

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Зиминой Анастасии Михайловны «Клозо-рутенакарбораны с дифосфиновыми и нитрильными лигандами: синтез, строение, реакционная способность» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа А.М. Зиминой посвящена разработке синтетических подходов к синтезу клозо-рутенакарборанов, характеризующихся низкими окислительно-восстановительными потенциалами, которые способны выступать в качестве катализаторов контролируемого синтеза полимеров.

Актуальность рассматриваемой научной проблемы определяется поиском новых эффективных катализаторов полимеризации, в частности контролируемый синтез полимеров по механизму ATRP, где металлкарбораны с низкими окислительно-восстановительными потенциалами наиболее перспективны. Упрощение/удешевление синтеза и соответствующее увеличение выходов рутенакарборанов представляются очень важными.

Автором выполнен большой объем экспериментальной работы и получен ряд новых научных результатов. Так, в работе разработан подход к синтезу новых клозо-карборановых комплексов рутения (II), содержащих дифосфиновые и нитрильные лиганды (ацетонитрил, акрилонитрил и бензонитрил). Отдельное внимание уделено комплексам, содержащим один и два орто-фениленциклоборированных фрагмента. Полученные комплексы исследованы методами ЯМР, масс-спектропии и РСА. Предложен механизм образования нитрильных комплексов.

Далее, в работе синтезирован ряд нитрильных комплексов с POP – лигандами, такими, как XantPhos, Ni-XantPhos и DpePhos. Предложен упрощенный путь к синтезу таких комплексов, значительно повышающий выходы конечных соединений. Исследование полученных рутенакарборанов методом РСА показало, что дифосфиновые лиганды выступают как бидентатные и атом кислорода не образует связей с металлом.

Отдельное внимание уделено в работе изучению побочных продуктов – комплексов с координированной молекулой кислорода, предложен механизм образования таких соединений.

Кроме синтеза металлоорганических соединений в работе присутствует весьма важная глава об их исследовании методом ЦВА. Показано, что окислительно-восстановительные переходы Ru(II)-Ru(III) обратимы, а введение алкильных заместителей в карборановый каркас приводит к смещению потенциалов в отрицательную область.

Полученные рутенакарбораны были опробованы в качестве катализаторов полимеризации ММА. Показано, что они могут катализировать процесс даже при введении в систему в количестве 0,01 мол. %.

Работа выполнена на высоком современном уровне с привлечением широкого диапазона физико-химических методов исследования и, безусловно, заслуживает самой высокой оценки.

Из недостатков в автореферате мною обнаружена лишь незначительная путаница с номерами рисунков и комплексов на стр. 10. В остальном же, материал изложен ясно и наглядно, количество опечаток крайне незначительно.

Достоверность полученных результатов, их научная новизна и значимость не вызывают сомнений и позволяют сделать вывод, что диссертационная работа Зиминой А.М. «Клозо-рутенакарбораны с дифосфиновыми и нитрильными лигандами: синтез, строение, реакционная способность» полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в действующей редакции), а её автор, Зиминая Анастасия Михайловна, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова  
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)  
119991, Москва, ул. Вавилова, 28  
Тел. (499) 135-74-05 доб. 1219,  
timofeev@ineos.ac.ru  
Ст.научн.сотр. лаборатории Аллюминий- и  
борорганических соединений  
ИНЭОС РАН  
к.х.н.

24.05.2022

  
С.В. Тимофеев

Подпись Тимофеева С.В. удостоверяю  
учёный секретарь ИНЭОС РАН

к.х.н.



  
Гулакова Е. Н.