

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.

Оксо-имидный гетерометатезис достаточно «молодое» и перспективное направление органического синтеза, позволяющее упростить получение различных сложных функциональных иминов и имидов. Крайне перспективным в этой области является поиск гетерогенных систем, обеспечивающих высокий выход конечных продуктов и устойчивых к воздействию негативных факторов атмосферы (кислород, вода). Известно, гетерогенные катализаторы на основе металлоорганических комплексов переходных металлов, пришитых на оксидные носители с развитой поверхностью, находят широкое применение в различных областях промышленности, включая органический синтез, нефтехимию, полимеризацию и т. д. Их существенным преимуществом перед гомогенными аналогами является простота отделения катализатора, возможность повторного использования катализатора, более высокая стабильность. На сегодняшний день известно, что ряд комплексов Re, Mo, V и Ta могут выступать в качестве катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса. Более того, гетерогенизация гомогенного предшественника на поверхности существенно повысила его каталитическую активность. Диссертационная работа Н.С. Бушкова «Имидные комплексы титана и вольфрама, иммобилизованные на SiO_2 , как катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса» посвящена развитию оксо-имидного гетерометатезиса в контексте гетерогенно катализа комплексами Ti, V, Mo и W, ковалентно закрепленными на поверхности SiO_2 .

В результате автором был синтезирован и охарактеризован ряд имидных комплексов Ti и W иммобилизованных на поверхность SiO_2 . Использование 2.5-диметилпирролидного лиганда в качестве уходящей группы позволило добиться высокой региоселективности при закреплении гомогенного предшественника на поверхности SiO_2 . На основе анализа каталитической активности было установлено падение каталитической активности в реакции имидирования бензофенона с ростом прочности связывания Ti с L-лигандом. Для наиболее активного катализатора $\text{Ti}(=\text{NtBu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{Py})_2/\text{SiO}_{2-700}$ продемонстрирована возможность синтеза широкого ряда кетиминов и дииминов серы, имидо-дезоксигенирование лактонов и циклических имидов дикарбоновых кислот N-

сульфиниламинами. Анализ литературных данных позволил выделить ряд комплексов V, Mo и W, которые обладая устойчивостью к следам влаги воздуха, в контексте оксо-имидного гетерометатезиса демонстрируют каталитическую активность в синтезе функционализированных карбо-, гетероциклических и металлоорганических кетиминов.

Текст автореферата полностью раскрывает основные результаты диссертационной работы Н.С. Бушкова, но имеется несколько небольших вопросов и замечаний:

1. При анализе каталитической активности комплексов Is, IIs и IIIs в реакции имидирования бензофенона (Рис. 6) указано влияние лабильности L-лиганда. Если у автора предположение почему мобильность лигандов L уменьшается в ряду $py > bipy > dmap$. Интересно, что комплекс с бидентатным лигандом $bipy$ показывает большую активность в сравнении с $dmap$, указывая тем самым большую лабильность $bipy$. Связано ли это с электронно-донорными способностями лигандов и или это обусловлено стерическими эффектами?

2. На Рис. 1 в 2D 1H - ^{15}N НВМС ЯМР-спектре для Me_2Pug показаны только два сигнала одинаковой интенсивности в районе 3-1.5 м.д., которые, судя по всему, относятся к протонам CH_3 группы. В тоже время, сигналы от CH Me_2Pug не определены. Возможно ли, что наблюдающиеся в области 7.5-6.3 м.д. два интенсивных сигнала соответствуют этим протонам?

3. На Рис.4 в таблице соотнесения представлены две группы $NC(CH_3)_3$ с различными химическими сдвигами. Не ясно в чем их отличие и почему они имеют разный химический сдвиг?

4. В русскоязычной литературе в спектрах ЯМР принято подписывать шкалу как «химический сдвиг», с соответствующими единицами в миллионных долях (м.д.).

Сделанные замечания не снижают высокого научного уровня и практической значимости выполненной работы. В целом, диссертация Николая Сергеевича Бушкова является законченным научным исследованием. Достигнутые результаты полностью соответствуют поставленным задачам. Сделанные на основании результатов работы выводы корректны и обоснованы.

Диссертационная работа «Имидные комплексы титана и вольфрама, иммобилизованные на SiO_2 , как катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Н.

С. Бушкова, безусловно, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Сковпин Иван Владимирович

Кандидат химических наук,

специальность 02.00.04 – физическая химия

Научный сотрудник лаборатории магнитно-резонансной
микротомографии

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт «Международный томографический центр» Сибирского
отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН)

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А

C. Бушкова

20.10.2025

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись Сковпина И.В. удостоверяю,

Учёный секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н.

Дата

20.10.2025



Л.В. Яньшолё

Л.В. Яньшолё

