

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук»
(ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН)



Институт химии и химической технологии
Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
(ИХХТ СО РАН)

Академгородок, 50 стр. 24, г. Красноярск,
Россия, 660036
тел.+7 (391) 205-19-50, факс +7(391)249-41-08
E-mail: chem@icct.ru
ОКПО 04981420, ОГРН 1022402133698
ИНН/КПП 2463002263/246345001

«5» августа 2024 № 287,8-01-01/2024

на № 12104-112/б.н.-у.с. от 18.07.2024

Согласие ведущей организации

Уважаемый Александр Давидович!

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (КНЦ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН) согласен выступить в качестве ведущей организации по диссертации Лубова Дмитрия Петровича «Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ и направляет сведения о ведущей организации.

Приложение: сведения о ведущей организации на 2 л. в 1 экз.

И.о. директора ИХХТ СО РАН,
Д.Х.Н.

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН,
к.х.н. Зайцева Ю.Н.
+7 (391) 205-19-24
sekr@icct.ru



Н.В. Чесноков

Заместителю директора ИОХ РАН
чл.-корреспонденту РАН

Дильману А.Д.
Ленинский пр-т, д. 47, Москва, 119991

secretary@ioc.ac.ru
ski-secr@ioc.ac.ru

Сведения о ведущей организации

по диссертации Лубова Дмитрия Петровича
«Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп
на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия»
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ,
на соискание учёной степени кандидата химических наук

Полное наименование и сокращенное наименование организации	Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН
Адрес	660036, г. Красноярск, Академгородок, 50
Телефон/факс	+7(391)-243-45-12
E-mail	fic@ksc.krasn.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://ksc.krasn.ru

Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)

1. Han J., Han F., Wang J., Wei Y., Kuznetsov B. N., Xu Y. In-situ sodium percarbonate assisting and intensifying the aerobic whole-cell catalysis and bio-oxidation of lignocellulosic xylose, glucose and glycerol // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Т. 195. – С. 116482.
2. Kuznetsov B. N., Miroshnikova A. V., Kazachenko A. S., Barishnikov S. V., Malyar Y. N., Yakovlev V. A., Skripnikov A. M., Fetisova O. Yu., Yong Xu, Taran O. P. Reductive Catalytic Fractionation of Abies Wood into Bioliquids and Cellulose with Hydrogen in an Ethanol Medium over NiCuMo/SiO₂ Catalyst // *Catalysts*. – 2023. – Т. 13. – №. 2. – С. 413.
3. Miroshnikova A. V., Baryshnikov S. V., Malyar Y. N., Li X., Alekseeva M. V., Kuznetsov B. N., Taran O. P. Depolymerization of Pine Wood Organosolv Lignin in Ethanol Medium over NiCu/SiO₂ and NiCuMo/SiO₂ Catalysts: Impact of Temperature and Catalyst Composition // *Polymers*. - 2023. - V. 15. - № 24. - P. 4722.
4. Miroshnikova A. V., Sychev V. V., Tarabanko V. E., Kazachenko A. S., Skripnikov A. M., Eremina A. O., Kosivtsov Y., Taran O. P. Reductive Fractionation of Flax Shives in Ethanol Medium over RuNi Bimetallic Catalysts // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Т. 24. – №. 14. – С. 11337.
5. Tarabanko N., Baryshnikov S.V., Kazachenko A. S., Miroshnikova A. V., Skripnikov A. M., Lavrenov A. V., Taran O. P., Kuznetsov B. N. Hydrothermal hydrolysis of microcrystalline cellulose from birch wood catalyzed by Al₂O₃-B₂O₃ mixed oxides // *Wood Science and Technology*. – 2022. – Т. 56. – №. 2. – С. 437-457.
6. Almada C. C., Kazachenko A., Fongarland P., Perez D. D., Kuznetsov B. N., Djakovitch L. Supported-Metal Catalysts in Upgrading Lignin to Aromatics by Oxidative Depolymerization // *Catalysts*. – 2021. – V.11, Is. 4. – № 481. – № 467.

7. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Tarabanko V. E., Yatsenkova O. V., Djakovitch L., Rataboulc F. Processes of catalytic oxidation for the production of chemicals from softwood biomass // Catalysis Today. – 2021. – Т. 375. – С. 132-144.

8. Kuznetsov B. N., Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Tarabanko V. E., Chesnokov N. V., Djakovitch L., Rataboul F. Kinetic studies and optimization of heterogeneous catalytic oxidation processes for the green biorefinery of wood // Topics in Catalysis. – 2020. – V.63. – P. 229-242.

9. Borisov V. A., Sidorchik I. A., Temerev V. L., Simunin M. M., Leont'eva N. N., Muromtsev I. V., Mikhlin Y. L., Voronin A. S., Fedorova Z. A., Snytnikov P. V., Shlyapin D. A. Ru-Ba/ANF catalysts for ammonia decomposition: Support carbonization influence // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. - Т. 48. - № 59. - С. 22453-22461.

