

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института неорганической
химии им. А.В. Николаева СО РАН,
д.х.н., проф РАН.

/Брылев К.А./

09 сентября 2024 г.

ОТЗЫВ
ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Оттенбахера Романа Викторовича

**«Каталитические системы на основе комплексов марганца для селективного
жидкофазного окисления органических молекул»,**
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ»

Диссертация Оттенбахера Р.В. посвящена изучению каталитических свойств и основных закономерностей в реакциях жидкофазного окисления олефинов и активированных С-Н групп в различных молекулах пероксидом водорода, при этом в качестве гомогенных катализаторов были выбраны хелатные N-донорные комплексы марганца(II). Процессы катализа играют центральную роль в препаративном синтезе, а также в промышленном получении большинства органических соединений, в особенности, если речь идет о тонком органическом синтезе, где все ключевые реакции управляются катализаторами. Фармакологическая, пищевая, косметическая, агрохимическая и многие другие важные отрасли химической индустрии целиком опираются на достижения в области катализа, при этом даже небольшие изменения региоселективности и стереоселективности целевых продуктов имеют очень высокое практическое значение, принимая во внимание колоссальный объем рынка таких соединений, а также высочайшие требования по их чистоте. В последние десятилетия обозначилась тенденция к созданию экологически чистых химических процессов, с использованием концепций так называемой «зеленой химии». Пероксид водорода является не только эффективным, но и экологически безопасным окислителем, поскольку при его восстановлении в качестве продукта образуется вода. Однако селективная активация H_2O_2 возможна только при использовании специальных металл-содержащих катализаторов во избежание реализации малоуправляемых радикальных процессов. Таким образом, поиск новых каталитических систем на основе

металлокомплексов для селективного окисления органических субстратов и оптимизация условий реакций для достижения максимальных показателей селективности с применением экологически безопасного пероксида водорода является задачей с чрезвычайно высокой **практической значимостью**. Рациональное решение подобных задач невозможно без глубокого понимания механизмов действия комплексов металлов в активации субстратов и процессах переноса кислорода. Основное внимание диссертации Оттенбахера Р.В. уделяется поиску закономерностей в каталитических процессах в зависимости от широкого ряда факторов (строение катализатора, наличие в каталитических комплексах заместителей различной природы и геометрии, геометрия и природа органического субстрата, состав растворителя, присутствие дополнительных молекул, и т.п.) с применением современных методов и подходов (ЯМР, ЭПР спектроскопия, изотопомеченные субстраты и т.п.), что позволяет сделать обоснованные выводы о строении и зарядовом состоянии комплексов Mn в активированных состояниях, а также предложить соответствующие механизмы каталитических реакций, хорошо объясняющие экспериментальные результаты и согласующиеся с современными представлениями о реакционной способности координационных комплексов марганца. Все вышесказанное свидетельствует, что выбранное автором направление исследований, несомненно, являются **актуальным, перспективным** и обладает высокой **фундаментальной (научной) ценностью**.

Диссертация Оттенбахера Р.В. имеет классическую структуру и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), описания результатов по каталитическому окислению олефинов (глава 2), описания результатов по каталитическому окислению С-Н связей в органических молекулах (глава 3), экспериментальной части с детальным описанием методов и выполняемых процедур по синтезу соединений, проведению каталитических реакций, анализу продуктов (глава 4), выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении сформулирована актуальность работы, цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, а также все другие обязательные элементы квалификационной диссертационной работы. В литературном обзоре проводится более предметное описание объектов и области исследования, суммированы известные примеры каталитических свойств координационных комплексов марганца с акцентом на реакции селективного окисления органических субстратов. Список цитируемой литературы насчитывает 102 ссылки. В заключительной части обзора автор сформулировал наиболее интересное и перспективное направление исследования по изучению каталитических свойств комплексов марганца с *бис*-амино-*бис*-пиридиновыми лигандами, в т.ч. по отношению к сложным органическим субстратам, которые легли в основу настоящей работы.

Описание результатов в главах 2 и 3 содержит краткое упоминание предварительной работы, а именно синтез органических лигандов, получение комплексных соединений – будущих катализаторов и результатов их

рентгеноструктурного анализа. Основное же содержание впечатляет огромным объемом информации о результатах каталитических экспериментов, суммированных в виде таблиц, схем и рисунков. Количество представленных результатов составляет около 600 записей, на базе которых автор строит повествование, производит сравнение и обобщение собственных и известных литературных данных, предлагает теоретическое обоснование полученных результатов, формулирует научно-значимые выводы. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают **достоверность и обоснованность** научных положений, результатов и выводов. Масштаб и глубина исследования, оригинальность предложенных экспериментальных подходов, новизна и обоснованность теоретических моделей, а также рекордные практические достижения, представленные в работе Оттенбахера Р.В. являются составляющими цельной научно-квалификационной работы, содержащей решение важных фундаментальных и прикладных задач, несомненно, отвечающей самым высоким стандартам **докторских диссертаций**.

