

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н.НЕСМЕЯНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 21 ноября 2023 г. № 30

О присуждении Островскому Владимиру Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Восстановительное присоединение *O*- и *N*- нуклеофилов к карбонильным соединениям» по специальности 1.4.3. – Органическая химия принята к защите 11 сентября 2023 года (протокол заседания № 26) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1, приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Островский Владимир Сергеевич, 20 февраля 1996 года рождения.

В 2019 году соискатель окончил Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Лаборатории стереохимии металлоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений

им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель - доктор химических наук, Чусов Денис Александрович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория стереохимии металлоорганических соединений, заведующий лабораторией.

Официальные оппоненты:

Мартынов Александр Германович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Лаборатория новых физико-химических проблем, ведущий научный сотрудник,

Новиков Максим Александрович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Лаборатория химии diaзосоединений, старший научный сотрудник,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Государственный Научный Центр Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук в своем положительном отзыве, подписанном директором Габитовым Александром Габитовичем, доктором химических наук, профессором, академиком РАН, (заключение составлено Осиповой Зинаидой Михайловной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории химии метаболических путей) указала, что диссертационная работа Островского Владимира Сергеевича полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а ее автор, Островский Владимир Сергеевич,

безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия. Работа Островского В.С. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: ИОХ РАН, ИФАВ РАН, ИК СО РАН, МГУ, СПбГУ, КФУ, ИГХТУ.

Соискатель имеет 6 опубликованных работ по теме диссертации, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 3 работы. Диссертационное исследование представлено на 3 Всероссийских и международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

- 1) Ostrovskii V.S. Rhodium-Catalyzed Reductive Esterification Using Carbon Monoxide as a Reducing Agent / Ostrovskii V.S., S. A. Runikhina, O. I. Afanasyev, D. Chusov. // European J. Org. Chem. – 2020. – Vol. 2020., №27. – P. 4116–4121.
- 2) Kharitonov V. B. Tris(Pyrazolyl)Borate Rhodium Complexes. Application for Reductive Amination and Esterification of Aldehydes in the Presence of Carbon Monoxide / V. B. Kharitonov, V. S. Ostrovskii, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, D. Chusov, D. A. Loginov. // J. Organomet. Chem. – 2020. – Vol. 925. – Article 121468.
- 3) Podyacheva E. Syngas Instead of Hydrogen Gas as a Reducing Agent—A Strategy To Improve the Selectivity and Efficiency of Organometallic Catalysts / E. Podyacheva, O. I. Afanasyev, V. S. Ostrovskii, D. Chusov. // ACS Catal. – 2022. – Vol. 12. – P. 5145–5154.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: 1. **Титанюка И.Д.**, к.х.н., старшего научного сотрудника Лаборатории элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный

университет имени М.В.Ломоносова»; 2. **Левина В.В.**, д.х.н., доцента (Высший химический колледж Российской академии наук (ВХК РАН)), ведущего научного сотрудника лаборатории №8 Института органической химии РАН; 3. **Аверина А.Д.**, д.х.н., ведущего научного сотрудника кафедры органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Островского В.С. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. В диссертационной работе осуществлена разработка принципиально новых подходов к синтезу сложных эфиров и аминов, осуществлен поиск оптимальных условий для этих процессов и выявлены ограничения для этих методов. Исследование является важным вкладом в химию восстановительных систем на основе монооксида углерода в присутствии катализатора на основе металла. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

- 1) На стр. 8 есть выражение «соответствующий толуол», это не совсем корректное обозначение продуктов реакции.
- 2) Почему автор во всех процессах использует именно 30 атм. СО и других газообразных реагентов?
- 3) Какие металлы кроме родия могут катализировать реакцию восстановительной этерификации?
- 4) Можно ли увеличить выход продуктов в реакции восстановительной этерификации посредством использования большей загрузки трихлорида родия? Как проводилась оптимизация минимального количества катализатора в реакции с синтез-газом (0.0125 мол%)?
- 5) Данные, приведенные на Рис. 11, не свидетельствуют о значительной субстратной специфичности в части природы и положения заместителей в ароматическом кольце альдегида.

