

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»



М.Ю. Грязнов

«09» сентября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» на диссертационную работу **Клима Олеговича Бирюкова** «Влияние лигандов L- и X- типа на эффективность каталитических систем на основе 5d-металлов в реакциях восстановительного аминирования и циклоприсоединения CO₂», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — «Органическая химия»

Актуальность работы

Каталитические процессы являются ключевыми инструментами в органическом синтезе и лежат в основе производства многих веществ с высокой добавленной стоимостью. Современные задачи органической химии требуют разработки катализаторов, сочетающих высокую активность, селективность и простоту в получении и использовании. Особенно актуальны исследования, направленные на активацию соединений переходных металлов с помощью недорогих и доступных добавок.

Представленная диссертация затрагивает именно этот круг вопросов, предлагая подходы к активации простых соединений 5d-металлов в двух принципиально различных типах процессов - редокс-нейтральных (синтез циклических карбонатов) и восстановительных (восстановительное аминирование). Такой выбор объектов исследования обеспечивает как фундаментальную, так и прикладную значимость выполненной работы.

Степень проработанности темы

Несмотря на значительное внимание к каталитическим системам на основе 3d- и 4d-металлов, каталитическая активность соединений 5d-металлов изучена значительно слабее. Особенно слабо проработаны механизмы активации таких систем с использованием фторидных добавок. Работа К.О. Бирюкова восполняет

этот пробел, предлагая новые и эффективные подходы к активации доступных соединений тяжёлых металлов.

Цель и задачи исследования

Цель работы заключалась в исследовании активации простых соединений 5d-металлов в двух типах каталитических процессов: синтезе циклических карбонатов и восстановительном аминировании.

Научная новизна

К числу новых научных результатов, полученных в диссертационной работе, относятся:

- Впервые показана возможность фторидной активации гафниевого комплекса в реакции циклизации эпоксидов с CO_2 .
- Установлен процесс деметаллирования порфиринового комплекса без потери каталитической активности.
- Впервые исследовано влияние состава среды и активаторов на каталитическую активность осмиевых комплексов в восстановительном аминировании.
- Показана возможность проведения реакции Эшвайлера–Кларка без использования муравьиной кислоты, что существенно упрощает процесс метилирования аминов.

Структура диссертации

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, состоит из введения, литературного обзора, описания полученных экспериментальных результатов и их обсуждения, экспериментальной части, заключения, выводов и списка цитированной литературы. Диссертация изложена на 194 страницах, содержит 30 таблиц, 29 рисунков, 46 схем. Библиографический список содержит 138 ссылок на цитированную литературу.

Во введении приведены сведения об актуальности работы, степень разработанности научной тематики, цели и задачи работы, научная новизна, оценена теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы работы, выносимые на защиту положения, указан личный вклад автора, степень достоверности результатов, перечислены доклады на конференциях по теме диссертации и число публикаций в журналах.

В главе 1 («*Литературный обзор*») приводятся сведения о различных каталитических системах для синтеза циклических карбонатов, рассмотрены наиболее перспективные представители каталитических систем. Также рассмотрены сложившиеся представления о каталитическом цикле присоединения углекислого газа к субстратам-эпоксидам, отмечены особенности протекания данного процесса. Литературный обзор оставляет приятное впечатление, грамотно построен и несомненно будет полезен для ознакомления специалистам, вовлеченным в разработку органических превращений.

В главе 2 («*Обсуждение результатов*») приводятся результаты исследовательской работы по фторидной активации гафния в условиях образования

циклических карбонатов. Кроме этого, обсуждены экспериментальные данные относительно фторидной активации осмия в условиях восстановительного аминирования. Интересной находкой стала «упрощенная» реакция Эшвайлера–Кларка, не требующая присутствия внешнего восстановителя и катализатора и изучение которой проведено автором с коллегами.

В главе 3 («*Экспериментальная часть*») приводятся данные по проведению химических экспериментов, включая экспериментальные методики и данные физико-химического анализа, синтезированных в работе соединений.

