

**О Т З Ы В**  
**официального оппонента к.х.н., Москаleva M.B.**  
**о диссертационной работе Зиминой Анастасии Михайловны**  
**«Клозо-рутенакарбораны с дифосфиновыми и нитрильными лигандами:**  
**синтез, строение, реакционная способность»,**  
**представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по**  
**специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений**

Современное функционирование фундаментальных и прикладных областей химии и химической промышленности практически невозможно без использования катализаторов. Одной из групп катализаторов, нашедших применение в реакциях органического синтеза, таких как контролируемая полимеризация, метатезис, гидрирование, изомеризация и ряд других являются металлокомплексные соединения, содержащие в своем составе ароматические лиганды, координированные металлом по гапта типу. При этом, замена карбоциклических лигандов в этих комплексах на  $C_2B_9$ -карборановые кластеры, позволяет создать новые молекулярные системы, характеризующиеся большей каталитической активностью и стабильностью металлокарборанового звена. Существенным преимуществом данного типа лигандов является возможность управления их электронными и стерическими характеристиками в широком диапазоне путем варьирования заместителей у атомов углерода и бора, находящихся на различных ярусах карборанового лиганда, и, следовательно, достигать требуемых свойств комплексов, образующихся на их основе. Тем не менее, известные к настоящему времени методы синтеза металлокарборанов многостадийны и приводят к низким выходам целевых продуктов, что затрудняет их практическое использование. Это обуславливает актуальность диссертационного исследования Зиминой Анастасии Михайловны, посвященного разработке эффективных методов синтеза, а также изучению свойств, строения и реакционной способности клозо-рутенакарборанов с дифосфиновыми и нитрильными лигандами.

Диссертационная работа Зиминой А.М. изложена на 175 страницах машинописного текста, и имеет логическое изложение материала. Она состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и цитируемой литературы (106 наименований). Диссертация включает 9 таблиц, 84 схемы и 73 рисунка.

В *введении* дано обоснование актуальности выполненной работы, показана степень разработанности темы исследования, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также представлены положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* изложены литературные данные посвященные синтезу и свойствам комплексов рутения и некоторых других d-элементов на основе  $C_2B_9$ -нидо-карборанового лиганда, а также комплексов рутения, содержащим

в своей структуре дифосфиновые и нитрильные лиганды. Рассмотрены способы комплексообразования непереходных металлов с *нидо*-карборановыми лигандами, представлены ключевые структурные и спектральные характеристики металлокарборанов на основе рутения, родия и осмия, описаны варианты химической трансформации рассматриваемых молекулярных систем в новые комплексы, продемонстрирована возможность их применения в качестве катализаторов некоторых химических процессов, в частности контролируемой полимеризации.

Во *второй главе* автором обсуждаются полученные результаты, а именно рассматриваются особенности синтеза новых *клозо*-карборановых комплексов рутения, одновременно содержащих дифосфиновые лиганды и нитрильные лиганды, пути получения карборановых производных рутения на основе тридентатных фосфинов POP-типа, синтез рутенакарборанов на основе моно- и диметилзамещенных дикарболид-анионов. Также, автором обсуждается специфика замещения нитрильного лиганда во вновь синтезированных комплексах рутения (II) и демонстрируется возможность образования рутенакарборанов, содержащих координированную молекулу кислорода. Дополнительно автор уделяет внимание исследованию и обсуждению электрохимических свойств новых карборановых комплексов рутения, а также их катализической активности в контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата.

В *третьей главе* приведены экспериментальные данные (методы синтеза и спектральные данные), полученные в процессе выполнения данного исследования. Строение полученных соединений доказывается современными физико-химическими методами исследования, такими как одномерная и двумерная спектроскопия ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ , HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ), ЭПР и ИК-спектроскопия, РСА, масс-спектрометрия МАЛДИ, элементный анализ. Для определения величин окислительно-восстановительных потенциалов рутенакарборанов автор использовал методом циклической вольтамперометрии. Полученные результаты сомнений не вызывают.

Основные итоги данной диссертационной работы сводятся к следующему:

- Разработаны и реализованы на практике новые способы получения рутенакарборанов *клозо*-строения, содержащих нитрильные и дифосфиновые лиганды либо трансформацией комплексов рутения (III) и (IV), либо непосредственно из известного *экзо*-5,6,10-[Cl( $\text{Ph}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>Ru]-5,6,10-( $\mu$ -H)<sub>3</sub>-10-H-*нидо*-7,8-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>8</sub>.
- Детально охарактеризованы, в том числе структурно, карборановые комплексы рутения *клозо*-строения, содержащие в своем составе нитрильные и дифосфиновые лиганды.
- Синтезированы комплексы рутения, содержащие моно- и диметилзамещенные карборановые лиганды.