6) В работе в подавляющем большинстве используются только альдегиды. Не понятно, вступают ли кетоны в реакцию этерификации.

7) Круг карбоновых кислот очень ограничен. Нет, например, ни одного случая использования ароматических карбоновых кислот.

8) Не очень понятен переход от родиевых катализаторов к рутениевым в разделе, посвященном синтез-газу. Выбор данного рутениевого катализатора также ничем не объяснен.

9) Желательно продемонстрировать в работе преимущество разработанного метода перед обычной реакцией этерификации. Например, показать синтез какого-нибудь эфира, который сложно получить в условиях кислой среды.

10) На рисунке 11 в реакции восстановительной этерификации, в качестве побочного продукта выделяется углекислый газ, что не отражено на схеме. Однако, в других схемах этот продукт написан.

11) Возможно ли использование синтез-газа для восстановительного аминирования?

12) Возможно ли использование вместо карбоновых кислот иных соединений подобного рода, например, фосфорной кислоты (или её эфиров), сульфоновых кислот?

13) Будут ли вступать в восстановительный процесс соединения с кислотой N-H связью, например, фталимид, амиды трифторуксусной кислоты или сульфоновых кислот.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Мартынов А.Г., к.х.н. Новиков М.А. и сотрудники Государственного Научного Центра Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук являются крупными специалистами в области органической химии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных

соискателем исследований:

разработаны эффективные подходы к синтезу аминов в воде, в мягких условиях, в присутствии трис(пиразолил)боратных комплексов родия и сложных эфиров в условиях рутениевого и родиевого катализа; **обнаружены** преимущества синтез-газа перед монооксидом углерода и водородом в реакциях восстановительной этерификации в условиях рутениевого катализа.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Впервые **изучена** реакция восстановительной этерификации в условиях родиевого катализа в присутствии монооксида углерода в качестве восстановителя; **исследованы** восстановительные свойства синтез-газа в реакции восстановительной этерификации и каталитическая активность трис(пиразолил)боратных комплексов родия в восстановительном аминировании.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: посредством разработанных восстановительных процессов **получен** широкий спектр сложных эфиров и аминов и **определены** границы применимости этих методов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ были использованы современные методы физико-химического анализа (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения, газовая хроматография), экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными исследованиями и являются полностью достоверными;

теория построена на известных, проверяемых фактах, полученных экспериментальных зависимостях и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;

идея базируется на анализе большого числа публикаций, посвященных реакциям этерификации и восстановительного аминирования, который был проведен в литературном обзоре; **использованы** известные подходы к синтезу, методы обработки и анализа экспериментальных данных, которые

соответствуют решаемым задачам; **установлено** качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач исследования и разработки методов синтеза до проведения синтетической работы, анализа и публикации результатов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Можно ли вводить в реакцию восстановительной этерификации гетероароматические субстраты, а не только ароматические? Какие требования к классам соединений, которые можно вводить в эту реакцию?
2. Известно, что координационные соединения рутения хорошо катализируют реакцию сдвига водяного газа, проводили ли вы реакцию восстановительной этерификации через сдвиг водяного газа в присутствии катализатора на основе рутения?
3. В качестве родиевого катализатора вы использовали $RhCl_3$, а рутениевый катализатор изображен в общем виде. С каким катализатором на основе рутения вы сравниваете $RhCl_3$?
4. Можно ли вводить в реакцию восстановительной этерификации коричный альдегид и использовать полученный продукт в дальнейших превращениях?
5. Среднее значение выходов реакции восстановительной этерификации – 60-70%. Это связано с образованием побочных продуктов или исходные вещества остаются в реакционной смеси после реакции?
6. Можно ли варьировать соотношение альдегида и кислоты?
7. Какое значение имеет летучесть продуктов, если вы проводите реакцию восстановительной этерификации в автоклаве?
8. Какие количества альдегида использовались в реакции восстановительной этерификации? Сколько при этом добавляли толуола?

