

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель директора по науке
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Института нефтехимического синтеза
имени А.В. Топчиева
Российской академии наук



к.х.н. Баженов Степан Дмитриевич

подпись

«08» октября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу **Бушкова Николая Сергеевича**
«Имидные комплексы титана и вольфрама, иммобилизованные на SiO₂, как
катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Комплексы переходных металлов с кратной связью металл-лиганд занимают особое место в координационной химии и металлокомплексном катализе благодаря характерной специфике их реакционной способности. Довольно типичным классом превращений таких комплексов являются реакции метатезиса, т.е. обмена между их кратносвязанными {[M]=X}-металлофрагментами (X= CHR, NR, PR, O и др.) и непредельными органическими молекулами через последовательность стадий [2+2]-циклоприсоединения/ циклораспада, частным случаем которой является механизм Шовена для метатезиса олефинов, где реализуется алкилиден-алкилиденовый обмен на карбеновых комплексах. В последнее время наблюдается рост интереса к поиску и разработке родственных каталитических процессов, а именно реакций *гетерометатезиса* (метатезиса различных гетероолефинов и/или гетероалленов), прикладной потенциал которого раскрыт пока относительно мало по сравнению с «классическим» метатезисом олефинов, давно и прочно вошедшим не только в инструментарий тонкого лабораторного органического синтеза, но и в промышленный сектор. Оксо-имидный гетерометатезис составляет здесь семейство, пожалуй, наиболее практически значимых реакций, поскольку азотсодержащие органические соединения находят широкое применение в самых разных областях науки и техники.

Именно в этой **актуальной** и перспективной области и выполнена диссертационная работа Бушкова Николая Сергеевича, посвященная реакциям оксо-имидного гетерометатезиса – то есть процессам, приводящим к обмену $=O/=NR$ -фрагментов по механизму [2+2]-циклоприсоединения/ циклораспада. **Целью** работы стало расширение диапазона синтетических приложений данной методологии. Для достижения поставленной цели диссертантом были проведены исследования по трем взаимосвязанным направлениям: 1) Получение иммобилизованных на SiO_2 имидных комплексов титана, их характеристика и первичная оценка каталитической активности в реакциях гетерометатезиса; 2) Применение титан-катализируемого гетерометатезиса для синтеза имино-/имидо-производным разнообразных органических оксо-соединений; 3) Поиск альтернативных, более доступных и практичных катализаторов.

Текст диссертационной работы изложен на 185 страницах и содержит 72 схемы, 7 таблиц и 16 рисунков, список литературы включает в себя 179 наименований. Диссертационное исследование обладает классической структурой и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и списка собственных публикаций автора по теме диссертации.

Во *Введении* обоснована актуальность исследования, определены его цель и задачи. *Обзор литературы* систематизирует публикации, посвященные металл-катализируемым реакциям гетерометатезиса (т.е. метатезиса гетероолефинов и гетероалленов). Кратко рассмотрены стехиометрические гетерометатезисные реакции металлокомплексов, подробно проанализированы каталитические процессы, в первую очередь включающие в себя перенос имидной группы, т.е. оксо-имидный и имидо-имидный гетерометатезис. Большое внимание уделено исследованиям механизма обсуждаемых превращений. Помимо гомогенных, в обзоре рассматриваются и гетерогенизированные каталитические системы, а также дается введение в методологию «металлоорганической химии на поверхности». При этом на основании литературных данных обосновывается перспективность дальнейшего развития реакций оксо-имидного метатезиса именно в направлении новых иммобилизованных катализаторов на основе имидов металлов 4 группы.

Первый раздел *Обсуждения результатов* посвящен получению иммобилизованных имидных комплексов титана и их первичному каталитическому тестированию. Автором были продуманно выбраны молекулярные предшественники для графтинга, которые были успешно синтезированы и охарактеризованы широким рядом физико-химических методов, в отдельных случаях включая ^{15}N ЯМР. Данные комплексы были иммобилизованы на частично

дегидроксилированном диоксиде кремния, при этом наблюдались высокие полнота хемосорбции и селективность графтинга. Полученные материалы также были подробно охарактеризованы, особое внимание было уделено методу твердотельной ЯМР-спектроскопии, демонстрирующему преобладание на поверхности целевой имидной формы. Сравнение закрепленных металлокомплексов титана, полученных в данной работе, с изученными ранее катализаторами в реакции синтеза имина бензофенона (используемой в качестве тестовой) показало для одной из систем на основе титана активность, существенно превосходящую все ранее изученные системы. В то же время было показано, что замена пиридина на более прочно связывающиеся L-лиганды неблагоприятно влияет на каталитическую активность.

Далее автор изучил практическое применение наиболее активного из титановых катализаторов в имидировании разнообразных органических соединений *N*-сульфиниламинами. Помимо получения широкого круга кетиминов и дииминов серы, впервые показана возможность гетерометатезисного синтеза имидатов и имидинов, т.е. тех соединений, для которых метод конденсации соответствующих исходных «оксо»-соединений с первичными аминами принципиально неприменим.

