

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Новицкого Ивана Михайловича: “Новый подход к исследованию механизмов реакций с участием палладациклов”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.03 –органическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Среди металлоорганических соединений палладия палладамоно- и бициклы занимают заметное место. Некоторые из них проявили себя как сенсоры малых молекул, биологически активные вещества, в оптоэлектронике. Но наиболее широко они востребованы в качестве катализаторов или их предшественников в различных процессах, в т. ч. кросс-сочетания и функционализации органических соединений через активацию связи С-Н. К наиболее перспективным сферам применения палладациклов можно отнести асимметрический катализ. В большинстве случаев конечный результат зависит от строения активной частицы в ходе всего катализитического цикла. Учитывая это, актуальным является поиск новых подходов для оценки устойчивости связи Pd-C в палладацикле. Решению этой проблемы и посвящена настоящая работа.

Диссертационная работа И.М. Новицкого является логическим продолжением цикла исследований, проводимого на кафедре органической химии МГУ имени М.В. Ломоносова, в области химии и стереохимии циклопалладированных соединений, разработке путей получения энантиомерно чистых аза- и фосфапалладациклов и других направлений.

Предлагаемая работа, казалось бы, состоит из двух самостоятельных разделов; первый, посвященный действию металлической ртути на палладацикли в условиях реакции Сузуки и, второй, посвященный разработке эффективных методов исследования реакций палладациклов с использованием энантиомерных циклопалладированных прохиральных лигандов.

Однако, связующим обеих частей стала судьба связи Pd-C в палладациках в этих превращениях.. Учитывая это, диссертационная работа И.М. Новицкого представляет собой единое, целенаправленное исследование.

Диссертационная работа И.М. Новицкого построена традиционно и включает в себя литературный обзор, обсуждение собственных результатов исследования, экспериментальную часть, а также список цитируемой литературы, который составляет 319 наименований.

Литературный обзор, посвященный трансформации палладациклов в катализических процессах кросс-сочетания и селективного хлорирования предваряет описание

результатов собственных исследований. Автор в обзоре не пытается дать полную информацию об этих превращениях, а сосредоточил свое внимание на анализе лишь литературы, связанной с судьбой связи C-Pd в палладациклах поскольку во многих процессах, по его мнению, это может быть определяющим моментом. Хотя палладацикли заняли ведущее место во многих каталитических процессах, до последнего времени остается открытым вопрос в каком качестве они участвуют в этих реакциях как интермедиаты или предкатализаторы. Следует отметить, что работ, в которых непосредственно исследован механизм поведения палладациклов на примере реакций кросссочетания не более ста (по числу цитируемых автором работ), в то время как общее число работ в этом направлении приближается к 30000, о чем можно судить по интересной диаграмме, приведенной в вводной части обзора.

Показав в обзоре на примере реакции кросс-сочетания, что на ряду с образованием нульвалентного палладия из циклопалладированного предкатализатора, также возможен иной механизм превращения, автор делает вывод, что необходимо при постановке подобного эксперимента детально и всесторонне исследовать поведение палладацикла со всеми реагентами, включая и металлическую ртуть, используемую для оценки механизма реакции. Аналогичный вывод он делает и во второй части обзора, посвященной галогенированию органических соединений с участием Pd-катализаторов, приведя примеры, где наряду с традиционным галоидированием, включающим циклопалладирование, окислительное присоединение и восстановительное элиминирование, имеются факты, не попадающие под общую схему.

Литературный обзор непосредственно связан с темой собственной докторской работы. Показав в литературном обзоре только на двух примерах диспропорцию, сложившуюся в настоящее время между общим числом публикаций и числом работ, связанных с изучением механизма действия этих реакций, докторант попытался отчасти восполнить этот пробел. Он задался целью разработать приемы, позволяющие достоверно оценивать состояние палладацикла в исследуемых реакциях. На первом этапе им осуществлена оценка применимости ртутного теста в условиях реакции Сузуки. На примере C<sub>6</sub>N и C<sub>6</sub>P –палладациклов различного строения было установлено, что они при обработке металлической ртутью переметаллируются с образованием ртутьорганических соединений. Кроме того, не остаются инертными по отношению к ртути и другие реагенты (арилборная кислота и арилгалогениды). Таким образом, докторантом было убедительно показано, что ртутный тест на образование частиц Pd(0) имеет ограничения и для подтверждения поведения предкатализатора необходимы специальные эксперименты. В следующем разделе, высказанное докторантом предложение об использовании

