

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК,
ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 28 марта 2024 г. № 7

О присуждении Емельянову Михаилу Алексеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Хиральные комплексы Co(III) и Ni(II) как бифункциональные катализаторы реакции получения циклических карбонатов из CO₂ и эпоксидов» по специальностям 1.4.3 - Органическая химия и 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений принята к защите 22 января 2024 г. (протокол заседания № 3) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1. Приказ о создании совета № 105 /НК от 11.04.2012.

Соискатель Емельянов Михаил Алексеевич, «26» декабря 1995 года рождения. В 2019 году соискатель окончил Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

В период подготовки диссертации Емельянов Михаил Алексеевич обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН с 2019 по 2023 год, в настоящее время работает в лаборатории асимметрического катализа в должности младшего научного сотрудника.

Диссертация «Хиральные комплексы Co(III) и Ni(II) как бифункциональные катализаторы реакции получения циклических карбонатов

из CO₂ и эпоксидов» выполнена в лаборатории асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научные руководители:

доктор химических наук **Малеев Виктор Иванович**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория асимметрического катализа, заведующий лабораторией, доктор химических наук **Ларионов Владимир Анатольевич**, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория асимметрического катализа, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Сухоруков Алексей Юрьевич – доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория органических и металл-органических азот-кислородных систем, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией,

Ганина Ольга Григорьевна – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет, кафедра органической химии, научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» в своем положительном отзыве, подписанном директором, член-корреспондентом РАН, доктором физико-математических наук, А.А. Калачевым (заключение составлено ведущим научным сотрудником лаборатории элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного

подразделения ФИЦ КазНЦ, доктором химических наук Газизовым Альмиром Сабировичем и заведующим лабораторией элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ, главным научным сотрудником, доктором химических наук, профессором Буриловым Александром Романовичем), указала, что диссертационная работа Емельянова Михаила Алексеевича полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Емельянов Михаил Алексеевич, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 - Органическая химия, 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений. Результаты диссертационной работы Емельянова М.А. могут представлять интерес для фундаментальной науки и прикладных исследований в области рационального создания новых каталитических систем и могут исследоваться при поиске и создании новых катализаторов для утилизации CO₂ такими учреждениями: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ИОС им. И.С. Постовского УрО РАН, НГУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), в том числе по теме диссертации опубликовано 3 работы, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 3 работы. Диссертационное исследование представлено на 11 международных и Всероссийских конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. **Emelyanov M.A.**, Stoletova N.V., Lisov A.A., Medvedev M.G., Smol'yakov A.F., Maleev V.I., Larionov V.A. Octahedral cobalt(III) complex based on cheap 1,2-phenylenediamine as a bifunctional metal-templated hydrogen bond donor catalyst for fixation of CO₂ with epoxides at ambient conditions // *Inorg. Chem. Front.* – 2021. – Vol. 8. – P. 3871-3884.
2. **Emelyanov M. A.**, Stoletova N. V., Smol'yakov A. F., Il'in M. M., Maleev V. I., Larionov V. A. Synthesis and a catalytic study of diastereomeric cationic chiral-at-cobalt complexes based on (R,R)-1,2-diphenylethylenediamine // *Inorg. Chem.* – 2021. – Vol. 60. – № 18. – P. 13960-13967.
3. **Emelyanov M.A.**, Lisov A.A., Medvedev M.G., Maleev V.I., Larionov V.A. Cobalt(III) complexes as bifunctional hydrogen bond donor catalysts featuring halide anions for cyclic carbonate synthesis at ambient temperature and pressure: a mechanistic insight // *Asian J. Org. Chem.* – 2022. – Vol. 11. – №. e202100811.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

1. **Кинжалова М.А.**, д.х.н., доцента кафедры физической органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»;
2. **Николаевского С.А.**, к.х.н., старшего научного сотрудника Лаборатории координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук;
3. **Семенова Н.А.**, к.х.н., заведующего Лабораторией гетероциклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Емельянова Михаила Алексеевича, является актуальной, несомненно, обладает научной новизной и практической значимостью. В диссертационной работе осуществлена разработка новых каталитических систем на основе октаэдрических комплексов Со(III) для проведения реакции

циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам в мягких условиях (1 атм. CO_2 , 25 °С). Были получены новые хиральные комплексы Ni(II), которые использовались в качестве катализаторов с добавлением хиральных добавок (солигандов) в реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов. Исследование является важным вкладом в органическую химию и элементоорганическую химию. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 - Органическая химия, 1.4.8 - Химия элементоорганических соединений (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания:

