

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.222.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 16.10.2024 № 16

О присуждении Оттенбахеру Роману Викторовичу, гражданину РФ, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Каталитические системы на основе комплексов марганца для селективного жидкофазного окисления органических молекул» по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 03.06.2024 (протокол заседания № 12) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Оттенбахер Роман Викторович, 8 мая 1989 года рождения, в 2011 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет. В 2014 году соискатель окончил очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Новосибирского государственного университета. В 2014 году соискатель защитил диссертацию

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ». Работает старшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Официальные оппоненты:

1. Волчо Константин Петрович, доктор химических наук, профессор РАН, главный научный сотрудник лаборатории физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского Института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН);

2. Ларионов Владимир Анатольевич, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории стереонаправленного синтеза биоактивных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН);

3. Штейнман Альберт Александрович, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Отдела кинетики и катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном заключении, подписанном заместителем директора, доктором химических наук, профессором РАН Дыбцевым Данилом Николаевичем, и.о. заведующего лабораторией металл-органических координационных полимеров кандидатом химических наук Самсоненко Денисом Геннадьевичем и утвержденном директором, доктором химических наук, профессором РАН Брылевым Константином Александровичем, указала, что диссертация «Каталитические системы на основе комплексов марганца для селективного жидкофазного окисления органических молекул» полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора наук, а ее автор, Оттенбахер Роман Викторович, заслуживает присвоения искомой степени.

Соискатель имеет 69 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 35, из них 14 тезисов докладов на конференциях, 20 статей в рецензируемых научных изданиях и одна глава в монографии. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 42 печатных листа. Авторский вклад в опубликованных работах составил 80 %.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Ottenbacher, R. V., Talsi, E. P., Bryliakov, K. P. Mechanism of Selective C–H Hydroxylation Mediated by Manganese Aminopyridine Enzyme Models // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – P. 39-44.
2. Ottenbacher R.V., Samsonenko D.G., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Enantioselective Epoxidations of Olefins with Various Oxidants on Bioinspired Mn Complexes: Evidence for Different Mechanisms and Chiral Additive Amplification // ACS Catal. – 2016. – V. 6. – P. 979-988.
3. Talsi E.P., Samsonenko D.G., Ottenbacher R.V., Bryliakov K.P. Highly Enantioselective C–H Oxidation of Arylalkanes with H₂O₂ in the Presence of Chiral Mn-Aminopyridine Complexes // ChemCatChem. – 2017. – V. 9. – P. 4580-4586.
4. Ottenbacher R.V., Talsi E.P., Rybalova T.V., Bryliakov K.P. Enantioselective Benzylic Hydroxylation of Arylalkanes with H₂O₂ in Fluorinated

Alcohols in the Presence of Chiral Mn Aminopyridine Complexes // ChemCatChem. – 2018. – V. 10. – P. 5323-5330.

5. Ottenbacher R.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Highly Enantioselective Undirected Catalytic Hydroxylation of Benzylic CH₂ Groups with H₂O₂ // J. Catal. – 2020. – V. 390. – P. 170-177.

6. Ottenbacher R.V., Samsonenko D.G., Nefedov A.A., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Mn Aminopyridine Oxidase Mimics: Switching between Biosynthetic-Like and Xenobiotic Regioselectivity in C-H Oxidation of (-)-Ambroxide // J. Catal. – 2021. – V. 399. – P. 224-229.

7. Ottenbacher R.V., Bryliakova A.A., Shashkov M.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P. To Rebound or...Rebound? Evidence for the “Alternative Rebound” Mechanism in C–H Oxidations by the Systems Nonheme Mn Complex/H₂O₂/Carboxylic Acid // ACS Catal. – 2021. – V. 11. – P. 5517-5524.

8. Ottenbacher R.V., Samsonenko D.G., Nefedov A.A., Bryliakov K.P. Direct Regio- and Stereoselective Mono- and Polyoxyfunctionalization of Estrone Derivatives at C(sp³)-H Bonds // J. Catal. – 2022. – V. 415. – P. 12-18.

9. Ottenbacher R.V., Samsonenko D.G., Bryliakova A.A., Nefedov A.A., Bryliakov K.P. Manganese Catalyzed Direct Regio- and Stereoselective Hydroxylation of 5 α - and 5 β -Androstane Derivatives // J. Catal. – 2023. – V. 425. – P. 32-39.

