ОТЗЫВ

на автореферат диссертации
«Комплексы палладия с N-гетероциклическими карбенами: реакция O-NHC сочетания и её влияние на катализ»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия

Катализ соединениями палладия получил широчайшее распространение в органическом синтезе, как в академической сфере, так и в промышленности. Бурному развитию этой области способствовало понимание реакционной способности палладийорганических соединений и основных путей их превращений. Вместе с тем, не меньшее значение имеет изучение непродуктивных реакций, снижающих эффективность катализа. Карбеновые комплексы палладия - одни из самых популярных катализаторов в силу особенностей N-гетероциклических карбенов, которые позволяют осуществить тонкую настройку их электронных и пространственных параметров. Вместе с тем, они часто неустойчивы в щелочной среде и выяснение механизмов их деградации, в конечном счёте нацеленное на повышение эффективности катализаторов, задача очевидно **актуальная** в силу важности палладиевого катализа.

Для решения поставленных задач автором синтезирован ряд новых NHC-пролигандов и комплексов палладия. Среди них оригинальным методом, исходя из диарилкарбодимиидов, синтезированы 3-ариламино-1,2,4-триазолиевые соли. Исходя из 3-амино-1,2,4-триазола алкилированием спиртами и алкилгалогенидами, а также ацилированием был получен представительный ряд пролигандов, которые затем превращали в палладиевые комплексы. Здесь автором также была предложена оригинальная методика синтеза в условиях межфазного катализа в пиридине, позволившая сократить время синтеза в 3-4 раза. Кроме того, на примере комплекса с незамещённой аминогруппой в 3-положении 1,2,4-триазольного цикла была продемонстрирована возможность постмодификации палладиевого комплекса путём моно- и бис-ацилирования, сульфонилирования и образования имина. Ряд комплексов был постмодифицирован путем замены пиридинового лиганда с получением биядерных комплексов с мостиковыми галогенидными лигандами, симметричных дикарбеновых комплексов и комплексов с алифатическими аминами в качестве солигандов.

На примере комплексов **2a** и **2j** было показано, что реакции арилирования пропиофенона, C2-арилирования бензимидазола, кросс-сочетания Сузуки, реакции Хека и Бухвальда, катализируемые этими комплексами в присутствии сильных кислородсодержащих оснований, сопровождаются образованием соответствующих азолонов с выходами 5-87% в качестве продуктов трансформации NHC-лиганда. Отсутствие азолонов при

использовании триэтиламина в качестве основания позволило предположить, что кислородсодержащие основания выступают в качестве источника атома кислорода в структуре азолона, что было подтверждено внедрением меченного кислорода из $K^{18}OH$. В прямом опыте автором было показано, что реакция карбеновых комплексов непосредственно с основаниями является процессом, протекающим с препаративными выходами.

Зафиксированный масс-спектрометрически продукт координации карбенового комплекса с основанием по атому палладия, позволил автору предложить механизм распада этих комплексов.

Далее, установив основной путь распада Pd/NHC-катализаторов в сильноосновной среде, автором была предложена концепция стабилизации комплексов за счёт введения в молекулу способной к ионизации RNH-группы. Как выяснилось в результате опытов и расчётов, ионизация этой группы повышает прочность связи Pd-$C_{(NHC)}$ и увеличивает барьер O-NHC сочетания, что стабилизирует катализатор. В роли таких групп выступили ацил-, арил- и алкиламино-группы в 3-положении 1,2,4-триазольного цикла. Преимущество новых катализаторов было продемонстрировано на примере кросс-сочетания 4-бромтолоуола и фенилборной кислоты, где они выдерживали пять итераций синтеза практически без потери активности в отличие от ацетата палладия или карбенового комплекса, не содержащего ионизируемую группу, при использовании которых наблюдалось снижение выхода с 85 до 15-18% в аналогичных условиях.

Впечатляющим результатом является продемонстрированная автором эффективность новых каталитических систем в реакции Сузуки-Мияуры и арилировании пропиофенона деактивированными арилхлоридами.

При ознакомлении с авторефератом возникли следующие комментарии:

1. Некоторые неудобства доставляет нумерация соединений в автореферате. Так она начинается с соединений **6a-s** в тексте и соединения **5b** на схеме 1. Для удобства восприятия строение исходных солей имидазола и бензимидазола **1a-q**, появляющиеся на схеме 2, лучше было изобразить отдельно, а не общей структурой.

2. Несмотря на то, что схема 9 – распад комплексов под действием оснований, условна, отщепление карбокатиона на последней стадии представляется неуместным. Действительно, единственный использованный алкоголят - *трет*-бутилат-анион, должен в этих условиях отщеплять изобутилен из 2-алкоксиимидазолиевой соли, не говоря о том, что в эту схему не вписывается карбонат-ион.

3. Осталась непонятна причина, по которой не исследована стабилизация карбенового комплекса **11g** тозиламино-группой, более кислой, чем ацил- и ариламино-группы.

Безусловно, данные замечания носят дискуссионный характер и не влияют на высокую оценку работы, вносящей значительный вклад в химию карбеновых комплексов палладия. Автором впервые описан путь их распада, ответственный за деградацию катализаторов и названный O-NHC сочетанием; предложена концепция стабилизации комплексов Pd/NHC в высокоосновной

среде, а эффективность этого подхода продемонстрирована на примере арилирования борных кислот и пропиофенона деактивированными арилхлоридами.

Таким образом, представленная диссертационная работа «**Комплексы палладия с N-гетероциклическими карбенами: реакция O-NHC сочетания и её влияние на катализ**» по актуальности, научной новизне, практической значимости полученных результатов и уровню решения поставленных задач, полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – **Черненко Андрей Юрьевич** – безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «органическая химия».

7.11.2022

Доктор химических наук
по специальности 02.00.03 – Органическая химия,
профессор кафедры органической химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Северо-Осетинский
государственный университет
имени Коста Левановича Хетагурова»
362025, РСО-Алания,
г. Владикавказ, ул. Ватутина, 44-46.
Тел.8(8672)531214
e-mail: hampazero@mail.ru

Абаев Владимир Таймуразович

Подпись В.Т. Абаева заверяю
Проректор ФГБОУ ВО «Северо-Осетинский
государственный университет имени
Коста Левановича Хетагурова»
Д.ист.н., профессор Туаева Берта Владимировна