

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
чл.-корр. РАН А.О. Терентьеву

Я, **Приходченко Петр Валерьевич**, доктор химических наук, заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы **Козлова Андрея Сергеевича** на тему «**Развитие методов формирования связи C–N в восстановительных и редокс-нейтральных условиях**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия в диссертационный совет 24.1.092.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

Доктор химических наук,
Заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе
ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Приходченко П.В.

10 октября 2024 г.



Сведения об официальном оппоненте

По диссертационной работе Козлова Андрея Сергеевича на тему «Развитие методов формирования связи С–N в восстановительных и редокс-нейтральных условиях», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – органическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	Приходченко Петр Валерьевич
Шифр и наименования специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 – неорганическая химия
Учёная степень и отрасль науки	доктор химических наук
Год защиты диссертации	2014
Учёное звание	нет
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Занимаемая должность	заведующий лабораторией
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон	+79151531500
Адрес электронной почты	prikhman@gmail.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 10 публикаций)	<p>1. Synergism of primary and secondary interactions in a crystalline hydrogen peroxide complex with tin / A. G. Medvedev, P. A. Egorov, A. A. Mikhaylov [et al.] // Nature Communications. – 2024. – Vol. 15. – № 1. – P. 5758.</p> <p>2. Zinc peroxide as a convenient and recyclable source of anhydrous hydrogen peroxide and its application in the peroxidation of carbonyls / P. S. Radulov, A. A. Mikhaylov, A. G. Medvedev [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 48. – № 10. – P. 4281-4295.</p> <p>3. Bioinspired Non-Heme Mn Catalysts for Regio- and Stereoselective Oxyfunctionalizations with H₂O₂ / R. V Ottenbacher, A. A. Bryliakova, V. I. Kurganskii [et al.] // Chemistry – A European Journal. – 2023. – Vol. 29. – № 66. – P. e202302772.</p> <p>4. Triphenyllead Hydroperoxide: A 1D Coordination Peroxo Polymer, Single-Crystal-to-Single-Crystal Disproportionation to a</p>

	<p>Superoxo/Hydroxo Complex, and Application in Catalysis / A. G. Medvedev, D. A. Grishanov, A. A. Mikhaylov [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 61. – № 21. – P. 8193-8205.</p> <p>5. 5. Brush like polyaniline on vanadium oxide decorated reduced graphene oxide: Efficient electrode materials for supercapacitor / K. Y. Yasoda, A. A. Mikhaylov, A. G. Medvedev [et al.] // Journal of Energy Storage. – 2019. – Vol. 22. – P. 188-193.</p>
--	---

Доктор химических наук,
 Заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе
 ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Приходченко П.В.

Подпись руки Приходченко П.В.
 УДОСТОВЕРЯЮ _____
 Зав. протокольным
 отд. ИОНХ РАН Григорьев

Отзыв

Официального оппонента на диссертационную работу Козлова Андрея Сергеевича «Развитие методов формирования связи C–N в восстановительных и редокс-нейтральных условиях», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия

Актуальность темы исследования. Связь C–N является неотъемлемым фрагментом большинства природных соединений, а также лекарственных препаратов. Причём многие из этих соединений являются аминами или амидами. Кроме того, аминам и амидам находят широкое применение в промышленности. Однако существующие способы получения как аминов, так и амидов, имеют ряд проблем, среди которых можно отметить низкую атом-экономичность, недостаточную селективность, образование значительного количества отходов. В связи с этим, тема диссертационного исследования Козлова А.С. – развитие новых эффективных методов для получения аминов и амидов – является актуальной и важной.

Содержание диссертационной работы. Диссертация Козлова А.С. включает список сокращений, введение, литературный обзор, обсуждение результатов, выводы, экспериментальную часть, список литературы и список публикаций по материалам диссертационного исследования. Работа изложена на 244 страницах машинописного текста, содержит 16 рисунков, 60 схем, 56 таблиц и 209 библиографических ссылок.

Во *введении* автор обосновал актуальность выбранной темы исследования, сформулировал цель и задачи работы, а также привёл все необходимые формальные данные.

