

## ОТЗЫВ

**официального оппонента** на диссертацию Пешкова Романа Юрьевича «Исследование бисарильного кросс-сочетания с участием анионных восстановленных форм ароматических нитрилов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

Полиядерные ароматические соединения, в особенности содержащие различные лабильные заместители, открывающие пути их дальнейшей трансформации, представляют собой ценные полупродукты тонкого органического синтеза. Перспективным классом соединений подобного рода являются замещенные цианодифенилы. Основным подходом к синтезу таких соединений являются реакции кросс-сочетания, как правило, протекающие в условиях катализа комплексными соединениями переходных металлов. Однако, такой подход часто не позволяет с хорошими выходами получать соединения, содержащие электронодефицитные заместители. Другими недостатками данного подхода является необходимость использования сложных и дорогостоящих катализаторов, а также необходимость очистки продукта от следов переходных металлов. Реакции кросс-сочетания с использованием элементоорганических соединений малопригодны за счет чувствительности цианогруппы к действию последних, а методы прямого С-Н арилирования зачастую не позволяют провести процесс с требуемой селективностью.

Учитывая вышесказанное, задача поиска новых подходов к синтезу цианодифенилов, безусловно, является актуальной. Для решения данной задачи в работе Пешкова Р. Ю. исследуется перспективный подход, предполагающий использование долгоживущих циансодержащих органических анионов в среде жидкого аммиака.

Цель диссертационной работы Пешкова Р. Ю. заключается в развитии синтетического потенциала реакций кросс-сочетания с участием легко генерируемых в среде жидкого аммиака долгоживущих анионных форм цианаценов.

Текст диссертации изложен на 158 страницах машинописного текста, содержит 8 таблиц, 101 схему и 9 рисунков. Работа состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка

цитируемой литературы, включающего 234 наименования, и приложений. Материалы диссертации изложены в виде 4 статей (все публикации в журналах из списка ВАК) и тезисов 11 докладов, сделанных на конференциях различного уровня.

Литературный обзор, изложенный в первой главе, посвящен различным методам синтеза циандифенилов. В литературном обзоре автором проводится рассмотрение, анализ и систематизация имеющихся данных как по катализическим методам получения циандифенилов (катализическое кросс-сочетание, восстановительное и окислительное сочетание, С-Н арилирование), так и по реакциям сочетания восстановленных анионных форм ароматических нитрилов в отсутствие катализатора. Литературный обзор хорошо структурирован и достаточно полно охватывает публикации, посвященные указанной тематике. На основании имеющихся данных автором были выбраны направления для проведения собственных исследований.

Общая часть работы представлена в главах 2-4 диссертации.

Глава 2 посвящена исследованию реакций кросс-сочетания анионных восстановленных форм ароматических нитрилов с различными субстратами. Установлено, что дианион терефталонитрила (ДА) реагирует с производными бензонитрила, содержащими различные заместители, с образованием соответствующих дициандифенилов. Показано, что селективность образования целевого продукта существенно зависит от природы и положения заместителя в молекуле исходного бенzonитрила. Сделаны предположения относительно механизма протекания реакции. Квантово-химические расчеты, приведенные в тексте работы, позволяют предполагать различные механизмы ключевых стадий процесса, что в конечном итоге также может влиять на выход целевых дициандифенилов. Показана возможность вовлечения в реакцию кросс-сочетания с ДА конденсированных цианаренов (нафтонитрилы, цианантрацен), а также исследована возможность генерации дианионов и вовлечения в реакции кросс-сочетания с бенzonитрилом дицианопроизводных нафтилина и антрацена. Установлено, что выходы конденсированных дицианпроизводных при взаимодействии ДА с нафтонитрилами и цианантраценом существенно ниже таковых для производных бенzonитрила. Дианионы, генерируемые из дицианонафталина и –антрацена не образуют продуктов кросс-сочетания с

бензонитрилом. Данные факты удовлетворительно объясняются автором работы с учетом особенностей электронного строения исходных реагентов, переходных состояний и возможных продуктов реакции. Предложенные объяснения хорошо подтверждаются расчетными данными.

В главе 3 автором исследованы реакции промежуточных анионных форм дицианаренов с различными алифатическими галогенидами, что позволило разработать методики one-pot синтеза алкилцианодифенилов (в том числе, модифицированных по алифатической цепи), а также алкилбензонитрилов. Данный подход является достаточно универсальным в отношении вводимых алифатических фрагментов, отличается простотой исполнения и удовлетворительными выходами целевых продуктов.

