

**«УТВЕРЖДАЮ»**

И.О. директора ИНЭОС РАН,  
чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



«14» декабря 2023 г.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова  
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

**Диссертационная работа «Хиральные комплексы Со(III) и Ni(II) как би-функциональные катализаторы реакции получения циклических карбонатов из CO<sub>2</sub> и эпоксидов» выполнена Емельяновым Михаилом Алексеевичем в лаборатории асимметрического катализа №116 ИНЭОС РАН. В период подготовки и выполнения работы Емельянов М.А. обучался в очной аспирантуре (2019-2023 гг.) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук, в настоящее время работает в лаборатории асимметрического катализа в должности младшего научного сотрудника.**

Емельянов М.А. окончил в 2019 г. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова по направлению подготовки 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», квалификация – «Химик. Преподаватель химии».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2023 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институтом элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук.

### **Научные руководители:**

Малеев Виктор Иванович, доктор химических наук, заведующий лабораторией Асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Ларионов Владимир Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории Асимметрического катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмейнова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории асимметрического катализа, лаборатории гомолитических реакций элементоорганических соединений, лаборатории экологической химии и лаборатории стереохимии металлоорганических соединений с участием трех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН

**В ходе обсуждения были заданы следующие вопросы:**

- д.х.н. Белоконь Ю.Н.

Вопрос: Можно ли вместо углекислого газа использовать СО, что приведет к образованию соответствующих лактонов?

Ответ: Думаю, что возможно, однако для активации молекулы СО потребуется большая энергия и у нас в планах попробовать это сделать.

- к.х.н. Гугкаева З.Т.

Вопрос: Можно ли иммобилизовать кобальтовые комплексы?

Ответ: Да, это возможно, путем введения в салициловый фрагмент лиганда функциональных групп, с помощью которых будет возможно «пришить» комплекс к полимерной подложке. Но мы не можем предсказать, какие могут возникнуть последствия с точки зрения их устойчивости, каталитической активности и стереодифференцирующей способности.

- к.х.н. Столетова Н.В.

Вопрос: Почему в ходе реакции не наблюдается образование полимеров?

Ответ: Потому что для раскрытия оксиранового цикла используется «мягкий» нуклеофил, такой как йодид-анион. Данный нуклеофил после раскрытия оксиранового цикла на последней стадии внутримолекулярной циклизации легко замещается по  $S_N2$  механизму.

- д.х.н. Кочетков Д.А.

Вопрос: Как вы готовили разбавленную воздухом смесь углекислого газа, в которой содержание CO<sub>2</sub> составляло 15 объемных %?

Ответ: Данная смесь была приготовлена следующим образом: в большой автоклав, объемом 50 мл, сначала закачивалось рассчитанное давление углекислого газа, затем рассчитанное давление сжатого воздуха. К этому автоклаву подсоединялся наш рабочий автоклав объемом 10 мл с реакционной смесью (комплекс, эпоксид) и туда закачивалось необходимое давление полученной смеси углекислого газа с воздухом.

- д.х.н. Осипов С.Н.

Вопрос: Возможно ли рециклизовать разработанный вами рацемический комплекс Co(III) для повторного применения?

Ответ: Это возможно, но, в отличие от гетерогенных катализаторов, которые удаляются из реакционной смеси путем декантирования, в нашем случае реакционную смесь необходимо пропустить через небольшой слой силикагеля, сначала смыть все малополярные вещества хлористым метиленом, а затем чистым спиртом смыть с силикагеля комплекс, упарить и использовать в следующей реакции без дополнительной обработки. Мы так делали, но только 2 рецикла, и было показано, что на 3-ем цикле каталитическая активность практически не изменилась.

- д.х.н. Чусов Д.А.

Вопрос: Вы говорите, что для создания новой катализической системы для реакции кинетического расщепления эпоксидов необходимо, что бы комплекс представлял собой кислоту Льюиса с функциональной группой, способной к образованию водородных связей. Но в итоге, после добавления солиганда ваш комплекс превращается в донора водородных связей, и центр Льюисовой кислоты на ионе металла в катализе не участвует, так зачем вам комплекс именно как кислота Льюиса?

Ответ: Вы правы, в конечном итоге наш комплекс после взаимодействия с солигнадом, возможно, превращается в донора водородных связей. Но, во-первых, для того, чтобы молекула солиганда координировалась с ионом металла, образуя *in situ* новую катализическую частицу, необходимо наличие сво-

бодного вакантного положения, т.е. Льюисов центр, для координации с солигандом. Во-вторых, мы подбирали лабильные солиганды, которые после координации с нашим комплексом способны, в ходе реакции, частично «уходить» с иона металла комплекса, тем самым, освобождая вакантное положение для координации с субстратом. В-третьих, из литературы известно, что комплексы Ni(II) могут образовывать октаэдрические структуры, поэтому, даже после координации с солигандом данный комплекс все еще остается кислотой Льюиса, так как йодид анион в октаэдрической структуре все еще будет находиться на ионе металла, и после ухода этого аниона на ионе металла будет образовываться вакантное место для координации с субстратом, а солиганд будет обеспечивать дополнительное стерическое и хиральное окружение вокруг реакционного центра, иона металла – кислоты Льюиса.

