

Утверждаю

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
органической химии им. Н.Д.Зелинского  
Российской академии наук

17.09.19 N/2104-303/9311-30

Академик, доктор химических наук



Егоров М.П.

“05” сентября 2019 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

На диссертацию Асаченко Андрея Федоровича «Металлокомплексный катализ без использования органических растворителей в синтезе функционализированных аренов», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия

Современное развитие химической индустрии, отличающееся высоким уровнем и темпами создания новых наукоемких технологий, привело к существенной трансформации традиционных принципов органического синтеза. В последнее десятилетие особое значение приобрели разработка безотходных и экологически безопасных химических технологий на основе металлокомплексного катализа.

Использование органических растворителей в большинстве каталитических химических процессов оказывает наиболее заметное негативное воздействие на окружающую среду, составляя на сегодняшний день основную долю образующихся химических отходов. Высокие материальные и энергетические затраты, требуемые для утилизации больших объемов растворителей (часто высокотоксичных), многократно увеличивает стоимость целевых продуктов. Уменьшение объема традиционных органических растворителей или, в идеальном случае, их полное отсутствие в реакционной среде способно не только существенно минимизировать указанные выше проблемы, но и привести к

улучшению таких технологически важных параметров, как уменьшение загрузки катализатора, увеличение скорости реакции, и, как следствие, повышение производительности химического процесса в целом.

Диссертационная работа Асаченко А.Ф. посвящена разработке новой универсальной и экологически безопасной методологии образования связей углерод-углерод и углерод-азот в синтезе ароматических и гетероароматических соединений, обладающих высоким потенциалом использования в наиболее инновационных отраслях науки и техники, с применением металлокомплексного катализа без использования органических растворителей.

Основные достижения работы, которые позволяют считать ее актуальным современным исследованием, связаны с созданием автором нового научного направления по разработке металл-катализируемых методов образования связей углерод-углерод и углерод-гетероатом без использования органических растворителей. Успешное решение этой задачи дает возможность существенного продвижения в реализации стратегии природосбережения и устойчивого развития, а также способствует реализации приоритетных направлений научно-технологического развития Российской Федерации: по переходу к новым материалам и противодействию техногенным угрозам за счет создания технологий, в которых не используются токсичные и пожароопасные растворители.

Проведенное систематическое исследование, обеспечивающее научную новизну и практическую значимость работы, позволило решить ряд задач:

1) разработан метод синтеза биарильных соединений по реакции Сузуки-Мияуры в воде;

2) разработаны методы синтеза биарильных соединений по реакции Сузуки-Мияуры и Стилле, ароматических аминов по реакции Бухвальда-Хартвига, арилборпинаколатов по реакции Мияуры, а также трибутиларилстаннанов без использования растворителей;

3) разработан метод катализируемого комплексами золота гидрогидразинирования алкинов без использования растворителей;

4) разработан метод катализируемого комплексами меди циклоприсоединения алкинов к арилазидам без использования растворителей. Разработаны условия для CuAAC полимеризации ароматических бисазидов с

ароматическими диацетиленами без использования растворителей, что открывает новые области применения ароматических политриазолов в создании композиционных материалов. Найдены синтетические подходы, позволяющие в одну стадию получать труднодоступные азидо-, ацетилено- и азид-ацетиленотриазолы из соответствующих симметричных ароматических диазидов и диацетиленов;

5) проведено систематическое исследование методов синтеза новых типов лигандов, N-гетероциклических карбенов с расширенным циклом (6-, 7-, 8-), их комплексов с переходными металлами, применимость комплексов в реакциях кросс-сочетания и активации ацетиленов без использования растворителей;

б) исследована применимость новых синтетических методов и подходов в актуальных прикладных направлениях: синтезе фармацевтических субстанций, создании компонентов конструкционных материалов и материалов для органической электроники.

Результаты диссертационной работы позволяют сделать заключение, что в настоящее время проведение металл-катализируемых реакций без использования органических растворителей перешло из разряда единичных примеров в самостоятельную методологию. В работе было показано, что отказ от органических растворителей позволяет проводить реакции более эффективно, селективно, упростить процедуры синтеза и очистки, получать соединения за меньшее количество стадий, чем в случае классических методов проведения реакций в растворах. Полученные результаты открывают новые перспективы для расширения применимости методов и подходов химии без растворителей на новые классы металлокатализируемых органических превращений.

Использованные экспериментальные подходы, ЯМР, ИК, УФ спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, термогравиметрия, а также дифференциальная сканирующая калориметрия определяют высокий уровень работы и достоверность полученных результатов.

Диссертация состоит из введения, 3-х глав обсуждения результатов работы, экспериментальной части, выводов и списка литературы (663 наименования). Работа содержит 41 таблиц, 7 рисунков и 86 схем.

В диссертации отсутствует единый литературный обзор, литературные

данные привлекаются в ходе обсуждения собственных результатов, то есть реализуется единое обсуждение методов проведения металлокатализируемых реакций без органических растворителей – замены органических растворителей на воду и проведение реакций в расплаве.

В первой главе обсуждается разработка метода синтеза биарильных соединений по реакции Сузуки-Мияуры в воде, а также регио- и стереоселективная димеризация арилацетиленов в (E)-1,3-енины.

Во второй главе обсуждается разработка методов синтеза биарильных соединений по реакции Сузуки-Мияуры и Стилле, ароматических аминов по реакции Бухвальда-Хартвига, арилборпинаколатов по реакции Мияуры, а также трибутиларилстаннанов без использования растворителей.