10. Skripnikov A. M., Eremina A. O., Novikova S. A., Zaitseva Y. N., Sychev V. V., Trotsky Y. A., Parfenov V. A., Kirik S. D., Glazneva T. S. Taran O. P. ZrO₂ -containing catalysts based on SBA-15 for the hydrolysis of siberian the influence of synthesis method and zirconia content // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2023. - V. 16. - № 4. - P. 631 - 642.

11. Sychev V. V., Taran O. P., Kuznetsov B. N. The application of Ru-containing catalysts in the reductive processing of lignin and lignocellulosic biomass (review) // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2023. - V. 16. - № 2. – P. 202-215.

И.о. директора ИХХТ СО РАН



Н.В. Чесноков

5 августа 2024 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного научного учреждения

«Федеральный исследовательский центр

«Красноярский научный центр Сибирского
отделения Российской академии наук»

чл.-корр. РАН

А.А. Шпелт

«30» августа 2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Лубова Дмитрия Петровича

«Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Диссертационное исследование Лубова Дмитрия Петровича посвящено разработке катализаторов селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп органических соединений на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия и исследованию механизма их каталитического действия. Тема диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14 в части пунктов 1, 2, 3, 5.

Создание селективных и экологически безопасных методов функционализации алифатических углеводородов является одним из приоритетных направлений развития современной синтетической химии и катализа. Помимо углеводородов, в такие превращения могут вовлекаться и более сложные органические молекулы, в том числе биологически активные соединения (как синтетические, так и природного происхождения) и их предшественники. Это открывает пути управления свойствами и терапевтической эффективностью современных фармпрепаратов путём селективного введения определённых функциональных групп по имеющимся в молекуле многочисленным С-Н связям «на поздних стадиях синтеза» (late-stage functionalization). Ценность подобного подхода заключается в том, что он не требует пересмотра или адаптации уже существующих методов синтеза биоактивных соединений и фармпрепаратов, но дополняет их новыми возможностями. С учётом вышесказанного, тему диссертационного исследования следует признать актуальной.

Современные исследования по селективной функционализации алифатических групп активно заимствуют подходы, созданные живой природой, в которой введение функциональных групп по С-Н связям селективно осуществляется металлоферментами – оксигеназами, галогеназами. Металлоферментные системы катализируют прямую функционализацию (без образования долгоживущих промежуточных соединений) с высокой селективностью. Этим объясняется привлекательность металлоферментных систем для

синтетиков, приведшая в последние два десятилетия к появлению множества работ по *биомиметическим* каталитическим системам, в той или иной мере моделирующих механизм действия природных оксигеназ и галогеназ.

Диссертационное исследование Лубова Дмитрия Петровича можно отнести к биомиметическим с известной долей условности: в его работе используются катализаторы на основе комплексов палладия – металла, не задействованного в природных ферментах. Вместе с тем, разработанные каталитические подходы к прямой окислительной функционализации (гидроксилированию, алкоксилированию) алифатических С–Н групп, как было установлено, базируются на механизмах, подобных механизмам действия металлоферментных систем. Интересно, что в работе, в числе прочих, предложен механизм селективного алкоксилирования С–Н групп – процесса, который в природе не встречается.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных инструментальных методов исследования, включающего ЯМР спектроскопию на разных ядрах, монокристалльную рентгеновскую дифрактометрию, различные виды масс-спектрометрии, высокоэффективную жидкостную хроматографию, классические и современные кинетические методы (построение кинетических кривых, метод меченных атомов, корреляционные методы), а также квантовохимические расчёты методом теории функционала плотности.

Результаты диссертационного исследования являются новыми, ранее не описанными в литературных источниках по подобным каталитическим системам и процессам. В частности:

1. Синтезирован и охарактеризован ряд новых комплексов палладия amino-трипиридилметильного типа;
2. Установлена их каталитическая активность в отношении активации алифатических С–Н групп органических соединений;
3. Сформулированы и обоснованы основные эмпирические правила, определяющие селективность Pd-катализируемых реакций функционализации;
4. Найдены способы управления хемоселективностью, позволяющие «переключать» направление процесса между гидроксилированием, кетонизацией и алкоксилированием;
5. Показана возможность применения созданных каталитических систем для селективной функционализации сложных молекул природного происхождения – стероидов, терпеноидов – с синтетически приемлемыми выходами;
6. Обоснован молекулярный механизм каталитического действия катализаторов рассматриваемого типа в реакциях С–Н функционализации, включающий отрыв атома Н и последующую рекомбинацию с образованием связи С–О, предложено строение каталитически активных центров.

Основные результаты работы с достаточной полнотой отражены в выводах. Достоверность выводов диссертации сомнений не вызывает.

