

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного

бюджетного учреждения науки



«Федеральный исследовательский центр

«Казанский научный центр РАН»

д.ф.-м.н., член-корреспондент РАН,

А.А. Калачев

«7» марта 2024 г.

### Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Емельянова Михаила Алексеевича

«Хиальные 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 темы.** В последнее десятилетие одним из серьёзных вызовов химической науке стало накопление в атмосфере углекислого газа за счёт деятельности человека и использования в промышленности природных ископаемых. Это влечёт за собой так называемый парниковый эффект – повышение температуры земной поверхности, и является одной из главных экологических проблем XXI века. Одним из способов решения этой проблемы является связывание углекислого газа посредством тех или иных реакций. Помимо непосредственного уменьшения количества CO<sub>2</sub> в атмосфере, этот подход привлекателен ещё и тем, что позволяет одновременно получать практически полезные соединения из весьма доступного сырья. Неудивительно, что разработке подходов к химическому связыванию углекислого газа в последние годы уделяется большое количество усилий химиков-органиков во всем мире.

Одним из таких подходов к утилизации CO<sub>2</sub> является его химическое связывание с эпоксидами, приводящее к циклическим эфирам угольной кислоты. Отметим, что органические карбонаты нашли весьма широкое применение в лакокрасочной промышленности, производстве литий ионных батарей, парфюмерии, медицине. Одним из важных их применений является использование в качестве экологичных растворителей, не оказывающих отрицательного влияния на окружающую среду. Немаловажными преимуществами этого подхода являются его атом-экономичность и отсутствие токсичных побочных продуктов реакции. Кроме того, использование реакций кинетического расщепления рацемических эпоксидов предоставляет возможность получать и энантиомерно чистые циклические карбонаты и эпоксиды, представляющие интерес для фармацевтической индустрии и медицинской химии. Таким образом, использование

эпоксидов для утилизации углекислого газа представляется весьма **перспективным направлением исследований**.

Надо отметить, что к настоящему моменту разработано большое количество каталитических систем для проведения реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам. Несмотря на значительный прогресс в этой области, все они не лишены некоторых недостатков, в частности, требуют жёстких условий для проведения реакции (высокое давление углекислого газа и/или высокая температура); а также наличия в системе сопротивляющихся катализаторов, как правило, четвертичных аммониевых солей. Отдельно надо упомянуть малое количество каталитических систем, позволяющих осуществить эту реакцию стереоселективно, в особенности с использованием в качестве субстратов дизамещенных эпоксидов.

Учитывая вышесказанное, диссертационная работа Емельянова Михаила Алексеевича, имеющая целью создание новых каталитических систем на основе хиральных октаэдрических комплексов Co(III), исследование механизма реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам в их присутствии, и последующее усовершенствование разработанных систем, направленное на проведение реакции кинетического разделения монозамещенных эпоксидов с высокой эффективностью, безусловно, **является актуальной и практически значимой**.

**Структура диссертационной работы и её содержание.** Работа изложена на 137 страницах машинописного текста и включает в себя 6 схем, 15 таблиц и 70 рисунков. Диссертация построена традиционно, состоит из введения, трёх глав – литературного обзора (первая глава), обсуждения результатов (вторая глава), экспериментальной части (третья глава), заключения и выводов, списка сокращений, условных обозначений и списка литературы (138 библиографических ссылок).

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели исследования, охарактеризована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. В первой главе приведены краткие сведения об использовании циклических карбонатов, а также общие данные о реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам. Обобщены и подробно рассмотрены литературные данные по известным каталитическим системам, позволяющим осуществить кинетическое разделение рацемических хиральных эпоксидов: наиболее распространенным саленовым комплексам кобальта (III) и алюминия (III), а также комплексам иридия (III) (представленным, впрочем, единственной работой). Отдельно также рассмотрены примеры кинетического разделения эпоксидов с использованием макроциклических соединений, в основном производных порфирина. Представленные в обзоре данные свидетельствуют, что на настоящий момент существует довольно ограниченное количество катализаторов, позволяющих осуществить циклоприсоединение CO<sub>2</sub> к эпоксидам в условиях кинетического разделения. В целом, представленные литературные данные достаточно полно отражают текущее состояние исследований в этой области химии и позволяют сделать

обоснованное заключение о новизне и актуальности выбранного автором направления исследования.

