

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 14 октября 2025г. № 16

О присуждении Бирюкову Климу Олеговичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние лигандов L- и X-типа на эффективность каталитических систем на основе 5d-металлов в реакциях восстановительного аминирования и циклоприсоединения CO₂» по специальности 1.4.3. Органическая химия принята к защите 23 июня 2025 г. (протокол заседания №4) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова д. 28 стр.1. Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Бирюков Клим Олегович, 21 декабря 1998 года рождения,

В 2021 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» г. Москва, работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории эффективного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт

элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель - доктор химических наук, Чусов Денис Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория эффективного катализа, заведующий лабораторией.

Официальные оппоненты:

Мартынов Александр Германович, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория новых физико-химических проблем, ведущий научный сотрудник,

Котовщиков Юрий Николаевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет, кафедра органической химии, старший научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний Новгород) в своем положительном отзыве, подписанном Грязновым Михаилом Юрьевичем, кандидатом физико-математических наук, проректором по науке и инновациям Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», (заключение составлено Отвагиным Василием Федоровичем, кандидатом химических наук, доцентом кафедры органической химии химического факультета

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского») указала, что диссертационная работа Бирюкова Клим Олеговича полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Бирюков Клим Олегович, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия. Работа Бирюкова К.О. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: ИОХ РАН, а также в других профильных институтах РАН, МГУ имени М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, СПбГУ, КФУ, ИГХТУ, ИФАВ РАН, ИК СО РАН.

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, индексируемых в международных базах данных (*Scopus, Web of Science*), в том числе по теме диссертации опубликовано 4 работы, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 4 работы. Работы по теме диссертации включают 2 статьи в журналах первого квартиля. Диссертационное исследование представлено на 4 Всероссийских и Международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. Peculiarities of fluoride activation of porphyrin and phthalocyanine catalysts by the example of zirconium and hafnium in the production of cyclic carbonates / **К. О. Biriukov**, S. A. Belova, S. V. Dudkin, O. I. Afanasyev, M. Godovikova, D. Chusov // *Molecular Catalysis*. – 2023. – Vol. 549. – № May. – P. 113432.

2. Carbon monoxide-driven osmium catalyzed reductive amination harvesting WGSR power / **K. O. Biriukov**, M. M. Vinogradov, O. I. Afanasyev, , D. V. Vasilyev; A. A. Tsygankov, M. I. Godovikova, Y. V. Nelyubina, D. A. Loginov, D. Chusov // *Catalysis Science and Technology*. – 2021. – Vol. 11. – № 14. – P. 4922-4930.
3. Осмий-катализируемые восстановительные процессы / **К. О. Бирюков**, О. И. Афанасьев, М. И. Годовикова, Д. А. Логинов, Д. А. Чусов // *Успехи Химии*. – 2022. – Т. 91. – № 9. – С. 1-34.
4. Simplified Version of the Eschweiler-Clarke Reaction / **K. O. Biriukov**, E. Podyacheva, I. Tarabrin, O. I. Afanasyev, D. Chusov // *Journal of Organic Chemistry*. – 2024. – Vol. 89. – № 5. – P. 3580-3584.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: 1. **Новикова М.А.**, к.х.н., с.н.с. лаборатории химии diaзосоединений ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского; 2. **Бирина К.П.** д.х.н., в.н.с. лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; 3. **Семенова Н.А.**, к.х.н., заведующего лабораторией гетероциклических соединений ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова, 4. **Сольева П.Н.**, к.х.н., в.н.с., руководителя лаборатории регуляции биокатализа ФГБУН Института молекулярной биологии им. В.А. Энгельгарда; 5. **Саликова Р.Ф.**, к.х.н., доцента, с.н.с. лаборатории химии diaзосоединений ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского и д.х.н. **Томилова Ю.В.**, профессора, заведующего лабораторией химии diaзосоединений ФГБУН Института органической химии им. Н.Д. Зелинского.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Бирюкова К.О. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. При анализе представленной работы,