В разделе «*Выводы*» обобщены результаты, полученные в ходе диссертационного исследования. *Аннотация* диссертации полностью отражает содержание проделанной работы.

Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в обнаружении закономерностей, позволяющих целенаправленно управлять каталитическими свойствами соединений 5d-металлов. Практическая значимость подтверждается разработкой новых, более простых подходов к синтезу органических соединений, включая фармацевтически значимые структуры.

Показана высокая хемоселективность разработанного метода метилирования аминов, в том числе при синтезе действующего вещества препарата Бутенафин. Это делает предложенные подходы потенциально востребованными в тонком органическом и медицинском синтезе.

Методология и обоснованность выводов

Применён широкий спектр современных методов анализа (ЯМР, ГХ-МС, HRMS, MALDI-TOF, УФ-спектроскопия), что подтверждает достоверность полученных данных. Все эксперименты воспроизводимы, результаты согласуются с литературными данными или убедительно дополняют их.

Вопросы и замечания

При прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Тем не менее, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания:

1. В литературном обзоре приводится параметр $TON_{adjusted}$, однако не указывается ссылка на данную метрику. Хотелось бы уточнить у автора ее происхождение и также задать вопрос относительно участия добавки в каталитических процессах. Насколько обоснованно считать избыток добавки каталитическим центром в рассматриваемых процессах? Например, фториды не всегда хорошо растворимы в органических растворителях и поэтому их роль в катализе может быть неочевидна.
2. Также считаю уместным провести в работе более детальное сравнение 5d металлов с их более легкими каталитическими аналогами. Поскольку, целью данной работы было изучение каталитической активности осмия и гафния, не лишним было бы указать, почему данные металлы относительно мало изучены в восстановительных и окислительных превращениях. Возможно, провести аналогии

между электронным строением 3d, 4d и 5d металлов. Какие преимущества у металлов 5d ряда?

3. Возможно, удачным заключением литературного обзора могла бы быть схема «идеального» катализатора с требуемыми структурными особенностями для синтеза циклических карбонатов по мнению автора.

4. На стр. 58 автор приводит механизм деметаллирования гафниевого и циркониевого комплекса под действием ТВАТ. Какой предполагаемый механизм данного процесса? Известны ли в литературе аналогичные примеры?

5. В табл. 11 и далее отсутствует контрольный эксперимент без участия осмиевого катализатора, имеет ли смысл проводить такое исследование? Вполне вероятно, учитывая показанную автором «упрощенную» реакцию Эшвайлера–Кларка, что восстановительное аминирование также будет реализовано в таком случае.

6. В табл. 12 показано, что один бидентатный лиганд оказывает положительное влияние на каталитический процесс, а второй его ингибирует. С чем может быть связано такое поведение реакционной системы?

7. Насколько рационально с точки зрения промышленного использования было бы применения осмиевого катализа в сочетании с активирующими лигандами для относительно простого процесса восстановительного аминирования?

8. На схеме 32 автором была предпринята попытка по установлению механизма восстановительного аминирования в присутствии осмиевого катализатора и показано, что молекулярный водород не является восстановителем в данной системе. Однако, вполне возможно, что реакция протекает также и в отсутствие осмиевого катализатора. Поэтому, по моему мнению, необходимо провести контрольный эксперимент в его отсутствие.

9. Насколько мне известно, одним из основных методов органического синтеза является применение восстановителей по типу боргидрида натрия в восстановительном аминировании. Автор сам активно применял данный подход, например, для синтеза соединения **4.10** и ряда других. В диссертационном исследовании (обсуждение результатов) подобная реакция, похоже, не нашла отражение. Считаю, что уместным было бы также провести сравнение восстановительного аминирования с использованием боргидрида натрия и разработанных каталитических процессов.