- Получены и исследованы физико-химическими методами анализа производные рутенакарборанов, содержащих в своем составе молекулу кислорода, координированную по  $\text{K}^2$ -типу.
- Методом циклической вольтамперометрии у вновь синтезированных комплексов определены потенциалы окислительно-восстановительных переходов  $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$  и  $\text{Ru(III)}/\text{Ru(IV)}$ , оценена их обратимость, а также установлена взаимосвязь между строением входящего в состав молекулы фосфина и степенью окисления металлоцентра комплексов, образующиеся при реакциях соединений рутения (II) с  $\text{HCl}$ .
- Установлено, что впервые синтезированные рутенакарбораны способны катализировать радикальную полимеризацию виниловых мономеров, в частности метилметакрилата, с переносом атома в контролируемом режиме.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные в ходе исследования результаты важны для элементоорганической и органической химии, а также химии высокомолекулярных соединений. Разработанные методы получения комплексов рутения вносят вклад в расширение синтетических инструментов химии металлокомплексных соединений. Кроме того, синтезированные рутенакарбораны представляют собой ценность ввиду возможности их использования в качестве катализаторов ряда важнейших химических процессов, включая промышленные.

*По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:*

### **Замечания**

1. При переходе от литературного обзора к результатам и обсуждениям нумерация соединений начинается заново. Это вызывает некоторую путаницу. Либо в литературном обзоре нужно было нумеровать по-другому, либо делать сквозную нумерацию во всей диссертации.
2. Практически во всей диссертации и большинстве таблиц значения длин связей и валентных углов приведены без погрешностей. Также в экспериментальной части отсутствуют данные элементного анализа. Отсутствуют сведения об оборудовании, на котором проводились РСА, ЭПР спектроскопия, ЦВА. Отсутствуют кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения. Десятичный разделитель в некоторых местах обозначается точкой, в некоторых запятой, при этом обычно в публикация применяют точку.
3. Так же работа содержит некоторое количество опечаток, иногда перепутаны нумерация комплексов в тексте и на схемах. Присутствуют не совсем корректные выражения, например, «стояний раствора»,

«образуются образцы». Иногда на схемах фигурируют экзотические молекулы, такие как триэтилводород и дифенилфосфин.

## Вопросы

1. В последнем абзаце страницы 83 рассматривается реакция соединения 11 с лигандом dePhos, в результате которого образуется вещество красного цвета, отличающееся по свойствам и спектрам от комплексов **12** и **13** и строение которого установить не удалось. Какие отличия наблюдаются в свойствах и спектрах у неизвестного соединения, по сравнению с **12** и **13**? Есть ли какие-то соображения относительно строения данного соединения на основании спектральных данных?
2. В разделе, посвященному описанию структурных особенностей кислородсодержащих комплексов соискатель отмечает, что ему не удалось разработать эффективных и воспроизводимых методик, получения клозо-карборановых кластеров рутения с  $k^2\text{-O}_2$ -лигандом с высокими выходами. Какие методики были опробованы для достижения более высоких выходов? Пробовал ли соискатель проводить реакции в атмосфере с повышенным, по сравнению с воздухом, содержанием кислорода?

Однако указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на большом массиве полученных экспериментальных данных, анализа и обобщения собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 6 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, а также более чем в 20 тезисах докладов региональных, всероссийских и международных конференций. Высокий уровень, выполненный работы, дополнительно подтверждается положительными оценками экспертов Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований.

Диссертационная работа Зиминой Анастасии Михайловны соответствует паспорту специальности 1.4.8 – «химия элементоорганических соединений» в п. 1 «Синтез, выделение и очистка новых соединений», п. 2 «Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений», п. 6 «Выявление закономерностей типа «структура-свойство», а также п. 7 «Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений».

По актуальности, объёму выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню обсуждения, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов диссертационная работа «Клозо-рутенакарбораны с дифосфиновыми и нитрильными лигандами: синтез, строение, реакционная способность» полностью соответствует критериям п.9-4 «Положения о порядке присуждения ученых степеней, предъявляемым к работам,

выдвигаемым на соискание ученой степени кандидата химических наук», а её автор Зимина Анастасия Михайловна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – «химия элементоорганических соединений» (химические науки).

Официальный оппонент,  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
лаборатории лиганд-промотируемых реакций  
ФГБУН Института металлоорганической  
химии им. Г.А. Разуваева  
Российской академии наук  
603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, д. 49,  
тел. +79082378896. E-mail: moskalevmv@iomc.ras.ru

кандидат химических наук

20 апреля 2022 г.

Подпись М. В. Москалева заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.

*Now*

М. В. Москалев

К. Г. Шальнова

