

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Бирюкова Клим Олеговича
«Влияние лигандов L- и X-типа на эффективность каталитических систем на основе 5d-металлов в реакциях восстановительного аминирования и циклоприсоединения CO₂», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Диссертационное исследование Бирюкова К.О. посвящено актуальной и интересной теме — исследованию влияния различных лигандов на каталитическую активность соединений 5d-металлов для разработки более простых и эффективных каталитических систем для реакции образования циклических карбонатов и восстановительного аминирования. Простые способы повышения каталитической активности доступных комплексов востребованы как в промышленности, так и в лабораторной практике, таким образом, **актуальность работы не вызывает сомнений.**

Автором сформулирована цель работы: исследование активации простых соединений 5d-металлов в реакции образования циклических карбонатов и восстановительного аминирования. Диссертационная работа изложена на 194 страницах и обладает традиционной структурой.

Научная новизна диссертации в полной мере раскрывается при изложении основных результатов, полученным Бирюковым К.О. Для каждого из процессов проведено детальное исследование влияния условий реакции (температура, давление, соотношение реагентов, добавки) на выход и селективность целевого продукта.

Первая часть работы посвящена изучению фторидной активации соединений гафния в условиях реакции образования циклических органических карбонатов. Автором проведено детальное исследование влияния условий процесса на выход целевого продукта. Впервые показана возможность повышения каталитической активности соединения гафния при помощи фторидной добавки. Обнаружен процесс демеаллирования порфириновых комплексов циркония и гафния в ходе реакции с сохранением каталитической активности системы. Во второй части работы впервые показано влияние бидентатных азот-содержащих лигандов на каталитическую активность комплексов осмия в реакции восстановительного аминирования с использованием реакции сдвига водяного газа. Также впервые показана возможность проведения реакции Эшвайлера-Кларка без использования муравьиной кислоты. Показана толерантность данного подхода к ацидофобным группам.

В результате автором представлены подходы для активации соединений 5d-металлов, а также найдены оптимальные условия для синтеза представительного ряда циклических карбонатов и аминов, в том числе лекарственного препарата и его аналогов, что демонстрирует **практическую значимость.**

Достоверность результатов, полученных Бирюковым К.О., подтверждается широким набором физико-химических методов анализа (ЯМР спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, масс-спектрометрия в том числе и высокого разрешения, масс-спектрометрия MALDI-TOF, а также УФ-спектроскопия). По результатам работы автором опубликованы 4 статьи в ведущих российских и зарубежных журналах, материалы работы представлены на 4 научных конференциях.

Автореферат оформлен аккуратно, графический материал подан в удобной для читателя форме. Выводы соответствуют результатам, изложенным в автореферате, публикации полностью отражают содержание работы. По тексту автореферата можно высказать ряд несущественных замечаний и уточняющих вопросов:

- 1) С чем связан выбор соединений именно циркония и гафния в качестве катализаторов?

- 2) Насколько уместно говорить об активации соединений гафния фторидами? Возможно ли, что основным каталитически активным компонентом системы является, образующий *in situ* хлорид тетрабутиламмония?
- 3) Пояснительные подписи на рисунках и схемах написаны на английском языке. В автореферате встречается ряд неудачных и жаргонных выражений. Цирконий отнесен к шестому периоду.

Указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от работы, а вопрос предполагает дальнейшую дискуссию.

По объему и качеству проведенных экспериментов, актуальности, новизне и научной значимости результатов, уровню решения научной задачи, а также практической ценности полученных результатов работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор — Бирюков Клим Олегович — заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. Органическая химия.

Заведующий лаборатории гетероциклических соединений Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова (НIOX СО РАН)
кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия.
г. Новосибирск, 630090, проспект Академика Лаврентьева, д.9
E-mail: klaus@nioch.nsc.ru
Тел.: +7(383)330-96-64

 /Семенов Н.А./

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
г. Новосибирск, 630090, проспект Академика Лаврентьева, д.9
E-mail: benzol@nioch.nsc.ru
тел.: +7(383)330-88-50
Сайт организации: <https://web3.nioch.nsc.ru/nioch/index.php/ru/>

Подпись Семенова Н.А. удостоверяю
Ученый секретарь НIOX СО РАН

02.10.2025 г.



 /Бредихин Р.А./