

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Бушкова Николая Сергеевича

«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.

Азотсодержащие органические соединения играют ключевую роль в фармацевтической химии, в координационной химии и в самых разнообразных промышленных процессах. В то время как металл-катализируемые процессы создания одинарной связи C-N стали важным инструментом органического синтеза (напр. реакция Бухвальда-Хартвига), применение металлокомплексного катализа, и особенно гетерогенного для построения двойной связи C=N существенно менее развито. По этой причине создание удобных для синтетического применения протоколов подобных превращений является важной задачей. Таким образом диссертационная работа Бушкова Николая Сергеевича, посвященная развитию методологии оксо-имидного гетерометатезиса, позволяющего получать имино-/имидо-производных для различных классов органических соединений, несомненно, является весьма *актуальной* и имеет *бесспорную практическую значимость*.

Автором были впервые получены гетерогенизированные катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса на основе имидных комплексов титана и показано, что они существенно превосходят по активности все изученные ранее системы. Полученные материалы детально охарактеризованы с использованием широкого круга методов. С помощью титановых катализаторов продемонстрирована применимость гетерометатезисного подхода к имидированию не только альдегидов и кетонов, но также лактонов и циклических имидов дикарбоновых кислот. Следует отметить большой объем экспериментальной работы, проделанный автором. Примечательно, что используемые в работе комплексы титана неустойчивы на воздухе и потому требуют специальных техник работы.

Особенно хотелось бы выделить часть работы, посвященную применению в качестве катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса таких распространенных в промышленности материалов, как диспергированные на SiO_2 оксиды ранних переходных металлов. Высокая эффективность нанесенного оксида вольфрама вкупе с возможностью регенерации этого катализатора посредством простого обжига в токе воздуха открывает

большие перспективы по переносу методологии гетерометатезиса из лабораторной химии в промышленный тонкий органический синтез.

При прочтении автореферата Бушкова Н.С. можно сделать вывод, что цели работы достигнуты в полном объеме. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением богатого арсенала физико-химических методов и потому не вызывает сомнений. Выводы сформулированы четко и обоснованно. Результаты работы опубликованы в виде 8 статей в рекомендованных ВАК журналах, включая такие авторитетные журналы, как *Angewandte Chemie* и *Chem. Commun.*, а также 3 тезисов докладов.

Автореферат в полной мере отражает суть диссертационного исследования, грамотно написан и содержит большое количество хорошо оформленного иллюстративного материала.

В то же время в ходе прочтения автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

- 1) По всей видимости вывод о месте титана в ряду активности металлов в катализе оксо-имидного гетерометатезиса, в частности о его положении относительно тантала на основе представленного в работе материала делать пока преждевременно, поскольку, как следует из Рисунка 6, в работе есть иммобилизованные комплексы титана и более (катализатор Is) и менее (катализатор IIs) активные, чем приведённый танталовый катализатор $\text{Ta}(\text{NBu}^i)(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_3/\text{SiO}_2\text{-300}$, а также сопоставимый с ним по активности титановый катализатор IIIs. Очевидно, что более однозначный вывод можно сделать только сопоставляя комплексы с идентичным по природе набором лигандов, например, имидо-пирролидо-пиридиновым. В связи с этим можно порекомендовать автору получить в дальнейшем именно такой комплекс тантала, протестировать его и уже потом делать окончательный вывод.
- 2) Структуры на рисунках и схемах изображены довольно мелкими, что затрудняет восприятие материала при прочтении.
- 3) На Рисунке 9 приведен твердотельный ЯМР-спектр материала IXs, содержащего, согласно Схеме 14, две поверхностные металлокомплексные формы, тогда как отнесение наблюдаемых в твердотельном спектре сигналов почему-то сделано на структуре исходного молекулярного комплекса.
- 4) Считать иммобилизованные на аэросиле имида вольфрама металлокомплексными аналогами WO_3/SiO_2 можно только в грубом приближении, поскольку первые представляют собой монопривитые к подложке формы, а последний содержит

полипривитые металлсодержащие фрагменты. Кроме того, аэросил и силикагель – это разные по структуре подложки – первые непористый, а второй мезопористый материалы. Имеются в автореферате и немногочисленные опечатки:

На стр. 8 указано, что димерный комплекс титана вводится в реакцию с 2мя экв. пирролида натрия, тогда как по стехиометрии его должно быть 4 экв. (2экв. на металл).

В ссылке 6 перечня собственных публикаций автора (стр. 23) в названии “n-sulfinylamines” азот обозначен строчной, а не заглавной буквой, что читателя сбивает с толку. Однако данные замечания носят частный характер и не влияют на общую положительную оценку работы.

Таким образом, представленные в автореферате материалы позволяют сделать вывод, что диссертационная работа Бушкова Н.С. является законченным научным исследованием. По своим актуальности, объему проведенных экспериментов, научной новизне и практической значимости она полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук (пп. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, в действующей редакции), а ее автор, Бушков Николай Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Менеджер
кандидат химических наук
Спецполимеры
ООО "СИБУР"

ДЕЙКО Алексей Сергеевич
21 октября 2025 г.

Адрес организации:
117218, Москва, ул. Кржижановского, д. 16/1

Телефон: 8 (495) 777-55-00
E-mail: deykoas@sibur.ru

ПОДПИСЬ 
УДОСТОВЕРЯЮ