9. Выделение целевого сложного эфира проводилось с помощью перегонки?
10. При получении бензилацетатов вы не обнаруживали в реакционной смеси продукты дебензилирования в качестве побочных продуктов?
11. Какова целесообразность получения сложных эфиров таким методом? Альдегиды или спирты более доступны в качестве исходных соединений?
12. В качестве модельного субстрата в случае Rh-катализируемой реакции восстановительной этерификации был выбран п-хлорбензальдегид, а в случае Ru-катализируемой реакции восстановительной этерификации – о-хлорбензальдегид. Почему выбраны разные модельные субстраты?
13. Почему при проведении восстановительной этерификации в спиртах не расходуется исходная карбоновая кислота на взаимодействие со спиртом?
14. Проводили ли вы реакцию восстановительной этерификации в присутствии водорода в качестве восстановителя на родиевом катализаторе?
15. Почему источником водорода в реакции восстановительной этерификации в присутствии катализатора на основе родия является карбоновая кислота?

Соискатель Островский В.С. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. В качестве карбонильной составляющей могут выступать только альдегиды, как ароматические, так и алифатические, уменьшение молекулярной массы альдегида может привести к ограничениям, связанным с высокой летучестью сложных эфиров.
2. Реакцию восстановительной этерификации в присутствии рутениевого катализатора проводили в более ранних работах нашей группы, при этом было показано, что для большого количества субстратов наиболее эффективно использование реакции восстановительной этерификации без внешнего источника водорода в присутствии рутениевого катализатора.
3. Мы проводили сравнение с катализатором на основе рутения, $[\text{RuCl}_2(\text{бензол})]_2$, который был представлен в более ранних работах нашей

группы.

4. Наличие двойной связи в молекуле субстрата является принципиальным ограничением для данной реакции, поскольку при проведении реакции с такими субстратами наблюдается образование множества продуктов, не поддающихся идентификации.

5. Основным побочным продуктом является продукт деоксигенирования, при этом образуется соответствующий толуол. Также наблюдалось образование спирта в качестве побочного продукта.

6. Мы проводили поиск такого соотношения альдегида и кислоты, при котором выход соответствующего сложного эфира наиболее высок.

7. Летучесть влияет на стадии выделения сложного эфира из реакционной смеси при удалении растворителя на роторном испарителе.

8. Реакцию проводили в присутствии 0,5 ммоль альдегида, при этом использовали 5 миллилитров толуола.

9. Выделение сложных эфиров проводилось с помощью препаративной тонкослойной хроматографии.

10. Продукты каталитического дебензилирования мы не наблюдали.

11. Поскольку до настоящего времени не было опубликовано никакой информации о возможности использования родиевого катализа в процессе восстановительной этерификации, это было фундаментальное исследование. Однако, в случае бензиловых спиртов, соответствующие альдегиды более доступны, чем спирты.

12. В случае Ru-катализируемой реакции восстановительной этерификации нами был выбран о-хлорбензальдегид в качестве модельного субстрата, поскольку разница в выходах соответствующего сложного эфира при использовании СО и синтез-газа нагляднее чем в случае других субстратов.

13. Целевой процесс восстановительной этерификации происходит эффективнее, чем реакция этерификации исходной кислоты со спиртом в качестве растворителя.

14. При использовании водорода в Rh-катализируемой реакции

восстановительной этерификации в основном образуется соответствующий спирт и выход сложного эфира значительно ниже.

15. Сначала происходит внедрение катализатора по связи С-О в молекуле полуацеталя, затем происходит нуклеофильная атака ОН-группы по карбонилу с последующим декарбоксилированием, далее происходит восстановительное элиминирование и, таким образом, источником водорода является соответствующая кислота.

На заседании 21 ноября 2023 г. диссертационный совет принял решение за разработки в области органического синтеза и высокоэффективных каталитических процессов получения эфиров и аминов, вносящих значительный вклад в развитие органической химии и катализа, присудить Островскому В.С. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 18, против – 1, недействительных бюллетеней – 2.

Заместитель председателя
диссертационного совета 24.1.161.01
д.х.н.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.161.01
к.х.н.



Любимов Сергей Евгеньевич

Любимов

Ольшевская Валентина Антоновна

21 ноября 2023 г.