публикаций по теме диссертации обращает на себя внимание направленность на повышение эффективности органического синтеза: переход к экологически безопасным («зеленым») условиям (безотходность; проведение синтеза в воде или без растворителя); удешевление применяемых реагентов и упрощение каталитических систем; применение особо малых количеств используемых катализаторов. Исследование является важным вкладом в органическую химию и катализ. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. Почему деме­таллирование ф­талоцианинового комплекса Hf_2 не было обнаружено, но при этом он проявляет такую же каталитическую активность, как и HfCl₄ и комплекс Hf_3, для которого деме­таллирование наблюдалось.
2. В качестве предкатализаторов в реакции восстановительного аминирования как Na₂OsCl₆ (Os в степени окисления IV) и комплексы Os_1-8 (где Os в степени окисления II) проявляют практически одинаковую эффективность. Возможно ли экспериментально подтвердить реальную степень окисления Os в каталитически активных частицах, ведущих процесс? Какими факторами определяется стабильность именно таких степеней окисления, раз они могут легко генерироваться из Os(IV) и Os(II)?
3. Чем можно объяснить возрастающую каталитическую активность в случае Os_7 при переходе от 0.125 мол.% к 0.063 мол.% (рисунок 2)?
4. С чем связан выбор соединений именно циркония и гафния?
5. Насколько уместно говорить об активации соединений гафния фторидами?
6. Возможно ли, что основным каталитически активным компонентом системы является, образующийся *in situ* хлорид тетрабутиламмония?
7. На схеме 8 (стр. 17) представлены алифатические амины. Возможно ли ввести в эту реакцию О-замещенные гидроксиламины и ароматические амины?

8. В тексте диссертации встречается небольшое количество опечаток и неудачных выражений.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Мартынов А.Г., к.х.н. Котовщиков Ю.Н., и сотрудники Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» являются крупными специалистами в области органической химии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Проведён всесторонний сравнительный анализ каталитических систем, применяемых в синтезе циклических органических карбонатов; **разработан** метод их получения с использованием фторидной активации доступного соединения гафния; **предложена** и апробирована методика восстановительного аминирования в водной среде с применением монооксида углерода, катализируемого комплексами осмия при участии бидентатных азотсодержащих лигандов бипиридинового типа; **установлено**, что реакцию Эшвайлера-Кларка для вторичных аминов можно упростить и проводить без использования муравьиной кислоты.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: в соответствии с современными концепциями в органической химии, а также принципами «зеленой химии» **показана** высокая эффективность подхода фторидной активации, позволяющая повышать активность соединений 5d-металла, гафния; **обнаружен** процесс деметаллирования порфириновых комплексов циркония и гафния без потери каталитической активности в реакции образования циклических карбонатов; **изучены** различные добавки, влияющие на каталитическую активность комплексов осмия в реакции восстановительного аминирования с использованием реакции сдвига водяного газа; **продемонстрирована** разница в селективности для катализируемых соединениями осмия реакций восстановительного

аминирования с использованием сдвига водяного газа и без внешнего источника водорода; **исследована** возможность проведения реакции Эшвайлера-Кларка без использования муравьиной кислоты; **показана** возможность метилирования формальдегидом аминов, содержащих ацидофобные группы.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: с помощью разработанных систем **получен** широкий спектр целевых циклических органических карбонатов и аминов, в том числе ряд новых, ранее неизвестных производных; **предложены** методы, с помощью которых можно снизить стоимость получения таких классов соединений как амины и циклические карбонаты.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ были использованы современные методы физико-химического анализа (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, масс-спектрометрия MALDI-TOF, УФ-спектроскопия, газовая хроматография), экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными источниками и являются полностью достоверными.

теория построена на известных, проверяемых фактах, полученных экспериментальных зависимостях и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на анализе большого числа публикаций, посвященных современным методам получения циклических органических карбонатов, который был проведен в литературном обзоре;

использованы известные подходы и методы обработки и интерпретации экспериментальных данных, которые соответствуют решаемым задачам;