- 1) В случае каталитической системы на основе комплексов никеля(II), чем обусловлен выбор каталитических добавок? Возможно ли использование в этом случае монофункциональных соединений, например, фенола или анилина?
- 2) Пробовал ли диссертант вводить в данную каталитическую систему внешний источник йодид аниона, например, четвертичную аммонийную соль йодоводородной кислоты?
- 3) С чем, по мнению диссертанта, связана низкая каталитическая активность аналогичного соединения палладия?
- 4) Каким образом и с какой точностью производился контроль давления CO_2 ?
- 5) На рис. 5 (с. 9 автореферата) для метода В указана температура и время проведения реакции, но не указано давление.
- 6) В работе для определения конверсии, выходов и энантиомерных избытков автор опирается на данные ЯМР и ВЭЖХ с хиральной колонкой. При этом не ясно, проводились ли выделение и очистка получаемых соединений, хотя бы в некоторых случаях, для более полной демонстрации практического аспекта применения полученных катализаторов?
- 7) Являются ли полученные в работе катализаторы регенерируемыми? Понятно, что на лабораторной шкале при загрузке в 2 мольных % задача регенерации гомогенного катализатора довольно сложна. Однако, возможность рециклизации катализатора при иммобилизации на

подложке, которую упоминает автор в качестве возможного развития данной работы, была бы важным практическим аспектом применения разработанных каталитических систем.

Выбор официальных оппонентов обусловлен тем, что д.х.н. Сухоруков А.Ю., к.х.н. Ганина О.Г. и сотрудники Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» являются крупными специалистами в области органической химии и химии элементоорганических соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые каталитические системы на основе комплексов Co(III) с хиральностью не только на металле, но и в лигандной сфере для реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам, **предложено** для реакции кинетического расщепления эпоксидов использовать каталитическую систему на основе хирального комплекса Ni(II) и хиральных солигандов, **доказано**, что октаэдрические комплексы Co(III) в реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам выступают в качестве бифункциональных катализаторов за счет координированных с ионом металла аминогрупп, выступающих в роли доноров водородных связей и йодид-аниона на внешней сфере как нуклеофильного агента; **введено** понятие металл-темплатного комплекса Co(III), в котором металл стереохимически инертен и в катализе прямого участия не принимает, а является каркасной единицей и также активирует аминогруппы лигандов, превращая их в высокоэффективные доноры водородных связей.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

С помощью DFT расчётов было **подтверждено** различие в региоселективности встраивания молекулы CO₂ в зависимости от природы заместителя в оксирановом кольце, **изучено** влияние солигандов на каталитическую активность и эффективность хирального комплекса Ni(II) в реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов; **показано** влияние хиральности на металле в октаэдрических комплексах Co(III) на их

каталитическую активность и эффективность в реакциях циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам и кинетического расщепления оксида халкона, **проведен ряд ЯМР экспериментов**, подтверждающий образование *in situ* новой каталитической системы путем взаимодействия хирального комплекса Ni(II) и солиганда.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработанные комплексы Co(III) продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам в мягких условиях (1 атм. CO_2 и 25 °С), **продемонстрированы** перспективы практического использования комплексов Co(III) для промышленности, так как они способны улавливать углекислый газ даже из его смеси с воздухом, в которой объемная концентрация CO_2 составляет всего 15%, **созданная** концептуально новая каталитическая система на основе хирального комплекса Ni(II) и хирального солиганда продемонстрировала высокую каталитическую эффективность в реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов, где в случае оксида стирола были получены высокие на сегодняшний день показатели фактора селективности 8-12.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ и спектральных исследований были использованы современные методы физико-химического анализа (ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия кругового дихроизма, рентгеноструктурный анализ), экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными исследованиями и являются полностью достоверными;

теория построена на основе анализа литературных данных и полученных экспериментальных зависимостях; **установлено** качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от анализа литературных данных до обсуждения решаемых задач, подготовке и проведении экспериментов,

интерпретации и обобщении полученных результатов, а также написании научных публикаций и представлении докладов по теме работы на конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Доказывали ли Вы структуру полученных новых комплексов путем взаимодействия вашего комплекса Ni(II) с хиральными солигандами?
2. Вы сказали, что с некоторыми металлами комплексы не получились, с чем это связано?
3. Там, где Вы используете разбавленный воздухом CO₂, можно ли повысить выход конечного продукта, не повышая при этом концентрацию CO₂?
4. Устанавливали ли Вы структуру комплекса Ni(II), и какова его геометрия: это тетраэдр или плоский квадрат?
5. За счет чего происходит уширение характерных пиков в ¹H ЯМР спектре смеси комплекса с солигандом?
6. В случае реакции кинетического расщепления комплексами Ni(II) конверсия исходного эпоксида невелика, 8-16%. Можно ли повысить конверсию повышением температуры реакции и приведет ли это к понижению энантиоселективности?
7. На слайде 30 Вы показали предполагаемый механизм проведения реакции. Вам удалось экспериментально подтвердить структуры переходных состояний или они были предложены на основе теоретических данных?
8. Как Вы можете объяснить низкие выходы в случае реакции кинетического расщепления эпоксидов в присутствии хиральных комплексов Ni(II)? Пробовали ли Вы увеличить время реакции?
9. Пробовали ли Вы увеличить каталитическую загрузку комплекса?
10. На 9-ом слайде представлена замена противоиона в комплексе Co(III) за счет межфазной системы: хлористый метилен/водный раствор соответствующей соли, хотя для таких случаев используют

ионообменные колонки. Как Вы подтверждали полную замену противоиона?

