

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Акмалова Тимура Рикзаевича «Рутениевые карбеновые комплексы с фторсодержащими NHC-лигандами на основе несимметрично замещенных производных имидазола. Синтез и каталитическая активность», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

### 1.4.3 – Органическая химия

Диссертационная работа Акмалова Т.Р. посвящена разработке новых рутений-карбеновых катализаторов с несимметричными фторсодержащими N-гетероциклическими карбеновыми (NHC) лигандами и исследованию их активности в реакциях метатезиса олефинов, а именно: метатезиса с замыканием цикла, метатезисной полимеризации циклооктадиена с раскрытием цикла. За последние несколько десятилетий реакция метатезиса стала эффективным способом создания новых двойных углерод-углеродных связей и в настоящее время широко применяется как в органическом синтезе, так и в синтезе полимеров, в том числе в промышленных процессах. Известно большое число катализаторов метатезиса на основе молибдена, вольфрама, ванадия, ниобия, тантала и др. переходных металлов, однако особое внимание исследователей привлекают металлокарбеновые комплексы на основе рутения, так называемые комплексы Граббса, поскольку они являются однокомпонентными, устойчивыми к кислороду и влаге воздуха, и при этом обладают высокой активностью. Несмотря на то, что на данный момент разработано большое число таких катализаторов, дизайн новых катализаторов метатезиса по-прежнему остаётся актуальной задачей из-за того, что в рамках поиска оптимальных условий реакции метатезиса в синтезе различных органических соединений и полимеров возникает необходимость «тонкой настройки» активности и селективности катализаторов этой реакции. Перспективным инструментом для дизайна катализаторов на основе переходных металлов, в частности, металлокарбеновых катализаторов метатезиса, являются N-гетероциклические карбеновые лиганды. Их преимуществом являются широкие возможности варьирования стерических и электронных свойств, химическая стабильность комплексов с переходными металлами. Необходимо отметить, что катализаторы метатезиса на основе рутения с несимметричными фторзамещёнными NHC-лигандами являются малоизученными и при этом перспективными вследствие их высокой растворимости, повышенной активности в реакции метатезиса с замыканием цикла и возможности регенерации. Исходя из вышесказанного, **актуальность и научно-практическая значимость** рассматриваемой диссертационной работы не вызывает сомнений. **Научная новизна** исследования определяется тем, что автором были

синтезированы и исследованы в реакциях метатезиса ранее неописанные комплексы рутения с ННС-лигандами, такими как ненасыщенные несимметричные фторзамещённые, конформационно жёсткие, а также новыми оригинальными методиками синтеза лигандов.

Диссертационная работа изложена на 106 страницах, обладает традиционной структурой и включает введение, обзор литературы, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, список литературы, включающий 101 библиографическую ссылку, и список научных публикаций.

Во **введении** автором в достаточно полной мере обозначена актуальность, новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Отмечается, что разработанные катализаторы обладают практически важными свойствами, такими как высокая селективность, растворимость и устойчивость. **Обзор литературы** содержит пять разделов. В первых двух разделах подробно рассмотрены особенности N-гетероциклических карбеновых лигандов, обсуждены их разновидности и основные характеристики. В третьем, четвёртом и пятом разделе обзора обсуждаются конкретные работы, посвящённые комплексам рутения с несимметричными ННС-лигандами, содержащими различные заместители при атомах азота: арильные, алкильные и арильные, алкильные с функциональными группами или гетероциклами соответственно. Обзор построен логично и последовательно, и сильной его стороной является подробная вводная часть. Большое внимание уделено рассмотрению методов синтеза ННС-лигандов для рутений-карбеновых комплексов.

Основное содержание диссертационной работы приведено в главе **«Обсуждение результатов»**. В общем и целом, полученные в работе результаты не вызывают сомнений, интерпретированы правильно. Результаты описаны хорошим научным языком, изложены последовательно. Сильной стороной работы является то, она не ограничивается только лишь синтезом катализаторов, но и включает детальное исследование их каталитической активности в процессах метатезиса. Выбор методик синтеза вполне обоснован. Строение синтезированных соединений подтверждено современными физико-химическими методами, такими как ЯМР-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ. Глава **«Обсуждение результатов»** состоит из четырёх разделов. Первый раздел посвящён синтезу комплексов рутения с ненасыщенными несимметричными N-гетероциклическими карбеновыми лигандами. Автором была синтезирована серия катализаторов, различающихся алкильным заместителем. Аналогичные катализаторы уже были ранее синтезированы в ИНЭОС РАН, в группе Осипова С.Н., а новизна синтезированных автором катализаторов состоит в том, что они являются ненасыщенными. Автором была