В третьей обсуждаются результаты по разработке метода катализируемого комплексами золота гидрогидразинирования алкинов без использования растворителей. Был разработан метод катализируемого комплексами меди циклоприсоединения алкинов к ариламидам без использования растворителей. Были разработаны условия для CuAAC полимеризации ароматических бисазидов с ароматическими диацетиленами без использования растворителей, что открывает новые области применения ароматических политриазолов в создании композиционных материалов. Кроме того, найдены синтетические подходы, позволяющие в одну стадию получать труднодоступные азидо-, ацетилено- и азидо-ацетиленотриазолы из соответствующих симметричных ароматических диазидов и диацетиленов.

Во всех трех главах было проведено систематическое исследование методов синтеза новых типов лигандов, N-гетероциклических карбенов с расширенным циклом (6-, 7-, 8-), их комплексов с переходными металлами, применимость комплексов в каталитических реакциях. Была исследована применимость новых методов в актуальных прикладных направлениях: синтезе фармацевтических субстанций, создании компонентов конструкционных материалов и материалов для органической электроники.

Содержательная часть диссертации завершается выводами. Четвертая глава представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены методики

синтеза соединений, данные их анализа физико-химическими методами и другие экспериментальные данные.

По работе имеются следующие замечания и вопросы.

1) Приведена весьма обширная формулировка названия диссертационной работы – «Металлокомплексный катализ без использования органических растворителей в синтезе функционализированных аренов». Автором выполнено обширное исследование, но претендовать на весь металлокомплексный катализ работа, конечно же, не может.

2) В работе исследованы различные каталитические системы на основе фосфиновых лигандов и N-гетероциклических карбеновых (NHC) лигандов. Структуры лигандов проварьированы в широких пределах. Однако мало внимания уделяется формулировке рациональных принципов подбора лигандов. В частности, мало внимания уделяется ответу на вопрос, как выбирать тип лиганда и его строение, чтобы избежать трудоемких оптимизаций и перебора вариантов в каждом конкретном случае.

3) Мало внимания уделяется вопросу стабильности M/NHC каталитических систем. Как варьирование структуры NHC лигандов влияет на время жизни катализатора?

4) Вывод 3 проделанной работы содержит не совсем удачное выражение «разработаны общие эффективные условия». В современных проектах, как правило, работы нацелены на разработку эффективных катализаторов и нахождение оптимальных условий. В работе имеется еще ряд других стилистических неточностей подобного характера.

5) В обсуждении упоминается важность вопроса регенерации катализатора. Однако в работе не приводится систематического исследования регенерации катализатора. Остается открытым вопрос, возможна ли регенерация катализатора при проведении реакций без растворителя?

6) В последнее время в литературе обсуждаются новые данные, свидетельствующие о лабильности M/NHC каталитических систем и генерации кластерных или наноразмерных каталитических систем *in situ* после диссоциации NHC лигандов. Характерны ли такие процессы для реакций без растворителя?



Являются ли исследованные в данной работе системы истинно гомогенными каталитическими реакциями?

Высказанные замечания носят дискуссионный характер, отражая активный интерес к диссертационной работе, и не влияют на общую положительную оценку работы.

В целом, диссертация А.Ф. Асаченко является фундаментальным научно-квалификационным исследованием, в котором разработана методология применения металлокомплексного катализа без использования органических растворителей в синтезе функционализированных аренов. Работа Асаченко А.Ф. соответствует паспорту специальности 02.00.03 Органическая химия (П.1. – Выделение и очистка новых соединений; П.3. – развитие рациональных путей синтеза сложных молекул и П.7. – выявление закономерностей типа «структура-свойство»).

Автореферат диссертации и опубликованные труды отражают основное содержание работы. Материалы диссертации опубликованы в 23 статьях в отечественных и зарубежных изданиях с высоким индексом цитирования, в том числе в обзоре. Работа многократно апробирована на международных научных конференциях в качестве устных и пленарных докладов и получала позитивные отклики при обсуждении.

В целом диссертационная работа «Металлокомплексный катализ без использования органических растворителей в синтезе функционализированных аренов» по актуальности, ценности полученных результатов, научной новизне, практической значимости, объему удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в «Положении о порядке присуждения учёных степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а её автор, Асаченко Андрей Федорович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Результаты диссертационной работы А.Ф. Асаченко могут быть использованы в ИОХ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном Университете, ИНЭОС РАН, ИНХС РАН, ИСПМ РАН, ИМХ РАН, ИОНХ РАН, Казанском федеральном университете.

Диссертация А.Ф. Асаченко рассмотрена, отзыв заслушан и утвержден на заседании научного коллоквиума Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) и Лаборатории химии полимеров (№16) Института органической химии им.Н.Д.Зелинского Российской академии наук (протокол № 05-1 от «03» сентября 2019 года).

Заведующий лабораторией химии  
полимеров ИОХ РАН,  
д.х.н. (02.00.13)

А.М.Сахаров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский проспект 47

Эл.почта: as@zelinsky.ru

Тел. 8 (499) 137-29-44

*Горюхи от Сахарова А.М.*



**ЗАВЕРЯЮ**  
**УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ**  
**ИОХРАН. К. Х. Н.**  
*И. К. Коршевец*  
**И. К. КОРШЕВЕЦ**