

## Отзыв

на автореферат диссертации Емельянова Михаила Алексеевича  
«Хиральные комплексы Co(III) и Ni(II) как бифункциональные катализаторы реакций  
получения циклических карбонатов из CO<sub>2</sub> и эпоксидов», представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая  
химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа Михаила Алексеевича посвящена разработке методологии получения эпандиомерно обогащенных циклических карбонатов из эпоксидов и двуокиси углерода с помощью металлокомплексных катализаторов. Циклические карбонаты находят широкое применение в медицинской и биоорганической химии, а также как «зеленые» растворители в лакокрасочной промышленности, парфюмерии и в литий-ионных аккумуляторах. При этом получение циклических карбонатов является одним из самых перспективных способов решения задачи по утилизации CO<sub>2</sub>, которая остро стоит в современной экологической повестке. Оба этих фактора обуславливают высокую актуальность поставленной задачи.

Концептуально работа основывается на нескольких принципах: 1) построении оптически активных октаэдрических комплексов переходных металлов саленового типа с хиральностью только на металле либо на металле и лиганде; 2) бифункциональном характере лигандов с учетом способности к донированию водородных связей и нуклеофильности противоиона. В работе достаточно убедительно показывается важность всех этих принципов при каталитическом действии изученных комплексов. Для демонстрации важности указанных факторов использованы комплексы в виде рацемических смесей. Данный подход в большей степени важен для решения задачи утилизации CO<sub>2</sub>, причем стоит отметить хорошую активность катализатора: реакцию с эпоксидом можно проводить при атмосферном давлении углекислоты и даже в газовых смесях с пониженным содержанием таковой, что указывает на возможность утилизации CO<sub>2</sub> непосредственно из воздуха. Данное свойство приближает этот процесс к технологическим промышленным условиям. Затем получены диастереомерно чистые комплексы, что само по себе уже является весомым результатом, и изучена их каталитическая активность при получении циклических карбонатов. Отмечена разница в каталитической активности диастереомеров в обсуждаемой реакции. Далее изучалась

катализическая активность полученных комплексов в реакции кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов, что важно для получения ценных в практическом отношении оптически активных карбонатов. Однако значительных энантиомерных избытков и факторов селективности добиться не удалось. Факторы селективности не превышают 3. Поэтому во второй части работы автор предлагает новые катализические системы, в которых комплекс выступает в качестве кислоты Льюиса за счет вакантного координационного места, а также используются со-лиганды для генерации *in situ* новых катализических комплексов. Для тестирования этой гипотезы синтезированы комплексы меди, никеля и палладия с хиральным лигандом и изучена их катализическая активность. В данном случае факторы селективности достигают 10-11. Таким образом в заслугу автору можно поставить успешный целенаправленный молекулярный дизайн и синтез катализаторов реакции присоединения двуокиси углерода к эпоксидам, в том числе с образованием энантиомерно обогащенных циклических карбонатов, что обеспечивает высокую практическую значимость.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 3 оригинальных статьях в рецензируемых международных журналах, а также представлены на многочисленных отечественных и международных конференциях, то есть прошли достойную апробацию. Достоверность полученных результатов и надежность сделанных выводов сомнений не вызывает. Автореферат грамотно оформлен, написан хорошим языком и содержит незначительное количество опечаток.

При общем положительном впечатлении по тексту автореферата возникли следующие вопросы и замечания, в основном связанные с экспериментальной частью исследования:

- 1) В работе для определения конверсии, выходов и энантиомерных избытков автор опирается на данные ЯМР и ВЭЖХ с хиральной колонкой. При этом не ясно, проводилось ли выделение и очистка получаемых соединений, хотя бы в некоторых случаях, для более полной демонстрации практического аспекта применения полученных катализаторов?
- 2) Являются ли полученные в работе катализаторы регенерируемыми? Понятно, что на лабораторной шкале при загрузке катализатора в 2 мольных % задача регенерации гомогенного катализатора довольно сложна. Однако, возможность рециклизации катализатора при иммобилизации на подложке, которую упоминает автор в качестве

возможного развития данной работы, была бы важным практическим аспектом применения разработанных каталитических систем.

Указанные замечания не являются принципиальными и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. В целом, представленная диссертационная работа является законченным исследованием, вносит существенный вклад в органическую и элементоорганическую химию, по объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в редакции от 20.03.2021 г.). Считаю, что соискатель, Емельянов Михаил Алексеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

**Семенов Николай Андреевич**

Кандидат химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия  
Заведующий Лабораторией гетероциклических соединений Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической  
химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского Отделения Российской академии наук (НИОХ СО  
РАН)

Почтовый адрес:  
630090 г. Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д.9  
Телефон: +7 (383) 330-96-64  
Email: [klaus@nioch.nsc.ru](mailto:klaus@nioch.nsc.ru)

14 марта 2024 г.



Подпись Н.А. Семенова заверяю  
Ученый секретарь НИОХ СО РАН  
Кандидат химических наук

Бредихин Роман Андреевич