

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0424U000010

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 24-01-2024

Статус: Підтверджена МОН

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ МОН №582 від 24.04.2024



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бур'янов Володимир Вікторович

2. Volodymyr V. Burianov

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: кандидат наук

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 02.00.03

Назва наукової спеціальності: Органічна хімія

Галузь / галузі знань: Не застосовується

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 16-01-2024

Спеціальність за освітою: Хімія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 26.001.25

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.21.27

Тема дисертації:

1. Розробка нових каталітичних систем для ефективного гетерогенного гідрування похідних хіноліну
2. Development of new catalytic systems for efficient heterogeneous hydrogenation of quinoline derivatives

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена розробці нових каталітичних систем для ефективного гетерогенного гідрування похідних хіноліну. Показано, що композити наночастинок Ni та багатошарових частинок графеноподібного вуглецю, отримані термолізом комплексу Ni з меламіном на аеросилі, каталізують гідрування фурфуролу та хіноліну. Досліджувані композити поступаються Pd-вмісним аналогам за виходом продуктів гідрування, проте їх використання може бути виправданим значно меншою ціною та токсичністю. Розроблено надійну процедуру генерування активних каталітичних композитів на основі носія MIL-101(Cr) за допомогою *in situ* відновлення Ni(II) дією NaBH₄ і відновлення Pd(II) дією водню. Використання обох композитів дозволило отримати 1,2,3,4-тетрагідрохінолін з виходом понад 90 %. Для досягнення такого результату Ni-вмісний каталізатор вимагає у 8 разів більшого вмісту металу у реакційній суміші. Однак, незважаючи на вищу активність Pd/MIL-101(Cr) порівняно з Ni₃B/MIL-101(Cr), останній може бути більш

привабливим для хімічної промисловості через економічну ефективність. Піролізом комплексів Co(II) з 1,10-фенантроліном, меламіном та 1,2-діамінобенzenом на SiO₂ (аеросил) одержано композити, що містять металеві наночастинки Co та N-доповані вуглецеві частинки. Композити випробувані як каталізатори гідрування хінолінів. Одержано 1,2,3,4-тетрагідрохінолін з виходом до 97% у масштабі 50 г. Вивчено обмеження реакції для різних типів замісників у бензеновому та піридиновому ядрах хіноліну. Описано низку нетипових прикладів реакцій каталітичного гідрування та гідрогенолізу з практики Лабораторії синтезу високого тиску (НПВ «Єнамін»). Узагальнено три основні проблеми у реакціях гідрування з використанням комерційно доступних каталізаторів на основі Pd: (1) невідтворюваність процедур; (2) відсутність хемоселективності; (3) небажані реакції дефункціоналізації. Досліджено розкладання Pd₂(dba)₃ на легкодоступному деревному вугіллі Norit GSX та знайдено оптимальні масштабовані та відтворювані умови виробництва 500 г партії каталізатора з низьким вмістом Pd (1%), що демонструє кращу каталітичну активність порівняно з комерційно доступними аналогами. Каталізатор має високу толерантність до функціональних груп, що дозволило отримати низку гідрованих похідних хіноліну, ізохіноліну, а також розширити межі його застосування на інші класи органічних сполук. Здійснено відновлення нітро- і нітрильних груп, дебензилювання фенолів і первинних аліфатичних амінів, гідрування подвійних зв'язків, дегалогенування та відновне амінування, що дозволило розробити ефективні селективні синтетичні процедури синтезу низки діамінів, гетеро-циклічних N-вмісних карбонових кислот та аліфатичних амінокислот як цінних будівельних блоків для фармацевтичної хімії.

2. The thesis is devoted to the development of new catalytic systems for efficient heterogeneous hydrogenation of quinoline derivatives. The influence of the composition and characteristics of Ni-containing composites obtained by pyrolysis of the Ni complex with melamine on aerosil, on the selectivity and yield of products in the processes of hydrogenation of quinoline and furfural with hydrogen gas was studied. Even though the studied composites are inferior to Pd-containing analogues in terms of the yield of hydrogenation products, their use can be justified considering significantly lower cost and toxicity. Two composites based on MIL-101(Cr) carrier bearing Ni and Pd nanoparticles were studied in quinoline hydrogenation reaction. The robust procedure for the generation of the active catalytic species was developed via in situ reduction of Ni(II) by NaBH₄ and Pd(II) by hydrogen. Use of both composites allowed to prepare 1,2,3,4-tetrahydroquinoline with more than 90 % yield, but in the case of Ni-containing catalyst this result was achieved at 8 times higher metal loading in the reaction mixture. However, despite higher activity of Pd/MIL-101(Cr) compared to NiB/MIL-101(Cr), the latter could be more attractive for the chemical industry due to cost efficiency. It was shown that pyrolysis of Co(II) complexes with 1,10-phenanthroline (Phen), melamine (Mel) and 1,2-diaminobenzene (DAB) on SiO₂ (Aerosil) resulted in the formation of the composites, containing metallic Co nanoparticles and N-doped carbonaceous particles. None of the factors studied (content of C, N, Co, N/C ratio, parameters of Raman spectra or XPS), was the sole factor that controlled the activity of the catalyst in the hydrogenation of quinoline. The three most active composites were selected for scale-up and hydrogenation of a series of substituted quinolines. It was shown that increasing the load to 50 grams of quinoline has no effect on the yield. The target product 1,2,3,4-tetrahydroquinoline was obtained with the yields 89%, 96% and 97% for Co-Phen/SiO₂-1, Co-Mel/SiO₂-4 and Co-DAB/SiO₂-2, respectively, on the 50 g scale (100 bar H₂, 100 °C, 24 h, 3 mol % of catalyst in methanol). The scope and limitation of the reaction for different types of substituents in benzene or pyridine rings were studied. It was shown that the substituents in the pyridine ring significantly decrease the substrate activity for hydrogenation. Even in the case of the simple methyl group, the reaction needed harsher conditions and the yields were lower. Substituents in the benzene ring did not have such a strong effect. Several unusual cases of catalytic hydrogenation and hydrogenolysis reactions, using commercially sourced heterogeneous Pd-containing catalysts, from our practice in the High-pressure Synthesis Laboratory (Enamine Ltd.) were described. In general, complications we faced were of three types: (1) irreproducibility of the procedures; (2) chemoselectivity issues; (3) undesirable Pd-catalyzed defunctionalization reactions. In turn, these complications led to an increase in production costs, and loss of time and resources. The decomposition of Pd₂(dba)₃ on readily available Norit GSX charcoal was investigated. As a result of numerical experiments, the optimal scalable and reproducible conditions for the preparation of the catalyst were finally found (with the

