

УТВЕРЖДАЮ

директор ИНЭОС РАН

чл.-корр. РАН, д.х.н. А.А. Трифонов



июня 2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

Диссертационная работа «Имидные комплексы титана и вольфрама, иммобилизованные на SiO_2 , как катализаторы оксо-имидного гетерометатезиса» выполнена в Группе гетерогенного металлокомплексного катализа (№137) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

В период выполнения диссертационного исследования (2021–2025 гг.) Бушков Николай Сергеевич обучался в очной аспирантуре ИНЭОС РАН и в настоящее время работает в Группе гетерогенного металлокомплексного катализа в должности младшего научного сотрудника.

В 2021 г. Бушков Н.С. окончил Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», получив квалификацию «Химик. Преподаватель химии».

Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов выдано в 2025 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт

элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель: кандидат химических наук Зарубин Дмитрий Николаевич, руководитель Группы гетерогенного металлокомплексного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертационная работа была представлена на расширенном заседании совместного научного коллоквиума группы Гетерогенного металлокомплексного катализа, лаборатории Металлоорганических соединений, лаборатории Гидридов металлов и лаборатории Экологической химии с участием трех членов диссертационного совета ИНЭОС РАН.

В ходе обсуждения диссертанту были заданы следующие вопросы:

д.х.н. Перекалин Д.С.

Вопрос: Возможно ли методом пропитки также получить нанесенный оксид тантала, от которого следовало бы ожидать большей активности по сравнению с оксидом вольфрама?

Ответ: Действительно, это возможно, и мы планируем изучить этот вопрос в дальнейшем. Однако в случае ниобия и тантала для пропитки используются неустойчивые к влаге в воздухе соединения, а пропитка проводится в безводных условиях, поэтому в рамках работы по созданию упрощенных каталитических систем в первую очередь нами были протестированы те металлы, для которых пропитку можно вести из водных растворов, исходя из солей аммония.

д.х.н. Белкова Н.В.

Вопрос: Рассматривали ли вы в работе какие-либо иные подложки помимо диоксида кремния?

Ответ: В качестве подложек сейчас известно огромное количество материалов различной природы: неорганические (оксиды металлов, например алюминия, титана, магния, циркония, цинка и т.д., цеолиты, разные соли: хлорид

магния, сульфат бария, карбонат кальция и проч., разнообразные MOF) органические (угли, графиты, графен, их оксиды и т.п., разнообразные полимеры) – это отдельная обширнейшая область для исследований, затрагивать которую в рамках данной работы мы не планировали. Единственное исключение, а именно нанесенный на оксид алюминия оксид вольфрама, опробованный нами в катализе, показал себя хуже, нежели аналог на диоксиде кремния, поэтому дальнейших работ в этом направлении не проводилось.

к.х.н. Чамкин А.А.

Вопрос: Делались ли какие-либо квантовохимические расчеты касательно способности различных L-лигандов к диссоциации?

Ответ: К настоящему моменту нет, мы основываемся на данных о наличии свободных лигандов в реакционной смеси, а также на общих представлениях о донорности и хелатном эффекте.

д.х.н. Осипов С.Н.

Вопрос: Для катализа каких реакций, помимо гетерометатезиса, можно использовать полученные в данной работе закрепленные комплексы?

Ответ: Имидными комплексами ранних переходных металлов может катализироваться гидроаминирование алкинов и карбодиимидов, карбоаминирование и иминоаминирование алкинов, а также полимеризация алкенов.

По итогам заседания коллоквиума принято следующее заключение:

Диссертационная работа Бушкова Н.С. затрагивает ряд актуальных проблем в области металлоорганической химии на поверхности и металлокомплексного катализа и в целом направлена на развитие методологии оксо-имидного гетерометатезиса в качестве новой стратегии создания двойной связи $X=N$ ($X = C, S$). Работа выполнена на высоком профессиональном уровне, интерпретация полученных результатов не вызывает возражений, автором четко и обоснованно сформулированы выводы, их достоверность не подлежит сомнениям.

