



Утверждаю
Директора федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской

академии наук»
академик РАН

О.Г.Синяпин
«03» июня 2019 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Якуба Аркадия Марковича

«Соединения непереходных металлов с редокс-активными лигандами в катализе реакций
алкенов и алкинов»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

В диссертационной работе соискателя ученой степени А.М. Якуба представлены данные по каталитической активности в реакциях внутримолекулярного и межмолекулярного гидроаминирования алкенов, гидроариллирования алкинов и сочетания дифенилацетонитрила с аллилбромидом известных и полученных в настоящей работе комплексов лития, магния, кальция и галлия с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенем (dpp-bian). Таким образом, настоящее исследование является логическим продолжением исследований по формированию новых каталитических систем на базе комплексов переходных и непереходных металлов с редокс-активными лигандами, которые успешно развиваются как в Нижегородской химической школе в целом, так и в Лаборатории органических производных непереходных металлов в частности. Процессы образования связей углерод–углерод и углерод–гетероатом давно и прочно вошли в круг процессов, разработка и оптимизация которых необходима для развития промышленности и фармацевтики. Эти реакции позволяют получать ценные органические субстраты в одну стадию и являются неотъемлемой частью концепции «зеленой химии», которая в последние годы становится всё более популярной, в том числе из-за значительного роста экологических проблем по всему миру. Традиционно, в качестве катализаторов процессов гидроаминирования и гидроариллирования используются соединения переходных металлов. Однако их высокая стоимость и, в некоторых случаях, токсичность побуждает исследователей к разработке катализаторов для этих процессов на основе доступных соединений непереходных металлов.

Системы, в которых ионы непереходных металлов образуют комплексы с органическими молекулами, которые могут изменять своё окислительно-восстановительное состояние (редокс-активные лиганды, например аценафтен-1,2-диимины), выглядят перспективной альтернативой существующим катализаторам. В последние годы появились сообщения об использовании комплексов редко- и щелочноземельных металлов с различными N,N-хелатирующими лигандами в качестве катализаторов реакций функционализации непредельных органических субстратов. Поэтому разработка катализатора на основе комплексов непереходных металлов, таких, например, как литий, магний, кальций, алюминий и галлий для реакций функционализации алкенов и алкинов является актуальной задачей. Таким образом, тема, разрабатываемая в диссертационной работе А.М. Якуба, бесспорно, является **актуальной и практически значимой**.

Научная новизна диссертационной работы А.М. Якуба состоит в следующем:

- автором изучена каталитическая активность комплексов $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$ в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования aminoalkенов. Получено новое органическое соединение 2-метил-4-фенил-4-циклогескилпирролидин циклизацией соответствующего аминопентена с использованием комплекса $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$;

- изучена каталитическая активность комплексов $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{thf})_3$, $[(\text{dpp-bian})\text{Li}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}][\text{Na}(\text{C}_7\text{H}_8)]$, $(\text{dpp-bian})\text{Ca}(\text{thf})_4$, $(\text{dpp-bian})\text{Mg}(\text{pyr})_3$ и $(\text{dpp-bian})\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ в реакциях межмолекулярного гидроаминирования виниларенов и изопрена. Установлено, что их каталитическая активность не уступает, а в некоторых случаях превосходит активность известных катализаторов этих реакций;

- изучена каталитическая активность $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$ в реакциях гидроарилрования алкинов. Установлено, что аддукт дигаллана $(\text{dpp-bian})\text{Ga-Ga}(\text{dpp-bian})$ с фенилацетиленом является самым эффективным на сегодняшний день катализатором присоединения нафтола-1 к фенилацетилену, а также продемонстрирована возможность его использования в качестве катализатора в синтезе новых хроменов.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 81 схему, 15 рисунков, 8 таблиц и 287 наименований цитируемой литературы.

Во введении обосновывается актуальность, а также формулируются цель и ключевые задачи проводимых исследований.

В литературном обзоре рассмотрены реакции гидроаминирования алкенов, реакции внутримолекулярного гидроаминирования aminoalkенов, реакции межмолекулярного гидроаминирования виниларенов, реакции гидроаминирования сопряжённых 1,3-диенов, реакции гидроарилрования алкинов, а также реакции гидроаминирования и

гидроарилрования, катализируемые комплексами на основе dpp-bian. Стоит отметить, что автором проделан большой объем работы: описаны практически все известные к настоящему времени катализаторы реакций гидроаминирования алкенов и гидроарилрования алкинов, изучаемых в диссертационной работе.

Обсуждение результатов разделено на 4 части.

В первой части изучена каталитическая активность магниевого и кальциевого комплексов с 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтенон в реакциях внутримолекулярного гидроаминирования некоторых аминокленов. Автором изучена зависимость скорости реакции от заместителей в непредельном соединении. Автор сравнивает эффективность изучаемых им катализаторов с максимально близкими к ним по структуре соединениями. Необходимо отметить, что автору удалось выделить новое органическое соединение – 2-метил-4-фенил-4-циклогескилпирролидин.

