

Утверждаю

Директор ИНЭОС РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов

«03» июня 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Диссертационная работа «Влияние лигандов L- и X- типа на эффективность каталитических систем на основе 5d-металлов в реакциях восстановительного аминирования и циклоприсоединения CO₂» выполнена Бирюковым Климом Олеговичем 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 Бирюков Клим Олегович обучался в очной аспирантуре (2021-2025 г.) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук. В настоящее время работает в Лаборатории функциональных элементоорганических соединений в должности младшего научного сотрудника. В 2021 году Бирюков К.О. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» г. Москва по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», получив квалификацию

специалиста.

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2025 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

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 функциональных элементоорганических соединений (№133), лаборатории асимметрического катализа (№116), лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений (№136), лаборатории π -комплексов переходных металлов (№102), лаборатории металлоорганических соединений (№101).

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Перекалин Д.С.: Вопрос: *Почему использование тройного избытка 2,2'-бипиридина относительно осмиевого предкатализатора оказывает положительный эффект при том, что комплекс с двумя 2,2'-бипиридиновыми лигандами является неактивным?*

к.х.н. Потоцкий Р.А.: Вопрос: *На основании чего вы считаете, что дифтор(трифенил)силикат-анион участвует в процессе переноса фторид-иона?*

д.х.н. Ларионов В.А.: Вопрос: *Может ли реакция восстановительного аминирования с формальдегидом протекать через образование муравьиной кислоты?*

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Бирюкова К.О. затрагивает актуальные проблемы в органической химии. Работа направлена на разработку новых подходов к активации каталитических систем. Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы четко и обоснованно сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнениям.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

Впервые показана фторидная активация 5d металла в реакции получения циклических органических карбонатов.

Впервые показан процесс демееталлирования порфиринового комплекса с сохранением каталитической активности.

Впервые изучено влияние азотсодержащих добавок на способность соединений осмия катализировать реакцию восстановительного аминирования с использованием реакции сдвига водяного газа.

Впервые показана возможность проведения реакции Эшвайлера-Кларка без использования муравьиной кислоты и других добавок, описаны ограничения метода.

Теоретическая значимость обусловлена обнаружением ряда закономерностей фторидной активации в реакции образования циклических карбонатов. Так, удалось распространить данную концепцию на 5d-металлы. Было отсутствие ощутимого влияния порфиринового и фталоцианинового лигандов на протекание процесса, а также обнаружили процесс демееталлирования порфиринового комплекса. Предложенный подход может привести к разработке новых простых и эффективных каталитических систем. Изучение каталитической активности ряда комплексных соединений осмия, отличающихся степенями окисления металла и лигандным окружением, в синтезе аминов при помощи реакции сдвига водяного газа

является значимым для фундаментальных исследований. Изучение возможностей предложенного метода способствует дальнейшему развитию подходов к синтезу аминов, а также способствует более глубокому пониманию химии соединений осмия. Наконец, обнаружение возможности проведения реакции Эшвайлера-Кларка без использования муравьиной кислоты показывает большой потенциал восстановительных свойств формальдегида.

Практическая значимость работы состоит в разработке простого и эффективного набора методов активации катализаторов. Также практически значимой является возможность создания активных и эффективных каталитических процессов на основе простых солей переходных металлов. Смягчение условий в реакции восстановительного аминирования с использованием реакции сдвига водяного газа относительно процессов, использующих монооксид углерода без внешнего источника водорода, также является практически значимым. Практически значима разработка одностадийного некаталитического метода метилирования вторичных аминов формальдегидом. На основе метода могут быть разработаны способы получения соединений с ценными прикладными свойствами. Так, в настоящей работе получен действующий компонент лекарственного препарата Бутенафин, а также показана особая хемоселективность данного процесса по отношению к различным ацидофобным группам.

Личный вклад автора состоит в постановке задачи, проведении синтетической и расчетной частей работы, в анализе и публикации полученных результатов.

Основное содержание работы отражено в 4 статьях в отечественных и иностранных научных изданиях, рекомендованных ВАК и 4 тезисах в сборниках докладов научных конференций.

Диссертация «Влияние лигандов L- и X- типа на эффективность каталитических систем на основе 5d-металлов в реакциях восстановительного аминирования и циклоприсоединения CO₂» Бирюкова

Клима Олеговича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, 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 функциональных элементоорганических соединений (№133), лаборатории асимметрического катализа (№116), лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений (№136), лаборатории π -комплексов переходных металлов (№102), лаборатории металлоорганических соединений (№101) ИНЭОС РАН с участием 5 Членов диссертационного совета 24.1.161.01.

На заседании присутствовало 13 человек:

д.х.н. Чусов Д.А. (член совета), д.х.н. Малеев В.И. (член совета), д.х.н. Ларионов В.А. (член совета), д.х.н. Логинов Д.А. (член совета), д.х.н. Муратов Д.В., д.х.н. Перекалин Д.С. (член совета), к.х.н. Хромова О.В., к.х.н. Столетова Н.В., к.х.н. Потоцкий Р.А., к.х.н. Афанасьев О.И., к.х.н. Фаткулин А.Р., к.х.н. Подъячева Е.С., м.н.с. Балалаева А.И.

Результаты голосования: «за» - 13 чел.; «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума к.х.н. Столетова Н.В.

Секретарь коллоквиума к.х.н. Фаткулин А.Р.

Подписи к.х.н. Столетовой Н.В. и к.х.н. Фаткулина А.Р.
заверяю

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