установлено качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, разработке

методов синтеза и выполнения синтетической работы, анализе и публикации полученных результатов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Пробовали ли Вы другие источники фторида помимо ТВАТ (тетрабутиламмоний трифенилдифторсиликат), например, тетрабутиламмоний фторид или CsF? Можно ли сказать, что активация не наблюдается, а всего лишь происходит высвобождение активного хлорид-аниона?
2. Во введении Вы сказали, что именно иодид активирует осмиевую систему. Может быть, при добавлении бипиридилового лиганда происходит диссоциация димерного комплекса с образованием более активной частицы?
3. Чем обосновывается разная селективность реакций с участием воды и ее отсутствием? Можно ли сказать, что при добавлении воды в реакционной смеси образуется молекулярный водород?
4. То есть Вы подразумеваете, что там нет водорода в газообразном виде?
5. Какой катализатор использовался в приведенной работе Виноградова М.М.? Использовался ли в указанной работе бипиридин?
6. Можно ли в Ваших экспериментах использовать цирконий вместо гафния?
7. Чем объясняется разница в активности циркониевого и гафниевого комплексов?
8. Скажите, пожалуйста, а другие комплексы гафния использовались как катализаторы для этих процессов? Проявляли ли они хорошую или плохую активность? Удалось ли Вам их превзойти?
9. Скажите, пожалуйста, Вы использовали добавки воды, а что еще входило в систему? Или в воде просто делали?
10. Объясните, пожалуйста, как СО переходит в сверхкритическое состояние?
11. Находится ли в Ваших реакциях вода в виде пара?

12. Что происходит с порфириновым комплексом гафния, если Вы не добавляете субстрат в этих же условиях? Выделяется ли свободный порфирин в указанных условиях?

13. Может ли Ваш процесс метилирования аминов формалином катализироваться следовыми количествами муравьиной кислоты?

14. Можно ли реакцию со вторичными аминами, где формалин выступает в качестве реагента и восстановителя, распространить на общий случай реакции восстановительного аминирования? Можно ли то же самое сделать на других альдегидах?

15. Вы показывали два комплекса гафния, которые из литературы известны. Там какую-то добавку нуклеофильной компоненты добавляют, или они работают сами по себе в виде хлоридов?

16. Как Вы думаете, как действует гафний, как кислота Льюиса, или там кремниевое соединение начинает работать? У Вас большие температуры, сравнивали ли Вы с обычным тетрабутиламмоний иодидом? По нашему опыту мы знаем, что 90% конверсии при таких температурах дает даже тетрабутиламмоний иодид.

17. Скажите, пожалуйста, Вы как-то рационально можете объяснить выбор тетрафенилпорфирината гафния в качестве катализатора этой реакции? Реакция эта, прямо скажем, не новая. Известна масса очень эффективных катализаторов на основе цинка, алюминия, щелочноземельных металлов, которые прекрасно работают. Почему гафний?

18. Как в данном случае можно говорить об «иодидной активации», если изначально использовались два различных комплекса — хлоридный и иодидный димеры осмия, которые отличаются природой и длиной связи металл-галоген, а также склонностью к диссоциации при добавлении бипиридина?

Соискатель Бирюков К.О. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Тетрабутиламмоний хлорид он в целом известен как катализатор сам по себе. Мы провели ряд контрольных экспериментов. Поставили реакцию с тетрабутиламмоний хлоридом вместо нашей фторидной добавки. Поскольку мы знаем, что исходный тетрафенилпорфириновый комплекс в реакции не принимает участия, то вот эти 29% могут быть адресованы тетрабутиламмоний хлориду. В нашей системе наблюдается выход в два раза больше, что превышает активность тетрабутиламмоний хлорида. То есть гафний также является участником процесса. Касательно выбора фторидной добавки. В первую очередь тетрабутиламмоний трифенилдифторсиликат был выбран из-за удобства работы с ним, поскольку в отличие от тетрабутиламмоний фторида он не обводняется, и можно быть уверенным, что масса, которое было взвешенная на весах, соответствует действительности. При использовании фторида цезия реакция не идет. Ранее в нашей лаборатории было показано, что тетрабутиламмоний фторид и тетрабутиламмоний трифенилдифторсиликат обладают примерно одинаковой активирующей способностью, однако использование фторида тетрабутиламмония менее удобно.

2. Да, действительно. Основная роль иодида заключается в стабилизации частицы, поскольку сильного эффекта активации мы не наблюдаем. Благодаря этой стабилизации, комплекс вместе с бипиридином работает при низких нагрузках.