Следует отметить высокую каталитическую производительность разработанных каталитических систем на основе комплексов палладия, а также высокие показатели региоселективности и стереоспецифичности С–Н функционализации, в ряде случаев приближающиеся к 100%. Кроме того, насколько можно судить, предложенный механизм прямой С–Н функционализации является новым, ранее для катализаторов на основе комплексов палладия не описанным. В целом, научная новизна полученных результатов сомнений не вызывает.

Диссертация построена по традиционному типу, текст включает введение, три главы, выводы и список литературы. Работа изложена на 207 страницах, содержит 18 таблиц, 26 рисунков, 73 схемы. Список литературы содержит 226 источников. Диссертация написана понятным языком; во всём тексте явно прослеживается авторский стиль изложения, что позволяет заключить, что работа написана единолично. Текст характеризуется внутренним единством и содержит совокупность новых научных результатов и положений, свидетельствующих о личном вкладе автора в науку. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Основные результаты представлены в 5 статьях в международных научных изданиях первого квартала, включённых в список ВАК. Материалы работы докладывались и обсуждались на 6 конференциях и иных научных мероприятиях. Полученные результаты соответствуют поставленным целям, содержание диссертации в достаточной мере отражено в опубликованных работах.

Перечисленные факты позволяют заключить, что полученные автором и отражённые в диссертационной работе Д. П. Лубова результаты являются значимыми (вносят существенный вклад) для развития соответствующей отрасли науки.

Требования ВАК к тексту отзыва ведущей организации не предполагают подробного анализа текста диссертации, поэтому ниже отмечен ряд недостатков общего характера.

1. Автор уделил недостаточно внимания сравнению каталитических свойств вновь синтезированных комплексов палладия и известных металлокомплексных систем.
2. В работе следовало бы полнее осветить потенциальную практическую значимость синтезированных каталитических систем.
3. Отсутствуют сведения о стабильности работы синтезированных металлокомплексных катализаторов в изученных каталитических реакциях и не обсуждается возможность выделения и регенерации катализаторов для повторного использования.
4. Условия эксперимента в Табл.4 выбраны не слишком удачно: если конверсия в аргоне составляет 98 %, то его замена на кислород или воздух не может её повысить в пределах точности эксперимента, даже если кислород реагирует с компонентами системы.
5. Оптическая чистота соединений 54 и 55 не приведена и чувствительность метода ЯМР по примесным диастереомерам не обсуждается.
6. На странице 121 рукописи следует отметить, что в кетоне преобладает изотоп ^{18}O , единственный источник которого $^{18}\text{O}_2$. Поэтому возможно, что молекулярный кислород в реакционной системе восстанавливается до изотопно-меченной воды. В случае катализатора 1 этот путь осуществляется в основном независимо от бензильного окисления субстратов. Однако, в рамках стехиометрии уравнения в заголовке Табл. 18 вода не образуется. Кроме того, в цитированном предложении имеются две опечатки.
7. В тексте диссертации встречаются стилистические огрехи, например, в названиях Табл. 4 и Рис. 14. В формулах, например, соединения 3 аббревиатура OTf дана без знака «-», как и PF_6 в соединениях 1,2, а в автореферате аббревиатура OTf не расшифрована.

Указанные замечания носят технический характер, не затрагивают основных выводов и итогов работы и не снижают общего положительного впечатления о работе Д. П. Лубова.

Диссертационная работа Д. П. Лубова обсуждалась на семинаре ФИЦ КНЦ СО РАН. Рассмотрев текст диссертации и автореферата, семинар пришёл к следующему выводу:

Диссертация Дмитрия Петровича Лубова «Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной под руководством д.х.н., профессора РАН Брылякова Константина Петровича, в которой содержится решение научной задачи создания каталитических систем на основе комплексов палладия для ряда процессов прямой селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп органических соединений, имеющей важное значение для развития данной отрасли знания. Диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а её автор – Лубов Дмитрий Петрович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Отзыв подготовили:

Руководитель научного направления
ФИЦ КНЦ СО РАН, главный научный сотрудник
ИХХТ СО РАН, заслуженный деятель науки РФ,
д-р хим. наук, проф.

Кузнецов Борис Николаевич

На обработку персональных данных согласен

Б.Н. Кузнецов

Главный научный сотрудник ИХХТ СО РАН,
д-р хим. наук

Тарабанько Валерий Евгеньевич

На обработку персональных данных согласен

В.Е. Тарабанько

Дата составления отзыва: 28.08.2024 г.

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение «Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д.50, стр. 24
Тел.: (931) 205-19-50
E-mail: chem@icct.ru

Подписи Б.Н. Кузнецова и В.Е. Тарабанько заверяю:
ученый секретарь ИХХТ СО РАН



Ю.Н. Зайцева