Вторая глава посвящена обсуждению собственных результатов. Автором были синтезированы ранее не описанные комплексы Co (III) с использованием имина на основе 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида и ахирального *o*-фенилендиамина и различными галогенид-анионами в качестве противоионов, обладающие хиральностью на атоме металла. Было установлено, что использование 2 моль.% полученного комплекса с йодид-анионом в качестве катализатора позволяет провести реакцию циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к монозамещенным эпоксидам в весьма мягких условиях (комнатная температура и 1 атм. CO<sub>2</sub>) и с хорошим выходом (51-95%). Отметим, что для этой каталитической системы наблюдаются гораздо более высокие значения TON и TOF по сравнению с описанными в литературе. При помощи данных ЯМР-спектроскопии и квантово-химических расчётов было показано, что важную роль в каталитическом процессе играет образование водородных связей между субстратом и катализатором, а также предложен возможный механизм реакции.

На следующем этапе исследования автором был осуществлён синтез серии новых комплексов кобальта (III) с иминами на основе (1*R,2R*)-1,2-дифенилэтилендиамина и незамещённого салицилового альдегида, что позволило существенно изменить лигандное окружение иона металла. В ряде случаев автору удалось впервые выделить эти соединения в виде индивидуальных  $\Lambda(R,R)$ - и  $\Delta(R,R)$ -диастереомеров, отличающихся хиральностью на центральном ионе металла. В ходе дальнейших работ было продемонстрировано, что  $\Lambda(R,R)$ -изомер обладает большей каталитической активностью по сравнению с  $\Delta(R,R)$ -изомером в реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам в мягких условиях (1 атм. CO<sub>2</sub>, 25 °C). Различие в каталитической активности и эффективности диастереомерных катализаторов было обнаружено и при проведении реакции кинетического разделения оксида халкона, где  $\Delta$ -диастереомер оказался менее активным. Интересно, что в этой реакции диастереомерные катализаторы вели себя как псевдо-энантиомеры, давая циклический карбонат различной конфигурации в зависимости от конфигурации на атоме металла в комплексе. Заметим, что в ходе этих экспериментов для оксида халкона был достигнут наилучший на сегодня показатель *s*-фактора (фактор селективности), равный 2.8. Кроме того, при помощи метода ЯМР-спектроскопии и квантово-химических расчётов было продемонстрировано, что так же, как и в предыдущем случае, существенная роль в катализе принадлежит водородным связям между субстратом и катализатором.

Кроме этого, автором были получены ранее неизвестные комплексы Ni(II) с хиральным лигандом – имином на основе (*S*)- или (*R*)-(2-аминометил)пирролидина и 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида. В отличие от синтезированных на предыдущих этапах работы комплексов кобальта (III), комплексы Ni(II) являются кислотами Льюиса, и в то же время имеют координированную с ионом металла NH-группу, которая

выступает как донор водородных связей. Полученные комплексы были протестиированы в качестве катализаторов в реакции 2-фенилоксирана с углекислым газом. Было установлено, что при добавлении к реакционной смеси солиганда, способного координироваться с катионом металла, эффективность катализа может быть заметно улучшена. При помощи данных  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии было показано, что в ходе реакции при взаимодействии комплекса с солигандом образуется новый тип комплекса, который и выступает в качестве «реального» катализатора. Установлено, что наиболее эффективными солигандами являются хиральный (*S*)-(2-анилинометил)пирролидин либо пирокатехин. В дальнейшем реакция была расширена и на другие эпоксиды, причем оказалось, что полученные комплексы Ni(II) проявляют избирательность по отношению к заместителю в оксирановом цикле: самые высокие показатели *s*-фактора были достигнуты в случае проведения реакции с оксидом стирола (фактор селективности, *s* = 8–12). Отметим, что на настоящий момент это одно из лучших значений для данного субстрата.

Таким образом, в результате проведённого исследования автору удалось реализовать все сформулированные цели данной работы – им были впервые получены новые катализитические системы на основе хиральных комплексов Co(III) и Ni(II) и показано, что они могут выступать в качестве катализаторов циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам в мягких условиях. С учётом как экспериментальных (ЯМР-спектроскопия), так и теоретических (квантово-химические расчёты) данных был предложен механизм этого процесса и показано, что важную роль при этом играет образование водородных связей между субстратом и катализатором. Наконец, было продемонстрировано, что некоторые из полученных комплексов обладают высокой эффективностью в реакции кинетического разделения эпоксидов, при этом в ряде случаев были достигнуты наилучшие на текущий момент показатели фактора селективности.

В третьей главе – экспериментальной части – представлены методики синтеза всех соединений и данные физико-химических методов, подтверждающих достоверность полученных результатов диссертационной работы.

**Научная новизна** проведённой работы не вызывает никаких сомнений. Автором впервые получена и всесторонне охарактеризована (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ и т.д.) серия хиральных комплексов Co(III) и Ni(II), в том числе положительно заряженный октаэдрический комплекс Co(III) с двумя несимметричными тридентантными лигандами – иминами на основе *o*-фенилендиамина и 3,5-ди-третбутилсалицилового альдегида, а также комплекс Co(III) и имина на основе хирального (1*S*,2*S*)-1,2-дифенилэтилендиамина и салицилового альдегида. Впервые были выделены оба диастереомера для такого типа комплексов, имеющие противоположную ( $\Lambda$ - и  $\Delta$ -формы) хиральность на металлоцентре.

