

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 02 декабря 2021 г. № 29

О присуждении Подъячевой Евгении Сергеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтетические подходы к реакциям восстановительного присоединения с использованием различных восстановительных агентов» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 07 сентября 2021 года (протокол заседания №22) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Подъячева Евгения Сергеевна, «14» ноября 1993 года рождения,

В 2017 году соискатель окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» г. Москва, работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в Группе эффективного катализа 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, Группа эффективного катализа, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Бермешев Максим Владимирович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Лаборатория кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, заведующий лабораторией,

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (г. Москва) в своем положительном отзыве, подписанном Буряком Алексеем Константиновичем, доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, (заключение составлено Мартыновым Александром Германовичем, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником Лаборатории новых физико-химических проблем) указала, что диссертационная работа Подъячевой Евгении Сергеевны полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в

п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Подъячева Евгения Сергеевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия. Работа Подъячевой Е.С. может быть рекомендована к ознакомлению и использованию следующим научным и научно-образовательным учреждениям: ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, МГУ имени М.В. Ломоносова, СПбГУ, КФУ, ИГХТУ, ИФАВ РАН, ИК СО РАН.

Соискатель имеет 7 опубликованных работ, индексируемых в международных базах данных (*Scopus, Web of Science*), в том числе по теме диссертации опубликовано 3 работы, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 3 работы. Работы по теме диссертации включают 3 статьи в журналах 1 квартиля. 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. **E. Podyacheva**, O. I. Afanasyev, A. A. Tsygankov, M. Makarova, D. Chusov. Hitchhiker's guide to reductive amination // *Synthesis*. – 2019. – Vol. 51. – P. 2667–2677.
2. V. B. Kharitonov, **E. Podyacheva**, Y. V. Nelyubina, D. V. Muratov, A. S. Peregudov, G. Denisov, D. Chusov, D. A. Loginov. Fluorene complexes of group 9 metals: fluorene effect and application for reductive amination // *Organometallics*. – 2019. – Vol. 38. – P. 3151–3158.
3. O. I. Afanasyev, **E. Podyacheva**, A. Rudenko, A. A. Tsygankov, M. Makarova, D. Chusov. Redox condensations of *o*-nitrobenzaldehydes with amines under mild

conditions: total synthesis of the Vasicinone family // *J. Org. Chem.* – 2020. – Vol. 85. – P. 9347–9360.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: 1. **Зайцева К.В.**, д.х.н., с.н.с. кафедры органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»; 2. **Аксенова Н.А.**, д.х.н., заведующего кафедрой органической и аналитической химии химико-фармацевтического факультета ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»; 3. **Раскильдиной Г.З.**, к.х.н., доцента кафедры общей, аналитической и прикладной химии ФГБОУ ВО Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Подъячевой Е.С. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. При анализе представленной работы, публикаций по теме диссертации обращает на себя внимание направленность на повышение эффективности органического синтеза: переход к экологически безопасным («зеленым») условиям (безотходность; проведение синтеза в воде); удешевление применяемых реагентов; применение особо малых количеств используемых катализаторов. Исследование является важным вкладом в органическую химию и катализ. 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. В раздел сравнения различных восстановительных систем хотелось бы также включить $\text{Fe}(\text{CO})_5$, который является более привлекательным реагентом в лабораторной практике, чем газообразный CO . Также интересным представляется обсуждение возможностей масштабирования

выбранных восстановительных систем до 10–100-граммовых загрузок, часто необходимых в лабораторной практике при синтезе исходных субстратов.

2. Несмотря на то, что в тексте присутствует сравнение систем с H_2 ; CO ; H_2/CO , было бы интересным и важным выяснить влияние именно соотношения двух реагентов: H_2 и CO .

3. Большой интерес представляет механизм образования соединения трициклического соединения. Имин, полученный из *o*-нитробензальдегида может существовать в 2 таутомерных формах. Если восстановление нитрогруппы протекает быстрее, то может ли увеличить выход целевого трициклического соединения использование классических восстановителей, таких как Fe, Sn, SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$?

4. Было бы уместно дать небольшую справку об имеющейся у алкалоидов семейства Вазицинона физиологической активности для того, чтобы подчеркнуть значимость проведенного исследования.