Глава 4 диссертации посвящена исследованию взаимодействия цианметильного аниона, в некоторой степени моделирующего фрагмент ВЗМО дианиона терефталонитрила (ДА), с фторированными бенzonитрилами и 2-циан-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имиазол-3-оксид-1-оксилом в среде жидкого аммиака. Было установлено, что направление взаимодействия цианметильного аниона с монофторбенzonитрилами существенно зависит от положения атома фтора в ароматическом кольце субстрата: автором наблюдалось образование продуктов как нуклеофильного замещения атома фтора, так и нуклеофильного присоединения по цианогруппе бенzonитрила в различных соотношениях. Увеличение числа атомов фтора в ароматическом кольце субстрата ведет к доминированию реакции ароматического нуклеофильного замещения. Полученные результаты согласуются с закономерностями взаимодействия ДА с фторированными бенzonитрилами, описанными в главе 2 диссертации. Успешная попытка расширения синтетических возможностей использования долгоживущих циансодержащих анионов в жидким аммиаке на примере взаимодействия цианметильного аниона с 2-циан-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1Н-имиазол-3-оксид-1-оксилом позволила разработать методику модификации нитронилнитроксильных радикалов по тройной CN связи.

В экспериментальной части автором подробно описаны экспериментальные процедуры, подтверждающие результаты, описанные в главах 2-4. Здесь же приведены данные физико-химического анализа, подтверждающие строение и чистоту полученных соединений.

Завершают диссертационную работу выводы, список цитированной литературы и приложения. Выводы полностью отражают результаты работы и их обоснованность не вызывает сомнения.

Теоретическая и практическая ценность диссертационной работы Р. Ю. Пешкова заключается в том, что автором расширены представления и исследованы основные закономерности обнаруженной ранее на единичных примерах реакции ДА терефталонитрила с цианаренами, содержащими различные заместители. Разработан удобный подход к синтезу функционализированных цианбисаренов с варьируемым строением ароматического фрагмента и боковой цепи. Получены данные относительно возможных механизмов образования С-С связи в реакциях кросс-сочетания ДА и цианаренов. Выявлены факторы, влияющие на региоселективность взаимодействия ДА и цианметильного аниона с фторированными бензонитрилами. На основе полученных результатов разработаны новые подходы к синтезу ценных полупродуктов органического синтеза, содержащих цианароматический фрагмент.

Несмотря на высокий уровень выполнения диссертационной работы и ее несомненную научную ценность, у официального оппонента возникли вопросы и замечания к диссертации:

1. При исследовании реакций ДА терефталонитрила с различными цианаренами автором проведен ряд экспериментов, в которых варьировалась концентрация ДА и природа противоиона. При этом при использовании калия использовалась концентрация ДА в 2-5 раз ниже таковой при использовании натрия. При этом закономерно снижается скорость реакции, и, как следствие, выход продукта кросс-сочетания. Чем обусловлена необходимость снижения концентрации?

2. В работе исследовались реакции дианионов на основе нафтилина и антрацена с бенzonитрилом, не давшие положительного результата. Предпринимались ли попытки провести кросс-сочетание этих анионов с более активными нитрилами? Информация о активности нитрилов была получена в ходе работы.

3. Работа содержит некоторое количество технических неточностей, неудачных выражений и опечаток.

Замечания по работе носят частный характер и не снижают ее ценности, а также общего благоприятного впечатления от ознакомления с ней. Диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком уровне с использованием современных методов исследований.

Автореферат и опубликованные работы исчерпывающе отражают содержание диссертации.

Представленная диссертация полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней и является научно-квалификационной работой, содержащей решение задачи исследования закономерностей реакций долгоживущих циансодержащих анионов и разработки новых синтетических подходов к ценным полупродуктам органического синтеза, содержащим цианароматический фрагмент, имеющей существенное значение для развития тонкого органического синтеза, в частности, химии органических нитрилов и полиядерных ароматических соединений. На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Пешков Роман Юрьевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.

**Официальный оппонент:**

Старший научный сотрудник Лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений Института катализа СО РАН, к.х.н.

Приходько Сергей Александрович

«05» декабря 2016 г.

Подпись Приходько С.А. удостоверяю:

Ученый секретарь ИК СО РАН, д.х.н.

Козлов Д.В.



ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ИК СО РАН), пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090, тел.: +7(383)330-82-69, факс: +7(383)330-80-56, эл. почта: spri@catalysis.ru