

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 25.12.2024 г. № 61

О присуждении Козлову Андрею Сергеевичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Развитие методов формирования связи С–N в восстановительных и редокс-нейтральных условиях» по специальности 1.4.3. (Органическая химия) принята к защите 8 октября 2024 г., протокол № 44, диссертационным советом 24.1.092.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), утвержденного решением ВАК Минобрнауки РФ (приказ №105/нк от 11 апреля 2012 года). Деятельность совета возобновлена 24 сентября 2021 года в соответствии с приказом № 964/нк.

Соискатель Козлов Андрей Сергеевич 1997 года рождения в 2020 году окончил факультет Высший химический колледж Российской академии наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, диплом специалиста № 107718 0785556, регистрационный номер 1140. Прошёл обучение в аспирантуре ИНЭОС РАН с 1 ноября 2020 года по 31 октября 2024 года. Кандидатские экзамены по истории и философии науки (отлично), английскому языку (отлично), и органической химии (хорошо) сданы. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории эффективного катализа №103 ИНЭОС РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории эффективного катализа №103 ИНЭОС РАН; **научный руководитель** — доктор химических наук, заведующий

лабораторией эффективного катализа №103 ИНЭОС РАН Чусов Денис Александрович.

Официальные оппоненты:

Лукашев Николай Вадимович (доктор химических наук, профессор, профессор по кафедре органической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»);

Приходченко Петр Валерьевич (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)

дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук в своем **положительном заключении**, подписанном Мартыновым Александром Германовичем (доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) указала, что диссертационная работа А.С. Козлова по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), а её автор, Козлов Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — Органическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается близостью тематик научных работ: диссертационная работа относится к областям методологии органического синтеза, катализа.

На автореферат поступило 2 положительных отзыва: от к.х.н. А.С. Абеля (старший научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова), к.х.н. П.Н. Сольева (ведущий научный сотрудник, рук. лаборатории химической регуляции биокатализа ФГБУН Институт

молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН). Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, относятся к оформлению автореферата и сводятся к формату представления результатов экспериментов, опечаткам. Все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертации.

В дискуссии приняли участие: д.х.н., проф. С. З. Вацадзе (заведующий лабораторией лаб. № 2 ИОХ РАН), д.х.н., проф. В. В. Веселовский (г.н.с. лаб. №11 ИОХ РАН), д.х.н., проф. А. Ю. Сухоруков (заведующий лабораторией лаб. № 9 ИОХ РАН), д.х.н. А. Н. Верещагин (заведующий лабораторией лаб. № 21 ИОХ РАН), д.х.н. А. М. Старосотников (в.н.с. лаб № 18 ИОХ РАН), д.х.н. Г. А. Газиева (в.н.с. лаб. № 19 ИОХ РАН).

Соискатель имеет **9 опубликованных работ в рецензируемых журналах**, в том числе **3 работы по теме диссертации**. Также соискатель опубликовал 3 тезиса докладов по теме диссертации на научных конференциях.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Kozlov A. S. Borrowing hydrogen amination: Whether a catalyst is required? / Kozlov A. S., Afanasyev O. I., Chusov D. // J. Catal. – 2022. – Vol. 413. – P. 1070–1076.
2. Losev M. A. Reductive coupling of nitroarenes with carboxylic acids – a direct route to amide synthesis / Losev M. A., Kozlov A. S., Kharitonov V. B., Afanasyev O. I., Kliuev F. S., Bulygina L. A., Khrushcheva N. S., Loginov D. A., Chusov D. // Org. Biomol. Chem. – 2023. – Vol. 21. – № 42. – P. 8477–8481.
3. Kozlov A. S. Nitrogen ligand influence on the CO-assisted ruthenium-catalyzed reductive amination / Kozlov A. S., Afanasyev O. I., Losev M. A., Godovikova M. I., Chusov D. // Mendeleev Commun. – 2023. – Vol. 33. – № 2. – P. 174–176.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

