

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Бирюкова Клима Олеговича
" ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ L- И X- ТИПА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 5d-МЕТАЛЛОВ В
РЕАКЦИЯХ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ И
ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ CO₂",
представленную на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

В решении *актуальной* задачи разработки новых каталитических систем выделяются два основных стратегических направления: (1) конструирование катализаторов со сложной, в том числе биомиметической, архитектурой и (2) оптимизация известных систем через всестороннее исследование механизмов каталитических реакций и влияния активирующих факторов. Несмотря на потенциальный рост активности, первый подход может ограничивать широкое применение катализаторов вследствие их усложненной структуры. Второй подход, напротив, направлен на повышение селективности и эффективности каталитических процессов без существенного ущерба для их практической реализуемости и доступности.

В диссертационном исследовании Бирюкова Клима Олеговича был выбран именно второй путь для создания новых каталитических систем для восстановительного аминирования и циклоприсоединения CO₂, основанного на активации производных 5d-металлов анионными и нейтральными лигандами различной природы.

Литературный обзор, представленный автором, систематизирует примеры каталитических реакций циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам с образованием циклических карбонатов. Выявлены наиболее эффективные каталитические системы, содержащие как индивидуальные катализаторы, так и катализаторы с активирующими добавками различной природы, а также рассмотрены механизмы отдельных стадий каталитического процесса. Идентификация тетрапиррольных макроциклов как одной из наиболее эффективных платформ для циклоприсоединения CO₂ позволила автору выбрать объекты для дальнейшего исследования – порфирилаты и фталоцианилаты циркония и гафния.

В первой части *Обсуждения результатов* рассмотрено использование таких комплексов в качестве катализаторов циклоприсоединения CO_2 к окиси пропилена, в том числе, с использованием источников фторид-анионов в качестве активатора. Сами по себе комплексы PcHfCl_2 , TPPHfCl_2 и TPPZnCl_2 оказались неактивными в реакции присоединения CO_2 , однако добавка дифторотрифенилсиликата тетрабутиламмония – ТВАТ позволила увеличить активность комплексов гафния до приемлемых значений. Удивительно, но дальнейшее исследование показало, что фталоцианинат гафния стабилен в условиях реакции, тогда как его порфириновый аналог подвергается демеаллированию, при том, что реакция циклоприсоединения успешно завершается. Это позволило автору предположить, что продукты демеаллирования – неорганические соли гафния в присутствии ТВАТ могут выступать в качестве катализатора данной реакции и безо всякого тетрапиррольного окружения, что и было показано на примере реакции окиси пропилена с CO_2 , катализируемой тетрахлоридом гафния и ТВАТ. Эффективность найденной каталитической системы продемонстрирована на примерах ряда моно- и бис-эпоксидов для получения функционализированных циклических карбонатов, а результаты, полученные в ходе исследования, опубликованы в журнале *Molecular catalysis* (IF 4.9, Q2 WoS).

Следующий раздел диссертации посвящен исследованию возможностей активации осмий-содержащих катализаторов для восстановительного аминирования карбонильных соединений, протекающего либо по механизму сдвига водяного газа, либо по механизму восстановительного присоединения без внешнего источника водорода. С этой целью, в работе были использованы сравнительно доступные производные – гексахлороосмат(IV) натрия, а также биядерные цименовые комплексы осмия с мостиковыми галогенидными атомами. Показано, что фторидная добавка не способна активировать Na_2OsCl_6 , тогда как и эта соль, и биядерные комплексы могут быть активированы за счет добавления бидентатных N-донорных лигандов – 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина или батокупроина. Автором высказано предположение о механизме реакции, связанном с образованием активного моноядерного гидридного комплекса в результате депротонирования воды в присутствии основания – 2,2'-бипу и его аналогов. Исследована субстратная специфичность и обнаружены границы применимости найденной реакции.

Результаты, полученные в данном разделе, опубликованы в журналах *Catalysis Science and Technology* (IF 4.2, Q2 WoS) и *Vestnik химии* (IF 6.0, Q1 WoS).

В ходе развития найденного направления, связанного с использованием комплексов осмия в качестве катализаторов, при исследовании реакции восстановительного аминирования формальдегида вторичными аминами было обнаружено, что эта реакция вовсе не требует присутствия катализатора, а восстановителем выступает избыток формальдегида. Таким образом, найденная реакция является аналогом реакции Эшвайлера-Кларка, однако в отличие от оригинальных условий, здесь не требуется наличие в реакционной среде муравьиной кислоты. Благодаря этому, условия реакции совместимы с наличием ряда ацидофобных функциональных групп, таких как Boc, MOM, TBS, THP. Ограничением разработанного метода является образование циклического 1,3,5-диоксазинана из первичных аминов вместо продукта двукратного метилирования. Результаты, полученные в данном разделе, опубликованы в высокорейтинговом журнале *Journal of Organic Chemistry* (IF 3.6, Q1 WoS).

Совокупность полученных результатов определяет как **научную новизну**, так и **теоретическую** и **практическую значимость** работы. Автором сформулированы **выводы** и **рекомендации** по дальнейшему развитию, несомненно, интересного и перспективного применения.