11. Как Вы получали разбавленный воздухом CO_2 , где его содержание составляло 15 объемных %?
12. В случае реакции в хлорбензоле, как Вы потом избавлялись от растворителя?

Соискатель Емельянов М.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Нет, конечную структуру на данном этапе мы не подтвердили, для этого мы пытались вырастить кристалл, но этого у нас не получилось. Образование нового комплекса мы можем подтвердить косвенно, так как раствор комплекса красного цвета, но после добавления пирокатехина и стояния раствора в течение суток его цвет менялся на изумрудный, что может свидетельствовать об образовании нового комплекса. Этот комплекс демонстрирует схожие результаты по катализу с, данными, полученными при проведении реакции по стандартной методике, когда в автоклав сразу помещается раствор комплекса, солиганда и эпоксида.
2. В случае комплекса на основе Fe(II) мы пытались получить подобные комплексы, но они оказались очень нестабильными за счет окисления Fe(II) до Fe(III) . А комплексы на основе Fe(III) представляют собой октаэдры, что не удовлетворяет нашей концепции. Относительно других металлов, причину по которой комплексы не получились я точно сказать не могу, возможно, это связано с радиусом иона металла.
3. Да, это возможно сделать путем повышения температуры реакции, либо каталитической загрузки комплекса, либо времени проведения реакции.
4. Да, структура комплекса была подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа, и было показано, что данный комплекс представляет собой плоский квадрат.
5. Уширение пиков происходит из-за образования новой частицы, путем взаимодействия комплекса Ni(II) с солигандом, что приводит к изменению геометрии комплекса и он становится парамагнитным.

6. Да, Вы правы, при повышении температуры мы наблюдаем повышение конверсии. Но при этом наблюдается понижение энантиоселективности, поэтому мы пытались подобрать конверсию эпоксида при которой энантиоселективность будет высокой.
7. К сожалению, экспериментально нам не удалось это подтвердить. На основе ^1H ЯМР экспериментов, на которых наблюдаются изменения характерных сигналов комплекса при добавлении к нему солиганда, нами был предложен вероятный механизм протекания реакции. В то же время выбранные хиральные солиганды могут выступать в качестве доноров водородных связей. Но на данном этапе параллельно проводятся DFT-расчёты для подтверждения предполагаемого нами механизма реакции.
8. Это объясняется низкой активностью данного комплекса. Что касается увеличения времени проведения реакции, ее увеличение до 72 часов не привело к существенному увеличению конверсии исходного эпоксида.
9. На начальных этапах исследования мы использовали 5 мольных % катализатора, но затем в ходе подбора оптимальных условий было обнаружено, что наилучшие показатели конверсии эпоксидов и энантиоселективности были достигнуты при загрузке катализатора 10 мольных %. Также было показано, что увеличение каталитической загрузки до 15 мольных % привело к незначительному увеличению конверсии исходного эпоксида.
10. Действительно, данный подход оказался эффективным. Для полной замены одного противоиона на необходимый мы берем 20-ти кратный избыток нужной нам соли и перемешиваем комплекс в данной межфазной системе 2 раза по 2 часа. А полноту замены противоиона мы подтверждали с помощью элементного анализа. Также воспроизводимость данных при катализе реакции циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам сохранялась при использовании различных партий комплекса, полученных данным методом.
11. Данная смесь была получена следующим образом: большой автоклав объемом 50 мл заполняли рассчитанными количествами сначала углекислого газа, а затем сжатого воздуха. После чего к данному

автоклаву через специальную линию подсоединялся наш рабочий автоклав с реакционной смесью и туда закачивалось необходимое давление полученной смеси углекислого газа с воздухом.

12. Растворитель мы упаривали на роторе с использованием специальной вакуумной установки, которая создает вакуум порядка 1-10 мм рт. ст.

На заседании 28 марта 2024 года диссертационный совет принял решение за разработку новых хиральных эффективных каталитических систем на основе комплексов Co(III) и Ni(II) для синтеза востребованных в индустрии циклических карбонатов из CO₂ и эпоксидов, вносящих значительный вклад в развитие органической химии и химии элементоорганических соединений, гомогенного и асимметрического, катализа присудить Емельянову М.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия и 9 докторов наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за - 21, против - 0, недействительных бюллетеней - 0

Заместитель председателя
Диссертационного совета 24.1.161.01.
д.х.н.

Ученый секретарь
Диссертационного совета 24.1.161.01.
к.х.н.


Любимов Сергей Евгеньевич

Ольшевская Валентина Антоновна

28 марта 2024 г.