

Утверждаю
Директор ИНЭОС РАН
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Новые методологические подходы к повышению эффективности каталитических реакций в органической химии», представляемая на соискание ученой степени доктора химических наук, выполнена Афанасьевым Олегом Ильичом в лаборатории Эффективного катализа (№103) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В период подготовки Афанасьев Олег Ильич работал в указанной лаборатории в должности научного сотрудника (2018–2023 г.) и старшего научного сотрудника (2023 г. – настоящее время).

В 2014 году Афанасьев О.И. окончил Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по специальности «Химия». В 2018 году Афанасьев О.И. окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук и в том же году защитил кандидатскую диссертацию по теме «Реакции восстановительного аминирования без внешнего источника водорода» по специальности 02.00.03. «Органическая химия».

Научный консультант: доктор химических наук Чусов Денис Александрович, заведующий лабораторией Эффективного катализа №103 Федерального государственного бюджетного Учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного научного коллоквиума лаборатории Эффективного катализа (№103), лаборатории Функциональных элементоорганических соединений (№133), лаборатории Асимметрического катализа (№116), лаборатории Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений (№136), лаборатории π -Комплексов переходных металлов (№102), лаборатории Металлоорганических соединений (№101), лаборатории Экологической химии (№ 126), лаборатории Гидридов металлов (№119).

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Перекалин Д.С.: *С чем в большей степени связано повышенное число оборотов катализатора (TON) в случае йодидной активации рутения и осмия?*

к.х.н. Потоцкий Р.А.: *На основании каких данных сделан вывод о механизме активации никелевого катализатора хирального присоединения по Михаэлю?*

д.х.н. Ларионов В.А.: *Почему в качестве модельной системы во многих случаях использована реакция восстановительного аминирования?*

д.х.н. Осипов С.Н.: *В каких случаях будет эффективна активация катализаторов за счет использования синергетических реагентов — монооксида углерода и водорода?*

д.х.н. Логинов Д.А.: *Какова причина изменения порядка реакции прямого синтеза амидов из нитроаренов и карбоновых кислот с первого на половинный?*

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Афанасьева О.И. затрагивает актуальные проблемы в органической химии, в частности, методологии разработки новых и оптимизации существующих реакций. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений. Основное достижение работы заключается в создании новой концепции повышения эффективности каталитических реакций формирования связей C–C, C–N и C–O с помощью добавок галогенид-анионов или активных газов (CO, конвертерный газ, синтез-газ, кислород, водород). Данная концепция проиллюстрирована на примере органических реакций разных типов. Научные положения и выводы, сформулированные автором, теоретически и экспериментально обоснованы и их достоверность не вызывает сомнений.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Диссертационное исследование является первым примером систематического исследования различных подходов к повышению эффективности каталитических реакций разных типов, охватывающего широкую линейку практических методов снижения загрузки катализатора, повышения селективности процесса или смены реагентов на более доступные. Разработанные подходы охватывают широкий набор разнотипных реакций и являются легкодоступными. Это открывает возможность проверки их применимости при оптимизации условий процессов, в той или иной степени родственных описанным в диссертации. Установлены ограничения и границы применимости методов, позволяющие принять решение о наиболее перспективном методе повышения эффективности конкретной реакции.

Впервые разработана методологическая концепция повышения эффективности химических реакций разных типов за счет *in situ* активации

катализаторов, перехода к более доступным промышленным реагентам и исходным веществам.

Впервые описаны подходы к активации каталитических систем за счет введения простых добавок либо активных газов: продемонстрировано повышение предельного числа оборотов катализатора в десятки раз.

Впервые разработаны подходы к повышению селективности каталитических реакций за счет введения активирующих добавок: показано, что фторидная активация позволяет увеличить не только активность, но селективность никелевого катализатора реакции асимметрического присоединения по Михаэлю.

Впервые разработана методология алгоритмического анализа литературных данных об однотипных реакциях. Данная методология применена для исследования реакции аминирования спиртов. За счет ее использования установлены различные тенденции и направления развития области, найдены малоисследованные направления, в частности, обнаружена возможность проведения данной реакции без металл-содержащего катализатора. Проведено систематическое экспериментальное исследование некаталитической реакции аминирования спиртов по механизму автопереноса водорода, обозначены границы применимости подхода, сформулированы критерии подбора катализатора и условия необходимости его использования.

