

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу Емельянова Михаила Алексеевича «Хиральные комплексы Co(III) и Ni(II) как бифункциональные катализаторы реакции получения циклических карбонатов из CO<sub>2</sub> и эпоксидов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 – Органическая химия и 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

**Актуальность работы.** Одной из важнейших экологических проблем современности является изменение климата, основной причиной которого являются выбросы парниковых газов, в особенности, углекислого газа. Эмиссия диоксида углерода в атмосферу катастрофически растет вследствие антропогенной деятельности (электростанции и автомобильные выхлопы, металлургия, лесное и сельское хозяйство, химическая промышленность и производство удобрений). Все это помимо глобального потепления вызывает также подкисление воды в мировом океане, таяние ледового щита и т.д.

В решение данной проблемы может внести вклад химическое связывание CO<sub>2</sub>, в частности, с эпоксидами, приводящее к получению коммерчески важных циклических карбонатов. За счет атом-экономичности процесса и возможности проведения реакции без растворителя данный подход является “зеленым” методом. Продукты карбонизации, и в частности циклические карбонаты нашли свое применение в таких отраслях, как лакокрасочная промышленность, производство литий-ионных батарей, парфюмерия, медицина и т.д. Но самое важное их применение – в качестве аprotонных полярных растворителей, которые не оказывают на окружающую среду отрицательного влияния. Кроме того, с помощью реакции кинетического расщепления эпоксидов под действием CO<sub>2</sub> возможно получать и энантиомерно чистые или обогащенные циклические карбонаты, что делает этот подход потенциально применимым в фарминдустрии.

**Структура работы и основные результаты.** Диссертация М.А. Емельянова изложена на 137 страницах машинописного текста и состоит из списка сокращений (2 стр.), введения (7 стр.), обзора литературы (40 стр.), обсуждения результатов (48

стр.), экспериментальной части (21 стр.), выводов (2 стр.), списка публикаций автора по теме диссертации (1 стр.) и списка цитируемой литературы (13 стр.). Список цитируемой литературы содержит 138 источников. Диссертация содержит 6 схем, 70 рисунков и 15 таблиц.

Во *Введении* обозначены актуальность темы диссертационной работы и степень её разработанности, цели и основные задачи представленной работы. Приведены сведения о научной новизне и практической значимости диссертационной работы. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, сообщается об апробации диссертационной работы, представлении её результатов на конференциях и в публикациях, о личном вкладе автора в представленную диссертационную работу.

Раздел *Литературный обзор* (глава 1) состоит из трех логично связанных между собой частей. В первой части *Литературного обзора* (раздел 1.1) дается введение в проблему выбросов в атмосферу CO<sub>2</sub>, способов его химического связывания и перспективности его реакции с эпоксидами с получением циклических карбонатов, имеющих большую практическую значимость. Во второй части *Литературного обзора* (раздел 1.2) рассматривается катализ в реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам, его механизм, типы используемых катализаторов и со-катализаторов (нуклеофильных добавок). Третья часть *Литературного обзора* посвящена реакции кинетического расщепления эпоксидов (раздел 1.3). В ней рассматриваются нашедшие применение хиральные молекулы с диоколан-2-оновыми фрагментами, собрана и проанализирована информация по кинетическому расщеплению эпоксидов с использованием саленовых комплексов Co(III) и Al(III) и комплексов иридия в качестве катализаторов, а также проведение этой реакции с использованием хиральных макроциклов. В целом, глава *Литературный обзор* написана хорошим научным языком, интересно и легко читается и, по сути, представляет собой, готовый обзор, который может быть представлен после незначительных доработок к опубликованию. Следует отметить, что *Литературный обзор* состоит на 60% из работ, опубликованных за последние десять лет. На основе анализа литературы автором показано, что разработка новых типов катализаторов на основе хиральных саленовых комплексов кобальта,

позволяющих проводить реакции карбонизации в мягких условиях, является интересной задачей.

В первом разделе *Обсуждения результатов* (глава 2) обсуждаются синтез и характеристика рацемического комплекса Co(III) *rac*-**9**, оптимизация условий проведения реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам на примере оксида стирола, оценка применимости новой каталитической системы для разных эпоксидов, подтверждение участия водородных связей в катализе и механизмы исследования реакции. Второй раздел посвящен хиральному комплексу Co(III) на основе (1*R*,2*R*)-дифенилэтилендиамина, его синтезу, характеристике диастереомерных комплексов Co(III) и применению в катализе реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам, в частности, сравнению активности диастереомерных комплексов  $\Lambda(R,R)$ -**10-I** и  $\Delta(R,R)$ -**10-I** с ранее описанными комплексами в реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к окиси стирола и подбор условий, оценке каталитической активности диастереомерного комплекса  $\Lambda(R,R)$ -**10-I** по отношению к другим эпоксидам и механизмы исследования. Третий раздел описывает хиральные комплексы Ni(II), их синтез и оценку каталитической активности как кислоты Льюиса в реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов.

