

ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора химических наук, профессора Сухорукова Алексея Юрьевича на диссертационную работу Емельянова Михаила Алексеевича на тему: «Хиральные комплексы Co(III) и Ni(II) как бифункциональные катализаторы реакции получения циклических карбонатов из CO₂ и эпоксидов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 – Органическая химия, 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Актуальность работы

Актуальность научно-исследовательских работ в области химии диоксида углерода трудно переоценить. Диоксид углерода является, пожалуй, наиболее простым и доступным C1 синтоном, из которого посредством фотосинтеза получаются все органические вещества в живой природе. По аналогии с природой, в химической промышленности, CO₂ мог бы служить исходным сырьем для производства многих базовых органических соединений многотоннажной химии. Однако, высокая инертность молекулы CO₂ делает ее конверсию в органические соединения весьма трудной и энергозатратной задачей. Хотя успехи в области катализа реакций с диоксидом углерода позволили совершить определенный прогресс в этой области, по-настоящему эффективных методов переработки CO₂ в органические соединения пока не много. Одним из перспективных и активно разрабатываемых процессов для промышленной переработки CO₂ является его реакция с эпоксидами, приводящая к циклическим карбонатам – важным полупродуктам в синтезе органических реагентов и полимеров. В этой актуальной области и выполнена диссертационная работа Емельянова М. А.

Структура работы и основные результаты

Диссертация Емельянова М. А. построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения (выводов), списка публикаций по работе и списка цитируемой

литературы, включающего 138 источников. Материал диссертационной работы изложен на 136 страницах.

Во введении обоснованы актуальность темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи работы, аргументирована ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Литературный обзор состоит из двух смысловых частей. В первой части рассмотрены достижения в области каталитических реакций циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам. Вторая, более объемная, часть литературного обзора посвящена реакциям кинетического расщепления рацемических эпоксидов с помощью реакции с CO₂ в присутствии хиральных катализаторов. Из этих данных становится понятной текущая проблематика в области диссертационного исследования.

В главе обсуждение результатов рассмотрены собственные исследования диссертанта. В первой части обсуждаются исследования по разработке новых каталитических систем для реакции диоксида углерода с эпоксидами на основе хиральных октаэдрических комплексов кобальта(III). Основным результатом здесь стало создание высокоактивного саленового комплекса на основе *ортого*-фенилендиамина, который показывает гораздо более высокие значения TON и TOF по сравнению с известными ранее в литературе. Диссидентом было проведено подробное исследование механизма реакции, включающее ряд модельных ЯМР-экспериментов и квантово-химические расчёты.

Во второй части обсуждения результатов рассмотрены исследования диссидентанта по кинетическому расщеплению эпоксидов при взаимодействии с CO₂. Емельяновым М. А. синтезированы диастереомерные комплексы на основе Co(III), хирального (1S,2S)-1,2-дифенилэтилендиамина и салицилового альдегида. При катализе реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам Λ -диастереомер продемонстрировал более высокую каталитическую активность, сравнимую с комплексом на основе *ортого*-фенилендиамина. Также, в реакции кинетического расщепления оксида халкона было показано различие в каталитической активности и эффективности диастереомерных катализаторов (Δ -диастереомер оказался менее эффективным, чем Λ -диастереомер). В продолжение этого исследования были

получены новые комплексы Ni(II) с хиальным лигандом – основанием Шиффа из (*S*)- или (*R*)-2-(аминометил)пирролидина и 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида. Данные комплексы выступают одновременно и кислотой Льюиса и донором водородных связей. Интересно, что некоторые добавки (например, (*S*)-2-(анилинометил)пирролидина или пирокатехина) существенно увеличивают активность каталитической системы в кинетическом расщеплении эпоксидов в реакции с CO₂. Изучение механизма показало, что роль добавок состоит в генерировании высокоактивных комплексов за счет замещения в координационной сфере металла иодид-аниона на солиганд. В оптимальных условиях были достигнуты высокие показатели s-фактора. В частности, в реакции с оксидом стирола s-фактор составляет 8-12, что на сегодняшний день является одним из лучших значений для данного субстрата.

В экспериментальной части описаны методики синтеза, приведены необходимые спектральные, рентгеноструктурные, физико-химические характеристики полученных продуктов, подтверждающие их структуру и чистоту, а также дано описание кинетических экспериментов.

Научная новизна

Научная новизна диссертационного исследования состоит в: 1) создании новых подходов к дизайну каталитических систем для реакции диоксида углерода с эпоксидами в рацемическом варианте и в кинетическом расщеплении; 2) выявлении и рациональном объяснении факторов, влияющих на активность комплексов переходных металлов в этих процессах.