Во второй части А.М. Якубом предложена новая схема синтеза субстратов – аминокленов, традиционно используемых для тестов каталитической активности. Метод подразумевает формальное сочетание галогеналкена и нитрила, содержащего один или более атомов водорода в α -положении к CN группе. Так, автором установлено, что реакция аллилбромид с дифенилацетонитрилом в тетрагидрофуране, в присутствии металлического магния и каталитического количества (dpp-bian)Mg(thf)₃ приводит к образованию 2,2-дифенилпентен-4-нитрила, 4,4-дифенил-бутена-1 и дифенилметана, в соотношении равном 5.5:1:1.4 соответственно, а конверсия исходного дифенилацетонитрила составляет 71 %.

Третья часть диссертационной работы посвящена реакциям межмолекулярного гидроаминирования алкенов. Хочется отметить, что автор синтезировал и полностью охарактеризовал два новых комплексных соединения магния и смешанной литиево-натриевой соли с dpp-bian, которые являются катализаторами реакций межмолекулярного гидроарилрования алкенов. Причем, строение смешанной литиево-натриевой соли с dpp-bian несомненно представляет самостоятельный интерес. Автором проведена целая серия каталитических тестов для различных субстратов с использованием ЯМР-мониторинга. Автор подробно рассматривает известные каталитические системы и делает выводы о сравнимой, а в некоторых случаях и превосходящей каталитической активности изучаемых им соединений по сравнению с уже известными катализаторами реакций межмолекулярного гидроаминирования алкенов.

Четвертая часть посвящена реакциям гидроарилрования алкинов с помощью соединений, содержащих связь Ga-Ga. Автором также проведён мониторинг широкого круга реакций, а также выделено несколько новых органических соединений, среди которых особый интерес представляют гетероциклические хромены.

Выводы, сделанные диссертантом по результатам выполненной работы, обоснованы и адекватно отражают полученные результаты.

В экспериментальной части описаны методики синтеза целевых соединений, приведены их физико-химические характеристики, а также описаны основные методы исследований. Все полученные производные всесторонне охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа, включая РСА, ЭПР, ЯМР- и ИК-спектроскопию, поэтому **достоверность полученных результатов** не вызывает никаких сомнений. Хочется отметить, что автором проделана большая по объему и трудоемкая в экспериментальном отношении работа по синтезу, выделению в индивидуальном состоянии и идентификации новых комплексов и органических соединений, а также скринингу каталитической активности.

По диссертации имеются несколько замечаний и вопросов:

1. Литературный обзор выглядит несколько перегруженным. Так, автор достаточно активно цитирует работы, относящиеся к достаточно широкому временному интервалу, а наверно, было бы целесообразнее остановиться на наиболее значимых исследованиях последних лет, чтобы подчеркнуть роль и значимость проводимого исследования.
2. Автором практически не обсуждаются вопросы регенерации катализаторов из реакционных смесей, а это важный аспект для оценки определения перспективности использования предложенных каталитических реакций.
3. Постановку локальных задач при обсуждении результатов было бы желательно сделать более детальной, объясняя выбор субстратов и условий каталитических реакций.
4. При изучении каталитических реакций не всегда исключались радикальные механизмы протекания процессов
5. К сожалению, мало внимания уделялось специфической реакционной способности интересного биметаллического производного **5**.

Данные **замечания не носят** принципиального характера, **не снижают** значимости диссертационной работы и общей **положительной оценки диссертации**. Они ни в коей мере не подвергают сомнению качество полученных результатов.

Результаты диссертационной работы А.М. Якуба могут быть рекомендованы к использованию в таких научных и учебно-образовательных центрах, как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Московский технологический университет, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Химический институт им.

А.М.Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, а также в других ведущих научных центрах, занимающихся изучением каталитических реакций.

Представленная диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Полученные результаты достаточно полно отражены в публикациях в рецензируемых журналах. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в российских и международных журналах, рекомендованных ВАК. Результаты докладывались на международных и всероссийских научных конференциях. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа «Соединения непереходных металлов с редокс-активными лигандами в катализе реакций алкенов и алкинов» удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в соответствии с п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335, а ее автор, Якуб Аркадий Маркович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 — Химия элементоорганических соединений.

Отзыв на диссертацию А.М. Якуба заслушан, обсужден и утвержден на заседании расширенного научного семинара по химии элементоорганических соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» (протокол №3 от 30 мая 2019 года).

Отзыв подготовил:

Руководитель Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН» доктор химических наук, профессор



А.А. Карасик
Андрей
Анатольевич

420111, Казань, ул. Лобачевского, дом 2/31, тел. +7 (843) 272-73-92

e-mail: karasik@iopc.ru

03 июня 2019 г.