3. У менее высокой селективности восстановительного аминирования с использованием реакции сдвига водяного газа может быть ряд причин. При избытке воды, может быть более высокий доступ к гидридным частицам. Также возможно образование полигидридных частиц. Поскольку это межмолекулярный процесс восстановления, то двойные связи $C=O$ и $C=N$ могут конкурировать за восстановление. Из-за этого как раз наблюдается разница в селективности реакции сдвига водяного газа.

4. Мы проводили контрольные эксперименты с участием молекулярного водорода в различных растворителях. В тетрагидрофуране выход целевого

продукта из основания Шиффа 42%, тогда как в воде выход целевого продукта и конверсия сильно ниже, на основании чего мы делаем вывод, что скорее всего молекулярный водород не является восстановителем.

5. В той работе использовался димерный комплекс (пара-цимол) $\text{OsCl}_2/2$. Бипиридин не использовался.

6. С цирконием данный процесс также работает, однако он проявляет более низкую активность. Более того деметаллирование для порфиринового комплекса циркония мы также наблюдали.

7. Разница между гафнием и цирконием не настолько велика, но это может быть связано с разницей в энергиях связей металл-фтор. Поскольку связь металл-фтор для этого процесса является важной, то эта разница может оказывать влияние на протекание реакции.

8. В литературе известны только два приведенных комплекса гафния для процесса образования пропилен карбоната. Они проявляли хорошую активность, однако мы поставили себе целью их превзойти с использованием более простой системы, поскольку такие катализаторы малодоступны. Да, мы их превзошли.

9. Эти реакции мы проводили в воде, однако там присутствовал CO , и в таких условиях он уже переходит в сверхкритическое состояние, поэтому насчет конкретного фазового состава сказать сложно.

10. При использовании 50 атмосфер CO и при высоких температурах, в наших условиях, он уже переходит в сверхкритическое состояние.

11. Исследовать процессы, протекающие при высоком давлении довольно сложно, поэтому однозначно сказать мы не можем. Тем не менее в системе повышенное давление, поэтому можно ожидать, что вода может частично находиться в жидкой фазе.

12. В тех случаях, когда реакция с тетрафенилпорфириновым комплексом у нас не шла, как, например, когда мы использовали CsF , деметаллирования мы не наблюдали.

13. В условиях ЯМР-мониторинга образования муравьиной кислоты или формиатов мы не фиксировали, тем не менее эти соединения могут образовываться в условиях процесса и принимать участие в процессе восстановления.

14. В данный момент в нашей лаборатории ведутся работы по использованию альдегидов в качестве восстановителей, однако они протекают исключительно в каталитическом варианте. В некаталитическом варианте пока не удалось запустить такой процесс.

15. Да, в этом случае используют тетрабутиламмоний бромид, а в этом случае добавок не используют, поскольку сам комплекс является анионным.

16. Да, тетрабутиламмоний иодид действительно может работать, однако для получения высоких TON нужно использовать температуру порядка 160°C. При 130°C его активность меньше, чем у нашей системы.

17. Поскольку это единственные два примера гафниевого катализа в этой реакции, а эти катализаторы обладают сложной структурой, мы взяли порфириновый комплекс, чье получение является более рутинным процессом в сравнении с синтезом приведенных комплексов. И как оказалось, можно использовать просто тетрахлорид гафния с такой же эффективностью, что является основным результатом нашей работы.

18. Ранее в нашей лаборатории было показано, что можно использовать KI, для образования иодсодержащих комплексов *in situ* для повышения активности соединений рутения. Для некоторых случаев был предпринят синтез иодсодержащего комплекса заранее для получения целевого продукта с более высоким выходом. В нашем случае мы решили получить иодсодержащий комплекс осмия с заведомо известной структурой и проверить, будет ли он обладать более высокой активностью, чем его хлорсодержащий аналог.

На заседании 14 октября 2025 г. диссертационный совет принял решение за разработки в области высокоэффективных каталитических систем для реакций образования циклических органических карбонатов и

восстановительного аминирования, вносящие значительный вклад в развитие органической химии и катализа, присудить Бирюкову К.О. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 23, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Председатель
диссертационного совета 24.1.161.01
член-корр. РАН, д.х.н.

Трифонов Александр Анатольевич

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
к.х.н.

Ольшевская Валентина Антоновна

14 октября 2025 г.