Изучен катализитический эффект полученных комплексов на взаимодействие углекислого газа с эпоксидами различного строения; теоретически и экспериментально

показано, что ключевую роль в этом процессе играет образование водородных связей между субстратом и катализатором; предложены механизмы этих процессов, подкреплённые как данными квантово-химических расчётов, так и данными ЯМР-спектроскопии. Для проведения реакции кинетического разделения монозамещенных эпоксидов была разработана концептуально новая катализическая система, образующаяся *in situ*, на основе энантиомерных комплексов  $\text{Ni}^{2+}$  и различных солигандов. Было показано, что разработанная катализическая система является эффективной в кинетическом разделении оксида стирола с помощью  $\text{CO}_2$ .

Автором проведена тщательная оптимизация условий реакций, что позволило получать целевые циклические карбонаты с выходами, достигающими 95%, причём в весьма мягких условиях – атмосферное давление углекислого газа и комнатная температура. Некоторые из полученных комплексов способны катализировать реакцию циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам даже при использовании в качестве источника  $\text{CO}_2$  его смесь с воздухом, в которой объёмная концентрация  $\text{CO}_2$  составляет всего 15%, что делает их пригодными для использования в промышленности. С учётом вышесказанного, работа, безусловно, обладает значительной **практической значимостью**.

**Степень обоснованности и достоверности.** Диссертационная работа Емельянова Михаила Алексеевича является цельным, завершённым исследованием, выполненным на высоком научном уровне и имеющим практическую значимость. Результаты работы убедительны. Они базируются на качественном экспериментальном материале, обеспеченному широким и квалифицированным использованием большого арсенала физических методов, применяемых в органической химии. Структура всех синтезированных соединений была установлена с привлечением современных физических методов анализа –  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа, является достоверной и не вызывает сомнения. Приведённые в работе выводы полностью соответствуют полученным результатам.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации опубликованы в 3 статьях, в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 11 тезисах докладов конференций различного уровня, в том числе международных.

Автореферат, как по своей структуре, так и по сути изложения полностью отражает содержание диссертации.

*К представленной на отзыв диссертационной работе Емельянова Михаила Алексеевича имеется ряд вопросов и замечаний:*

1. На стр. 54 (Глава 2, обсуждение результатов) отмечается, что активность комплексов  $\Lambda(R,R)\text{-3}$  и  $\Lambda(R,R)\text{-5}$  зависит от положения атома брома в фенильном заместителе, в то время как для  $\Delta$ -диастереомеров положение заместителя не вли-

яет на активность катализитической системы. Отметим, что это касается исключительно брома – при замене его на фенил такого влияния на активность А-диастереомеров уже не наблюдается.

Аналогичным образом, на стр. 72 сообщается, что диастереомер  $\Delta(R,R)$ -**10-I**, в отличие от изомера  $\Lambda(R,R)$ -**10-I**, не проявил катализитического эффекта в стандартных условиях (1 атм.  $\text{CO}_2$  и 25 °C). К сожалению, в обоих случаях автор ограничивается лишь констатацией этих фактов. Учитывая, что работа посвящена изучению свойств катализитических систем, объяснение различий в их катализитической активности свойствах представляется важным. В связи с этим хотелось бы узнать, есть ли какие-либо соображения или гипотезы (возможно, предварительные), способные пролить свет на такие различия?

2. На стр. 81, при обсуждении кинетического расщепления монозамещенных эпоксидов, говорится «Хотя стереоиндукиция...комплекса  $\Lambda(R,R)$ -**10-I**...не высока, в дальнейшем его возможно использовать в качестве хирального катализатора в других асимметрических превращениях ...» На наш взгляд, для такого вывода нет оснований – не вполне понятно, почему автор так уверен в возможности использования комплекса в других реакциях, если в изучаемой им реакции этот комплекс оказался неэффективен.
3. На стр. 87-93 весьма подробно и детально описана проведённая автором оптимизация условий реакции 2-фенилоксирана с углекислым газом (давление углекислого газа, время реакции, температура, загрузка катализатора), направленная на повышение активности и эффективности комплекса  $(R)$ -**12-I**. Следует отдать должное огромному объёму проведённой экспериментальной работы и продемонстрированному автором системному подходу к решению этой задачи. Тем не менее, обращает на себя внимание, что подбор растворителя и количества катализатора проводился в одних условиях (давление  $\text{CO}_2$  – 20 атм., время реакции – 24 ч, табл. 8 и табл. 11), а подбор солиганда – в других (давление  $\text{CO}_2$  – 50 атм., время реакции – 48 ч, табл. 9 и табл. 10). Фактически, в последнем случае реакция проводилась при значительно большей концентрации  $\text{CO}_2$  в реакционной смеси. Возникает несколько вопросов: с чем это связано, насколько корректно сравнивать между собой полученные в разных условиях значения конверсии и фактора селективности, и правомерно ли экстраполировать данные, полученные для солигандов при одном давлении, на другое, значительно более низкое?
4. В этом же разделе (стр. 88), автор сообщает, что «Увеличение времени проведения реакции до 48 часов привело к существенному увеличению конверсии». Насколько существенным может считаться повышение конверсии с 8% до 11% (№ 6, 14, табл. 7), особенно учитывая, что имеются и более высокие значения (напр., № 5, табл. 7 – 13%)?