10. Ottenbacher R.V., Lubov, D.P., Samsonenko D.G., Nefedov A.A., Bryliakov K.P. Aliphatic C–H azidation by Mn based mimics of α -ketoglutarate dependent enzymes // J. Catal. – 2024. – V. 429. – P. 115275.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва, от научного сотрудника, кандидата химических наук Шалыгина А.С., содержит следующее замечание:

1) Получены интересные данные об использовании хиральной сокаталитической добавки к хиральному катализатору. В автореферате указано,

что влияние данной добавки определяется типом каталитической системы и проистекает от значительных фундаментальных различий в их активных частицах, ответственных за энантиоселективный перенос кислорода на субстрат. Отсутствует развернутое описание фундаментальных различий между типами каталитических систем. В автореферате не хватает схемы предполагаемого механизма селективного окисления субстрата в присутствии хиральной добавки, который бы пояснял механизм ее действия.

2. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва, от старшего научного сотрудника, кандидата химических наук Бурыкиной Ю.В., содержит следующие замечания и вопросы:

1) В работе присутствует ряд предположенных механизмов реакции, однако, не хватает экспериментальных данных в пользу этих механизмов. Использовались ли авторами такие широко применяемые подходы для нечетноэлектронных комплексов как квантово-химические расчеты, ЭПР спектроскопия с целью подтверждения строения предполагаемых интермедиатов, например, схема 7;

2) Как проводили расчет выхода с помощью ГХ-МС;

3) С помощью каких методов определяли наличие метки ^{18}O в целевом продукте и его положение в молекуле.

3. Из Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ), г. Новосибирск, от профессора кафедры органической химии Факультета естественных наук, доктора химических наук Колтунова К.Ю. (без замечаний).

4. Из Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук», г. Черноголовка, Московская область, от ведущего научного сотрудника, кандидата химических наук Файнгольда Е.Е. (без замечаний).

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в области координационной химии, официальных оппонентов – их высокой квалификацией и значительным опытом работы в области исследования каталитических процессов органической и элементоорганической химии, а также металлокомплексного катализа.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны научные основы нового класса каталитических систем для энантиоселективного эпоксидирования алкенов и регио- и стереоселективного окисления $C(sp^3)$ -H групп различных органических субстратов;

показана возможность получения эпоксидов электроно-дефицитных алкенов с энантиомерным избытком до 99 % при использовании марганцевых катализаторов с *бис*-амино-*бис*-пиридиновыми лигандами и пероксида водорода в качестве окислителя;

установлено, что использование *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов марганца в качестве катализаторов C-H окисления арилалканов позволяет получать арилалканолы с энантиомерным избытком до 97 %;

предложена оригинальная гипотеза о механизме действия данных систем, предполагающая участие оксо-комплекса марганца(V) в качестве активных центров, ответственных за перенос кислорода, при использовании в качестве окислителя пероксида водорода;

выявлена перспективность использования разработанных каталитических систем для получения оптически чистых эпоксидов – предшественников биологически активных веществ в препаративном масштабе, а также для селективного получения продуктов C-H окисления сложных субстратов природного происхождения, как (-)-амброксид и его производные, а также производные эстрогена и андростерона.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность использования хиральных *бис*-амино-*бис*-пиридиновых комплексов марганца(II) в качестве синтетических функциональных моделей негемовых металлоферментов-оксигеназ;

изложены аргументы в пользу участия оксо-комплекса марганца(V) в качестве активной окисляющей частицы, ответственной за энантиоселективный перенос кислорода на субстрат, подтвержденные данными экспериментов с изотопно-меченной водой H_2^{18}O ;

раскрыта электрофильная природа активной окисляющей частицы и особенности ее взаимодействия с молекулой олефина при эпоксидировании: данный процесс протекает через образование короткоживущего ациклического катионного интермедиата, а в случае C-H окисления алканов – по механизму переноса атома водорода с образованием электроно-дефицитного радикального интермедиата;

Применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) использованы современные методы анализа: хиральная ВЭЖХ, ГХ-МС, ЯМР-спектроскопия, рентгено-структурный анализ;

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

установлены закономерности влияния строения и свойств каталитических добавок и хиральных лигандов на активность и энантиоселективность катализаторов, что открывает пути дальнейшего модифицирования данных каталитических систем с целью увеличения производительности и селективности;

разработаны научные основы каталитических систем, которые могут успешно применяться для синтеза некоторых оптически чистых эпоксидов - предшественников биологически активных веществ (фармпрепаратов) - с выходом до 99 % и оптической чистотой до 99 %, а также использоваться для селективной окислительной модификации сложных субстратов стероидного типа.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены с использованием широкого ряда современных физико-химических методов исследования, обоснованно выбраны объекты исследования, корректно определены условия проведения экспериментов;

теория, на базе которой делаются основные выводы и заключения диссертации, построена на существующих представлениях о механизмах каталитического действия синтетических моделей негемовых ферментов-оксигеназ, и подтверждается полученными экспериментальными данными;

идея базируется на анализе полученных экспериментальных результатов;

использованы данные и выводы, полученные ранее другими авторами по данной тематике, и имеющиеся в литературе;

установлена согласованность полученных автором экспериментальных данных с результатами, представленными в литературе;

использованы современные методики проведения экспериментов и обработки полученных исходных данных.