5. В тексте диссертации встречается небольшое количество опечаток и неудачных выражений, а также ошибка в нумерации продукта.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Бермешев М.В., к.х.н. Новиков М.А., и сотрудники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук являются крупными специалистами в области органической химии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Проведен подробный сравнительный анализ традиционно используемых реагентов в процессе восстановительного аминирования с восстановительной системой на основе монооксида углерода; **разработана** методика для проведения реакции восстановительного аминирования с участием CO в воде, катализируемой новыми флуоренильными комплексами металлов 9-й группы; **обнаружено**, что синтез-газ является более селективным и

эффективным восстановительным агентом, чем монооксид углерода и водород в реакциях восстановительного присоединения; **исследован** новый метод окислительно-восстановительной конденсации *o*-нитробензальдегидов с аминами с участием пентакарбонила железа.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: в соответствии с современными концепциями в органической химии, а также принципами «зеленой химии» **показана** высокая эффективность и селективность новой каталитической системы с использованием синтез-газа в качестве восстановительного агента, которая позволяет проводить целевые процессы с использованием низких загрузок катализаторов на уровне миллионных долей; **изучена** каталитическая активность новых флуоренильных комплексов металлов 9-й группы в реакции восстановительного аминирования с участием СО в экологически безопасном растворителе, воде; **проведен** синтез сложных природных соединений с использованием ретросинтетического подхода, который позволил значительно сократить число стадий.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: с помощью разработанных восстановительных систем **получен** широкий спектр целевых аминов и нитрилов, в том числе ряд новых, ранее неизвестных производных; **доказано**, что в реакциях восстановительного присоединения с участием монооксида углерода не затрагиваются многие чувствительные функциональные группы, которые разрушаются под действием классических восстановителей; **синтезирован** ряд природных соединений семейства Вазицинона из простых дешевых и коммерчески доступных реагентов.

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 источниками 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 современным методам формирования связей C-N, который был проведен в литературном обзоре;

использованы известные подходы и 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: постановке задач, разработке методов синтеза и выполнения синтетической работы, анализе и публикации полученных результатов.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1. Протекают ли описанные восстановительные процессы по механизму сдвига водяного газа? Наблюдали ли вы образование CO_2 после реакции?
2. При исследовании восстановительных процессов в присутствии синтез-газа вам удалось снизить давление до 3 атм. Возможно ли в таком случае проводить целевые реакции не в автоклавах, а в более удобном химическом оборудовании для лабораторной практики?
3. Можно ли добавить водород к пентакарбонилу железа, чтобы получить синергетический эффект в восстановительных процессах, как в случае синтез-газа?
4. Является ли использование аминов преимущественно с ароматическими фрагментами ограничением метода восстановительного аминирования с участием CO?

5. Насколько целесообразной является разработка синтетических подходов к природным соединениям, если их можно выделить из природных возобновляемых источников?

6. Оправдано ли использование более дорогих катализаторов на основе родия в восстановительных процессах по сравнению с более дешевым пентакарбонилем железа?

Соискатель Подъячева Е.С. ответила на задаваемые ей в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию.

1. В том случае, когда используются флуореновые комплексы для катализа реакции восстановительного аминирования с участием СО в воде, эта реакция предположительно происходит согласно механизму сдвига водяного газа. В данном случае газовая смесь после реакции не анализировалась. Но согласно ранее проведенным исследованиям д.х.н. Чусова Д.А., в реакциях подобного типа было зарегистрировано образование СО₂ после реакции с помощью газовой хроматографии.

2. При использовании 3 атм синтез-газа, целевые восстановительные процессы можно проводить в сосудах Шленка вместо автоклавов.

3. Согласно литературным данным, процесс с участием пентакарбонила железа протекает через образование нитренового интермедиата, который затем циклизуется. Исходя из предполагаемого механизма данного процесса, добавление водорода к пентакарбонилу железа, вероятно, не позволит получить синергетический эффект, похожий на тот, который наблюдался при использовании синтез-газа.

4. Наличие ароматических фрагментов не является ограничением данного метода. Было показано, что с хорошей эффективностью в реакцию восстановительного аминирования вступает ряд алифатических аминов. Введение ароматических фрагментов в ряде случаев облегчает процесс выделения соединений, так как целевой продукт начинает поглощать излучение в УФ диапазоне.

5. Эффективность выделения ряда соединений из природного сырья часто оказывается достаточно низкой. Кроме того, как правило, в экстракте содержится смесь близких по свойствам соединений, которую сложно разделять, например, хроматографическими методами. С другой стороны, направленный синтез обеспечивает селективное получение целевых природных соединений из дешевых и коммерчески доступных веществ с более высокой эффективностью.

6. Пентакарбонил железа используется в описанных восстановительных процессах не в качестве катализатора, а в качестве стехиометрического агента. Обработка после реакции с участием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ сопровождается образованием значительно большего количества отходов по сравнению с каталитическими процессами. С другой стороны, в данной диссертационной работе удалось снизить загрузки родиевых катализаторов до миллионных долей, и, соответственно, снизить общую стоимость проведения процесса.

На заседании 02 декабря 2021 г. диссертационный совет принял решение за разработки в области синтеза природных соединений и высокоэффективных каталитических процессов, вносящих значительный вклад в развитие органической химии и катализа, присудить Подьячевой Е.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 – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

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

Ольшевская Валентина Антоновна

02 декабря 2021 г.