

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНЭОС РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифонов А.А.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова»
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)**

Диссертационная работа «Семичленные цирконацикломуленовые комплексы цирконоцена. Протолиз и реакции с ненасыщенными органическими соединениями» выполнена в лаборатории металлокомплексной активации малых молекул. В период подготовки диссертации соискатель, Андреев Максим Владимирович, работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова» Российской академии наук, в лаборатории металлокомплексной активации малых молекул в должности инженера-исследователя, младшего научного сотрудника.

В 2016 году Андреев М.В. окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» по специальности «Химия».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2018 г. федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Институтом элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова» Российской академии наук.

Научный руководитель – Бурлаков Владимир Васильевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова» Российской академии наук, лаборатория металлокомплексной активации малых молекул, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук.

В ходе обсуждения были заданы следующие вопросы:

— доктор химических наук Ахрем И.С.: «Какие еще карбонильные соединения, кроме бензофенона, флуоренона, бензила и аценафтенхинона вы испытывали в реакциях с цирконациклокумуленовыми комплексами?»

— кандидат химических наук Тугашов К.И.: «Пробовали ли вы ловить образующийся циклобутadiен активированным олефином?»

— доктор химических наук Устынюк Н.А.: «Для каких еще металлов, кроме циркония, описаны подобные металациклокумуленовые комплексы?»

— кандидат химических наук Юнусов С.М.: «Были ли попытки доказать наличие равновесия при 100°C между семичленным цирконациклокумуленовым комплексом, ацетиленовым комплексом и свободным диацетиленом, а также между соответствующим пятичленным цирконациклокумуленом?»

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа Андреева М.В. создает научную основу для дальнейшего развития химии напряженных металациклов и их успешного применения в синтезе и катализе.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановка задач и их решение, разработка методов синтеза, проведение экспериментов, анализ и публикация полученных результатов.

Научная новизна и практическая значимость работы При изучении реакций протолиза семичленных цирконациклокумуленовых комплексов продемонстрирована применимость вышеуказанного резонансного описания электронного строения таких комплексов для анализа их реакционной способности. Впервые исследовано взаимодействие

семичленных цирконациклокумуленов с диарилкетонами и α -дикарбонильными соединениями (бензил, аценафтенхинон) и показано, что в то время как с диарилкетонами исходные цирконациклы реагируют в своей кумуленовой резонансной форме, в реакциях с дикарбонильными соединениями вовлекается их цирконациклопентадиеновая резонансная форма. Особенно интересна реакция семичленного цирконациклокумулена Бухвальда с аценафтенхиноном, приводящая при 80°C к образованию десятичленного тетраоксициркоцикла, относящегося к классу металакраунов, и октазамещенного циклооктатетраена $[(\text{Me}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)]_4$. 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. На примере реакции цирконациклокумуленового с N-бензилиденанилином продемонстрирована способность таких цирконациклов реагировать с соединениями, содержащими двойную C=N-связь. Найдены интересные реакции семичленных цирконациклокумуленов с ацетонитрилом, приводящие при 100°C к образованию цирконазабициклов и трициклов в зависимости от соотношения реагентов и времени реакции. Обнаружено, что бензонитрил, в отличие от ацетонитрила, реагирует в сходных условиях с цирконациклокумуленом Бухвальда 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. Установлено, что семичленные цирконациклокумулены способны катализировать полимеризацию ϵ -капролактона с раскрытием цикла.

Все исследования, описанные в диссертации, выполнены лично автором или при его непосредственном участии, а результаты этих исследований вполне достоверны, так как базируются на полученных

соискателем экспериментальных данных и подтверждаются результатами других ученых, работающих в данной области науки.

Основное содержание работы отражено в 5 публикациях в журналах, рекомендованных ВАК, в 5 тезисах сборников докладов научных конференций.

Диссертация «Семичленные цирконациклокумуленовые комплексы цирконоцена. Протолиз и реакции с ненасыщенными органическими соединениями» АНДРЕЕВА МАКСИМА ВЛАДИМИРОВИЧА полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 № 1093, предъявляемых к диссертационным работам на соискание **ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08** – химия элементоорганических соединений.

Заключение принято на расширенном заседании коллоквиума лаборатории металлокомплексной активации малых молекул №106, с участием двух членов диссертационного совета от 24 марта 2020 г.

На заседании присутствовало 12 человек:

зав. лаб., д.х.н., проф. Шур В.Б. (член совета); в.н.с., д.х.н. Бурлаков В.В.; зав. лаб., д.х.н., Белоусов Ю.А.; зав. лаб., д.х.н., Устынюк Н.А. (член совета), д.х.н. Ахрем И.С.; с.н.с., к.х.н. Миначева М.Х.; с.н.с., к.х.н. Тихонова И.А.; с.н.с., к.х.н. Юнусов С.М.; с.н.с., к.х.н. Тугашов К.И.; н.с., к.х.н. Калюжная Е.С.; н.с., к.х.н. Богданов В.С.; ст.лаб. Нуржанова Е.Р.

Результаты голосования:

«за» - 12 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Председатель коллоквиума

д.х.н. проф. Шур В. Б.

Ученый секретарь коллоквиума

к.х.н. Богданов В.С.