10. Хотелось бы задать автору относительно «упрощенной» реакции Эшвайлера–Кларка. Вызывает искреннее удивление, что такая реакционная система не была замечена ранее. Казалось бы, множество исследователей по всему миру так или иначе использовали восстановительное аминирование в своих синтетических целях. Тем не менее, оказалось, что восстановитель как таковой и не нужен в данном процессе. Почему, по мнению автора, подобная реакционная способность была упущена на протяжении многих лет?

11. Будет ли протекать «упрощенная» реакции Эшвайлера–Кларка с использованием параформа в условиях его деполимеризации? Возможно ли

провести процесс в отсутствие воды, чтобы детальнее изучить его механизм? Можно ли применять внешние источники гидроксид аниона?

12. Оказывает ли влияние содержащийся в формалине метанол на протекание реакции Эшвайлера-Кларка? Может ли формальдегид самопроизвольно окисляться в реакции без участия гидроксид анионов?

13. Хочется также отметить небольшие замечания по оформлению диссертации. На мой взгляд, было бы удачнее поместить все схемы сразу после того, как они упоминаются в тексте. Некоторые схемы приходится долго искать, что затрудняет восприятие информации. В диссертации приводится некоторое количество не слишком уместных в научном тексте жаргонизмов или оборотов, например: «поставили реакцию», «не говоря уже о...», «не критично», «довольно сложный», «реакция протекала гладко», «метод против метода», «наша субстратная специфичность», «запустили в реакцию катализатор» и ряд других.

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а указанные замечания не носят принципиальный характер, не вступают в противоречие с основными положениями диссертации и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных и сделанных выводов.

Полученные результаты могут быть *рекомендованы* к дальнейшему использованию в работе научных коллективов, занимающихся органическим синтезом с использованием реакций образования связей С-О и С-N, в том числе, в синтезе гетероциклических и физиологически-активных соединений в таких организациях как в профильных институтах РАН, ВУЗах РФ – МГУ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИГХТУ, а также других научных или производственных организациях, занимающихся синтезом органических соединений для создания новых материалов или для биомедицинского применения.

В целом диссертация, выполненная Бирюковым Климом Олеговичем, заслуживает высокой оценки как большое и результативное экспериментальное исследование. Полученные результаты являются *достоверными*, для их получения был привлечен широкий набор современных физико-химических методов исследования. Результаты диссертационного исследования были *апробированы* на ведущих российских научных конференциях, а также *опубликованы* в 8 научных работах, включая 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК.

Диссертационная работа К.О. Бирюкова является оригинальной квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, соответствующем современному развитию химии в области создания эффективных органических реакций, в том числе, каталитического характера.

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.4.3. – Органическая химия по направлениям исследования (2) – Открытие новых реакций органических соединений и методов их исследования; (3) – Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул.

В данной научно-квалификационной работе *решена научная задача* исследования влияния лигандов L- и X- типа на эффективность каталитических

систем на основе 5d-металлов в реакциях восстановительного аминирования и циклоприсоединения CO₂, а также некаталитического метилирования аминов формалином без внешних восстановителей. Таким образом, диссертационная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор – Бирюков Клим Олегович **заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Отзыв обсуждён и утверждён на заседании кафедры органической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, протокол №1 от «01» сентября 2025 года.

Заведующий кафедрой органической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», доктор химических наук, профессор, чл.-корр. РАН

Подпись

Федоров Алексей Юрьевич

Отзыв составил:

Доцент кафедры органической химии химического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», к.х.н.

603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23, корп. 2, 427

e-mail: votvagin@yandex.ru

тел. 8-920-252-83-87

раб. телефон: 8 (831) 462-32-32

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ

НАЧАЛЬНИК УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ННГУ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО

Т.А. Лапоног



02.09.2025г.

Отвагин
Василий
Федорович

Сведения об организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Почтовый адрес: 603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина 23

Тел. 8 (831) 462 30 03

Эл. почта: unn@unn.ru

Сайт организации: <http://www.unn.ru/>