Научная новизна и практическая ценность работы заключается в следующем:

Впервые путем прямого *графтинга* молекулярных предшественников $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2\text{L}_n$ ($\text{L} = \text{py}$ или dmap , $n = 2$; $\text{L} = \text{bipy}$, $n = 1$) на частично дегидроксилированный при 700°C диоксид кремния (SiO_{2-700}) получены и полностью охарактеризованы монопривитые к поверхности носителя имидные комплексы титана $(=\text{SiO})\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})\text{L}_n$. При этом выбор 2,5-диметилпирролидного лиганда в качестве уходящей группы позволил достичь высокой селективности и полноты хемосорбции, а сравнение комплексов с различными L-лигандами внесло важные уточнения в представление о механизме оксо-имидного гетерометатезиса на данных каталитических системах. Материал $\text{Ti}(=\text{N}t\text{Bu})(\text{Me}_2\text{Pyr})_2(\text{py})_2/\text{SiO}_{2-700}$ существенно превзошел по активности все ранее полученные катализаторы на основе переходных металлов 4–6 групп и вывел методологию оксо-имидного гетерометатезиса в целом на качественно новый прикладной уровень. Данный катализатор, помимо малореакционноспособных кетонов и N-сульфиниламинов, впервые позволил применить реакцию имидо-дезоксигенирования к лактонам и циклическим имидам дикарбоновых кислот, открывая доступ к богатому ассортименту кетиминов, сульфодииминов, имидатов и имидинов соответственно, включая и труднодоступные классическими методами синтеза.

Имобилизация диимидов вольфрама $\text{W}(=\text{NR})_2\text{X}_2$ ($\text{R} = t\text{Bu}$, 2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$; $\text{X} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$, $\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph}$, Me_2Pyr) на SiO_{2-700} продемонстрировала заметное преимущество пирролидного лиганда в качестве уходящего фрагмента в процессе хемосорбции комплекса по сравнению с алкильными. Тестирование полученных материалов впервые позволило определить место вольфрама в ряду активности гетерогенных катализаторов оксо-имидного гетерометатезиса на основе разных переходных металлов как $\text{V} < \text{Mo} < \text{W} < \text{Ta} < \text{Ti}$.

Показана возможность применения в качестве катализаторов оксо-имидного метатезиса таких доступных промышленных материалов, как нанесенные на

силикагель оксиды ванадия, молибдена и вольфрама. Для наиболее активного в данной линейке вольфрамового катализатора продемонстрирован большой прикладной потенциал в синтезе разнообразных иминов, что создает предпосылки для переноса методологии гетерометатезиса из инструментария лабораторного органического синтеза в сектор малотоннажного химического производства.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач, разработки плана исследования и выполнения экспериментальной работы до анализа полученных данных и публикации результатов.

Основное содержание диссертации отражено в 8 публикациях в научных журналах, рекомендованных ВАК, а также в виде 3 тезисов докладов.

Диссертация «Имидные комплексы титана и вольфрама, иммобилизованные на SiO_2 , как катализаторы оксо имидного гетерометатезиса» Бушкова Николая Сергеевича полностью соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 и приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 года №1093, предъявляемых к диссертационным работам, и **рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений.**

Заключение принято на расширенном заседании совместного коллоквиума группы Гетерогенного металлокомплексного катализа, лаборатории Металлоорганических соединений, лаборатории Гидридов металлов и лаборатории Экологической химии с участием трех членов Диссертационного совета 24.1.161.01 ИНЭОС РАН от 5 июня 2025 года.

На заседании присутствовали 12 человек:

Д.х.н. Белкова Н.В. (член совета), д.х.н. Перекалин Д.С. (член совета), д.х.н. Устынюк Н.А., д.х.н. Осипов С.Н. (член совета), к.х.н. Кальсин А.М., к.х.н. Жижко П.А., к.х.н. Зарубин Д.Н., к.х.н. Семейкин О.В., к.х.н. Чамкин А.А., м.н.с. Жижин А.А., м.н.с. Румянцев А.В., м.н.с. Утегенов К.И.

Результаты голосования:

«за» – 12 человек, «против» – 0 человек, «воздержались» – 0 человек.

Председатель коллоквиума



д.х.н. Перекалин Д.С.

Секретарь коллоквиума



к.х.н. Семейкин О.В.

Подписи д.х.н. Перекалина Д.С. и к.х.н. Семейкина О.В. заверяю.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, к.х.н. Е.Н. Гулакова



06.06.2025