

Отзыв

официального оппонента кандидата химических наук Котовщикова Юрия Николаевича
на диссертационную работу Бирюкова Клим Олегаовича
«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

На протяжении всего развития химической науки явлению катализа уделялось огромное внимание. Каталитические процессы чрезвычайно распространены в природе и лежат в основе функционирования живых систем. Помимо этого, современное промышленное производство практически любых веществ и материалов базируется на использовании множества различных катализаторов – как в крупнотоннажных процессах, например, нефтепереработке, так и в тонком органическом синтезе, в частности, фармацевтике. Важными задачами в данной области всегда будет поиск новых способов повышения активности и селективности катализаторов, удешевление каталитических процессов, разработка более доступных и экологически безопасных систем. Задачи, поставленные в ходе диссертационного исследования Бирюкова Клим Олегаовича, связаны с поиском новых каталитических систем для синтеза важных классов органических соединений, а именно циклических карбонатов и аминов. Выбранное направление находится в русле современных тенденций развития данной области и является весьма актуальным.

Диссертация Бирюкова К.О. построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части, списка цитируемой литературы (138 источников) и списка публикаций по работе. Материал диссертации изложен на 194 страницах.

Во **введении** изложено убедительное обоснование актуальности темы исследования и охарактеризована степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, аргументированы ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость. **Литературный обзор** посвящен реакции получения циклических карбонатов из эпоксидов и углекислого газа. Приведены подробные сведения о различных каталитических системах, прежде всего, наиболее активных, сохраняющих эффективность при низких нагрузках и позволяющих достигать максимальные значения TON. Также описаны катализаторы, которые могут быть использованы в наиболее мягких условиях – при меньших температурах и давлении. В отдельных разделах рассмотрены катализаторы, не содержащие в своём составе металлов, а также подходы к энантиоселективному

получению циклических карбонатов. Значительная часть обзора сосредоточена на подробном обсуждении механизма каталитического циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам. Для каждой стадии процесса приведены имеющиеся экспериментальные данные и проанализированы закономерности. Несмотря на то что синтез циклических карбонатов – лишь одна из реакций, исследованных в данной диссертационной работе, решение автора посвятить обзор литературы именно этому процессу кажется вполне разумным.

Обсуждение результатов состоит из трех частей. Первая часть описывает исследование фторидной активации катализаторов на основе гафния и циркония в реакции карбоксилирования эпоксидов, приводящей к образованию циклических карбонатов. Вдумчивый анализ поведения каталитических систем позволило автору остановить выбор на простом катализаторе HfCl_4 , который при добавлении источника фторид-иона, оказался весьма эффективен при низких загрузках до 500 ppm. Стоит отметить, что хороший выход удается достичь, в том числе, в циклоприсоединении к дизамещённым эпоксидам, обладающим невысокой реакционной способностью.

Вторая часть посвящена изучению осмий-катализируемого восстановительного аминирования. Поскольку фторидная активация, успешно примененная в первой части работы, в данном случае оказалась малоэффективной, автору пришлось исследовать другие способы повышения каталитической активности. Успешно выполнив эту задачу, он показал, что введение дополнительных N,N -донорных хелаторов позволяет существенно повысить выход целевых соединений. Оптимизация всех параметров изучаемой реакции проведена чрезвычайно тщательно. Исследование механизма привело к выводу о том, что при катализе комплексами осмия восстановительное аминирование включает реакцию сдвига водяного газа.

Третья часть работы также посвящена реакции восстановительного аминирования, однако, в отличие от второго раздела, его некаталитического варианта. Обнаружив, что при использовании избытка формалина метилирование вторичных аминов протекает без использования катализаторов, автор подробно изучил эту реакцию. В результате разработана интересная модификация классической реакции Эшвайлера-Кларка, не требующая добавления муравьиной кислоты.

В **экспериментальной части** описаны подробные методики проведенных экспериментов по синтезу и очистке целевых соединений. Выделенные продукты реакций охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , элементный состав впервые полученных веществ подтверждён данными масс-спектрометрии высокого разрешения. Дано описание экспериментов по оптимизации исследуемых реакций, а также исследованию механизма изученных процессов. Экспериментальный материал изложен

четко и грамотно структурирован, что подтверждает достоверность полученных в ходе исследования результатов. **Автореферат** диссертации полностью отражает содержание работы.

Научная новизна исследования, а также его **теоретическая и практическая значимость** могут быть сформулированы в виде следующих основных пунктов. Продемонстрирована эффективность фторидной активации катализаторов на основе 5d-металлов на примере гафния в реакции карбоксилирования эпоксидов. В результате применения этого принципа предложена эффективная каталитическая система для синтеза циклических карбонатов. Обнаружено, что использование дополнительных азагетероциклических бидентатных лигандов позволяет существенно повысить эффективность осмиевых комплексов в реакции восстановительного аминирования. Экспериментально подтверждена механизмическая схема процесса, включающая реакцию сдвига водяного газа. Разработана модификация реакции Эшвайлера-Кларка при действии избытка формальдегида в отсутствие муравьиной кислоты. Метод эффективен для метилирования вторичных аминов и, в отличие от классического, позволяет сохранить в молекуле ряд ацидофобных групп.

