

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Андреева Максима Владимировича «**Семичленные цирконациклокумуленовые комплексы цирконоцена. Протолиз и реакции с ненасыщенными органическими соединениями**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

К 70 годам XX века металлоцены из экзотики и объектов достаточно камерного и сугубо научного интереса и касающиеся в основном чисто сэндвичевых соединений и, прежде всего, ферроцена и его производных перешли в разряд практически важных веществ, что существенно повлияло на рост и широту охвата этой области химии в академических исследованиях. Мощнейшим стимулом развития химии металлоценов явилась работа Каминского по полимеризации олефиновых углеводородов на каталитических системах с металлами 4 группы, активированных полиметилалюмоксаном. Среди этих металлов цирконий оказался наилучшим по всем показателям, но особенно по активности каталитических систем, широте их действия, как по используемым мономерам, так и по количеству активации возможных каталитических процессов, и качеству получаемых полимеров, сополимеров и олигомеров. Но все эти практические достижения стали возможны только в результате интенсивной синтетической работы и детального изучения триединства «состав-структура-свойство» металлоценов переходных и непереходных металлов в рамках академических (университетских) исследований. В этом отношении работа М. В. Андреева является безусловным продолжением этого направления работ, но касается она уже не самих ценовых лигандов, а лигандов, завязанных на три фронтальные молекулярные орбитали атома циркония в металлоценовом фрагменте Cp_2Zr .

Цель работы заключается в исследовании реакционной способности семичленных циклокумуленовых комплексов цирконоцена и выяснение возможности их применения в катализе. Чем вызван интерес к этим веществам? Мне, например, он интересен тем, что результаты их исследования могут быть полезны для разработки методов стабилизации все еще загадочного полиморфа углерода - карбина в его кумуленовой форме. Вопрос реальности существования цепочки углеродных атомов с sp -гибридизованными атомами в целом давно снят, но вот вопросы стабилизации этой формы, выделения ее в объеме и определение

строения и свойств по-прежнему актуален. Автора же работы и его руководителя удивила термическая стабильность полученных соединений по сравнению с чисто органическими семичленными углеродными аналогами, не говоря уже об углеродных циклах с кумуленовым типом связи с меньшим числом атомов углерода, что и побудило провести представленную работу. Вывод из полученных автором и литературных данных вполне однозначен – стабилизация этих циклов обеспечивается участием в них атома циркония. Этот вывод обоснован настолько тщательно проведенными и выверенными результатами изучения химических, физико-химических и структурных свойств, что возражать, выискивать некие недостатки можно, но совершенно бессмысленно. При изучении реакций протолиза семичленных цирконациклокумуленовых комплексов соискателем продемонстрирована применимость резонансного описания электронного строения таких комплексов с кумуленовыми и циклопентадиеновыми фронтальными лигандами для анализа их реакционной способности и объяснения их устойчивости. Факт образования таких изомеров доказан результатами изучения взаимодействия семичленных цирконациклокумуленов с диарилкетонами и α -дикарбонильными соединениями (бензил, аценафтенхинон), которые можно интерпретировать как реакцию диарилкетонами с цирконакумуленовой резонансной формой, а реакцию с дикарбонильными соединениями цирконациклопентадиеновой резонансной формой. Можно согласиться с автором, что реакция семичленного цирконациклокумулена 1 с аценафтенхиноном, приводящая при 80°C к образованию десятичленного тетраоксициркоцикла, относящегося к классу металлкраунов, т.е. к расширению цикла, весьма необычна, хотя ранее и наблюдалась в химии комплексов переходных металлов с истинными краун-эфирами, а отсюда и интересна с научной точки зрения. Показано, что промежуточным при образовании циклооктатетраена является соответствующий циклобутадиеп $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_2$, который удалось ввести в реакцию Дильса-Альдера с циклопентадиеном. В работе описаны интересные реакции семичленных цирконациклокумуленов с ацетонитрилом, приводящие в зависимости от соотношения реагентов и времени реакции и при 100°C к образованию цирконаазабициклов и трициклов. Обнаружено, что бензонитрил в сходных условиях реагирует с цирконациклокумуленом с образованием тетразамещенного пиримидина, который можно рассматривать как продукт социклизации двух молекул PhCN с диацетиленом $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$. При этом в присутствии избытка бензонитрила и диацетилена процесс социклизации становится

каталитическим. Описание полученных результатов можно продолжать достаточно долго, но вывод все равно будет однозначен: исследование по теме диссертации проведено на высочайшем экспериментальном уровне как с чисто синтетических позиций, так и с позиций подтверждения составов и строения всех или почти всех получаемых в изученных реакциях веществ. Все выводы работы базируются на мощном фундаменте структурных и спектроскопических данных, так что спорить с автором или высказывать некие сомнения в их правильности совершенно непродуктивно. Иными словами – достоверность полученных результатов и их научная новизна не вызывают никаких сомнений.

С моей точки зрения единственным слабым местом в диссертационной работе М. Андреева является последняя глава, посвященная каталитическим свойствам семичленных цирконоценов. Это скорее попытка придать работе некую практическую направленность, чем разработка реально значимого каталитического процесса. Выбранный для этой цели субстрат (мономер) ϵ -капролактон малоинтересен хотя бы потому, что полимеризуется в присутствии очень многих и гораздо более простых и доступных катализаторов. Единственной причиной использовать в качестве катализатора полученные автором цирконоцены, был бы синтез необычного по свойствам полимера. Но ничего необычного в их свойствах не отмечено, более того, и сами условия проведения этого процесса отработаны очень поверхностно. Например, вызывает некоторое удивление, что при соотношении $\epsilon:1 = 1000:1$ выход полимера больше, чем при соотношении $500:1$. Такое бывает, когда с уменьшением концентрации катализатора активность системы растет. Но в таких случаях делают более мелкие шаги в меняемых режимах. Следует также отметить, что осталось вообще не выясненным даже в предположительном плане, что же является активным началом в этом процессе, а вариантов очень много.

Имеется также замечание к названию работы. Мне в нем представляется излишним дважды повторенное слово «цирконо». Достаточно было бы использовать слово «цирконоценкумуленовые» или словосочетание «кумуленовые комплексы цирконоцена». Но все эти замечания никак не снижают высочайшего научного качества всей работы, открывающей новые свойства и возможности всех металлоценов как уникального класса химических соединений, и в этом смысле только в частности для цирконоценов, на которых проведено это исследование.

Таким образом, диссертационная работа Андреева М.В. соответствует критериям, предъявляемым к диссертационным работам по п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Главный научный сотрудник химического
Факультета МГУ имени М.В. Ломоносова
зав. лабораторией химии высоких давлений,
профессор
119991, Москва, Ленинские горы,
Химический факультет МГУ,
84959393691 раб, +79161117930 моб.
bmbulychev@gmail.com

Б.М. Булычев