В изложении материала существенных недостатков нет, однако имеются некоторые замечания и вопросы по представленным результатам и их анализу:

- 1) Результаты каталитических экспериментов проводились не для непосредственно реакционной смеси, а для экстракта с последующим упариванием. Проверялась ли полнота экстракция или (не)одинаковая степень экстракции различных компонентов? Происходит ли изменение состава смеси при упаривании?
- 2) Большой объем результатов каталитических экспериментов приведен в виде процентного соотношения компонентов в реакционной смеси. Такой способ представления не позволяет оценить выход продуктов и степень конверсии субстрата в каждом случае. Кроме того, за скобками зачастую остается описание других побочных продуктов, доля которых в некоторых случаях может достигать высоких значений (напр. табл. 8, табл.53, табл.55).
- 3) Остается не ясным, в каждом ли случае авторы определяли абсолютное содержание (концентрацию) компонентов в смеси или оценивали только соотношение интенсивностей сигналов известных соединений? Например, в табл.32 в первых двух группах результатов выход продуктов (%) точно соответствует конверсии субстрата (%), в то время как для третьей группы эти проценты заметно отличаются.
- 4) Стр. 52. Вызывает удивление отказ от дальнейшего увеличения концентрации этилгексановой кислоты для увеличения TON по причине «нежелательного падения ЭИ с 97% до 96%». Какова точность определения концентраций энантиомеров и, соответственно, расчет энантиомерного избытка? Соответствующие экспериментальные данные и графики не снабжены значениями ошибок.

- 5) Стр. 58. Может ли автор объяснить рост значения оптической чистоты эпоксида халкона с 98% до 99.8% в процессе его перекристаллизации из этанола? Не является ли наблюдаемое явление лишь следствием ошибки определения концентраций, особенно когда речь идет об анализе малых величин (см. комментарий выше)?
- 6) Стр. 75, 77. На сколько общепринятым является сопоставление значений выходов и ЭИ как одного из доказательств сходства/различия механизмов реакций, тем более, когда используется разное количество катализатора (табл.22)?
- 7) Хорошо известно, что кислотность среды серьезным образом влияет на потенциал и механизм редокс реакций в химии марганца. Ряд стадий в предложенных авторами механизмах (напр. схема 15), очевидно, так-же проходят с участием H^+ . Анализировалось ли изменение pH среды при оценке влияния количества и природы карбоновой кислоты (напр. стр. 49) на результаты каталитического процесса?
- 8) При всей убедительности предложенных механизмов каталитического окисления, допускали ли авторы образование мультядерных промежуточных комплексов? Комплексы Mn с различной нуклеарностью (от 3 до нескольких десятков), в т.ч в высоких степенях окисления (+3, +4) хорошо известны как раз для карбоксилатных лигандов. Другим примечательным примером является 4-ядерный комплекс Mn в фотосистеме II, катализирующий 4-электронное окисление двух молекул воды. Предлагаются ли подобные модели в литературе?

Сделанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают сути выводов и положений, выносимых на защиту и не умаляют высочайшего качества проделанной работы на всех ее этапах, от формулировки задачи, выполнения экспериментов, осмысления и анализа результатов, до оформления рукописи диссертации (при прочтении диссертации обнаружено лишь три опечатки и неточности в тексте). Автореферат и публикации по теме диссертации в полном объеме и достоверно отражают основное содержание работы.

Практические результаты диссертации Оттенбахера Р.В. могут быть внедрены в малотоннажных производствах многих химических институтов РАН (например, НИОХ СО РАН, ИПХЭТ СО РАН, ИриХ СО РАН, ИОХ РАН и т.д.), наукоемкими предприятиями малого бизнеса химического профиля, фармакологическими компаниями при синтезе сложных биоактивных продуктов и фармсубстанций («Катрен», «Рус Биофарм», ОАО «Синтез», «Р-Фарм», и пр.). Материалы диссертации также могут быть использованы при подготовке курсов для студентов высших заведений и аспирантов, специализирующихся в области реакционной способности координационных соединений и катализа, в ведущих научных и образовательных центрах Российской Федерации.

По объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости Диссертация «Каталитические системы на основе комплексов марганца для селективного жидкофазного окисления органических молекул» **соответствует** требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке

присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Оттенбахер Роман Викторович **заслуживает** присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ».

Диссертационная работа «Каталитические системы на основе комплексов марганца для селективного жидкофазного окисления органических молекул» была заслушана, обсуждена и одобрена на расширенном семинаре Лаборатории металл-органических координационных полимеров ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН (протокол №319 от 29 августа 2024 года).

Зам.директора ИНХ СО РАН
д.х.н., проф. РАН

Дыбцев Д.Н.

ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090
Телефон
E-mail: d.

И.о. зав. Лаборатории металл-органических
координационных полимеров ИНХ СО РАН
к.х.н.

Самсоненко Д.Г.