

ОТЗЫВ
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
о диссертационной работе Бушкова Николая Сергеевича на тему:
«ИМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА,
ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА SiO_2 , КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений
(химические науки)

Введение. Метатезис гетероолефинов и гетероалленов, особенно, в каталитическом варианте, позволяет синтезировать малодоступные или совсем недоступные другими путями молекулы с кратными связями между гетероатомами и/или углеродом. Учитывая уже известные подходы к дизайну каталитической идеи в этой области науки, можно предполагать, что переход от гомогенного катализа к катализу нанесенными (каким-то методом) на гетерогенный носитель катализаторами ведет к улучшению работы всей системы, учитывая определенные преимущества гетерогенного катализа, в том числе, и для потенциальных промышленных применений. Однако в этой области (как и во многих других) невыясненными остаются, как минимум, два ключевых вопроса – какой катализатор выбрать и каким образом закрепить его на носителе. Так как ни один из этих вопросов на настоящем этапе развития науки не может быть решен теоретически, их необходимо изучать экспериментально. В этой связи, *актуальной* можно назвать представленную на рассмотрение работу Бушкова Н.С., посвященную созданию и изучению свойств новых катализаторов гетерометатезиса, включая закрепленные на гетерогенном носителе.

Основная часть отзыва. Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждений, экспериментальной части, выводов, списка литературы. Работа изложена на 185 страницах печатного текста, содержит 72 схемы, 16 рисунков, 7 таблиц и 179 ссылок на источники литературы.

Обзор литературы содержит разделы, посвященные рассмотрению различных типов реакций гетерометатезиса, протекающих как стехиометрически, так и в условиях гомогенного или гетерогенного катализа. Автор последовательно рассматривает стехиометрические варианты имидо-имидного, оксо-имидного метатезиса, метатезиса типа гетеро-ены или гетеро-ины; затем переходит к каталитическим вариантам – примерно в той же последовательности. Обзор написан хорошим языком, легко читается. Самое главное – в конце приводится заключение, в котором автор делает обоснованный вывод о преимуществах оксо-имидного метатезиса, а также о перспективности применения закрепленных на поверхности гетерогенного носителя катализаторов с использованием подходов т.н. «металлоорганической химии на поверхности» (Surface Organometallic Chemistry, SOMC), подразумевающих ковалентную фиксацию (*графтинг*) молекулярных металлокомплексных предшественников на поверхности подложки.

На основании проведенного обзора литературы и базируясь на разработках лаборатории, в которой работал автор, была сформулированы следующие **цели и задачи**:

- Получение подходящих для иммобилизации имидных комплексы титана, их гетерогенизация с использованием частично дегидроксилированного аэросила (SiO_{2-700}) в качестве подложки и полная характеристика полученных материалов физико-химическими методами. Оценка каталитической активности полученных материалов в модельной реакции гетерометатезиса, сопоставление с известными катализаторами;
- Варьирование L-лигандов в составе привитых комплексов титана для выявления их роли и влияния на каталитическую активность. Определение направления дальнейшего поиска потенциально более эффективных катализаторов на основе анализа совокупности полученных данных;

- Распространение методологии оксо-имидного гетерометатезиса на различные классы органических оксо-субстратов;
- Поиск альтернативных, более доступных и устойчивых каталитических систем и оценка диапазона синтетических приложений катализируемых ими реакций гетерометатезиса.

Собственные результаты автора и их обсуждение можно найти в разделе **Обсуждение результатов**. После прочтения этого раздела создается понятное положительное впечатление об основных достижениях диссертации в плане **научной новизны** и **практической значимости** исследования, а также это позволяет сформулировать утверждение о том, что *цель работы достигнута*, а сопутствующие ей *задачи выполнены*.

Действительно, графтингом растворимых молекулярных предшественников $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2\text{L}_n$ (Me_2Pyr = 2,5-диметилпирролид; L = py или dmap , n = 2; L = bipy , n = 1) на дегидроксилированный при 700°C аэросил (SiO_{2-700}) получены и всесторонне охарактеризованы первые примеры монопривитых к поверхности носителя имидных комплексов титана унифицированного строения $(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})\text{L}_n$. Это достижение, вкупе с изучением новых типов катализаторов в модельных реакциях, позволило автору далее существенно расширить синтетические возможности оксо-имидного гетерометатезиса для получения кетиминов и дииминов серы. Следует отметить, что впервые продемонстрирована возможность имидо-дезоксигенирования лактонов и циклических имидов дикарбоновых кислот. Впервые выявлены особенности графтинга диимидных комплексов вольфрама $\text{W}(=\text{NR})_2\text{X}_2$ (R = $t\text{Bu}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; X = CH_2CMe_3 , $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, Me_2Pyr) на поверхности SiO_{2-700} , в том числе, показано преимущество использования пирролидного фрагмента по сравнению с алкильными в качестве уходящей при хемосорбции группы.

Особо хотел бы отметить методическую составляющую работы Бушкова Н.С. Автор вначале, после формулирования «каталитической идеи», проводит синтез растворимых форм катализаторов и их полноценную характеристику, включая тестирование в модельной реакции. Затем изучает возможности ковалентной прививки комплексов на поверхности силикагеля и тоже проводит полноценную характеристику. Следующим этапом является тестирование катализаторов с выбором лидера. С последним проводят изучение субстратных возможностей и ограничений, причем, в данной работе варьируя два компонента реакции – карбонилсодержащий и анилинсодержащий.