Заключительный раздел *Обсуждения результатов* включает в себя поиск более практичных и дешевых катализаторов гетерометатезиса. Продемонстрировано, что значительной активностью обладает недорогой и простой в получении иммобилизованный на SiO_2 оксид вольфрама (VI). С его помощью синтезирован широкий круг органических и металлоорганических кетиминов, включая стерически нагруженные и функционализированные.

Экспериментальная часть включает в себя подробное описание использованных физико-химических методов исследования таких, как ЯМР-спектроскопия (в т.ч. двумерная), ИК-спектроскопия, газовая хроматография, элементный анализ, и синтетических методик. Примечательно, что используемые комплексы титана неустойчивы на воздухе и потому работа с ними требует экспериментального мастерства.

Следует отметить большой объем экспериментальной работы, проделанный автором, а также большое внимание, уделенное в работе исследованию состава и строения полученных веществ и материалов физико-химическими методами, в ряде случаев весьма нетривиальными. С учетом представленных подробных данных о характеристике изучаемых объектов, достоверность результатов не вызывает сомнений.

Научная новизна заключается в том, что автором впервые были получены гетерогенизированные катализаторы процессов гетерометатезиса на основе комплексов титана и убедительно показано, что они существенно превосходят по

активности все изученные ранее системы. Также показана возможность применения в качестве катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса таких распространенных в промышленности материалов, как диспергированные на SiO_2 оксиды ранних переходных металлов.

Практическая значимость работы определяется тем, что синтезированные в работе органические иминопроизводные – кетимины, имидаты и диимины серы – в большинстве случаев труднодоступны, либо недоступны классическими методами. Кроме того, высокая эффективность нанесенного оксида вольфрама вкупе с возможностью регенерации этого катализатора посредством простого отжига в токе воздуха открывает большие перспективы по переносу методологии гетерометатезиса из лабораторной химии в промышленный тонкий органический синтез.

Несмотря на безусловно положительную оценку работы Бушкова Н.С. по диссертации имеется ряд несущественных замечаний и вопросов:

1. В литобзоре говорится, что «...выделенные и охарактеризованные циклоаддукты служат важным доказательством механизма гетерометатезиса» – при каких условиях раскрытия цикла не происходит и появляется возможность выделить и охарактеризовать данные циклоаддукты?
2. Что можно сказать насчет термической устойчивости изученных в данной работе комплексов, полученных путем графтинга или пропитки? Все ли реакции были проведены в кипящих растворителях или же приходилось проводить реакции при более мягких условиях для предотвращения деструкции катализатора? В экспериментальной части недостаточно детально описан процесс регенерации использованных катализаторов (указана лишь промывка растворителями), а также отсутствует информация по поводу сохранения/снижения каталитической активности катализаторов после их использования в реакциях.
3. В чем заключается необходимость проводить некоторые реакции гетерометатезиса (литобзор, настоящая работа) в дейтерированном бензоле?
4. В тексте присутствуют незначительные опечатки и неточности, например: стр. 27 – несогласованное предложение, стр. 42 – «в качестве катализатора реакции», стр. 64 «являются пятикоординатными комплексы с азотистыми лигандами», стр. 90 – «дезульфуризации», «содействии», на некоторых схемах (напр. 41a) неудачно выбран цвет Суан, плохо различимый на белом фоне, на Схеме 57 отсутствует подписи веществ А, В, С. Так же не было бы лишним включить пояснение выражения «ранних переходных металлов» в начале текста диссертации.

Указанные замечания носят частный и дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Результаты работы опубликованы в виде 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ (при этом большинство из них входит в первый квартиль по данным Scimago), а также 3 тезисов докладов и отображают содержание диссертации.

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

Результаты, полученные в диссертационной работе Бушкова Н.С., решают проблемы методологии оксо-имидного гетерометатезиса и могут быть рекомендованы к использованию в таких организациях, как Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева, РАН, Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, и других научно-исследовательских и образовательных учреждениях, выполняющих исследования в области элементоорганической химии и катализа.

Таким образом, диссертационная работа Бушкова Н.С. является завершенным научным исследованием. Она соответствует **паспорту специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений** в пунктах 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7. Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений. По своим актуальности, объему экспериментального материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов 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.

Отзыв ведущей организации обсужден на заседании полимерной секции
Ученого Совета ИНХС РАН, протокол № 12 от 6 октября 2025 г.

Отзыв подготовили: младший научный сотрудник лаборатории
«Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений», кандидат
химических наук (специальность 1.4.7, высокомолекулярные соединения)
Зоткин М.А. и старший научный сотрудник лаборатории «Кремнийорганических и
углеводородных циклических соединений», кандидат химических наук
(специальность 1.4.7, высокомолекулярные соединения) Алентьев Д.А.

Зоткин

/ Зоткин Максим Александрович

Тел: 89778952342

Email: zotkin@ips.ac.ru

Алентьев

/Алентьев Дмитрий Александрович

Тел: 89175297811

Email: d.alentiev@ips.ac.ru

07.10.2025 г.

Подписи к.х.н., м.н.с. Зоткина Максима Александровича и к.х.н., с.н.с. Алентьева
Дмитрия Александровича заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН,

доктор химических наук, доцент Костина Ю.В.



Ю.В. Костина

Контакты ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Тел. +7(495) 955-42-01

E-mail: director@ips.ac.ru