

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора
химических наук Чусова Дениса Александровича

“Селективные реакции восстановительного присоединения водород-
содержащих нуклеофилов к карбонильным соединениям на основе
монооксида углерода” (02.00.03 – органическая химия)

Диссертационная работа Д.А. Чусова посвящена разработке концепции восстановительного присоединения к карбонильным соединениям без внешнего источника водорода с использованием монооксида углерода в качестве деоксигенирующего агента. Актуальность темы связана с необходимостью развития методов синтеза органических соединений с ценными свойствами в минимальное количество стадий, без использования избытка реагентов, защитных групп и с использованием в качестве реагентов отходов производств (СО производится сталелитейной промышленностью в объёме 1,5 млрд. т/г). В результате большого объёма проведенных исследований автору удалось разработать широкий круг новых, практически важных реакций карбонильных соединений с протонированными нуклеофилами с разрывом связи водород-элемент (H-C, H-O, H-N) и образованием двух новых связей – углерод-водород и углерод-элемент. В роли карбонильных соединений выступают разнообразные ароматические и алифатические альдегиды и кетоны. В роли протонированных нуклеофилов выступают (схема на с. 45 в тексте автореферата) амины, соединения с активной метиленовой группой, амиды, карбоновые кислоты). Автор диссертации предпочитает называть эти реагенты «водород-содержащие нуклеофилы». На мой взгляд, учитывая кислотный характер протона при нуклеофильном атоме, их уместнее назвать «протонированные нуклеофилы» или, возможно, «криптонуклеофилы». В качестве (пре)катализаторов хорошо работает ацетат Rh(II), RuCl_3 , π -комплексы иридия и родия, гетерогенные катализаторы (Ru и Rh на разных подложках). Автор последовательно добивался решения практически важных проблем (понижение стоимости катализатора, понижения давления, отказ от необходимости использования газообразного монооксида углерода) и прошел весь путь от родиевых и иридиевых катализаторов при высоком давлении до проведения реакций с использованием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ одновременно как катализатора, источника СО и растворителя,

что, несомненно, является блестящим результатом. Можно считать, что Д.А. Чусовым разработан большой набор имеющих важное значение методов синтеза органических соединений - методов, отвечающих современным критериям атомной экономии, минимализации числа стадий, доступности реагентов и катализаторов. При этом можно получать вещества сложного строения, с разнообразными функциональными группами, в том числе такие ранее труднодоступные соединения, как стерически затрудненные третичные амины.

Автореферат хорошо оформлен, легко читается, а наглядно выполненные рисунки дают хорошее представление об исследуемых соединениях и схемах превращений. При чтении автореферата у меня возник ряд вопросов, касающихся возможных механизмов реакции. Дело в том, что предлагаемые схемы носят общий характер, в то время как разнообразие исследованных катализаторов может свидетельствовать о нескольких механизмах. В частности, что происходит с достаточно устойчивым $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ в каталитическом цикле? Известно, что он образует малоустойчивый аддукт с CO в транс-положении к связи металл-металл, а в жестких условиях (120°C , 300 атм) образуется кластер $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$. Условия, в которых автор проводил исследования (100-140°, 20-100 атм) можно рассматривать как промежуточные, и было бы интересно знать о состоянии родия в этих условиях. В принципе это относится и к трихлориду рутения в качестве катализатора. Второе замечание хотелось бы высказать лишь в порядке дискуссии. В качестве общей рабочей схемы каталитических превращений автор, убедительно элиминировав версию о механизме по типу реакции сдвига водяного газа, предлагает механизм с участием стадий окислительного присоединения-восстановительного элиминирования. Можно ли также рассмотреть альтернативный механизм – для тех случаев, когда переход в более окисленное состояние затруднен ($\text{Ru(II)}\text{-Ru(IV)}?$), тем более что окислительное присоединение с разрывом связи C-O весьма нетипично. Можно ли себе представить координацию CO, атаку продукта присоединения депротонированного нуклеофила к кетону по атому углерода с образованием фрагмента $\{\text{M-C(O)O-CR}_2\text{NR}_2\}^-$ с последующим внутримолекулярным элиминированием CO_2 , образованием $\{\text{M-CR}_2\text{NR}_2\}^-$, протонирование по атому углерода которого даёт целевой продукт и освобождает вакансию на атоме металла?

В целом, работа Д.А. Чусова представляет собой выполненное на высоком уровне исследование, в котором получен как большой объем новой, фундаментальной информации принципиального значения, так и результаты несомненной практической

ценности. Представленная работа соответствует требованиям ВАК, в частности, п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Чусов Денис Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Г.н.с. лаб. синтеза комплексных соединений, д. х. н.
(специальность 02.00.01 – неорганическая химия),
профессор РАН

Соколов Максим Наильевич

e-mail: caesar@niic.nsc.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск, тел. (383) 316-58-31

08.10.2020

