

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Емельянова Михаила Алексеевича «Хиральные комплексы Co(III) и Ni(II) как бифункциональные катализаторы реакции получения циклических карбонатов из CO₂ и эпоксидов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 – Органическая химия, 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений

Диссертационная работа Емельянова Михаила Алексеевича посвящена разработке новых катализитических систем на основе октаэдрических комплексов Co(III) для проведения реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам в мягких условиях. Данные комплексы представляют собой октаэдрические структуры с двумя тридентантными несимметричными лигандами – основаниями Шиффа. В целевой реакции циклоприсоединения CO₂ к эпоксидам такие комплексы выступают в качестве бифункциональных катализаторов за счёт, координированных ионом металла аминогрупп, выступающих в качестве доноров водородных связей. А иодид-анион во внешней сфере выступает в качестве нуклеофильного агента для раскрытия оксиранового цикла. Использование разработанных в процессе диссертационного исследования октаэдрических комплексов позволило проводить реакцию циклоприсоединения CO₂ к монозамещенным эпоксидам в мягких условиях (1 атм. и 25 °C) с высокими выходами целевых продуктов (51-95%).

Помимо этого, были проведены эксперименты с CO₂, разбавленным воздухом (где содержание CO₂ составляло 15 объёмных процентов). В ходе проведения реакции с окисью стирола при давлении такой смеси 10-20 атм. выход соответствующего карбоната составлял 70-90%. Эти эксперименты показывают наличие перспектив использования комплексов кобальта, синтезированных диссертантом, в промышленных условиях.

Для проведения реакции кинетического расщепления была разработана новая катализитическая система на основе хиральных комплексов Ni(II) с основанием Шиффа – производным (S)- или (R)-2-(аминометил)пирролидина и 3,5-ди-третбутилсалicyлового альдегида в качестве основного структурообразующего лиганда и (S)-2-(анилинометил)пирролидина и L-пролина в качестве хиральных солигандов. Было показано что в качестве солиганда возможно использование и ахиральных молекул, например, пирокатехина. Описанный в диссертационной работе подход основан на *in situ* генерации каталитической частицы путём взаимодействия комплекса Ni(II) с солигандом, что было также подтверждено с помощью ¹H ЯМР спектроскопии. При катализе реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов, в случае окиси стирола, были получены одни из наиболее высоких на сегодняшний день показателей фактора селективности.

Следует отметить, что автореферат написан понятным языком имеет чёткую структуру и оставляет крайне благоприятное впечатление. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. По теме диссертации опубликовано три статьи в журналах, соответствующих требованиям ВАК к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно представлялись автором на Российских и международных конференциях.

По тексту автореферата следует задать вопрос и высказать одно замечание:

1. Каким образом и с какой точностью производился контроль давления CO₂?
2. На рис. 5 (с. 9 автореферата) для метода В указаны температура и время проведения реакции, но не указано давление CO₂.

Высказанные замечания являются частными и не снижает значимости проделанной работы.

Таким образом, диссертационная работа полностью **соответствует** требованиям пунктов 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), а её автор, Емельянов Михаил Алексеевич, **заслуживает** присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3 – Органическая химия, 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»,

канд. хим. наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаевский Станислав Александрович



18.03.2024 г.

119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН

+7(495)775-65-85 (доб. 4-02)

sanikol@igic.ras.ru

