

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.

Диссертационное исследование М.В.Андреева посвящено исследованию реакционной способности семичленных цирконациклокумуленовых комплексов, исследованию строения продуктов их реакций с различными классами непредельных соединений, выяснению возможности применения цирконациклокумуленовых комплексов в катализе.

Актуальность темы исследования обусловлена, в первую очередь, значительным вниманием химиков металлооргаников к реакционной способности и особенностям молекулярной структуры напряженных металациклических кумуленов на основе цирконоценов, обусловленное, в том числе, их удивительно высокой стабильностью, по сравнению с органическими аналогами. Изучение соединений такого типа крайне важно для формирования представлений о фундаментальных особенностях химической связи в органических производных d-элементов.

Несомненна и *практическая значимость* диссертационной работы. Автором предложена реакция семичленного цирконациклокумулена с аценафтенхиноном, приводящая к образованию десятичленного тетраоксицирконацикла - разновидности металлакранов. Обнаружено, что бензонитрил при реакции с цирконациклокумуленом **1** приводит к образованию тетразамещенного пиримидина, являющегося продуктом социклизации двух молекул бензонитрила с бистриметилсилилдиацетиленом. Показано, что семичленные цирконациклокумулены катализируют полимеризацию ϵ -капролактона с раскрытием цикла.

Не вызывает сомнений *научная новизна* представленного диссертационного исследования. Автором впервые исследовано взаимодействие семичленных цирконациклокумуленов с диарилкетонами (бензофенон, флуоренон) и α -дикарбонильными соединениями (на примере бензила и аценафтенхинона),

установлено различие механизма реакции для этих двух классов соединений, показано, что с диарилкетонами исходные цирконациклы реагируют в кумуленовой форме, а с дикарбонильными соединениями в цирконациклопентадиеновой.

Диссертационная работа выполнена в лаборатории металлокомплексной активации малых молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Диссертация изложена на 95 страницах, содержит 17 рисунков, 2 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (43 наименования).

Обсуждению основных результатов работы предшествует литературный обзор, посвященный анализу сведений о методах синтеза, строении и реакционной способности семичленных металациклокумуленовых комплексах циркония.

Литературный обзор диссертации дает достаточно полное представление о современном уровне достижений в данной области. В качестве замечания можно отметить достаточно скромный объем литературного обзора, следует признать, что объективной причиной этого является достаточно узкая направленность обзора и его концентрация на жестко детерминированном типе органических производных цирконоценов. Тем не менее, вероятно, выбор более широкой темы для написания литературного обзора был бы более уместен.

В разделе обсуждение результатов приводятся данные о реакциях семичленных цирконациклокумуленов с протонодонорными реагентами, соединениями с двойной связью $C=C$ и $C=N$, катализе полимеризации ϵ -капролактона под действием цирконациклокумуленов. Особый интерес вызывают реакции с нитрилами и, в особенности, приводящая к образованию пиримидина реакция с бензонитрилом. Каталитический вариант реализации данного процесса особенно интересен. Также показана возможность использования цирконациклокумуленовых комплексов в катализе полимеризации капролактона с раскрытием цикла.

Достоверность данных представленной работы не вызывает сомнений, для характеристики полученных соединений использованы современные физико-химические методы, включая ИК-, КР-, масс-, ЯМР-спектроскопию. Все ключевые соединения охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа, особо следует отметить большой объем рентгеноструктурных данных, представленных в работе.

Представленная работа не вызывает замечаний принципиального характера. Основное замечание касается, обсуждаемого в диссертации, процесса полимеризации ϵ -капролактона под действием комплексов **1** и **17**, (**1** и **22** в автореферате). Согласно приведенным данным, для комплекса **1**, выход полимера при 100°C возрастает при уменьшении соотношения мономер : катализатор. Это наблюдение достаточно необычно и требует более развернутого комментария. Следовало бы обсудить воспроизводимость таких результатов, (из описания полимеризационных тестов неясно, являются ли приведенные характеристики результатами однократных экспериментов, или же это средние значения по серии экспериментов). Для соединения **17** (**22** в автореферате) приведенные данные экспериментов с разным соотношением мономер : катализатор также различаются и по времени проведения полимеризации, что делает затруднительным корректное сравнение.

Приведенный на стр. 72 предполагаемый механизм каталитического синтеза пиримидина **68** (в автореферате **39**, стр. 21), хотя и представляется вполне логичным, тем не менее носит спекулятивный характер, было бы крайне желательно обсудить, хотя бы, косвенные экспериментальные доказательства предложенного механизма.

Важнейшие длины связей и величины валентных углов автор приводит в подписях к рисункам соответствующих молекулярных структур, тем не менее, было бы полезно привести в экспериментальной части стандартные таблицы с данными экспериментов рентгеноструктурного анализа.

Следует высказать также некоторые замечания, связанные с изложением материала и способом его представления.

Стр. 5. $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_4$ – трудно воспринимаемые формулы замещенных циклобутана и циклооктатетраена.

Стр. 9. Трудно воспринимаемая формула одного из продуктов реакции $[\text{nBu}]$

Стр. 78. Указано, что «Молекулярную массу поли- ϵ -капролактона определяли на жидкостном хроматографе HP 1090.» - непонятно, каким образом это было сделано, следовало бы, как минимум, указать тип используемой хроматографической колонки.

Высказанные замечания носят частный характер и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов на Российских и международных конференциях. Публикации и автореферат полностью отражают основное содержание и результаты диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Андреева М.В. по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности и научной новизне 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, Андреев Максим Владимирович, достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (Химические науки).

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Телефон: +7 499 135 5343

Адрес электронной почты: roiter@yandex.ru

Официальный оппонент

Старший научный сотрудник

Института органической химии им. Н.Д.Зелинского

Российской академии наук,

кандидат химических наук, доцент

16 сентября 2020 г.

/Д. М. Ройтерштейн /

Подпись Ройтерштейна Д.М. заверяю

Ученый секретарь

ИОХ РАН, к.х.н.



/И. К. Коршевец /