

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. директора Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,



Д.х.н., проф. РАН

Туктаров А. Р.

14 сентября 2020 г.

Отзыв ведущей организации

Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по диссертационной работе Андреева Максима Владимировича «Семичленные цирконациклокумуленовые комплексы цирконоцена. Протолиз и реакции с ненасыщенными органическими соединениями», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

1. Актуальность работы.

Органические соединения переходных металлов всегда привлекали внимание химиков своими нетривиальными превращениями, которые трудно было описать в рамках классической органической химии. Отчасти это связано с ограничениями теории валентностей Кекуле, на основании которой была создана теория химического строения Бутлерова. Оказавшись необычайно плодотворными в области органической химии, эти представления оказались плохо применимы в металлорганической химии. Использование теории резонанса, а вслед за ней и квантовой химии частично преодолели проблемы описания электронного строения органических соединений переходных металлов, однако специфический аппарат этих подходов до сих пор не получил должного распространения среди химиков, что особенно касается методов квантовой химии. Семичленные металлациклокумуленовые соединения, которые в пору назвать комплексами, представляют собой особо сложные, неоднозначные и, следовательно, интересные объекты исследования с точки зрения необычности электронной структуры и возможных превращений. Результаты их изучения могут создать научную основу

для дальнейшего развития химии напряженных металлациклов и их успешного применения в синтезе и катализе. Таким образом, поставленная перед диссертантом проблема, несомненно, является важной и актуальной.

2. Научная новизна.

Научная новизна работы состоит в том, что автор впервые осуществил взаимодействие семичленных цирконациклокумуленов с диарилкетонами и α -дикарбонильными соединениями (бензил, аценафтенхинон), получив и надежно охарактеризовав новые типы цирконациклических соединений. Впервые обнаружены интересные реакции семичленных цирконациклокумуленов с ацетонитрилом и бензонитрилом, приводящие к образованию цирконаазабициклов, трициклов и, в случае бензонитрила, тетразамещенного пиримидина. Впервые установлено, что семичленные цирконациклокумулены способны катализировать полимеризацию ϵ -капролактона с раскрытием цикла.

3. Основное содержание.

Диссертация Андреева М.В. состоит из введения, литературного обзора, обсуждения собственных результатов исследований, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

Литературный обзор на тему «Семичленные металлациклокумулены. Синтез, строение и реакционная способность» включил в себя анализ 30 литературных источников. Несмотря на лаконичность, обзор дает хорошее представление о предмете обсуждения.

Свои исследования, изложенные в главе 2 диссертации, автор начинает с исследования протолиза семичленных цирконациклокумуленов. Подробно изучен протолиз семичленных цирконациклокумуленовых комплексов цирконоцена раствором HCl в диоксане. Постулируется, что полученные результаты хорошо согласуются с описанием электронного строения таких комплексов как резонансного гибрида цирконациклокумуленовой и цирконациклопентадиеновой граничных структур.

Во второй подглаве второй главы диссертации автор описывает результаты, полученные при исследовании реакции семичленных цирконациклокумуленовых комплексов с карбонильными соединениями. Показано, что взаимодействие семичленных цирконациклокумуленов с диарилкетонами приводит к образованию девятичленных диоксацирконациклов. Реакцией семичленного цирконациклокумуленового комплекса с $(\text{PhCO})_2$ автором получен девятичленный диоксацирконацикл, а при взаимодействии с аценафтенхиноном -

одиннадцатичленный триоксацирконацикл. Интересно, что при проведении последней реакции при 80°C образуется десятичленный тетраоксицирконацикл и октазамещенный триметилсилилзамещенный циклооктатетраен.

В следующей подглаве раздела “Обсуждение результатов” автор рассматривает реакцию цирконациклокумуленового комплекса Бухвальда с *N*-бензилиденанилином, в результате которой селективно образуется цирконаазациклопентеновый металацикл.

В четвертой подглаве второй главы диссертации автор переходит к описанию результатов, полученных при изучении реакции семичленных цирконациклокумуленов с нитрилами. Впервые показано, что при взаимодействии цирконациклокумуленов ацетонитрилом при 100°C образуются цирконаазаби- и трициклы. Бензонитрил в условиях реакции дает тетразамещенный пиримидин.

Важный с практической точки зрения результат был получен диссертантом в последней подглаве раздела “Обсуждение результатов”. Обнаружено, что цирконациклокумуленовые комплексы способны катализировать полимеризацию ϵ -капролактона с раскрытием цикла.

В третьей главе (экспериментальная часть) подробно описаны методики проведения экспериментов.

Работа изложена на 95 стр., включая 17 рисунков и 2 таблицы. Список цитируемой литературы включает 43 наименования.

4. Практическая значимость работы и степень обоснованности выводов и рекомендаций.

Практическая значимость проведенных исследований заключается в разработке новых эффективных методов синтеза ранее труднодоступных цирконациклических комплексов. Показано, что семичленные цирконациклокумулены способны катализировать полимеризацию ϵ -капролактона с раскрытием цикла.