оптически активных палладациклов в различных процессах полностью подтвердилось. Сохранение или разрыв связи Pd-C должно было бы приводить либо к рацемизации, либо к индивидуальному стереоизомеру металлоцикла. В качестве объекта исследования автором были выбраны Pd-комплексы, полученные металлированием дифенил- и дитолилметиламина. Необычный факт деметилирования в ходе этой реакции был отмечен для последнего амина. Оптическое расщепление рацемических Pd-комплексов удалось осуществить хроматографическим разделением аминоацидатных комплексов, полученных из димерных хлоридных с аминокислотами. Интересно отметить, что энантиомерная чистота сохраняется при действии соляной кислоты на эти комплексы и образующиеся первоначальные димерные комплексы представляют собой индивидуальные изомеры. Сумев разделить комплексы на индивидуальные изомеры, автор поставил задачу найти надежный способ определения их энантиомерной чистоты и абсолютной конфигурации в реакционных смесях. Как можно судить по полученным результатам, он успешно справился с этой задачей, впервые предложив использование спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  для анализа строения подобных комплексов. В качестве Р-донорного хирального реагента был использован фосфинит на основе ментола, который в мягких условиях способен расщеплять хлоридные мостики димерного комплекса до моноядерного. В работе была осуществлена и обратная регенерация димера обработкой фосфитного комплекса этилендиамином и последующим действием соляной кислоты. В результате анализа спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$  удалось выявить ряд закономерностей в положении сигналов атома фосфора от объема заместителя у атома азота, а также степени его замещения и, самое главное, установить четкую зависимость от абсолютной конфигурации  $\alpha\text{-C}^*$ -стереоцентра. Сигналы атома фосфора в (Sc)-палладациклах смещены в слабое поле по сравнению с (Rc)-изомерами.

В завершающем разделе диссертации И.М. Новицкий попытался опровергнуть предложенные им спектральные методики определения энантиомерного состава и абсолютной конфигурации C,N-палладациклов на примере реакций кросс-сочетания (Сузуки) и хлорирования. В первом случае спектральный анализ Pd-производных, полученных обработкой хиральным фосфинитом, подтвердил полное сохранение абсолютной конфигурации стереохимических зондов. Использование этих зондов позволило различить механизм хлорирования ароматических соединений через активацию орто-C-H связи палладием. В ходе хлорирования в стандартных условиях абсолютная конфигурация и энантиомерный состав всех палладациклов в реакционной смеси после их перевода в комплексы с фосфинитным лигандом были определены и было показано, что

исходный димерный комплекс превратился в смесь монохлорированных изомеров (Sc и Rс, > 98%), а дихлорированный димер в виде рацемата.

Достоверность полученных автором результатов не вызывает сомнения, поскольку состав и строение всех новых соединений были подтверждены им данными элементного анализа, мультиядерной и двухмерной спектроскопии ЯМР, методом РСА. Кроме того, для доказательства строения некоторых соединений, а также для подтверждения своих предположений о ходе ряда превращений докторант широко использует в работе специальные эксперименты, а также встречный синтез этих соединений.

Подводя итог анализа докторской работы, можно с уверенностью сделать вывод, что И.М. Новицкий успешно справился с поставленной задачей. Полученные им результаты исследования реакции металлической ртути с C,N и C,P- палладациклами заставляют, во-первых, пересмотреть ранее утвердившееся мнение об инертности ртути по отношению к Pd (II)-комплексам и, во-вторых, делает необходимым учитывать этот факт при применении ртутного теста в дальнейших работах для оценки катализитической активности палладациклов. Кроме того, успешно решена и еще одна задача; для оценки механизма хлорирования ариламинов катализируемого палладием, автором впервые предложено применение энантиомерно чистых Pd-циклов из прохиральных лигандов в качестве стереохимических зондов, что позволяет в итоге судить о сохранении или разрыве Pd-C связи в ходе реакции. И, наконец, разработанный им способ определения в реакционных средах энантиомерного состава и абсолютной конфигурации C,N-палладациклов с использованием спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  значительно упрощает эту процедуру.

В целом, рецензируемая докторская работа отличается логичностью, цельностью и большим тщательно выполненным экспериментальным объемом работы. Основные положения докторской обоснованы, научная новизна работы не вызывает сомнения. Автореферат и научные публикации отражают основное содержание докторской.

По моему мнению, результаты, полученные И.М. Новицким, имеют большое значение для дальнейшего развития работ как в области органической, так и элементоорганической химии, и с ними целесообразно ознакомить специалистов институтов и университетов, занимающихся в этих областях: ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, ИОФХ (г.Казань), ИНХ СО РАН (Новосибирск), МГУ, ЛГУ и другие.

Несмотря на высокий уровень докторской работы, можно сделать ряд замечаний по ее тексту. Следует, однако, отметить, что они не носят существенного характера.

Так, автор почему-то по скромничал и сослался в тексте только на одну свою статью. Поскольку в работе широко используются для установления строения полученных

соединений физико-химические методы, то целесообразно было бы в тексте указать фамилии тех, кто принимал участие в этих работах.

Кроме того, можно также отметить ряд технических погрешностей в тексте диссертации (стр. 34, 47, 67, 68, 119, 120, 121)..

Нетрудно видеть, что эти замечания относятся лишь к форме написания и изложения работы.

По актуальности, научной новизне, достоверности полученных результатов диссертация соответствует паспортам специальностей 02.00.03- органическая химия и 02.00.08 - элементоорганическая химия, а также всем критериям, определенным Положением о присуждении ученых степеней и Положением о диссертационном совете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Учитывая высокий уровень диссертационной работы, ее автор - Новицкий Иван Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по обеим специальностям: 02.00.03 (органическая) и 02.00.08-(элементоорганическая) химии.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник

Института элементо-  
органических соединений

им. А.Н. Несмеянова РАН

доктор химических наук

119991, ГСП-1, Москва -334,

ул. Вавилова, 28

тел: [REDACTED] E-mail: [REDACTED]

29.04.2019г.

[REDACTED] Козлов Владимир Андреевич