В *Экспериментальной части* (глава 3) приводятся методики получения, выделения и очистки исследуемых в работе рацемических и диастереомерных комплексов кобальта и никеля, их рентгеноструктурные характеристики, методики получения комплексов меди и палладия, а также методики получения хиральных солигандов. Описаны методики проведения реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам, а также реакции кинетического расщепления эпоксидов в присутствии полученных комплексов. Кроме того, в этой части приводится расчёт порядка по катализатору для рацемического комплекса кобальта, описываются основные протоколы спектральных и физико-химических исследований полученных комплексов и карбонатов. Следует отметить, что использованное автором современное оборудование и методики определяют надежность и достоверность полученных экспериментальных данных.

В конце диссертации автором сформулированы *Выводы*, отражающие основные наиболее значимые результаты диссертации и их научную новизну.

По теме диссертации опубликовано 3 научные статьи в журналах, индексируемых в международных базах цитирования Scopus и Web of Science, в том числе две статьи в журналах уровня Q1 (*Inorganic Chemistry*, ACS Publications и *Inorganic Chemistry Frontiers*, RSC Publishing). Результаты работы представлялись автором на Российских и Международных конференциях (11 докладов).

**Научная новизна** представленной диссертационной работы неоспорима и характеризуется следующими основными моментами:

1. Впервые получен положительно заряженный октаэдрический комплекс Co(III) с двумя несимметричными тридентантными лигандами – основание Шиффа о-фенилендиамина и 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида. Данный комплекс обладает хиральностью только на атоме металла и поэтому представляет собой рацемическую смесь А- и Δ-энантиомеров.
2. С использованием данного комплекса с йодидным противоанионом в качестве бифункционального катализатора проведена реакция циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к монозамещенным эпоксидам в более мягких, по сравнению с описанными в литературе, условиях и с более высокими значениями TON и TOF.
3. Синтезированы металлокомплексы на основе Co(III), хирального (1S,2S)-1,2-дифенилэтилендиамина и салицилового альдегида и впервые выделены оба диастереомера для такого типа комплексов, имеющие противоположную (А- и Δ-формы) хиральность на атоме металла. Исследована их катализическая активность в кинетическом расщеплении эпоксидов при взаимодействии с CO<sub>2</sub>.
4. Предложена концептуально новая, образующаяся *in situ*, катализическая система на основе энантиомерных комплексов Ni<sup>2+</sup> и солигандов, показавшая высокую эффективность в кинетическом расщеплении оксида стирола с помощью CO<sub>2</sub>, и позволившая достигнуть значения фактора селективности s = 11.5, что превосходит известные на данный момент аналоги.

**Практическая значимость** работы определяется высоким потенциалом использования полученных комплексов Co(III) в качестве катализаторов

карбоксилирования эпоксидов в мягких условиях: атмосферное давление углекислого газа и комнатная температура, возможность улавливать углекислый газ даже из его смеси с воздухом с объемной концентрацией CO<sub>2</sub> всего 15%, а также высокие (до 95%) выходы циклических карбонатов. Все это делает предложенные каталитические системы пригодными для использования в промышленности. Также полученная новая каталитическая система на основе хирального комплекса Ni(II) показала хорошую селективность при проведении реакции кинетического расщепления оксида стирола. Проведена оптимизация условий и продемонстрирована возможность проведения реакции для ряда эпоксидов, оценена избирательность по отношению к заместителю в оксирановом цикле.

**Достоверность полученных данных.** Диссертационная работа Емельянова М.А. выполнена на самом современном экспериментальном и теоретическом уровне. Для подтверждения структуры полученных соединений был использован комплекс физико-химических методов анализа, включая спектроскопию ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, масс-спектрометрию и рентгеноструктурный анализ, регистрация спектров кругового диахроизма. Энантиомерная чистота продуктов была подтверждена с помощью хиральной ВЭЖХ. Достоверность полученных результатов сомнений не вызывает.

**Замечания.** Принципиальных замечаний по работе нет, однако необходимо отметить некоторые неточности, встречающиеся в работе и высказать возникшие вопросы и пожелания:

1. в табл. 1 показано, что ни комплекс ***rac-9-Cl***, ни лиганд с аммониевой группой **Л** не дали результатов, однако возможно комбинация ***rac-9-Cl*** с нуклеофильной добавкой ТВАІ была бы эффективнее. Также **Л** может быть опробован в виде не хлорида, а иодида;
2. какова вероятность повышения *ee* при понижении температуры реакции и одновременном увеличении времени/давления CO<sub>2</sub>?

