

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Андреева Максима Владимировича  
«Семичленные цирконациклокумуленовые комплексы цирконоцена.  
Протолиз и реакции с ненасыщенными соединениями»,  
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по  
специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Металлоорганическая химия комплексов металлов 4 группы, в частности, циркония, с сопряженными (поли)енинами и полиинами привлекает пристальное внимание исследователей благодаря их относительно высокой стабильностью по сравнению с соответствующими органическими аналогами – повышенная стабильность обусловлена несколькими возможностями координации ненасыщенного органического фрагмента к атому циркония. Такие соединения способны вступать в высокоселективные превращения, сопровождающиеся разрывом связей углерод-углерод и/или формированием новых связей углерод-углерод и углерод-гетероатом. Изучение химических свойств таких соединений, в частности выбранных семичленных цирконациклокумуленовых комплексов, может лечь в основу современных синтетических методов создания полиненасыщенных соединений, что делает диссертационное исследование Андреева М. В. своевременным и актуальным.

На примере выбранных семичленных цирконациклокумуленовых комплексов цирконоцена автором изучена реакционная способность этого класса соединений в условиях протолиза под действием HCl и в условиях сочетания с карбонильными соединениями, нитрилами и *N*-бензилиденанилином. Используя реакции протолиза, автор работы убедительно показал, что описание подобных комплексов с помощью резонансного гибрида кумуленовой и цирконациклопентадиеновой форм, с координированной ацетиленовой группой является удобной моделью для объяснения их реакционной способности. Диссертантом показано, что реакции выбранных семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с карбонильными соединениями приводят к необычным цирконациклам, из которых в свою очередь, после протолиза могут быть получены труднодоступные органические соединения, например, цис-[3]кумуленовые диолы. Обнаруженная социклизация двух молекул бензонитрила с бис(триметилсилил)диацетиленом с образованием тетразамещенного пиримидина, катализируемая цирконоценом, представляет практическую значимость, так как может стать основой нового метода синтеза замещенных пиримидинов. Прочтение автореферата оставляет четкое представление об объеме и содержании проведенных исследований, научной новизне и высокой практической ценности полученных результатов.

При прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Используемый при протолизе выбранных соединений растворитель влияет на соотношение органических продуктов реакции. Имеются ли соображения какой фактор ответственен за изменение соотношения? Является ли полученная смесь соединений **6** и **7** равновесной и возможна ли изомеризация выделенных полиненасыщенных соединений в аналогичных условиях в отсутствие соединения циркония (схема прототропного равновесия на стр. 4 автореферата)? Предпринимал ли автор попытки изомеризовать **8** в **9** и наоборот в условиях кислотного катализа?

2. На схемах на стр. 10 (вверху) и 15 (внизу) изображены предполагаемые равновесия с участием комплекса **1**. Условия, в которых равновесия реализуются близки (100°C и

105° C), однако приводят к различным изомерным соединениям **20** и **31**. Означает ли это, что **20** и **31** одновременно присутствуют в смеси?

3. В автореферате отсутствуют данные, подтверждающие помежуточное образование бирадикала **28**, димеризация которого, по мнению автора, приводит к образованию соединения **25**.

4. Действительно ли для установления структуры соединений все спектры ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  регистрировались «без развязки от протонов»?

5. В качестве замечания можно отметить техническую сторону оформления автореферата: отсутствие нумерации у большинства схем, отсутствие нумерации у части соединений, ошибки в нумерации таблиц. Для упрощения восприятия, предполагаемые интермедиааты следовало бы поместить в квадратных скобках на синтетических схемах. Кроме того, отсутствие четко сформулированных конкретных задач в рамках поставленной цели так же затрудняет понимание работы.

Заданные вопросы и высказанные замечания носят дискуссионный характер и несколько не снижает общего положительного впечатления от представленной работы. Цель диссертационного исследования достигнута. Полученные результаты прошли апробации на ряде конференций общероссийского и международного уровней, опубликованы в высокорейтинговых научных журналах и имеют большой научный и практический интерес.

Анализ материала диссертации, представленного в автореферате, позволяет с уверенностью заключить, что диссертационная работа Андреева М. В. является завершённым исследованием, оно выполнено на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне и вносит серьёзный вклад в развитие элементоорганической химии. В целом, по объёму, актуальности, научной новизне и достоверности полученных результатов диссертационная работа полностью соответствует критериям, установленным п. 9-14 «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, а её автор, Андреев Максим Владимирович, достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

01.10.2020

Кинжалов Михаил Андреевич

к. х. н., доцент Кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26

E-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ

НАЧАЛЬНИК ОТ

Н. И. МАШТЕП



Текст документа размещен  
в открытом доступе  
на сайте СПбГУ по адресу  
<http://spbu.ru/science/expo...>

ДОКУМЕНТ  
ПОДГОТОВЛЕН  
ПО ЛИЧНОЙ  
ИНИЦИАТИВЕ