

ОТЗЫВ

официального оппонента Зайцева К.В.

на диссертацию Бушкова Николая Сергеевича

«Имидные комплексы титана и вольфрама, иммобилизованные на SiO_2 , как катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Диссертация Бушкова Николая Сергеевича представляет собой современное мультидисциплинарное исследование на стыке химии элементоорганических соединений, катализа, органической химии, химии поверхности, химии материалов. Работа посвящена разработке новых катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе соединений титана и вольфрама, нанесенных (иммобилизованных) на силикагеле. Именно переход от гомогенного катализа к иммобилизованным соединениям позволил успешно реализовать каталитический вариант гетерометатезиса для таких оксигенофильных металлов как титан и вольфрам. Данная методология представляется актуальной как новое направление современного гетерогенного катализа, а в представленной работе с успехом применяется для синтеза ценных органических соединений (кетимины, имидины, имидаты, диимины серы), труднодоступных классическими методами.

Учитывая все вышесказанное, **актуальность** диссертации Бушкова Н.С. представляется очевидной.

Научная новизна диссертации Бушкова Н.С. состоит в существенном развитии методологии катализа на поверхности: от дизайна молекулярных металлоорганических предшественников, их иммобилизации (графтинг) на поверхности силикагеля, полной характеристики современными физико-химическими методами, до применения в тонком органическом синтезе.

Теоретическая значимость работы состоит в дизайне металлоорганических предшественников, содержащих 2,5-диметилпиррольные лиганды, для проведения графтинга; в проведении сравнительного анализа активностей комплексов различных металлов в гетерометатезисе ($\text{V} < \text{Mo} < \text{W} < \text{Ta} < \text{Ti}$), а также в установлении влияния лигандов в иммобилизованных имидах титана на каталитическую активность (снижение каталитической активности с увеличением прочности связывания L-лиганда).

Практическая значимость диссертационной работы Бушкова Н.С. заключается в разработке на основе каталитического гетерометатезиса эффективных методов синтеза функционализированных карбо-, гетероциклических и металлоорганических кетиминов, имидатов, имидинов. Катализаторы легко отделяются от растворов продуктов после проведения реакций обычным фильтрованием, очевидно делая методики простыми и практически значимыми. Результаты работы могут применяться для создания промышленных катализаторов, а также в синтезе ценных органических соединений, что особенно важно для отечественной импортонезависимой промышленности.

Структура диссертации Бушкова Н.С. включает все основные разделы, принятые в работах на соискание ученой степени кандидата химических наук: Список сокращений, Введение, Обзор литературы, Обсуждение результатов, Экспериментальная часть, Выводы, Список литературы, Список публикаций Автора по теме диссертации.

Во Введении Автор обосновал актуальность представленного исследования, указал степень разработанности темы и научную новизну, сформулировал цели и задачи своей Диссертации, описал практическую и теоретическую значимость работы, описал методологию и методы исследования, обобщил основные положения, выносимые на защиту, указал личный вклад в работу.

В Литературном обзоре представлено несколько разделов, важных для рассматриваемой проблемы: краткий анализ реакций стехиометрического гетерометатезиса (ими́до-ими́дный, оксо-ими́дный, реакции «гетеро-инов»), детальный анализ каталитического (гомогенный, гетерогенный) ими́до-ими́дного гетерометатезиса на примере иминов и карбодиимидов, а также рассмотрены особенности реакций каталитического оксо-ими́дного гетерометатезиса (гомогенные процессы ими́дирования альдегидов, самоконденсации изоцианатов; примеры гетерогенных процессов), представлены примеры реакций метатезиса дифосфенов, нитрилов, нитрил-алкиновый метатезис. Приводятся механизмы рассматриваемых процессов. В общем, литературный обзор весьма полезен для глубокого понимания химических и физико-химических особенностей рассматриваемых в Диссертации процессов.

В Обсуждении результатов (три основных раздела) подробно описаны, во-первых, разработанные Автором методы синтеза, структурные особенности молекулярных предшественников (ими́дные комплексы титана), их графтинг и характеристика полученных материалов; во-вторых, применение иммобилизованных комплексов титана в реакциях оксо-ими́дного гетерометатезиса (синтез предшественников, *N*-сульфиниламинов; ими́дирование кетонов, лактонов, циклических ими́дов; самоконденсация *N*-сульфиниламинов). В заключительной, третьей, части Обсуждения описано получение и применение в синтезе (каталитический синтез кетиминов) катализаторов на основе нанесенных на силикагель

оксидов металлов (V, Mo, W). Рассмотрены проблемы стабильности нанесенных катализаторов, их утечка в раствор, повторное использование.