5. Согласно приведённым данным (стр. 55, обсуждение результатов, стр. 101-103, экспериментальная часть), комплексы *rac*-9-Br и *rac*-9-I были получены практически с количественными выходами (97-99%) исходя из комплекса *rac*-9-Cl. Как доказывалось полное замещение хлорид-аниона на бромид- и йодид-анионы при синтезе этих комплексов?
6. График, приведённый на рис. 51 (стр. 65), на наш взгляд, прокомментирован в тексте работы крайне лаконично (по сути, просто ссылкой на него) и требует дополнительных пояснений.
7. Не вполне корректным представляется высказывание об «инверсии» свойств аминогрупп и превращении их в доноров водородных связей при комплексообразовании с катионом кобальта (стр. 53, речь идёт о комплексе  $\Delta$ -(S,S)-1) – аминогруппы являются донорами водородной связи и безо всякой инверсии.
8. В работе также имеется некоторое количество оформительских недочётов, неудачных оборотов и опечаток, впрочем, на наш взгляд, неизбежных при написании текстов такого объёма. Так, большинство рисунков в обсуждении результатов было бы логичнее назвать схемами, поскольку на них присутствуют химические превращения. На стр. 69 упоминается некая «йодная форма» катализаторов (R,R)-10 (подразумевается, по-видимому, йодид-анион в виде противоиона). Не вполне понятен смысл термина «неортодоксальный» по отношению к катализатору (стр. 53), термин «расщепление», употребляющийся автором по отношению к энантиомерам, правильнее было бы заменить на «разделение», и т.д.

Вышеуказанные замечания никоим образом не влияют на общее положительное впечатление от диссертации Емельянова Михаила Алексеевича, и не снижают её научной и практической значимости. Результаты диссертационной работы Емельянова М.А. могут представлять интерес для фундаментальной науки и прикладных исследований в области рационального создания новых каталитических систем и могут использоваться при поиске и создании новых катализаторов для утилизации CO<sub>2</sub> такими учреждениями, как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Новосибирский государственный университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, а также многими другими организациями.

**Заключение.** Автором проведено актуальное исследование, выполненное на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Автореферат и публикации соответствуют основному содержанию диссертации. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Выделение и очистка новых соединений», п. 3 «Развитие рациональных путей синтеза сложных молекул» паспорта специальности 1.4.3. Органическая химия,

а также п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 3 «Исследование механизмов и стереохимии химических реакций», п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений» паспорта специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

По актуальности, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов и обоснованности выводов диссертационная работа «Хиральные комплексы Co(III) и Ni(II) как бифункциональные катализаторы реакции получения циклических карбонатов из CO<sub>2</sub> и эпоксидов» полностью соответствует требованиям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а её автор – Емельянов Михаил Алексеевич – заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.3. Органическая химия и 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании лаборатории Элементоорганического синтеза им. А.Н. Пудовика ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН «27» февраля 2024 г, протокол заседания № 2.

Отзыв составили:

Ведущий научный сотрудник лаборатории  
Элементоорганического синтеза им А.Н. Пудовика  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ,  
доктор химических наук  
420088, РФ, г. Казань, ул. Арбузова, 8.  
e-mail: [agazizov@iopc.ru](mailto:agazizov@iopc.ru); телефон: +7 (843)272-73-24.

Гázizov Aýmir Sabirovich

Заведующий лабораторией элементоорганического  
синтеза им. А.Н. Пудовика  
ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленного  
структурного подразделения ФИЦ КазНЦ,  
главный научный сотрудник,  
доктор химических наук, профессор  
420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8;  
e-mail: [burilov@iopc.ru](mailto:burilov@iopc.ru); телефон: +7(843)272-73-24 (раб.), +79274196269 (моб.)

Бурилов Александр Романович