Высокая достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений. Выводы от строения синтезируемых соединений сделаны автором на основании данных, полученных с применением современных методов идентификации: РСА, 1D и 2D ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии. Все выводы диссертационной работы не противоречат фундаментальным принципам современной органической и физической химии.

5. Публикации, отражающие основное содержание диссертации.

По теме диссертации опубликованы 5 статей в отечественных и международных журналах, рекомендованных ВАК, и 5 тезисов докладов. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно передают содержание диссертации.

6. Замечания к диссертации.

В целом, диссертационная работа производит хорошее впечатление, обусловленное, главным образом, качественным выполнением ее экспериментальной части. Строение большинства полученных соединений доказано методом РСА и не вызывает сомнений.

В то же время, рассуждения о механизмах реакций в разделе “Обсуждение результатов”, основанные на теории резонанса, являются малоубедительными. В большинстве случаев ее использование сводится к свободному утверждению о том, что цирконациклокумулены в одних реакциях реагируют в своей кумуленовой резонансной форме, а в других – в виде цирконациклопентадиеновой резонансной формы. Действительно, существуют примеры, когда теорию резонанса используют плодотворно, объясняя каким образом природа субстрата или растворителя способствует проявлению той или иной резонансной формы в реакции, однако в представленной диссертационной работе такие рассуждения отсутствуют. Более того, представляется некорректным выражение, что вещество может реагировать в какой-либо резонансной форме, ведь это только воображаемое состояние. Такое вот отношение к резонансным формам как к таутомерам проходит через всю диссертационную работу. Интересно, что при обсуждении реакций таких сложных неклассических объектов, характеризующихся множественными реакционными маршрутами, диссертанту удалось ни разу не использовать такие термины как “нуклеофильный”, “электрофильный”, “заряды”, “орбитали”, “скорость”, “константа”, “термодинамический”, “кинетический”. И в то же время, реакционная способность цирконациклокумулена может быть хорошо изучена именно методами квантовой химии. Так, в рамках теории граничных орбиталей с помощью индексов Фукуи можно определить основные реакционные центры и, рассмотрев возможные переходные состояния, выявить факторы, определяющие различные реакционные маршруты.

К несущественным недостаткам диссертационной работы можно отнести отсутствие логичности изложения в первых двух подглавах раздела “Обсуждение результатов”, что проявляется в отсутствии явной постановки задачи, а также выводов.

Кроме того, в автореферате автор не указал личный вклад в работу, как предписано в п.25 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 (Постановление Правительства РФ № 842).

Однако все вышеупомянутые замечания не затрагивают сути достижений автора и носят рекомендательный характер. В целом диссертационная работа заслуживает высокой оценки.

7. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов.

Полученные в диссертационной работе новые данные о методах синтеза ранее труднодоступных цирконациклических комплексов на основе реакции цирконациклокумулена с ненасыщенными органическими соединениями представляют несомненный интерес для специалистов в области металлоорганической химии. С полученными данными целесообразно ознакомить следующие организации: МГУ им. М. В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Иркутский институт органической химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

8. Заключение по диссертации.

Диссертационная работа Андреева Максима Владимировича «Семичленные цирконациклокумуленовые комплексы цирконоцена. Протолиз и реакции с ненасыщенными органическими соединениями», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений является цельной, законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком профессиональном уровне.

Содержание диссертации соответствует задачам, сформулированным в формуле специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений: «Установление взаимосвязей между строением и свойствами элементоорганических соединений» и «Изучение строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений».

По актуальности, научной новизне, практической значимости и объему проведенных исследований диссертационная работа Андреева М.В. соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических

наук, а ее автор, Андреев Максим Владимирович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа обсуждена и одобрена на семинаре ИНК УФИЦ РАН 10 сентября 2020 г. (Протокол № 12).

Ф.И.О. составителя:
Почтовый адрес:

Джемилев Усеин Меметович
ИНК РАН, 450075, г. Уфа,
проспект Октября, д. 141
(8)347-284-27-50

Телефон:
Адрес электронной почты:
Наименование организации:

ink@anrb.ru
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Должность:

главный научный сотрудник
лаборатории каталитического синтеза, доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН

Ф.И.О. составителя:
Почтовый адрес:

Рамазанов Ильфир Рифович
ИНК РАН, 450075, г. Уфа,
проспект Октября, д. 141
(8)347-284-27-50

Телефон:
Адрес электронной почты:
Наименование организации:

ilfir.ramazanov@gmail.com
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Должность:

ведущий научный сотрудник
лаборатории каталитического синтеза, доктор химических наук, профессор РАН

Подпись *Джемилева У. М., Рамазанова И. Р.*
ЗАВЕРЯЮ
УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИНКУФИЦ РАН
Д. С. КАРАМЗИНА