В Экспериментальной части весьма подробно описаны синтетические методики, представлены детали проведения всех экспериментов с указанием основных характеристик используемого оборудования и полученных соединений.

Идентичность полученных молекулярных соединений установлена на основании ряда современных физико-химических методов (РСА, 1D и 2D спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ИК-спектроскопия, в ряде случаев масс-спектрометрия с электроспрей ионизацией; состав новых соединений подтвержден данными элементного анализа). Особо отметим детальную характеристику иммобилизованных катализаторов (прежде всего различные варианты твердотельной спектроскопии ЯМР; степень модификации по данным элементного анализа; первые примеры полностью охарактеризованных иминов Ti на поверхности). Все это однозначно свидетельствует о достоверности полученных результатов, корректности сделанных выводов.

Выводы работы Бушкова Н.С. полностью отражают достижения Автора, соответствуют содержанию работы, не противоречат литературным данным.

Список цитируемой литературы (179 наименований) достаточно полный; в значительной степени включает свежие работы (после 2000 года более 59%), что дополнительно указывает на высокую актуальность и значимость диссертационного исследования.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание Диссертации. Результаты работы можно считать в высшей степени новыми. Основные результаты Диссертации опубликованы в журналах, рекомендованных для представления данных диссертационных исследований (8 статей, включая *Angew. Chem. Int. Ed.*, *Chem. Commun.*, а также подробный обзор в *Coord. Chem. Rev.*), а также были представлены на научных конференциях (3 тезиса докладов на российских конференциях).

Перспективы дальнейшего развития направления, предложенного в работе, представляются в высшей степени широкими. В частности, эти данные важны для вовлечения в гетерометатезис новых классов соединений, в направленном синтезе труднодоступных другими методами органических соединений, в разработке химического производства ценных органических соединений.

Результаты данного диссертационного исследования представляют интерес для широкого круга исследователей, работающих как в элементоорганической химии, так и в смежных областях (полимеры, органическая химия, науки о материалах). В результате проведенной работы цель Диссертации, состоящая в развитии методологии оксо-имидного гетерометатезиса, практическом его применении в синтезе, — полностью решена.

Диссертация Бушкова Н.С. вносит значимый вклад в химию элементоорганических соединений и в органическую химию в общем. Разработаны иммобилизованный комплекс титана $Ti(=NtBu)(Me_2Pyr)_2(py)_2/SiO_{2-700}$, а также материал WO_3/SiO_2 , которые могут быть внедрены для практического использования в синтезе кетиминов и родственных соединений. В работе установлены важные закономерности, что дополнительно подчеркивает четкое планирование проводимых в Диссертации исследований. **Научные положения**, выносимые на защиту, **обоснованы**, являются в значительной степени новыми.

Основным научным результатом диссертационной работы Бушкова Н.С. является существенный вклад в развитие методологии оксо-имидного гетерометатезиса. Главные достоинства работы заключаются в следующем:

- 1) подбор оптимальных металлоорганических комплексов титана для графтинга, что позволило достичь высокой региоселективности и хемосорбции;
- 2) разработка доступных и эффективных иммобилизованных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе титана и вольфрама;
- 3) оптимизированы условия проведения гетерометатезиса (малые загрузки катализатора, в большинстве случаев 1 моль. % для комплексов Ti, 5 моль. % для катализатора на основе W; время; растворитель; температура), позволяющие обычным фильтрованием выделять целевые продукты в большинстве случаев с высокими выходами;
- 4) успешное применение разработанных катализаторов для эффективного синтеза ценных органических соединений (стерически затрудненные, слабонуклеофильные, труднодоступные другими методами) в процессах оксо-имидного гетерометатезиса;
- 5) использование широкого круга субстратов для гетерометатезиса, что позволяет получать функционализированные кетимины, имидаты, имидины, диимины серы, в ряде случаев труднодоступные альтернативными методами;
- 6) впервые реакциями оксо-имидного гетерометатезиса модифицированы лактоны и циклические имиды дикарбоновых кислот;
- 7) привлечение разнообразных физико-химических методов для идентификации полученных иммобилизованных катализаторов и изучения их свойств (в том числе твердотельная спектроскопия ЯМР); показателем отработанности методик является наличие данных элементного анализа для новых металлоорганических соединений;
- 8) синтез иминопроводных α,β -ненасыщенных кетонов (без конкурирующего присоединения по Михаэлю) в случае оксо-имидного гетерометатезиса с использованием WO_3/SiO_2 .