Впервые показана возможность использования промышленно-доступных реагентов, а именно конвертерного газа, нитроаренов и пентакарбонила железа, в синтезе сложных органических молекул: разработаны новые синтетические подходы к получению амидов, аминов, а также некоторых природных соединений и фармацевтических субстанций.

Теоретическая значимость работы обусловлена обнаружением фундаментальных закономерностей, наблюдаемых при активации катализаторов различными способами, описанием механизмов реакций и

факторов, влияющих на них.

Показано, что при использовании смеси монооксида углерода и водорода вместо этих газов по отдельности в восстановительных процессах возникает синергетический эффект: реакция протекает с кратно большей эффективностью.

Продемонстрировано влияние галогенидов на каталитическую активность комплексов различных металлов, а также описаны основные факторы, влияющие на активность и селективность катализатора.

В результате аналитической обработки литературных данных и экспериментальной валидации результатов найдены условия некаталитической реакции аминирования спиртов, описаны и объяснены ключевые закономерности в данной реакции.

Описаны основные закономерности протекания реакции прямого синтеза амидов из нитроаренов и карбоновых кислот. Изучена кинетика реакции, описаны ключевые закономерности и ограничения.

Описано влияние различных добавок в реакции восстановительного присоединения с использованием газовых смесей на основе монооксида углерода, объяснена их роль.

Практическая значимость обусловлена разработкой простых в применении способов повышения эффективности каталитических процессов разного типа. Они позволяют кратно понизить требуемую для протекания реакции загрузку катализатора, соответственно снизив стоимость и количество металла, содержащегося в конечном продукте, а также перейти к использованию более доступных и стабильных реагентов. Кроме того, в процессе работы была разработана линейка новых реакций, обогащающих доступный химику-синтетику инструментарий.

Практическая значимость разработанных подходов подтверждается их применением для синтеза 20 фармацевтических субстанций (бутенафин, фендилин, триметазидин, парацетамол, нефирацетам, ривастигмин,

пирибедил, бромантан, циклизин, хлорциклизин, фенацетин, пропанил, ацедобен, актарит, воринонат, набуметон, фенибут, фторфенибут, баклофен, толибут).

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, проведении синтетической и расчетной частей работы, в анализе и публикации полученных результатов.

Основное содержание работы отражено в 23 статьях в отечественных и иностранных научных изданиях, рекомендованных ВАК и 2 патентах на изобретение.

Диссертация «Новые методологические подходы к повышению эффективности каталитических органических реакций» Афанасьева Олега Ильича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемым к диссертационным работам на соискание **ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. — Органическая химия.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории Эффективного катализа (№103), лаборатории Функциональных элементоорганических соединений (№133), лаборатории Асимметрического катализа (№116), лаборатории Стереонаправленного синтеза биоактивных соединений (№136), лаборатории π -Комплексов переходных металлов (№102), лаборатории Металлоорганических соединений (№101), лаборатории Экологической химии (№126), лаборатории Гидридов металлов (№119). ИНЭОС РАН с участием 7 членов диссертационного совета 24.1.161.01.

На заседании присутствовало 18 человек:

Д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), д.х.н. Чусов Д.А. (член совета),
д.х.н. Малеев В.И. (член совета), д.х.н. Ларионов В.А. (член совета),
д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Муратов Д.В., д.х.н. Перекалин Д.С.
(член совета), д.х.н. Белкова Н.В. (член совета), д.х.н. Титов А.А.,
к.х.н. Хромова О.В., к.х.н. Столетова Н.В., к.х.н. Потоцкий Р.А.,
к.х.н. Швыдкий Н.В., к.х.н. Грибанов П.С., к.х.н. Козлов А.С.
к.х.н. Фаткулин А.Р., к.х.н. Подъячева Е.С., м.н.с. Балалаева А.И.

Результаты голосования: «за» — 18 чел.; «против» — 0 чел.,
«воздержались» — 0 чел.

Председатель коллоквиума  д.х.н. Осипов С.Н.

Секретарь коллоквиума  к.х.н. Грибанов П.С.

Подписи д.х.н. Осипова С.Н. и к.х.н. Грибанова П.С. заверяю

Ученый секретарь
ИНЭОС РАН  к.х.н. Гулакова Е.Н.

Дата: 12.09.2025