Представленные в работе Бирюкова К.О. положения и выводы обоснованы, подтверждены обширным и грамотно структурированным экспериментальным материалом и не вызывают сомнений. Состав, структура и чистота полученных соединений подтверждены необходимым набором физико-химических методов. Вся экспериментальная работа выполнена на профессиональном уровне, интерпретация полученных данных проведена корректно. Основные результаты в полной мере изложены в 4 статьях в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК. Работа прошла апробацию в виде 4 докладов на всероссийских конференциях.

По диссертации можно высказать следующие замечания и задать ряд вопросов:

1. Выбор исследуемых катализаторов для синтеза циклических карбонатов комментируется в работе следующим образом: «Среди тяжелых переходных металлов наибольшим количеством схожих свойств с алюминием обладают цирконий и гафний» (с. 51), что выглядит недостаточно обоснованным без уточнения конкретных свойств и приведения ссылок на источники. Кроме того, было бы полезно провести эксперименты по сопоставлению каталитической активности хлорида гафния, выбранного в качестве катализатора, и галогенидов других переходных металлов.
2. Поскольку дифторидные комплексы **Hf_4** и **Hf_5** оказались неактивны, высказано предположение об образовании *in situ* монофторидных комплексов (Схема 26с). Можно

ли синтезировать такие комплексы из дихлоридных при добавлении одного эквивалента фторида, и предпринималась ли такая попытка?

3. Согласно данным табл. 18, наибольший выход продукта в осмий-катализируемом процессе наблюдался при проведении реакции в смеси воды с этанолом (4/1). С чем связан выбор воды в качестве растворителя для дальнейшей работы?
4. Для объяснения увеличения выхода продукта в осмий-катализируемом восстановительном аминировании при добавлении избытка лиганда делается предположение, что роль этого избытка заключается в увеличении концентрации гидроксид-иона (Схема 33). Данное объяснение представляется не вполне убедительным, поскольку количество катализатора слишком мало по сравнению с используемым избытком амина, который к тому же может обладать более высокой основностью.
5. При оптимизации осмий-катализируемого восстановительного аминирования в табл. 15 и 16 используется различное соотношение металл-лиганд (1/3 и 1/1 соответственно), а также разные растворители, что, возможно, делает выводы об оптимальном составе каталитической системы не вполне корректными.
6. В экспериментальной части отсутствуют данные о температурах плавления для твердых веществ.
7. В методиках получения продуктов **3** многократно дублируется одна и та же операция: «Слой ДХМ промыли водой, после этого упарили растворитель при пониженном давлении». Возможно, в описании пропущена стадия осушения раствора после промывания.
8. Соединение **2.6**, вероятно, было получено в виде смеси диастереомеров, однако этот никак не прокомментировано в экспериментальной части. Возможно, интерпретация некоторых мультиплетов в спектре ЯМР ^1H для этого продукта была бы более корректной.
9. В описании спектров ЯМР ^1H соединений **4.13**, **4.14** и **5.14** мультиплетность некоторых сигналов имеет обозначение «г», которое не расшифровывается в работе. Какой мультиплет имелся в виду?
10. При описании спектров ЯМР ^{13}C в экспериментальной части было бы полезно указать число эквивалентных ядер, соответствующих определенным сигналам, а также отметить сигналы четвертичных атомов углерода.
11. Текстовые примечания на всех схемах реакций приводятся на английском языке. Безусловно, это не мешает восприятию информации, но оформление диссертации выглядело бы более аккуратным при представлении данных в едином стиле на русском языке.

12. В тексте встречается ряд неудачных выражений, к примеру, «комплексы... не активны...», что может быть связано с их низкой инертностью» (с. 55-56), «выделенный выход», «выход эксперимента», «неопознанных продуктов», «субстратная специфичность».

Приведенные замечания не снижают общего положительного впечатления от данной работы, являющейся законченным исследованием, характеризующимся цельностью и внутренним единством.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости и объёму выполненных исследований диссертационная работа К.О. Бирюкова соответствует критериям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» в действующей редакции, предъявляемым к научно-квалификационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор – Бирюков Клим Олегович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Котовщиков Юрий Николаевич,

кандидат химических наук

(специальности 02.00.03 - Органическая химия,

02.00.08 - Химия элементоорганических соединений),

старший научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация,

г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Наименование организации:

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,
Химический факультет

Телефон: 8 (495) 939-53-10

Адрес электронной почты: kotovshchikov@org.chem.msu.ru

29 сентября 2025 г.