Теоретические основы, сформулированные в данной работе, могут в дальнейшем послужить основой для создания новых эффективных каталитических систем для получения рацемических и энантиомерно обогащенных циклических карбонатов из эпоксидов и CO₂. В целом, работа вносит весомый научный вклад в разработку каталитических методов утилизации диоксида углерода.

Практическая значимость

Практическая значимость работы Емельянова М. А. подчеркивается высоким потенциалом полученных металлокомплексов в качестве катализаторов реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам. Разработанные каталитические системы отличаются эффективностью и дают продукты с высокими выходами (до 95%) в мягких условиях (при атмосферном давлении углекислого газа и комнатной температуре). Важно, что эти системы способны улавливать углекислый газ даже из его смеси с воздухом, в которой объемная концентрация диоксида углерода составляет всего 15%, что делает их пригодными для использования в промышленности. Помимо этого, диссертантом разработаны новые каталитические системы для проведения реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов с получением энантиомерно чистых циклических карбонатов. Последние представляют интерес в качестве полупродуктов в синтезе хиральных фармакологически активных соединений.

Достоверность полученных результатов

Представленные в работе Емельянова М. А. положения и выводы обоснованы, подтверждены соответствующим экспериментальным материалом и не вызывают сомнений. Структура всех ключевых комплексов была подтверждена с помощью метода РСА. Для органических продуктов получен необходимый набор анализов, подтверждающих их идентичность, химическую и энантиомерную чистоту. Вся экспериментальная работа проведена на профессиональном уровне, интерпретация полученных данных выполнена корректно. По теме диссертации опубликовано 3 научные статьи в рецензируемых журналах WoS высокого уровня, а также представлено 11 докладов на научных конференциях. Печатные работы и автореферат в полной мере отражают содержание диссертации.

Замечания

Как и любая диссертация, работа Емельянова М. А. не лишена недостатков, основные из которых перечислены ниже:

- 1) Первой (и скорость-лимитирующей) стадией в рассматриваемых каталитических реакциях является раскрытие эпоксида иодид-анионом. Пытались ли авторы детектировать возникающий при этом интермедиат –

иодалкоголят (**IM2** на рис. 52) – в стехиометрической реакции эпоксида с комплексом *rac*-**I** (например, в реакции на рис. 50)?

- 2) Проводились ли попытки ввести в реакцию: а) эпоксиды электронодонорных стиролов; б) 1,1-дизамещенные эпоксиды; в) прохиральные 1,2-дизамещенные эпоксиды? Можно ли в последнем случае ожидать асимметрической индукции при использовании никелевых комплексов типа *(R)*-**12-I** в качестве катализаторов.
- 3) На Рис. 50 более корректно было бы привести спектры ^1H ЯМР чистого комплекса *rac*-**I** и его же с добавлением эпоксида. В спектрах присутствует вода – может ли она, а не эпоксид приводить к уширению сигналов обменных NH-протонов?
- 4) В экспериментах по кинетическому расщеплению конверсия субстратов, как правило, низкая (например, 4% в случае Э6, рис. 65). Насколько эффективным является использование таких методов с практической точки зрения и почему не проводились попытки увеличения конверсии?
- 5) В большинстве случаев реакция эпоксидов с CO_2 проводилась без растворителя. Насколько хорошо в таких условиях растворяется комплекс, и не может ли его растворимость влиять на результаты кинетических измерений порядка реакции по катализатору (стр. 64-66)?
- 6) В диссертации и автореферате встречаются орфографические ошибки, жаргонизмы и неудачные выражения, например, “дитфенилэтилендиамина” (вывод 2), “скоростью определяющей стадией” (стр. 66), “из-за более низких стерических затруднений группы Ph” (стр. 66), “Синтез и характеристика диастереомерных комплексов” (стр. 68), “углекислотно-воздушной смеси” (стр. 73), “экспериментов с внесением в” (стр. 75), “высоко маржинальных молекул” (стр. 6 автореферата), “тестирование новым хирамиальными” (стр. 16 автореферата), “смесь of” (стр. 21 автореферата). Кроме того, указания на хирамиальность и ахирамиальность конкретных молекул выглядят излишними, например “ахиального *o*-фенилендиамина и 3,5-дитретбутилсалацилового альдегида” в выводе 1 или “хириального *(1R,2R)-1,2-дитфенилэтилендиамина” в выводе 2 и тексте.*

Эти замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы и не затрагивают ее положения и выводы.

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:

Сухоруков Алексей Юрьевич, доктор химических наук по специальности 02.00.03 органическая химия, профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией Органических и металл-органических азот-кислородных систем, Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +7 (499) 135-53-29

Электронный адрес: sukhorukov@ioc.ac.ru

Дата «06» марта 2024 г.

Доктор химических наук

Ведущий научный сотрудник

Сухоруков А.Ю.

Подпись ведущ. научн. сотр. д.х.н., проф. Сухорукова А.Ю. заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



Коршевец И. К.