**По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:**

Диссертационная работа Емельянова М.А. посвящена актуальным фундаментальным и прикладным проблемам в области органической и элементоорганической химии. Направлена на разработку новых катализитических систем на основе хиральных комплексов Co(III) и Ni(II) для проведения реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам в мягких условиях, а также проведения данной реакции в асимметрическом варианте (реакция кинетического расщепления эпоксидов). Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором работы четко и обосновано сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнению.

**Научная новизна и практическая ценность заключается в следующем:**

- Были получены и охарактеризованы набором физико-химических методов исследования октаэдрические положительно заряженные комплексы Co(III) с двумя несимметричными ахиральными тридентатными лигандами – основаниями Шиффа *o*-фенилендиамина и 3,5-дитретбутилсалицилового альдегида, обладающие хиральностью на металле.

- Рацемический комплекс с йодид-анионом (2 моль. %) был протестирован в реакции циклоприсоединения углекислого газа к эпоксидам, где удалось достичь высоких выходов конечных продуктов (51-95%) при проведении реакций в мягких условиях (комнатная температура и 1 атм. CO<sub>2</sub>).

- Также данный комплекс был протестирован в реакции окиси стирола с разбавленным воздухом углекислым газом (15 объемных % CO<sub>2</sub>). При давлении такой смеси 20 атм. выход конечного карбоната составил 92%.

- В ходе синтеза новых хиральных октаэдрических комплексов с хиральностью как в лигандной сфере, так и на атоме металла впервые было выделено 2 диастереомера, отличающихся хиральностью на атоме металла (для данного класса комплексов).

- Диастереомерные комплексы также были протестированы в реакции циклоприсоединения CO<sub>2</sub> к эпоксидам, где продемонстрировали схожую с рацемическим комплексом активность. Помимо этого, было показано различие в активности двух диастереомеров.

- С помощью DFT расчётов для комплексов Co(III) было показано различие в региоселективности встраивания молекулы углекислого газа в зависимости от природы заместителя в оксирановом кольце.

- Была разработана новая эффективная каталитическая система на основе хирального комплекса Ni(II) и хирального солиганда (S)-(2-анилинометил)-пирролидина для реакции кинетического расщепления эпоксидов.

**Личный вклад автора** состоит в анализе литературных данных, постановке задач, решаемых в диссертационной работе, подготовке и проведении экспериментов, интерпретации и обсуждении полученных результатов, формулировке выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Основное содержание работы отражено в 3-х публикациях (все – в научных журналах, рекомендованных ВАК) и в 11 тезисах докладов научных конференций.

Диссертация «Хиральные комплексы Co(III) и Ni(II) как бифункциональные катализаторы реакции получения циклических карбонатов из CO<sub>2</sub> и эпок-

сидов» Емельянова Михаила Алексеевича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемых к докторским работам и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия и 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума лаборатории асимметрического катализа, лаборатории гомолитических реакций элементоорганических соединений, лаборатории экологической химии и лаборатории стереохимии металлоорганических соединений с участием трех членов докторского совета ИНЭОС РАН от 13 декабря 2023 года.

На заседании присутствовали 15 человек: д.х.н. Малеев В.И. (член совета), д.х.н. Белоконь Ю.Н., к.х.н. Ларионов В.А., к.х.н. Столетова Н.В., к.х.н. Гугкаева З.Т., к.х.н. Савельева Т.Ф., асп. Хромова О.В., асп. Стукалова М.П., к.х.н. Кузнецова С.А., к.х.н. Москаленко М.А., к.х.н. Яшкина Л.В, к.х.н. Иванов П.Ю, д.х.н. Кочетков Д.А. (член совета), д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), д.х.н. Чусов Д.А.

Результаты голосования: «За» - 15 чел., «Против» - 0 чел., «Воздержались» - 0 чел.

Председатель коллоквиума

Осипов д.х.н. Осипов С.Н.

Секретарь коллоквиума

Кузнецова к.х.н. Кузнецова С.А.

Подпись д.х.н. Осипова С.Н. и к.х.н. Кузнецовой С.А.  
запечатано.

Ученый секретарь ИНЭОС  
к.х.н. Гулаков Е.Н.