В диссертации отсутствуют принципиальные недостатки. В качестве замечаний следует указать следующие:

1) В тексте (Диссертация, Автореферат) использованы неудачные выражения: «...богатый ассортимент» (стр. 19, Автореферат; стр. 20, Диссертация), «...во всех спектрах ... разрешаются пики» (стр. 68, Диссертация), «... для оценки диапазона ...субстратов» (стр. 76, Диссертация), «...деЗульфуризации» (стр. 90, Диссертация), «бензовалера» (?) (стр. 111, Диссертация), «сдекантироали» (стр. 114, Диссертация), и др.

2) Почему при каталитическом имидировании лактонов *N*-сульфиниламинами в большинстве случаев реакция проходит с образованием *Z*-изомеров (диастереоспецифично)? Как это доказали? Почему в случае кумарина (синтез **3a**) и γ -валеролактона (синтез **3f**) реакция проходит только диастереоселективно? Можно ли установить структуру основного изомера в последних случаях?

3) Для ряда соединений (**1f**, стр. 124; **1z**, стр. 157) в Экспериментальной части Диссертации представлены только данные спектроскопии ЯМР ^1H (не указаны литературные данные), что явно не достаточно для полной идентификации этих производных.

4) Описание спектральных данных в ряде случаев требует большей детализации. Так, в спектрах ЯМР для некоторых соединений (например, **1a**, данные спектров ЯМР ^{19}F , стр. 122; **2f**, данные ЯМР ^1H , стр. 127; **2i**, данные ЯМР ^1H , стр. 129; **5a**, данные ЯМР ^1H , стр. 139; Диссертация) пропущены КССВ. Также не понятно, как можно наблюдать сигналы вида dddd при равенстве КССВ $^3J_{\text{C-F}}$ и $^4J_{\text{C-F}}$ (стр. 122, стр. 129, стр. 147; Диссертация). Для протонов системы АВ в спектрах ЯМР ^1H КССВ должны быть одинаковыми (стр. 124, соединение **1e**). В ряде случаев присутствуют лишние сигналы (спектр ЯМР ^{13}C , **3к**, стр. 135), или, наоборот, не хватает сигнала (**1m**, спектр ЯМР ^{13}C , стр. 146). Почему для ферроценильного производного **2m** (стр. 153) протоны Fc кольца наблюдаются в виде синглетов?

5) При описании эксперимента желательно приводить больше деталей (например, указывать объем растворителей, количество раз экстракции и т.п., стр. 114, Диссертация).

6) Не ясно, каким образом добавки триэтиламина в элюент при хроматографической очистке имидоэфиров (стр. 138) предотвращают их гидролиз?

7) В диссертации и в автореферате присутствует незначительное количество опечаток.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости представленного диссертационного исследования. Диссертация Бушкова Н.С. является законченным исследованием, в котором решены важные научные и прикладные задачи современной химии. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений (направления исследований: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов

синтеза элементоорганических соединений; 5. Разработка новых экспериментальных и теоретических методов изучения строения, физико-химических свойств и реакционной способности элементоорганических соединений; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений). По объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости данная диссертационная работа соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней, пп. 9-14», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции.

Таким образом, соискатель, Бушков Николай Сергеевич, безусловно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории биологически активных органических соединений Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

доктор химических наук (специальность 02.00.08. – Химия элементоорганических соединений)

Телефон: +7 (495) 939-1234

zaitsev@org.chem.msu.ru

Зайцев Кирилл Владимирович

"19" сентября 2025 г.

Подпись Зайцева К.В. удостоверяю:

И.о. декана Химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова

Д.х.н., профессор

Карлов Сергей Сергеевич

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Химический факультет

Почтовый адрес: 119991, Россия, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Тел: +7 (495) 939-3571

Адрес электронной почты: dekanat@chem.msu.ru

