

Утверждаю

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



«2» июля 2026 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертационная работа «Газовые смеси на основе монооксида углерода в реакциях восстановительного присоединения», представляемая на соискание ученой степени кандидата химических наук, выполнена Балалаевой Александрой Игоревной 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 диссертации Балалаева А.И. обучалась в очной аспирантуре (2022-2026) ИНЭОС РАН, работала в лаборатории Эффективного катализа (№103) в качестве младшего научного сотрудника.

В 2022 году Балалаева А.И. окончила Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2026 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель: 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 Металлоорганических соединений (№101), лаборатории Функциональных элементоорганических соединений (№133), лаборатории π -Комплексов переходных металлов (№102), лаборатории Гидридов металлов (№119), лаборатории Асимметрического катализа (№116), лаборатории Стереонаправленного синтеза (№136), лаборатории Рентгеноструктурных исследований (№201).

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Белкова Н.В.: Влияет ли избыток синтез-газа относительно исходного амина на селективность реакции алкилирования тетрагидрофураном?

Ответ: Избыток синтез-газа относительно исходного амина может влиять на селективность реакции. Прежде всего, ключевым является избыток молекулярного водорода относительно исходного амина. Так, при снижении избытка водорода до 0.3 эквивалентов относительно амина (соотношение CO/H_2 49/1), наблюдалось образование побочного продукта – производного хинолина. При увеличении избытка молекулярного водорода образование этого побочного продукта не наблюдалось.

д.х.н. Перекалин Д.С.: Будет ли восстанавливаться халкон в условиях реакции восстановительной альдольной конденсации в атмосфере конвертерного газа?

Ответ: Если вводить предварительно синтезированный халкон в реакцию в указанных условиях, будет наблюдаться образование восстановленного продукта с выходом в диапазоне 16-17%, что указывает на

роль халкона как интермедиата реакции, но не соответствующим основному механизму пути восстановления.

д.х.н. Ларионов В.А.: Почему при использовании 2-метил-тетрагидрофурана образуется избыток разветвленного продукта алкилирования?

Ответ: Поскольку реакция протекает при температуре 160°C, стоит ожидать изомеризацию 2-метил-тетрагидрофурана с образованием более термодинамически стабильного кетона. С учетом образования линейного продукта алкилирования, изомеризация в альдегид также протекает в условиях реакции, но с меньшей вероятностью.

к.х.н. Потоцкий Р.А.: Вы тестировали влияние примесных соединений, которые могут содержаться в промышленном конвертерном газе, на эффективность реакции?

Ответ: Тестирование потенциальных каталитических ядов было ранее проведено в нашей лаборатории с использованием конвертерного газа в реакции амидирования ароматических нитросоединений карбоновыми кислотами. Основными вероятными каталитическими ядами, присутствующими в отходном конвертерном газе, могут быть соединения серы. Однако добавление тиофена не влияло на эффективность катализатора (дихлор(р-цимен)рутений(II) димер).

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Балалаевой Александры Игоревны затрагивает актуальные проблемы в органической химии, в частности, сосредоточена на разработке эффективных каталитических систем для создания связей C-N и C-S с применением доступных и селективных реагентов. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений. Применение газовых смесей на основе монооксида углерода позволило увеличить эффективность известных реакций и открыть путь к новым процессам. Автором работы четко и обоснованно сформулированы выводы, их достоверность не вызывает сомнений.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Разработан метод применения синтез-газа в реакции восстановительного аминирования, обеспечивающий сохранение чувствительных функциональных групп субстратов, которые подвергались деструкции в условиях повышенных температур и давления, характерных для ранее известных методик. Предложенные условия позволяют эффективно синтезировать целевые амины с использованием доступного простого предкатализатора. Впервые разработан метод N-алкилирования анилинов тетрагидрофураном в атмосфере синтез-газа. Предложенная методика обеспечивает высокую селективность процесса с использованием доступного предкатализатора на основе кобальта. Впервые предложено применение конвертерного газа в качестве восстановительного агента в реакции восстановительной альдольной конденсации.