Очень важным заключением оппонент считает следующее: определено место титана и вольфрама в ряду активности гетерогенных катализаторов оксоимидного гетерометатезиса на основе разных переходных металлов: $V < Mo < W < Ta < Ti$. С другой стороны, значимость работы, безусловно, определяется разработкой новых оригинальных синтетических подходов на основе каталитического гетерометатезиса к таким классам азотсодержащих соединений, как кетимины (включая функционализированные карбо- и гетероциклические, а также металлоорганические), имидаты, имидины, и диимины серы. В частности, следует упомянуть успешно проведенные реакции имидирования лактонов и имидов. Ну, и заслуживает упоминания замена карбонила на имин в случае халкона (продукт **1t**).

В разделе **Экспериментальная часть** подробно описаны методики осуществления синтетических операций и проведения каталитических тестов, а также использованные методы анализа и характеристика соединений. В ходе выполнения работы автором исследования были использованы следующие основные инструментальные методы анализа: спектроскопия ЯМР растворная и твердотельная; РСА; ИК-спектроскопия; газовая хроматография + ГХ-МС; масс-спектрометрия высокого разрешения, элементный анализ. Таким образом, *степень достоверности* полученных экспериментальных и теоретических результатов *не вызывает сомнений*.

Завершается работа **Заключением**, в котором суммированы и обобщены полученные автором результаты в виде **выводов** из проделанной работы.

По материалам диссертационной работы опубликовано 11 научных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 3 тезиса докладов на конференциях международного и всероссийского уровня. Таким образом, можно заключить, что работа Бушкова Н.С. прошла многоэтапную апробацию на разных уровнях, следовательно, представленные в диссертации результаты являются объективными и обоснованными.

Положения, выносимые на защиту, полностью отвечают полученным результатам и выводам.

При чтении диссертации и автореферата возникли некоторые **вопросы и замечания**, которые не являются принципиальными, а, скорее, могут стать основой для плодотворной дискуссии:

- *Общие положения* – оппонент привык видеть отдельно сформулированную **цель работы** в несколько иных формулировках, нежели в данной диссертации;
- *Общие положения (стр. 10 диссертации)* – что автор имеет в виду, говоря «выведены на качественно новый прикладной уровень»?
- *Обзор литературы, стр. 66* – приведено значение « ~ 0.7 (SiOH)/нм²» – это много или мало? Можно ли рассчитать заполняемость поверхности – как силанольными группами, так и уже привитыми (явно более объемными) комплексами так, чтобы эффективность работы гетерогенного катализатора была максимальной?
- *Обсуждение результатов, Рис. 8* – параметр «нуклеофильности» имида, введенный на стр. 63, здесь почему-то не обсуждается, хотя из рисунка видно, что химсдвиги углеродов *трет*-бутильной группы не изменяются при переходе от раствора на поверхность;

- *Обсуждение результатов, стр. 78-79 и схема 51* – оппоненту видится вполне закономерное изменение выходов продуктов реакций в зависимости от природы заместителя в *пара*-положении сульфиниламина (если не принимать во внимание фразу автора об «увеличенной склонности к гидролизу»);
- *Обсуждение результатов, формулировки про общую сравнительную активность катализаторов* – я бы на месте автора объединил в конце Обсуждения Таблицы 3 и 7 и проанализировал бы полученные данные;
- *Редакторские и стилистические*: рецензент впервые видит в списке сокращений фразы «произвольный алкил», «произвольный арил» (стр. 6); оппонент нашел всего три пропущенные запятые; Рис. 1 – что означает «Изменение энергии граничных орбиталей... при движении по Периодической таблице»? На схеме 51 у диоксида серы пропущен знак «2»; «десульфуризация» (стр. 90); что такое «квантификация» (стр. 101)?
- *Рекомендации* – можно попробовать самостоятельный синтез кремнеземов, чтобы получать (возможно!) иные результаты; пристальнее разобраться в результатах, представленных на схеме 55 – почему же *пара*-метокси ведет себя так странно?

Несмотря на приведенные замечания и вопросы, оппонент считает, что работа выполнена большая, и она по своим базовым результатам может быть принята как работа, соответствующая уровню диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. Характеризуя диссертацию в целом, можно сказать, что в рецензируемой научно-квалификационной работе на основании выполненных автором исследований разработаны положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области оксо-имидного метатезиса, нацеленное на разработку нового общего подхода к органическим имидам и имидам.

Автореферат и публикации полностью соответствуют диссертации.

Работа соответствует паспорту заявленной научной специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений по направлениям исследований №№ 1, 2, 6, 7.

Диссертационная работа Бушкова Н.С. «ИМИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА, ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ НА SiO_2 , КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ОКСО-ИМИДНОГО ГЕТЕРОМЕТАТЕЗИСА» по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полностью отвечает требованиям п.п. 9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а ее автор, Бушков Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений, химические науки.

Официальный оппонент

Сергей Зурабович Вацадзе



Доктор химических наук (02.00.03 (1.4.3.) Органическая химия)
Профессор (02.00.03 (1.4.3.) Органическая химия)
Профессор РАН
ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук» (ИОХ РАН),
заведующий Лабораторией супрамолекулярной химии (№2)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

тел: +7(903)748-78-92

e-mail: vatsadze@ioc.ac.ru

Web-site: <https://zioc.ru>

13.10.2025 г.

Подпись Вацадзе С.З. заверяю:

Ученый секретарь ИОХ РАН,

к.х.н.



Коршевец И.К.