Осуществлено систематическое изучение высокотемпературного алкилирования аминов спиртами в отсутствие соединений переходных металлов («некаталитической реакции заимствования водорода»). Исследована чувствительность реакции к различным параметрам реакционной смеси, выявлен ряд закономерностей между выходом и индивидуальными параметрами

соединений, такими как кислотность субстратов, диэлектрическая проницаемость растворителя. На основании обнаруженных закономерностей **предложена** предсказательная модель. **Разработан** метод препаративного синтеза вторичных аминов без использования катализаторов на основе соединений d-металлов. **Изучены** ограничения некаталитической реакции, которые вызваны недостаточной реакционной способностью субстратов или протеканием побочных процессов в условиях реакции. **Развиты** представления о механизме протекания реакции заимствования водорода.

Предложен одностадийный метод синтеза амидов из ароматических нитросоединений и карбоновых кислот с использованием СО и родиевого катализатора. **Изучена** каталитическая активность ряда комплексных соединений родия в данном процессе. **Исследованы** возможности метода в синтезе ценных соединений и в тандемных процессах.

Изучено влияние азотсодержащих добавок на восстановительное аминирование *пара*-анизидином анисового альдегида без внешнего источника водорода с использованием СО в качестве восстановителя. Для добавок с наиболее выраженным активирующим или ингибирующим эффектом исследована зависимость величины эффекта от количества добавки в реакции анисового альдегида с другими субстратами.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Установлены зависимости выхода желаемого продукта некаталитической реакции заимствования водорода от выбора основания, температуры синтеза, объёма закрытого в реакторе воздуха, диэлектрической проницаемости растворителя. **Установлены** границы применимости некаталитической реакции.

Изучена каталитическая активность ряда комплексных соединений родия, отличающихся степенями окисления металла и лигандным окружением, в синтезе амидов из ароматических нитросоединений и карбоновых кислот с использованием монооксида углерода.

Исследовано влияние N-содержащих добавок на рутений-катализируемую реакцию восстановительного аминирования с использованием монооксида углерода в качестве восстановителя.

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы:

- ЯМР-спектроскопия;
- масс-спектрометрия;
- традиционные экспериментальные методики органической химии.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Предложен простой и эффективный метод алкилирования аминов спиртами без использования катализаторов. **Предложена** модель, позволяющая предсказать оптимальные условия для получения новых соединений по некаталитической реакции заимствования водорода.

Предложен одностадийный метод синтеза амидов из ароматических нитросоединений и кислот, в котором используется только катализатор, СО и растворитель. Метод использован для получения действующих компонентов лекарственных препаратов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Экспериментальные работы выполнены на высоком уровне. Для подтверждения строения и чистоты полученных продуктов **использован** комплекс современных физико-химических методов анализа, таких как ^1H , ^{13}C и ^{19}F спектроскопия ЯМР, хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС), масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS). Используются современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service) и Web of Science (Thomson Reuters), а также полные тексты статей, монографий и книг.

Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных согласуется с литературными данными по процессам, родственными обнаруженным и исследованным в настоящей работе.

Личный вклад соискателя состоит в анализе литературных данных, постановке задач, в планировании и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решены научные задачи, имеющие принципиальное значение для органической химии, а именно: исследована некаталитическая реакция заимствования водорода между спиртами и аминами, разработан метод получения амидов из ароматических нитросоединений и карбоновых кислот, исследовано влияние азотсодержащих добавок на рутений-катализируемую реакцию восстановительного аминирования. Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), и диссертационный совет принял решение присудить Козлову Андрею Сергеевичу учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.3. — органическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.3. – органическая химия рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени 16, против присуждения учёной степени нет, недействительных бюллетеней нет.

25 декабря 2024 г.

Заместитель председателя диссертационного совета

д.х.н.

Верещагин А.Н. Верещагин

Ученый секретарь

диссертационного совета д.х.н.

Газиева

Г.А. Газиева

Подписи А.Н. Верещагина и Г.А. Газиевой заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

Коршевец

И.К. Коршевец