Теоретическая значимость работы заключается в экспериментальном подтверждении возможности использования простых эфиров в качестве алкилирующих агентов. На примере метил-трет-бутилового эфира и производных тетрагидрофурана показано, что простые эфиры способны эффективно участвовать в реакциях алкилирования при использовании доступных катализаторов на основе кобальта и синтез-газа в качестве восстановителя. По результатам серии контрольных экспериментов предложен механизм процесса.

Была продемонстрирована возможность применения конвертерного газа в качестве восстановителя в реакции восстановительной альдольной конденсации. При проведении оптимизации условий реакции был предложен контринтуитивный подход: вместо традиционного усложнения структуры катализатора путем введения дополнительных лигандов был применен повышенный температурный режим, что неожиданно привело к росту селективности системы. Таким образом, была достигнута высокая селективность реакции в жестких условиях на простом катализаторе с получением широкого ряда субстратов, включая активные компоненты

лекарственных препаратов. Данный методологический подход наглядно показывает, что для эффективного синтеза целевого соединения порой достаточно применить более жесткий температурный режим – без необходимости разработки альтернативных протоколов, включающих дополнительные стадии синтеза сложных комплексных соединений.

Практическая значимость заключается в том, что оптимизированный метод восстановительного аминирования с применением синтез-газа в наиболее мягких условиях позволил синтезировать широкий круг субстратов. В качестве предкатализатора применялась простая соль металла. Для некоторых полученных соединений выявлена фунгицидная активность, превышающая активность стандартного фунгицида триадимефона.

Алкилирование анилинов производными тетрагидрофурана с использованием доступных солей кобальта представляет собой более экологичную альтернативу распространенным методам с введением алкилгалогенидов. Условия оптимизированы для селективного синтеза моно- и дибутиланилинов. В ходе изучения субстратной специфичности получен прекурсор местных анестетиков – тетракаина и бензоната.

Применение конвертерного газа в качестве восстановителя в реакции восстановительной альдольной конденсации демонстрирует возможность расширения внедрения промышленных газовых смесей в тонкий органический синтез для получения ценных продуктов, например, лекарственных субстанций – донепезила и азаперона.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии на всех этапах диссертационного исследования, включая анализ литературных данных, планирование и проведение экспериментальной работы, интерпретацию полученных результатов, а также подготовку и оформление научных статей к публикации.

Основное содержание работы отражено 3 статьях в зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 2 тезисах в сборниках докладов научных конференций.

Диссертация «Газовые смеси на основе монооксида углерода в реакциях восстановительного присоединения» Балалаевой Александры Игоревны полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 в действующей редакции, предъявляемым к диссертационным работам на соискание **ученой степени кандидата химических наук по специальности**

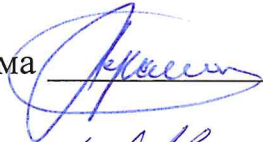
1.4.3. — Органическая химия.

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории Эффективного катализа (№103), лаборатории Металлоорганических соединений (№101), лаборатории Функциональных элементоорганических соединений (№133), лаборатории π -Комплексов переходных металлов (№102), лаборатории Гидридов металлов (№119), лаборатории Асимметрического катализа (№116), лаборатории Стереонаправленного синтеза (№136), лаборатории Рентгеноструктурных исследований (№201) ИНЭОС РАН с участием 6 членов диссертационного совета 24.1.161.01 от 30.06.2026.

На заседании присутствовало 15 человек:

д.х.н. Чусов Д.А. (член совета), д.х.н. Перекалин Д.С. (член совета), д.х.н. Ларионов В.А. (член совета), д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Белкова Н.В. (член совета), д.х.н. Малеев В.И. (член совета), д.х.н. Афанасьев О.И., к.х.н. Гуцул Е.И., к.х.н. Потоцкий Р.А., к.х.н. Швыдкий Н.В., к.х.н. Головешкин А.С., к.х.н. Фаткулин А.Р., к.х.н. Подъячева Е.С., к.х.н. Козлов А.С., к.х.н. Бирюков К.О.

Результаты голосования: «за» — 15 чел.; «против» — 0 чел.,
«воздержались» — 0 чел.

Председатель коллоквиума  /д.х.н. Перекалин Д.С./

Секретарь коллоквиума  /к.х.н. Головешкин А.С./

Подписи д.х.н. Перекалина Д.С. и к.х.н. Головешкина А.С. заверяю

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

Дата: 30.06.2026