addition of stearic acid in dioxane at 100 °C and the use of Norit activated carbon as a carrier), which made it possible to scale up the synthesis and obtain a 500 g. Additives of stearic acid contribute to the formation desired size of nanoparticles and their stabilization on the surface of the composite. The obtained catalyst application demonstrated its high tolerance to functional groups, which made it possible to successfully obtain several hydrogenated derivatives of quinoline, isoquinoline, as well as to expand the limits of the catalyst's application to other classes of organic compounds. Next, the range of substrates is expanded to include other functional groups and fragments. The use of the obtained catalyst for reduction of nitro and nitrile groups, debenzilation of phenols and primary aliphatic amines, hydrogenation of double bonds and dehalogenation was successfully demonstrated. Among the exceptions, it is worth noting unsuccessful attempts to debenzilate secondary amines. The obtained catalyst was used in the industrial process of Enamine Ltd. The successful hydrogenation of nitrogen-containing heterocyclic acids, nitro- and nitrile functional groups, as well as reductive amination were performed. Thus, the efficient and selective synthetic procedures for preparation of a number of diamines, heterocyclic N-containing carboxylic acids and aliphatic amino acids as valuable building blocks for pharmaceutical chemistry were elaborated.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Фундаментальні наукові дослідження з найбільш важливих проблем розвитку науково-технічного, соціально-економічного, суспільно-політичного, людського потенціалу для забезпечення конкурентоспроможності України у світі та сталого розвитку суспільства і держави

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Не застосовується

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- Asaula V. M., Shvets O. V., Pariiska O. O., Bur'yanov V. V., Ryabukhin S. V., Volochnyuk D. M., Kolotilov S. V. Composites Based on Nanodispersed Nickel, Graphene-Like Carbon, and Aerosil for Catalytic Hydrogenation of Furfural and Quinoline. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2020, 56 (4), 261-267.
- Asaula V. M., Lytvynenko A. S., Mishura A. M., Kurmach M. M., Buryanov V. V., Gavrilenko K. S., Ryabukhin S. V., Volochnyuk D. M., Kolotilov S. V. In situ formation of NiB/MIL-101(Cr) and Pd/MIL-101(Cr) composites for catalytic hydrogenation of quinoline. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 121(36), 108203.
- Asaula V. M., Buryanov V. V., Solod B. Y., Tryus D. M., Pariiska O. O., Kotenko I. E., Volovenko Y. M., Volochnyuk D. M., Ryabukhin S. V., Kolotilov S. V. Catalytic Hydrogenation of Substituted Quinolines on Co-Graphene Composites. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, 47, 6616-6625.
- Burianov V. V., Lega D. A., Makhankova V. G., Volovenko Y. M., Kolotilov S. V., Volochnyuk D. M., Ryabukhin S. V. Multi-faceted commercially sourced Pd-Supported Reduction: A View from Practical Experience. *Journal of Organic and Pharmaceutical Chemistry*, 2022, 20(4), 3-20.
- Іваниця М. О., Литвиненко А. С., Твердий Д. О., Бур'янов В. В., Сотнік С. О., Колотілов С. В., Рябухін С. В., Волочнюк Д. М. Спосіб оцінки активності каталізаторів реакцій гідрування органічних сполук, 124641, 20.10.2021, Бюл.№ 42 .

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Впровадження не планується

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Воловенко Юліан Михайлович
2. Yulian M. Volovenko

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Код за ЄДРПОУ: 02070944

Місцезнаходження: вул. Володимирська, буд. 60, Київ, 01033, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Вовк Михайло Володимирович
2. Mykhailo V. Vovk

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.03

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут органічної хімії Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417325

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 5, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Броварець Володимир Сергійович
2. Volodymyr S. Brovarets

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.10

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В. П. Кухаря
Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 03563790

Місцезнаходження: вул. Академіка Кухаря, буд. 1, Київ, 02094, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Воловенко Юліан Михайлович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Савченко Ірина Олександрівна

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Денисова Наталія Анатоліївна

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна