

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Фаткулина Артемия Ренатовича** на тему: «РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ПОДХОДОВ ДЛЯ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия»

Диссертационное исследование Фаткулина А.Р. посвящено расширению методологии использования реакций восстановительного аминирования карбонильных соединений в органической химии. Представленная работа является логичным развитием предыдущих работ этой научной группы и ее конкретными задачами являлось уменьшение загрузок и удешевление катализаторов реакции при сохранении ее препаративной значимости, поиск альтернативных восстановительных реагентов с целью увеличения атом-экономичности процесса, поиск подходов к восстановительному аминированию стерически-затрудненных карбонильных субстратов и поиск новых восстановительных агентов для реализации этих реакций.

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов, списка литературы, насчитывающего 181 позицию.

В литературном обзоре собрана и обобщена информация об использовании катализаторов на основе рутения в органическом катализе. Объем литературного обзора является безусловно достаточным для осознания текущего состояния этой области науки. Обзор литературы хорошо структурирован и может быть рекомендован в дальнейшем для публикации в виде отдельной обзорной статьи в журналах уровня «Успехи химии».

В целом вся работа проникнута идеей адаптации реакции восстановительного аминирования для перспективного использования в

химической промышленности. Автор уделяет значительное внимание коммерческой доступности и дешевизне используемых реагентов, содержанию примесей в конечных продуктах, токсичности побочных соединений и возможностям масштабирования реакций. В связи с этим актуальность работы не вызывает сомнений, а попытки адаптации разрабатываемых реакций для промышленного использования только увеличивают ее значимость.

Обсуждение результатов разделено на 3 принципиальные части. Первая часть посвящена поиску путей активации катализаторов на основе рутения за счет процессов лигандного обмена. Автором продемонстрировано, что лабильность лигандов в используемых комплексах является удобным инструментом для настройки их каталитической активности. Более того, автор успешно продемонстрировал возможность использования доступных соединений рутения в присутствии различных активирующих добавок со значительным увеличением каталитической активности. При этом следует отметить как широкий скрининг субстратов реакции, так и продемонстрированную возможность ее масштабирования. Также значимой частью работы является использование монооксида углерода в качестве восстановителя.

Во второй части автор перешел к поиску путей реализации реакции восстановительного аминирования с использованием конформационно-жестких, стерически-нагруженных бициклических субстратов. Автор особо подчеркивает, что это один из немногих примеров успешной реализации таких трансформаций. В данном случае невысокие выходы реакции не умаляют достоинств разрабатываемого подхода, т.к. осуществление других подходов в данном случае невозможно. Важной особенностью этого раздела является найденная возможность использования карбонила железа в качестве

источника монооксида углерода в реакции, что упрощает ее практическую реализацию.

На заключительном этапе работы автор продемонстрировал еще более простой и технологичный метод восстановительного аминирования. Интересным решением является использование диметилформамида – крайне распространенного растворителя, в качестве реагента для восстановительного аминирования, а также гипофосфита натрия в качестве восстановителя.

Материалы диссертации адекватно отражены в 3 публикациях в высокорейтинговых профильных журналах, включая *Journal of Catalysis*, а также представлялись на профильных конференциях по органической химии. Разработанные Фаткулиным А.Р. синтетические подходы и соединения могут быть использованы в ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, ИНЭОС РАН им. А. Н. Несмеянова, ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, а также в других научных коллективах. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна не вызывают сомнений.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания и предложения:

1. Хотя общая идея диссертации вполне понятна при ее прочтении, тем не менее не хватает более детального обоснования выбора субстратов. Особенно это заметно при переходе от первого раздела обсуждения результатов ко второму.

2. В тексте встречаются не вполне корректные с точки зрения научной речи обороты, например: «рутениевый катализатор», «активация иодидом», «число оборотов катализатора», «замена хлоридов на иодилы» и т.п.

3. Все подписи на схемах приведены исключительно на английском языке. Особенно странно это выглядит на схеме 75 и ей подобных – такие схемы обычно приводятся во введении статей для обоснования постановки задачи.

4. Несколько удивительна логика подбора каталитических систем в первом разделе обсуждения результатов. Авторы сразу выбирают заведомо низкую загрузку катализатора и с ее использованием изучают влияние различных факторов на протекание реакции. При этом выходов, близких к количественным, в ряде случаев достичь не удастся и остается не вполне понятным, является ли это особенностью реакции или следствием неполной конверсии.

5. При изучении каталитических реакций преимущественно используются дробные загрузки субстратов – 0.97 ммоль, 0.49 ммоль и т.п. Не понятно, почему нельзя было взять ровно 1 ммоль?

6. Выглядит странным отдельное исследование влияния стеклянной вставки в автоклаве как из стали, так и из титана. Неужели автор предполагает, что в каком-то из этих случаев могло проявиться влияние внешней оболочки автоклава, если реакция происходит во внутренней стеклянной вставке?

7. На с.96 автор кратко обсуждает результаты квантово-химических расчетов энергии диссоциации галогенидных лигандов. При этом не указано, самими ли автором выполнялись расчеты и не указано, в каком программном пакете они проводились.

8. При оптимизации аминирования камфоры с использованием карбонила железа (таблица 11) остается вопрос, не будет ли выход реакции еще более высоким при большем избытке карбонила? Тем более, что автор подчеркивает его дешевизну и доступность.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Фаткулин Артемий Ренатович, безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «Органическая химия».

Официальный оппонент



Доктор химических наук Бирин Кирилл Петрович,
специальность 02.00.03 (1.4.3) – органическая химия
в.н.с. Лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН ИФХЭ РАН
Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Телефон: +7 (906) 0870331
Электронная почта: kirill.birin@gmail.com
Наименование организации: ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук

03.11.2023

Отзыв Бирина К. П. заверяю:

Ученый секретарь ИФХЭ РАН

К.х.н., Варшавская И.Г.

