

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Топчия Максима Анатольевича «Каталитические системы образования связей C–N, C–V и C–C без использования растворителей», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Среди наиболее важных направлений развития органической химии в последние годы одно из важнейших мест занимают реакции кросс-сочетания с образованием связи углерод–углерод и углерод–гетероатом. О несомненной актуальности этих исследований говорит, в частности, присуждение Нобелевской премии по химии в 2010 году за изучение палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания в органическом синтезе. Другим не менее важным и актуальным направлением развития органической химии в XXI веке стала так называемая «зеленая химия», то есть разработка таких процессов химического синтеза, при которых загрязнение окружающей среды сводится к минимуму (минимальное количество побочных продуктов, растворителей и т.д.). Поэтому можно твердо сказать, что работа М.А. Топчия, посвященная разработке каталитических систем для проведения реакций кросс-сочетания без использования растворителей находится на переднем крае науки по своей актуальности и возможному практическому значению.

Диссертационная работа написана в традиционном стиле, изложена на 118 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 201 ссылку.

В литературном обзоре, посвящённом анализу результатов по проведению реакций кросс-сочетания в отсутствие растворителей автор обсудил разные методы осуществления целевых реакций, используемые для этого реакционные системы, включая катализаторы, использование специального оборудования. Результаты этого анализа суммированы в конце обзора, отмечены достоинства разных методов, а также их недостатки. На основании этих выводов сформулированы проблемы, решению которых посвящена данная диссертационная работа, и предполагаемые методы их решения.

Описание собственных результатов состоит из двух разделов. В первом обсуждаются реакции образования C–N связи, во втором – реакции образования связи C–V и связи C–C. После оптимизации условия проведения реакции подобраны катализаторы, позволяющие с высокой эффективностью проводить реакции арилирования анилинов различными арилгалогенидами, как бромидам, так и хлоридами, с образованием либо

диариламинов, либо триариламинов, в зависимости от используемого соотношения реагентов, а также реакции аминирования арилгалогенидов алифатическими аминами. Показано, что оптимизированные условия позволяют осуществлять синтез широкого круга соответствующих N-монозамещенных и N,N-дизамещенных анилинов, выявлены ограничения применимости разработанного метода. Кроме того, показано, что полученные дизамещенные амины могут быть далее введены в реакцию кросс-сочетания с арилгалогенидами, для чего, однако, катализатор, показавший наибольшую эффективность при образовании монозамещенных анилинов, не всегда оказывается эффективным. Для решения этой проблемы автором была проведена переоптимизация условий проведения реакции и найдена каталитическая система, позволяющая эффективно осуществлять реакции кросс-сочетания в образовании связи C–N с образованием N,N-дизамещенных анилинов, в том числе соединени, содержащих три разных заместителя при атоме азота.

Во втором разделе автор обсуждает реакцию борилирования арилгалогенидов в отсутствие растворителя, найдены оптимальные условия проведения этой реакции, показано, что в оптимизированных условиях может быть получено широкое разнообразие производных В-арилпинаколината. Наконец, автор показал, что варьирование условий проведения этой реакции позволяет полностью изменить ее хемоселективность, а именно получать продукты гомосочетания арилгалогенидов с количественными или близкими к количественным выходами.

Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает. Характер выполненных М.А. Топчием исследований демонстрирует высокий квалификационный уровень диссертанта. Материалы диссертации опубликованы в 7 печатных работах, в том числе в 5 статьях в журналах, индексируемых системами Web of Science и Scopus, причем 4 из этих статей в журналах, относящихся к первому квартилю (согласно scimagjor.com), а еще одна в журнале второго квартиля, а также в 2 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

Замечания.

- 1) Большинство синтезированных веществ было описано ранее, поэтому для их характеристики достаточно данных ЯМР спектроскопии. Однако в работе было получено также два новых соединения (3.1.61, 3.1.91), которые не были полностью охарактеризованы: для них отсутствуют данные элементного анализа либо масс-спектрометрии высокого разрешения. Учитывая структуру полученных соединений такие данные являются необходимыми.

- 2) Список литературы оформлен не в соответствии с правилами. Кроме того, в литературном обзоре автор цитирует собственное исследование, являющееся частью диссертационной работы.
- 3) Поскольку работа посвящена поиску новых эффективных каталитических систем для осуществления реакций кросс-сочетания, а не получению новых соединений, на первое место должны выходить выводы, объясняющие полученные результаты, отличие в реакционной способности тех или иных использованных соединений, варьирование выходов продуктов одного и того же соединения в разных условиях. К сожалению, все это отсутствует в диссертации, что значительно снижает впечатление от сделанной работы.

При этом иногда сделанные комментарии вызывают вопросы. Например, в работе отмечается, что реакция анилина с *орто*-бромтолуолом протекает с умеренным выходом (62%), что обусловлено стерическими причинами (продукт 3.1.24, схема 27). Однако на той же схеме, в тех же условиях указано, что продукт реакции анилина с 1-бромнафталином образуется с выходом 94%, хотя стерические требования 1-нафтильного заместителя не уступают требованиям *орто*-толильной группы. Вопросы вызывает и сравнение выходов продуктов образования диарил- и триариламинов (схемы 27 и 29) в реакциях одних и тех же субстратов. Очевидно, этим (и другим) фактам имеется разумное объяснение, которое, однако, в работе отсутствует.

- 4) Хотя работа в целом написана хорошим языком, без существенных недочетов, в ней все же имеются некоторые проблемы, связанные, видимо, с невнимательностью. Так, абзац после схемы 27 предполагает, что перед ним должен был быть какой-то текст, посвященный получению соединений 3.1.29 и 3.1.30 в условиях, при которых в остальных случаях были получены триариламины. Однако этот текст, видимо, «растворился при обработке сырого продукта».

Тем не менее, отмеченные недостатки принципиально не влияют на общую положительную оценку данной работы. Полученные результаты значимы для фундаментальной науки и имеют практическую ценность. Характер выполненных исследований демонстрирует высокий квалификационный уровень диссертанта. Автореферат и научные публикации полно отражают содержание диссертации.

Таким образом, представленные в диссертационной работе М.А. Топчия «Каталитические системы образования связей C–N, C–B и C–C без использования растворителей» материалы позволяют сделать вывод о том, что данная диссертационная

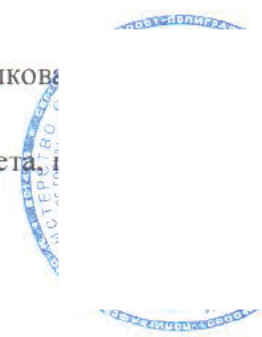
работа по своей актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований соответствует требованиям и отвечает критериям, установленным в п. 2 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», утверждённого Ректором Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова 27 октября 2016 года, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Топчий Максим Анатольевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – органическая химия.

Официальный оппонент:	д.х.н., доцент Трушков Игорь Викторович
Почтовый адрес:	117189, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6
Телефон:	
Адрес электронной почты:	
Наименование организации:	Российский университет дружбы народов
Должность:	профессор кафедры органической химии,

Подпись профессора И.В. Трушкова

Учёный секретарь Учёного совета, и

27 марта 2018 г.



7

В.М. Савчин