исследована каталитическая активность полученных катализаторов в реакции метатезиса с замыканием цикла. Второй раздел посвящён катализаторам с конформационно жёсткими NHC-лигандами. Интересным моментом является то, что эти соединения были ранее в работе автора обнаружены в качестве побочных продуктов, однако они сами по себе оказались интересны в качестве лигандов для катализаторов, что и послужило отправной точкой для развития этого направления исследований. Автором была предложена эффективная схема синтеза этих лигандов, и было получено три различных катализатора. Катализаторы были исследованы в реакциях метатезиса с замыканием цикла и кросс-метатезиса, в которых они продемонстрировали довольно высокую селективность. Третий раздел посвящён модификации катализаторов с конформационно жёстким NHC-лигандом путём введения объёмного тиолатного лиганда. Эта модификация была направлена на уменьшение продуктов изомеризации, но в данном случае к ожидаемому результату не привела. Тем не менее, это не уменьшает значимости этого исследования. Четвёртый раздел работы включает исследование активности синтезированных катализаторов в метатезисной полимеризации циклооктадиена. Примечательно, что автор для этих исследований выбрал наиболее перспективные катализаторы из тех, что им были получены в рамках работы, и при этом в полимеризации были опробованы и аналоги катализаторов Граббса второго поколения, и аналоги катализаторов Граббса-Ховейды, и новые катализаторы с конформационно жёсткими лигандами. Полученные экспериментальные данные проанализированы и автором сделан вывод о возможности управления термическими и кристаллическими свойствами полимера путём выбора катализатора. Это направление исследований представляется весьма перспективным, и можно ожидать, что эти катализаторы будут в дальнейшем опробованы также для метатезисной полимеризации других мономеров.

В **экспериментальной части** автором в полной мере приведены использованные в работе методы исследований и анализа, методики синтеза соединений, а также описания экспериментов по исследованию каталитической активности. Методики синтеза написаны лаконично, но чётко. Нет никаких сомнений в том, что их удастся успешно воспроизвести на основании приведённой информации. Все спектры ЯМР описаны достаточно подробно. **Заключение** содержит основные выводы работы, а также перспективы дальнейшего развития исследований. Все выводы являются обоснованными и напрямую следуют из содержательной части работы. **Список литературы** оформлен в соответствии с ГОСТ.

По диссертационной работе у оппонента имеются следующие вопросы и замечания:

1. В обзоре литературы указано, что рутений-карбеновые комплексы с несимметричными ННС-лигандами представляют наибольший интерес как катализаторы метатезиса из-за возможности «тонкой настройки» свойств. Однако симметричные лиганды также обладают такой возможностью. Не совсем понятно, какую специфическую роль играет несимметричность?
2. Катализаторы 6a-6c и 7a-7c аналогичны полученным ранее в ИНЭОС РАН рутений-карбеновым катализаторам с несимметричным фторзамещённым ННС-лигандом, только они являются ненасыщенными. К сожалению, в работе отсутствует сравнение активности насыщенных и ненасыщенных катализаторов в реакции метатезиса с замыканием цикла. Хотелось бы, чтобы автор хотя бы на качественном уровне пояснил, какие катализаторы более активны: насыщенные (полученные ранее) или ненасыщенные (полученные в данной работе)?
3. Из-за отсутствия метильной группы, катализатор 11b чуть менее стерически загружен, чем 11a, следовательно, для него ожидается как более высокая активность, так и скорость инициирования. Однако на самом деле катализаторы 11b и 11c обладают меньшей скоростью инициирования, чем 11a, в реакции метатезиса с замыканием цикла (Рисунки 52, 53). Чем это можно объяснить?
4. В экспериментальной части отсутствует методика метатезисной полимеризации циклооктадиена. Указано, что эти исследования проводили в ИНХС РАН. Однако стоило бы также кратко описать, как осуществляли полимеризацию: в массе, в растворе, с какой концентрацией мономера в реакционной смеси.
5. В Таблице 5 отсутствуют данные о полидисперсности полимеров ( $M_w/M_n$ ). Какое молекулярно-массовое распределение у синтезированных полимеров и как на него влияет катализатор?
6. В тексте работы имеется ряд опечаток, таких что трудно однозначно понять, что имеет в виду автор. 1) Стр. 37, «изопропокси-комплекс 67» Вероятно, имеется в виду «комплекс 68»? 2) Стр. 76, «по сравнению с их дихлоридными предшественниками 12a,b». По-видимому, автор имел в виду соединения «11a,b». 3) Стр. 80-81, комплекс «u-GI». Если u означает “unsaturated” – ненасыщенный, то как катализатор Граббса первого поколения может быть ненасыщенным, если у него два фосфиновых лиганда? Может быть, речь идёт о u-GII?

Все вышеуказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой диссертационной работы. Работа несомненно

является законченным научным исследованием, обладает значительной научной новизной, а её результаты обладают потенциалом для практического применения и дальнейших исследований.

Таким образом, диссертационная работа Акмалова Тимура Рикзаевича «Рутениевые карбеновые комплексы с фторсодержащими ННС-лигандами на основе несимметрично замещенных производных имидазола. Синтез и каталитическая активность» соответствует паспорту специальности 1.4.3 – Органическая химия. По объёму, научной новизне, практической значимости результатов диссертационная работа полностью удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к диссертационным работам (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями, внесёнными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г.)), а её автор, Акмалов Тимур Рикзаевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук



Алентьев Дмитрий Александрович

«20» января 2022 г.

Адрес: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН.

Тел.: +7(495)647-59-27, доб. 3-01.

E-mail: [d.alentiev@ips.ac.ru](mailto:d.alentiev@ips.ac.ru)

Подпись кандидата химических наук, научного сотрудника Алентьева Дмитрия Александровича заверяю.

Учёный секретарь ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, доктор химических наук, доцент



Костина Юлия Вадимовна