

Заключение диссертационного совета МГУ.02.01
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Решение диссертационного совета от «11» апреля 2018 г. № 15

О присуждении Топчию Максиму Анатольевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Каталитические системы образования связей C-N, C-B и C-C без использования растворителей» по специальности 02.00.03 – органическая химия принята к защите диссертационным советом протокол № 13 от 07 марта 2018 года.

Соискатель Топчий Максим Анатольевич 1989 года рождения в 2011 г. окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Соискатель в настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории №22 «Органического катализа» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук».

Диссертация выполнена в лаборатории №22 «Органического катализа» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук».

Научный руководитель:

Асаченко Андрей Федорович, к.х.н., с.н.с. лаборатории №22 «Органического катализа» Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

Трушков Игорь Викторович, доктор химических наук, доцент кафедры органической химии Факультета физико-математических и естественных наук ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов» (РУДН).

Логинов Дмитрий Александрович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела металлоорганических соединений, 102 Лаборатории пи-комплексов переходных металлов ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук».

Измер Вячеслав Валерьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза Химического

факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова».

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их высокой компетентностью в области химии палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания, а также наличием большого количества публикаций в ведущих российских и зарубежных рецензируемых научных изданиях по теме диссертации соискателя.

На диссертацию и автореферат поступило 4 дополнительных отзыва, все положительные.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 7 работ, из них 5 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности.

1. В.П. Анаников, Л.Л. Хемчян, Ю.В. Иванова, В.И. Бухтияров, А.М. Сорокин, И.П. Просвирин, С.З. Вацадзе, А.В. Медведько, В.Н. Нуриев, А.Д. Дильман, В.В. Левин, И.В. Коптюг, К.В. Ковтунов, В.В. Живонитко, В.А. Лихолобов, А.В. Романенко, П.А. Симонов, В.Г. Ненайденко, О.И. Шматова, В.М. Музалевский, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко, О.С. Морозов, П.Б. Дзhevakov, С.Н. Осипов, Д.В. Воробьева, М.А. Топчий, М.А. Зотова, С.А. Пономаренко, О.В. Борщев, Ю.Н. Лупонос, А.А. Ремпель, А.А. Валеева, А.Ю. Стахеев, О.В. Турова, И.С. Машковский, С.В. Сысолятин, В.В. Мальных, Г.А. Бухтиярова, А.О. Терентьев, И.Б. Крылов. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – С. 885–985.
2. M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, M.S. Nechaev. Solvent-Free Buchwald–Hartwig Reaction of Aryl and Heteroaryl Halides with Secondary Amines // *Eur. J. Org. Chem.* – 2014. – V. 2014. – № 16. – P. 3319–3322.
3. M.A. Topchiy, P.B. Dzhevakov, M.S. Rubina, O.S. Morozov, A.F. Asachenko, M.S. Nechaev. Solvent-Free Buchwald–Hartwig (Hetero)arylation of Anilines, Diarylamines, and Dialkylamines Mediated by Expanded-Ring N-Heterocyclic Carbene Palladium Complexes // *Eur. J. Org. Chem.* – 2016. – V. 2016. – № 10. – P. 1908–1914.
4. P.B. Dzhevakov, M.A. Topchiy, D.A. Zharkova, O.S. Morozov, A.F. Asachenko, M.S. Nechaev. Miyaura Borylation and One-Pot Two-Step Homocoupling of Aryl Chlorides and Bromides under Solvent-Free Conditions // *Adv. Synth. Catal.* – 2016. – V. 358. – № 6. – P. 977–983.

5. G.A. Chesnokov, P.S. Gribanov, M.A. Topchiy, L.I. Minaeva, A.F. Asachenko, M.S. Nechaev, E.V. Bermesheva, M.V. Bermeshev. Solvent-free Buchwald–Hartwig amination with low palladium loadings // *Mendeleev Commun.* – 2017. – V. 27. – № 6. – P. 618–620.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- Разработаны высокоэффективные методы палладий-катализируемого аминирования (гетеро)арилгалогенидов N-ариламинами, N,N-диариламинами, N-арил-N-алкиламинами и N,N-диалкиламинами по Бухвальду-Хартвигу без использования растворителей.

- Разработана каталитическая система селективного аминирования (гетеро)арилхлоридов и бромидов анилинами с образованием диариламинов на основе карбенового комплекса палладия. Этот комплекс также эффективно катализирует реакции диарилрования анилинов пространственно незатрудненными (гетеро)арилгалогенидами.

- Разработан эффективный двухстадийный подход для синтеза триариламинов из анилинов и пространственно затрудненных арилгалогенидов. Первая стадия – селективное моноарилрование ариламинов, катализируемое карбеновым комплексом палладия. Вторая стадия – арирование диариламинов орто-замещенными (гетеро)арилгалогенидами, катализируемое системой Pd(OAc)₂/RuPhos.

- Разработаны новые подходы для осуществления реакций борилирования (реакция Мияуры) и гомосочетания арилгалогенидов бис(пинаколато)дибором без использования растворителей.

- Исследовано влияние природы фосфиновых лигандов, типа источника палладия на эффективность каталитических систем в реакциях сочетания Мияуры и гомосочетания арилхлоридов и арилбромидов. Было показано, что в реакции борилирования более высокую эффективность проявляют каталитические системы на основе Pd(dba)₂, в то время как в реакции гомосочетания более активны каталитические системы на основе Pd(OAc)₂. Активация арилхлоридов в обеих реакциях сочетания проходит более эффективно в присутствии фосфинового лиганда DPEPhos, в случае арилбромидов более эффективным является применение фосфина XPhos.

- Новые методы аминирования, борилирования и гомосочетания арилгалогенидов без использования растворителей имеют ряд несомненных преимуществ перед ранее известными: а) загрузка палладиевого катализатора менее 1%; б) применение доступных

оснований: в) возможность проведения реакций аминирования и борилирования на воздухе; г) применимость синтетических методик для субстратов различной природы; д) масштабируемость и препаративность новых методов;

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку.

- Метод аминирования вторичными аминами арилгалогенидов по Бухвальду-Хартвигу без использования растворителей.
- Метод получения триариламинов из ариламинов по Бухвальду-Хартвигу без использования растворителей.
- Метод получения арилборпинаколатов по реакции Мияуры без использования растворителей.
- Метод синтеза симметричных биариллов с помощью гомосочетания арилгалогенидов по реакциям Мияуры и Сузуки-Мияуры без использования растворителей.

На заседании «11» апреля 2018 г. Диссертационный совет принял решение присудить Топчию Максиму Анатольевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 10 докторов наук по специальности 02.00.03 – органическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за 17, против 0, недействительных бюллетеней 0.

Председатель совета, д.х.н., проф., акад. РАН

 И.П. Белецкая

Ученый секретарь совета, д.х.н., проф.

 Т.В. Магдесиева



11.04.2018