В *литературном обзоре* автор описывает актуальное состояние затронутых в ходе работы областей исследований: реакцию восстановительного аминирования, реакцию заимствования водорода и методы получения амидов. В основной части раздела освещены последние достижения в наиболее динамично развивающейся из перечисленных областей, в реакции заимствования водорода. Следует отметить, что данный литературный обзор идейно оформлен как продолжение и дополнение к ранее опубликованной работе, поэтому покрывает только недавние исследования. Это позволяет с лёгкостью отследить тренды последних лет на примере взаимодействия модельных субстратов: анилина и бензилового спирта. Так, отдельно рассмотрены методы осуществления реакции заимствования водорода с

использованием органокатализаторов, гомогенных катализаторов и гетерогенных. Приведены данные о реакции с другими субстратами.

Удачным решением стало подробное обсуждение лишь наиболее активных каталитических систем, в то время как условия применения менее активных или неактивных катализаторов приведены для справки, в табличном формате, и не отвлекают внимания.

Обсуждение результатов диссертационного исследования состоит из трёх частей. Первая часть раздела посвящена изучению некаталитической реакции заимствования водорода. Алкилирование аминов спиртами, протекающее с промежуточным образованием имина и его последующим восстановлением путём переноса водорода с молекулы спирта, привлекло значительное внимание исследователей в последние десятилетия. Однако преимущественно в рассматриваемом процессе изучалась активность катализаторов на основе переходных металлов. Напротив, некаталитический способ осуществления реакции оставался практически неизученным. Поэтому автор обоснованно сосредоточил свои усилия на исследовании реакции без использования катализатора.

На примере модельной реакции: взаимодействия анилина с бензиловым спиртом – автором было исследовано влияние на ход реакции таких параметров, как: выбор основания, растворителя, влияние атмосферы в закрытом реакторе и её объём, температура проведения синтеза, предварительная ультразвуковая обработка реакционной смеси и ряд других параметров. Ценным результатом стало обнаружение ряда зависимостей выхода продукта от индивидуальных параметров сред или субстратов. Это позволило автору предсказать результат реакции при использовании новых растворителей и субстратов. Наконец, были показаны основные ограничения реакции, которые включали как чувствительные к условиям реакции функциональные группы, так и соединения с низкой реакционной способностью в определённых условиях.

В следующем подразделе обсуждения результатов предложен новый метод получения амидов. В отличие от известных и широко используемых способов, основанных на использовании сшивающих добавок, предложенный автором метод не генерирует стехиометрическое количество отходов, ввиду чего может быть особенно удобен для промышленного синтеза. Автор изучил активность десятков комплексных соединений родия в реакции ароматических нитросоединений с монооксидом углерода и карбоновыми кислотами. В результате было обнаружено, что с препаративными выходами амиды могут быть получены при использовании простого и доступного ацетата родия(II). Обсуждаемый процесс успешно осуществлён на серии субстратов, важных для решения практических задач, в том

числе, удалось получить лекарственные препараты и продукты тандемных процессов.

В третьей части раздела приведены результаты развития известного метода восстановительного аминирования с использованием монооксида углерода и комплексного соединения рутения(II). Данная реакция обычно протекает при относительно высоких температурах и давлении, ввиду чего востребован поиск способов повышения активности системы. В первую очередь такого повышения активности можно достичь путём модификации рутениевого катализатора различными добавками. В этом контексте, автором была изучена возможность активации каталитической системы различными азотсодержащими соединениями. В реакции опробованы ароматические, алифатические амины, а также N-гетероциклические соединения. Наиболее эффективная добавка активировала реакцию не только с ароматическими субстратами, что уже было достигнуто ранее при использовании фосфиновых активаторов, но и с алифатическими субстратами.

Экспериментальная часть содержит описание используемых инструментальных методов анализа реакционных смесей и индивидуальных соединений. Приведены методики осуществления экспериментов и характеристика продуктов. **Достоверность** полученных автором результатов подтверждается комплексом современных методов физико-химического анализа строения и состава (в том числе ЯМР, ГХ-МС, масс-спектрометрией высокого разрешения).