3. чем объясняется столь значительное (двукратное) снижение конверсии/выхода в случае фенилглицидилового эфира в сравнении с другими эпоксидами?
4. на рисунке 4 (стр.19) приведен общий механизм кислотно-основного катализа, однако описание к рисунку (в частности, упоминание образующегося алкоголята) указывает на то, что автор имел в виду не протонные кислоты, а кислоты Льюиса, которые, однако, в описании рисунка не упоминаются;
5. в *Литературном обзоре* подробно изложены механизмы циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам, однако было бы более наглядным привести конкретные литературные примеры катализа хиральными и рацемическими комплексами кобальта, отразить необходимость нуклеофильной добавки (сокатализатора), что позволило бы оценить преимущество предложенной автором кatalитической системы;
6. стр. 25: что имелось в виду под «основностью металла»?
7. стр. 26: «молекула катализатора атакует молекулу углекислого газа, тем самым активируя молекулу CO<sub>2</sub>» - фраза содержит излишний повтор, т.к. «молекула углекислого газа» = «молекула CO<sub>2</sub>»;
8. стр. 28: вероятно, имелось в виду не «за исключением», а «в случае», т.к. именно при использовании твердых высокоплавких (выше температуры реакции) исходных эпоксидов (таких, как оксид халкона) требуется растворитель;
9. стр. 30: на рис. 16 следует указать «(R)-(-)-ибупрофен» вместо «(R)-(+)ибупрофен»;
10. стр. 55: «стерику» как разговорную версию стоит заменить на «сторический эффект»;
11. в оглавлении не указан раздел Литературного обзора 1.3. Реакция кинетического расщепления эпоксидов, но указаны его подразделы 1.3.1, 1.3.2 и т.д.;
12. в тексте Литературного обзора и рисунках отсутствует исходный эпоксид с номером **A9** и соответствующий продукт **B9**, не приведены структуры упомянутых в тексте эпоксидов **A26-A36** и соответствующих карбонатов;

13. на стр. 55 вместо «замены галогенид-аниона на бромид- и йодид-анион» следует указать «замены хлорид-аниона на бромид- и йодид-анион»;
14. при обозначении в тексте и на схемах реакций стоило указывать R/S, +/- конфигурацию молекул там, где она известна (рис. 18-35);
15. смешена нумерация рисунков: отсутствует рисунок 32, его описание в тексте соответствует рисунку 33;
16. рисунки 35 и 38 идентичны, соответствуют описанию в тексте рисунка 35;
17. на схеме 4 (стр. 56) указан KBr, а в описании к ней (стр. 55) – NaBr;
18. в названии таблицы 3 лиганды обозначены как **L1**, **L2**, а в самой таблице – как **Л1**, **Л2**, такое же несоответствие в тексте на стр. 55 (**L**) и на схеме 4 (**Л**), таблице 1, стр. 57;
19. в тексте присутствуют разные способы написания слов «ко-катализатор» и «сокатализатор», «ко-лиганд» и «солиганд». Автору стоит придерживаться единой формы: слитное написание более распространено в русскоязычной литературе, раздельное – в иностранной.
20. в тексте нарушен порядок некоторых ссылок, например, 15, 85-91, 103; в ссылке 3 отсутствует год издания;
21. в списке литературы для ссылки 81 желательно привести сведения о публикации на языке оригинала (то есть на русском).
22. в тексте представленной диссертации имеется незначительное количество опечаток. Так, например, следует читать на стр. 15 «отверждения» вместо «отвержения», на стр. 16 «температуре» вместо «температури», на стр. 17 «бисфенола-А» вместо «биленола-А», «способом» вместо «способам», на стр. 72 «моногидрохлоридной» вместо «могогидрохлоридной»; на стр. 27 вместо «DMFA» следует указать «DMF» либо «ДМФА»; на схеме реакции на рис. 27 полученный циклический карбонат «Б» вместо «В».

Указанные замечания не являются критическими и не снижают общее положительное впечатление от выполненной работы. Представленная диссертационная работа является законченным научным исследованием и отличается научной новизной; работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием физико-химических методов исследования. Работа

заслуживает высокой оценки как большое результативное экспериментальное и теоретическое исследование.

**Заключение.** На основании проведенного анализа можно заключить, что диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор – Емельянов Михаил Алексеевич – заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 – Органическая химия, 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

Ганина Ольга Григорьевна, кандидат химических наук по специальности 02.00.08 (1.4.8) – Химия элементоорганических соединений, научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова». (МГУ).

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

Телефон: +7 (499) 939-38-73

Электронный адрес: ganina.olga.gr@gmail.com

Дата «05» марта 2024 г.

Кандидат химических наук,

Научный сотрудник



Ганина О.Г.

Подпись Ганиной О.Г. удостоверяю:

И.о. декана Химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова,  
доктор химических наук, профессор  
Карлов Сергей Сергеевич

