификация в пределах работы.

Вместе с тем, эти замечания не снижают выгодную оценку работы. Проведенное исследование выполнено на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, а диссертация соответствует всем требованиям предъявляемым ВАК к докторским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения учёных степеней» (постановление Правительства РФ № 842 от 24.07.2013 в редакции постановления Правительства РФ №335 21.04.2016, п.п. 9-14). Основная часть работы опубликована в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Таким образом, Асаченко Андрей Федорович вполне заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 –органическая химия.

Ведущий научный сотрудник
 лаборатории тонкого органического синтеза ИОХ РАН № 11,
 доктор хим. наук

Васильев — А. А. Васильев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
 Институт органической химии имени Н. Д. Зелинского
 Российской академии наук (ИОХ РАН)
 119991 Москва, Ленинский пр. д. 47
 Тел. + 7-499-1372944, факс +7-499-1355328, e-mail: vasiliev@ioc.ac.ru.

Подпись А. А. Васильева заверяю
 Ученый секретарь ИОХ РАН



И. К. Коршевец

03 октября 2019г