В ходе выполнения диссертационного исследования Козловым А.С. был получен ряд новых важных результатов, которые определяют **научную новизну и практическую значимость работы**. Впервые был систематически изучен некаталитический вариант реакции заимствования водорода. При этом обнаружен ряд уже отмеченных в настоящем отзыве зависимостей, на основе которых автор предложил предсказательную модель. Подобные исследования представляют особенную ценность для развития **теоретических представлений**. Также ценным является исследование каталитических систем на основе рутения или родия и монооксида углерода для восстановительных процессов.

Ввиду доступности используемых реагентов и простоты эксперимента, предложенный автором метод алкилирования аминов спиртами может стать удобным способом для лабораторного синтеза соединений. Высокую практическую значимость представляет разработанный метод получения амидов из нитросоединений и кислот. Отсутствие побочных продуктов в конденсированной фазе и возможность осуществлять реакцию в близком к стехиометрическому соотношению реагентов, позволяют с лёгкостью получать и выделять в чистом виде желаемые амиды.

В результате анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Козлова А.С. можно заявить, что **цель работы достигнута** и все запланированные задачи выполнены. Выводы по работе отражают её основные результаты. Результаты исследования представлены в трёх публикациях в журналах из перечня ВАК Минобрнауки РФ. Работа прошла апробацию на трёх международных и всероссийских конференциях. Автореферат содержит всю необходимую информацию, его содержание соответствует тексту диссертации.

Работа практически лишена методических, экспериментальных и серьёзных оформительских недостатков. Однако возникают следующие вопросы и замечания:

- 1) Автором показано, что в условиях некаталитической реакции заимствования водорода могут быть модифицированы различные анилины с электроакцепторными заместителями. Однако анилины с сильными донорными заместителями представлены *n*-анизидином в качестве единственного примера. При этом выход продукта довольно низкий. Подходит ли реакция для анилинов с донорными заместителями?
- 2) Есть ли зависимость между редокс-потенциалом нитропроизводных и выходом амида по реакции нитросоединений с карбоновыми кислотами и монооксидом углерода?
- 3) Предсказание оптимальной температуры проведения некаталитической реакции алкилирования аминов спиртами основано на параметре кислотности субстратов в ДМСО. Однако кислотность в ДМСО определена лишь для ограниченного ряда соединений. Возможно, использование кислотности, установленной расчётными методами, позволило бы расширить применимость обнаруженной автором зависимости.
- 4) Используя разработанный метод синтеза амидов из нитросоединений, автор показал толерантность ряда функциональных групп к условиям реакции. Тем не менее, среди них нет серосодержащих соединений. Известно, что соединения серы могут «отравлять» катализаторы на основе родия, поэтому следовало проверить, как реакция протекает в их присутствии.
- 5) В экспериментальной части отсутствуют данные о характеристике металлокомплексных катализаторов. Следовало бы привести данные о степени чистоты.
- 6) В тексте работы присутствуют мелкие опечатки, в частности, в описании условий экспериментов в таблицах 17 и 18; незначительно нарушена цветовая схема в таблицах 2 – 6 и 10.

Однако указанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы, не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

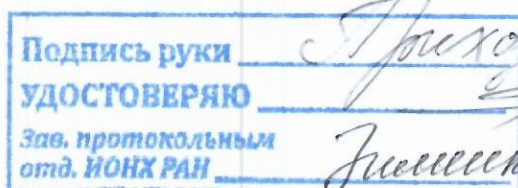
Таким образом, диссертация Козлова А.С. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи по развитию методов получения соединений со связью C–N. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы.

Диссертационная работа по актуальности, новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов в полной степени соответствует требованиям пунктов 9 – 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Козлов Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Приходченко Пётр Валерьевич
03.11.2024.



Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский просп., 31

Телефон: +7(495)7756585, доб. 434

Адрес электронной почты: prikhman@gmail.com

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук