

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.092.02
СОЗАННОГО 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 17.09.2024 г. № 13

О присуждении Лубову Дмитрию Петровичу (гражданину Российской Федерации) ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Катализаторы селективной окислительной функционализации алифатических С-Н групп на основе трис-пиридилметиламиновых комплексов палладия» по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ принята к защите 12 июля 2024 г., протокол № 08, диссертационным советом 24.1.092.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН). Диссертационный совет создан в соответствии с приказом ВАК №105/нк от 11.04.2012 (о создании совета) и № 516 от 26 мая 2017 года (о внесении изменений в составы советов). Состав диссертационного совета Д 002.222.02 утвержден в количестве 22 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом Минобрнауки России № 59 от 25.02.2009 г. Переименован в 24.01.092.02 в соответствии с номенклатурой научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, утвержденной приказом № 118 от 24 февраля 2021 года. В соответствии с приказом № 2153/нк от 27 ноября 2023 года (о внесении изменений в составы советов) состав совета утвержден в количестве 24 человек.

Соискатель Лубов Дмитрий Петрович 1998 года рождения, в 2020 году окончил специалитет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (Факультет естественных наук, кафедра физической химии), диплом специалиста с отличием № 105424 1477672. В 2024 году окончил аспирантуру федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», диплом № 105424 0829410. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в отделе физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор РАН, Брыляков Константин Петрович, ведущий научный сотрудник Лаборатории селективного окислительного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Официальные оппоненты:

Перекалин Дмитрий Сергеевич, доктор химических наук, заведующий Лабораторией №133 Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН);

Приходченко Петр Валерьевич, доктор химических наук, заведующий Лабораторией пероксидных соединений и материалов на их основе Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН дали **положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация: 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), г. Красноярск, в своем **положительном заключении**, подписанном доктором химических наук, руководителем научного направления ФИЦ КНЦ СО РАН, главным научным сотрудником ИХХТ СО РАН Кузнецовым Борисом Николаевичем и доктором химических наук, главным научным сотрудником ИХХТ СО РАН Тарабанько Валерием Евгеньевичем (диссертационная работа и отзыв рассмотрены и обсуждены на семинаре ФИЦ КНЦ СО РАН 26.08.2024 г (протокол №6)), **указала**, что диссертационная работа Лубова Дмитрия Петровича выполнена на актуальную тему, является завершенной научно-квалификационной работой, по критериям научной новизны, практической значимости полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Соискатель имеет **11 опубликованных работ по теме диссертации**, из которых **5 статей** – в изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science.

В диссертационной работе отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Lubov D.P.**, Lyakin O.Y., Samsonenko D.G., Rybalova T.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Palladium aminopyridine complexes catalyzed selective benzylic C–H oxidations with peracetic acid // Dalton Transactions. – 2020. – V. 49. – N. 32. – P. 11150–11156.

2. **Д.П. Лубов**, Е.П. Талзи, К.П. Брыляков. Методы селективной бензильной C–H оксофункционализации органических соединений // Успехи химии. – 2020. – V. 89 – N. 6. – P. 587–628. [**Lubov D.P.**, Talsi E.P., Bryliakov K.P. Methods for selective benzylic C–H oxofunctionalization of organic compounds // Russian Chemical Reviews. – 2020. – V. 89. – N. 6. – P. 587–628.];

3. **Lubov D.P.**, Bryliakova A.A., Samsonenko D.G., Sheven D.G., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Palladium-Aminopyridine Catalyzed C–H Oxygenation: Probing the Nature of Metal Based Oxidant // ChemCatChem. – 2021. – V. 13. – N. 24. – P. 5109–5120.

4. **Lubov D.P.**, Shashkov M. V., Nefedov A.A., Bryliakov K.P. A Predictably Selective Palladium-Catalyzed Aliphatic C–H Oxygenation // Organic Letters. – 2023. – V. 25. – N. 9. – P. 1359–1363.

5. **Lubov D.P.**, Ivanov K.S., Nefedov A.A., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Palladium catalyzed C(sp³)-H trifluoroethoxylation // Journal of Catalysis. – 2024. – V. 435. – P. 115563.

На автореферат поступило **5 положительных отзывов**.

В них отмечены актуальность, новизна и практическая значимость диссертационной работы. Отзывы прислали: 1) к.х.н., с.н.с. технологической лаборатории Хризанфоров М.Н. (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН); 2) д.х.н., заведующий лабораторией стереонаправленного

синтеза биоактивных соединений Ларионов В.А. и к.х.н., н.с. лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений Хромова О.В. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН)); 3) к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии факультета естественных наук Габриенко А.А. (Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»); 4) к.х.н., с.н.с. лаборатории магнитно-резонансной томографии Сальников О.Г. (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)); 5) к.х.н., заведующий лабораторией фотоактивируемых процессов Воробьев А.Ю. (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук).

Изложенные замечания по работе не носят принципиального характера, все недостающие в автореферате сведения содержатся в тексте диссертации и публикациях по теме диссертационной работы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается близостью тематик научных работ, их компетентностью в области кинетики и катализа, а также наличием значительного количества публикаций по данной тематике; **ведущей организации** – широкой известностью своими научными достижениями в области кинетики и катализа.

В дискуссии приняли участие:

д.х.н., проф. Пивина Татьяна Степановна (ведущий научный сотрудник Лаборатории молекулярного моделирования и направленного синтеза №44 ИОХ РАН), д.х.н., проф. Корчак Владимир Николаевич (заведующий Лабораторией гетерогенного катализа ФИЦ ХФ РАН), д.х.н. Исаева Вера Ильинична (ведущий научный сотрудник Лаборатории гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина №3ИОХ РАН), д.х.н. Третьяков

Евгений Викторович (заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина №3 ИОХ РАН), член-корр. РАН
Джемилев Усеин Меметович (главный научный сотрудник Лаборатории химии карбенов и других нестабильных молекул №1 ИОХ РАН), д.х.н. Богдан Виктор Игнатьевич (заведующий Лабораторией гетерогенного катализа и процессов в сверхкритических средах № 15), д.х.н. Елисеев Олег Леонидович (заведующий Лабораторией каталитических реакций оксидов углерода №40 ИОХ РАН), д.х.н. Свитанько Игорь Валентинович (заведующий Лабораторией молекулярного моделирования и направленного синтеза №44 ИОХ РАН), д.х.н., проф. Грейш Александр Авраамович (ведущий научный сотрудник Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 ИОХ РАН), д.х.н., проф. РАН Брыляков Константин Петрович (заведующий Лабораторией селективного окислительного катализа №36 ИОХ РАН), академик РАН Анаников Валентин Павлович (заведующий Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов № 30 ИОХ РАН).

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

синтезирован и охарактеризован ряд новых комплексов палладия (II) с *трис*-пиридилметиламиновыми лигандами;

установлено, что полученные комплексы способны катализировать реакции селективного окисления бензильных и неактивированных алифатических С-Н групп органическими пероксикислотами с высокой производительностью (>140 TON);

найлены способы регулирования хемоселективности окисления, позволяющие в зависимости от условий реакции получать продукты гидроксирования, кетонизации или алкоксилирования;

разработаны методы окисления арилалканов надуксусной кислотой в ацетонитриле, а также методы получения 2,2,2-трифторэтокси- и алкоксипроизводных из субстратов с бензильными 3° С-Н группами в β-полифторированных спиртах;

показана возможность применения разработанных каталитических систем для региоселективной С-Н функционализации (гидроксилирования и алкоксилирования) ряда биологически активных субстратов терпеноидной и стероидной природы;

при помощи экспериментальных и теоретических расчетных методов **изучена** природа каталитически активных центров и особенности механизма процесса С-Н окисления органических субстратов пероксикарбоновыми кислотами в присутствии *трис*-пиридилметиламиновых комплексов палладия (II).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

установлены закономерности влияния строения аминопиридиновых комплексов палладия (II) на их каталитическую активность. Показано, что катализ процессов бензильного С-Н окисления эффективно ведут лишь комплексы палладия, содержащие три 2-пиридилметильных фрагмента, способных координироваться к центральному атому;

показано значительное увеличение скорости и селективности катализируемых изучаемыми комплексами палладия процессов окисления алифатических С-Н пероксикарбоновыми кислотами при переходе от ацетонитрила в качестве растворителя к β-полифторированным спиртам;

предложен механизм каталитического С-Н окисления для систем на основе амино-*трис*-пиридиновых комплексов палладия и органических надкислот с участием оксильных частиц палладия.

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

– спектроскопия ЯМР;

- рентгеноструктурный анализ;
- газовая хромато-масс спектрометрия;
- высокоэффективная жидкостная хроматография;
- классические и современные кинетические методы;
- квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности;
- масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением;
- традиционные экспериментальные методы химии.

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

разработанные методики селективной С-Н функционализации (гидроксирования и алкоксилирования) могут быть использованы для получения функционализированных производных сложных субстратов с синтетически приемлемыми выходами;

выявленные закономерности и особенности окисления могут быть полезны для развития новых направлений исследования в области каталитической окислительной С-Н функционализации и создания более производительных каталитических систем с управляемой селективностью.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

достоверность результатов базируется на высоком уровне проведения экспериментальной работы, на использовании комплекса современных физико-химических методов исследования, согласованностью результатов экспериментальных исследований с результатами других работ. Также достоверность обеспечивается независимой экспертизой опубликованных материалов в рецензируемых научных изданиях и апробацией на российских и международных научных конференциях;

теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных, научные положения и выводы, сформулированные в работе, согласуются с современными представлениями в области гомогенного окислительного катализа и каталитической С-Н функционализации;

идея базируется на комплексном анализе и систематизации передового опыта российских и зарубежных исследований в области окислительного металлокомплексного катализа;

использованы современные системы сбора и обработки научно-технической информации: электронные базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service), Web of Science (Clarivate Analytics) и Scopus (Elsevier), а также полные тексты опубликованных статей, монографий и книг.

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в планировании и проведении всех синтетических и каталитических экспериментов, получении и обработке экспериментальных данных, анализе и интерпретации полученных результатов, а также в подготовке научных публикаций к печати. Соискатель лично осуществлял поиск, анализ и обобщение литературных данных по теме диссертации, представлял научные доклады по теме диссертационной работы на научных конференциях.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствуют критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов.

Опубликованные работы и автореферат отражают основное содержание диссертационной работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, в которой решена научная задача, имеющая важное значение для современного катализа, а именно: разработаны новые каталитические системы для селективного окисления алифатических С-Н групп органических соединений на основе комплексов палладия(II) и пероксикарбоновых кислот, изучена природа каталитически активных центров, установлен механизм каталитического действия рассматриваемых систем в реакциях С-Н оксифункционализации. Таким образом, диссертационная работа соответствует критериям,

установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и диссертационный совет принял решение присудить **Лубову Дмитрию Петровичу** учёную степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 15, против присуждения учёной степени – 1, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета д.х.н.
Заместитель директора ИОХ РАН



О.Л. Елисеев

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Е.А. Редина

17 сентября 2024 г.