Личный вклад соискателя состоит в: постановке задач, анализе имеющихся литературных данных, непосредственном проведении экспериментов, обработке, интерпретации и обобщении полученных данных, а также в апробации результатов и подготовке публикаций по выполненной работе.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Чеснокова Владимира Викторовича вопросы о практической значимости и внедрении в производство;

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопросы о возможном обмене изотопной меткой между изотопно-меченой водой и пероксидом водорода;

от д.х.н. Степанова Александра Григорьевича вопросы об основных принципах и подходах, которые использовались для установления механизма реакции, какие интермедиаты и каким способом фиксировались, каким образом фиксировались изотопные метки;

от д.х.н. Толочко Бориса Петровича вопросы о характеристике комплексов марганца и воспроизводимости синтезов комплексов марганца, вопросы о достоверности результатов в реакциях с пероксикарбоновыми кислотами, вопросы об изменении конверсии при использовании разных катализаторов;

от д.х.н. Адонина Николая Юрьевича вопросы об объяснении наблюдаемого снижения энантиомерного избытка при использовании комплекса марганца, содержащего фенильный заместитель в пиридиновом фрагменте лиганда; о том, пробовали ли использовать надкислоты в качестве окислителей; о том, проводили ли кроме реакций азидирования другие аналогичные реакции;

от д.х.н. Мартынова Олега Николаевича вопрос о причинах различия свойств комплексов марганца и железа;

Соискатель Оттенбахер Р.В. дал ответы на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

По поводу вопроса д.х.н. Чеснокова В.В. пояснил, что в работе было продемонстрировано получение оптически активных эпоксидов, являющихся предшественниками биологически активных молекул, например антиишемического препарата, а непосредственное внедрение процесса в промышленность не входило в задачи диссертации.

По поводу вопроса д.х.н. Коренева С.В. пояснил, что возможность обмена изотопной меткой между изотопно-меченой водой и пероксидом водорода проверялась отдельно и такой обмен в условиях реакции не обнаружен.

По поводу вопроса д.х.н. Степанова А.Г. пояснил, что интермедиаты реакции исследовались методом ЭПР, которым было зафиксировано образование каталитически неактивных форм марганца(IV) и биядерного комплекса смешанной валентности марганца(+3/+4), участие активной частицы $Mn(V)=O$ установлено с помощью экспериментов с изотопно-меченой водой, а включение изотопных меток в продукт фиксировалось с помощью метода ГХ-МС.

По поводу вопросов д.х.н. Толочко Б.П. пояснил, что полученные комплексы марганца были охарактеризованы методом РСА, синтезы комплексов марганца хорошо воспроизводились и дополнительно контролировались методом РСА; достоверность результатов, полученных в реакциях асимметрического эпоксидирования пероксикарбоновыми кислотами, была высокой; конверсия для катализаторов на основе бипирролидинового хирального каркаса была выше, чем для 1,2-диаминоциклогексанового, и вследствие этого первые использовались в дальнейших экспериментах в работе.

По поводу вопросов д.х.н. Адонина Н.Ю. пояснил, что суммарный вклад стерически затрудненной карбоновой кислоты и стерически «нагруженного» лиганда, вероятно, дают негативный эффект в данном случае; надкислоты были изучены в качестве окислителей в реакциях асимметрического эпоксидирования, например, надуксусная и надэтилгексановая; кроме реакций С-Н гидроксирования и азидирования другие реакции С-Н окисления не были изучены, однако, учитывая открытый механизм альтернативного связывания, можно предположить, что комплексы марганца способны катализировать внедрение других псевдо-галогенидов или галогенидов, например, при использовании триметилсилил-иодида катализировать реакцию иодирования.

По поводу вопроса д.х.н. Мартянова О.Н. пояснил, что причины различий в свойствах комплексов марганца и железа, вероятно, кроются в различной природе данных металлов, в т.ч. электронной структуры, что более наглядно можно понять при рассмотрении их соседей в таблице Менделеева, т.е. хрома и кобальта, которые теоретически должны быть похожи на комплексы марганца и железа, однако в реальности очень сильно отличаются, в т.ч. по своему строению.

На заседании 16.10.2024 диссертационный совет принял решение присудить Оттенбахеру Роману Викторовичу ученую степень доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ за решение научной задачи разработки научных основ каталитических систем на основе

комплексов марганца, способных катализировать стереоселективное эпоксидирование олефинов и стерео- и региоселективное окисление С–Н групп алканов и сложных органических молекул. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Оттенбахера Р.В. полностью соответствует требованиям к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, изложенным в пункте 9 Положения о присуждении ученых степеней.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали: за - 19, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н

Николай Юрьевич Адонин

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

16.10.2024