Экспериментальная часть содержит описание всех проведенных реакций, а также дополнительные спектральные данные, полученные в ходе изучения механизмов и субстратной специфичности для разработанных каталитических систем.

Автореферат в полной мере отражает содержание работы. Помимо упомянутых выше публикаций, работа была **апробирована** на четырех профильных конференциях.

К работе не имеется замечаний по существу, вместе с тем, хотелось бы сформулировать ряд уточняющих вопросов и рекомендаций.

1. Некоторые аспекты работы отражены излишне обобщенно или не представлены в принципе. Так, раздел Актуальность работы во Введении вообще не привязан к конкретным направлениям исследования. Оценку достижений, полученных в ходе исследования

каталитических систем на основе комплексов осмия невозможно сделать, если не знать предыдущие работы группы д.х.н. Чусова Д.А., или не читать авторский обзор в Успехах химии. В этой связи, ограничение тематики Литературного обзора исключительно реакциями циклоприсоединения CO_2 представляется не совсем успешным авторским решением. Так, непонятно, чем обусловлен выбор ТВАТ в качестве источника фторида, к тому же, в автореферате вообще не приводится расшифровка данной аббревиатуры.

2. В работе получены интересные результаты, связанные с использованием комплексов гафния с тетрапирольными макроциклами, однако не со всеми утверждениями автора можно согласиться. Так, на стр. 52 написано «мы взяли соединения циркония и гафния как наиболее близкие к алюминию по свойствам тяжелые металлы». С точки зрения электронного строения и особенностей поведения в тетрапиррольном окружении к алюминию были бы ближе трехзарядные катионы редкоземельных элементов. Хотя это и не связано напрямую с результатами, полученными в работе, но представление дигалогенидных порфиринов и фталоцианинов гафния с транс-расположением галогенов на схеме 26 неверно, эти группы расположены по одну сторону от кольца и ион металла выходит из плоскости макроцикла.
3. В работе имеется определенная непоследовательность в представлении гипотетической активной частицы – дифторида (рис 4) или смешанного фторида-хлорида фталоцианината гафния (схема 26). При том, что катализатор и активатор используются в эквимольных отношениях, образование исключительно дифторида является маловероятным, но вывод о составе каталитического коктейля из представленных данных масс-спектрометрии сделать невозможно – автор приводит лишь один молекулярный ион в каждом конкретном случае вместо рассмотрения всего масс-спектра.
4. Деметаллирование порфирина гафния в условиях реакции однозначно подтверждается методом спектроскопии поглощения, однако было бы интересно рассмотреть эволюцию реакционной

массы во времени – происходит ли деметаллирование параллельно циклоприсоединению, или последовательность этих стадий может быть другой? Кроме того, автор ничего не говорит о чистоте использованных комплексов – особенно важно обсудить этот аспект в случае незамещенного фталоцианината гафния. Присутствие неорганических примесей, таких как исходная соль гафния, использованная для синтеза комплекса, может маскировать каталитическую активность самого фталоцианината.

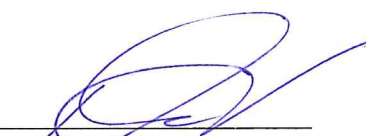
5. Почему не проводили попытки активации комплексов **Os_1** и **Os_2** в присутствии ТВАТ? Утверждение о том, что разницу в активности комплексов **Os_1** и **Os_2** «можно объяснить эффектом йода, стабилизирующего переходные состояния» ссылается на работу [92], где К.О. Бирюков является первым автором. Было бы уместно представить расчетные данные из публикации в диссертации для усиления предположений о ее механизме.
6. В таблице 23 приведен расчет стоимости осмий-содержащих реагентов и добавок для оптимизированных условий реакций. Было бы правильно сравнить экономические показатели с аналогичными данными, полученными для разработанных ранее каталитических систем на основе комплексов рутения.
7. В работе имеется ряд опечаток и неправильно расставленных знаков препинания, а также отсутствует нумерация разделов, предусмотренная ГОСТ Р 7.0.11—2011. На схемах 12 и 13 перепутаны формулы исходных соединений и продуктов. Также, неочевидно, зачем дублировать механизм реакции образования карбонатов из эпоксидов и CO_2 на схемах 1 и 9.

Сформулированные замечания носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы, а заданные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию.

Таким образом, диссертационная работа Бирюкова К.О. соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям по п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, поскольку

в ней решена научная задача разработки методов активации катализаторов на основе *5d*-металлов под действием лигандов различной природы для проведения реакций восстановительного аминирования и циклоприсоединения CO_2 . Автор работы *заслуживает* присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Член-корреспондент РАН, доктор
химических наук, профессор РАН,
ведущий научный сотрудник Лаборатории
новых физико-химических проблем
ФГБУН Института физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)


Мартынов Александр Германович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии
наук (ИФХЭ РАН)

Адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

Телефон: +7(495) 955-46-01

E-mail: martynov@phycche.ac.ru

Подпись Мартынова А.Г. заверяю
Секретарь Ученого совета ИФХЭ РАН
к.х.н.


Варшавская Ираида Германовна
22 сентября 2025 г.