

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА
99.0.041.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
«ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» МИНОБРНАУКИ РФ ПО
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА
НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 08 июня 2022 г. №18

О присуждении Зиминной Анастасии Михайловне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Клозо-рутенакарбораны с дифосфиновыми и нитрильными лигандами: синтез, строение, реакционная способность», в виде рукописи, по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 25 марта 2022 г. (протокол заседания № 10) объединенным диссертационным советом 99.0.041.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Минобрнауки РФ (603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук Минобрнауки РФ (603950, г. Нижний Новгород, Бокс–445, ул. Тропинина, 49); приказ Минобрнауки РФ №125/нк от 22.02.2017 г., №35/нк от 27.01.2020 г., №86/нк от 26.01.2022 г.

Соискатель Зими́на Анастасия Михайловна, 1995 года рождения, в 2018 году окончила химический факультет Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации с 2018 г. по настоящий момент соискатель освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки). На момент защиты диссертации Зими́на А.М. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Диссертация выполнена на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Научный руководитель – доктор химических наук Гришин Иван Дмитриевич, профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза) «Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского»

Официальные оппоненты:

Логинов Дмитрий Александрович, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», ведущий

научный сотрудник лаборатории пи-комплексов переходных металлов (ЛПКПМ).

Москалев Михаил Владимирович, кандидат химических наук, Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории лиганд-промотируемых реакций.

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук», в своем положительном отзыве, утвержденном Ивановым Владимиром Константиновичем, директором института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, доктором химических наук, профессором РАН, член-корреспондентом РАН, подписанном Ждановым Андреем Петровичем, старшим научным сотрудником ИОНХ РАН, кандидатом химических наук, указала, что диссертационная работа Зиминой А.М. является законченным научным исследованием, направленным на решение значимой синтетической задачи, соответствует всем требованиям к актуальности, новизне и практической значимости, предъявляемым к квалификационным работам.

Диссертационная работа Зиминой А.М., представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8- химия элементоорганических соединений, соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, с изменениями утвержденными постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), отвечает паспорту специальности 1.4.8 - химия элементоорганических соединений по формуле и области исследования (пп. 1, 2, 6, 7). Сам диссертант, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8- химия элементоорганических соединений.

Внимательное изучение текста диссертации и автореферата вызвало ряд вопросов и замечаний. 1. Описанный в работе процесс окисления с участием органических аминов формально представляет собой кислотно-основное взаимодействие. Проводились ли квантово-химические расчеты данного процесса? Как влияет на протекание реакции и выход продукта использование более сильных органических оснований (DBU, LDA и др.)? 2. В ряде синтезированных комплексов в качестве лиганда присутствует молекула нитрила. Наблюдалась ли в каких-либо процессах активация тройной связи нитрильного лиганда по аналогии с активированными нитрилами в комплексах платины и палладия, а также нитрильных производных кластеров бора и карборанов? 3. В тексте автореферата и диссертации часто упоминается термин «угол укуса», однако фактически данное определение не расшифровывается. Стоило бы указать в диссертации значение данного термина и то, на какие свойства и параметры данное явление влияет. 4. В тексте диссертации отсутствует описание методик измерения вольтамперных характеристик и эксперимента по полимеризации метилметакрилата. 5. Имеется ряд замечаний к оформлению иллюстраций. На рисунке 5 выбранный ракурс изображения несколько затрудняет анализ структуры полученных соединений из-за наложения фрагментов структур друг на друга. На ряде рисунков с изображениями двумерных спектров ЯМР не указаны одномерные спектры по осям изображения. 6. Отмечены также отдельные опечатки и неточности в тексте.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Penkal' A.M., D. I. Dyachihin, Somov N.V., Shchegravina E.S., Grishin I.D. Synthesis of novel closo-carborane complexes of ruthenium (II) with triphenylphosphine or acetonitrile ligands via reduction of paramagnetic Ru(III) derivatives // Journal of Organometallic Chemistry.-2018.-V. 872.-P. 63-72., (научная статья, объем 0.63 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Зими́на А.М. проводила синтезы по получению ацетонитрильных комплексов рутения (II) с 1,2-бис(дифенилфосфино)бутановым лигандом,

содержащих в своей структуре один и два орто-фениленовых фрагмента, а также синтез комплекса рутения (II) не содержащего орто-фениленовых заместителей, проводила очистку полученных продуктов реакций, определяла их выход. Интерпретировала циклические вольтамперограммы, ЯМР, ИК, масс-спектры всех полученных соединений, участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.

2. Penkal' A.M., Somov N.V., Shchegravina E.S., Grishin I.D. Ruthenium Diphosphine Closo-C₂B₉-Carborane Clusters with Nitrile Ligands: Synthesis and Structure Determination // Journal of Cluster Science. -2019.-V. 30.-№ 5.-P. 1317–1325. (научная статья, объем 0.56 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Зими́на А.М. синтезировала и охарактеризовала с помощью физико-химических методов анализа, а также рентгеноструктурного анализа полученные продукты (четыре соединения рутения (II) содержащие в своей структуре непредельные и ароматические нитрилы), установила возможность обратимого присоединения хлороводорода к нитрильным комплексам, принимала участие в интерпретации циклических вольтамперограмм, ЯМР, ИК, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.
3. Гришин И.Д., Князева Н.А., Пенкаль А.М. Новые карборановые комплексы рутения(II) и (III) с дифосфиновыми лигандами и их применение в радикальной полимеризации// Известия академии наук. Серия химическая. -2020.-V. 8.-P. 1520-1529, (научная статья, объем 0.63 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что А.М. Зими́на синтезировала ряд хлорсодержащих и ацетонитрильных рутенакарборанов на основе различных дифосфинов, полученные продукты охарактеризовала физико-химическими методами анализа. Также Зими́на А.М. участвовала в обсуждении результатов полимеризации метилметакрилата. Интерпретировала ЯМР, ЭПР, масс-спектры полученных продуктов. Участвовала в обсуждении и интерпретации результатов и написании

текста статьи.

4. Zimina A.M., Knyazeva N.A., Balagurova E.V., Dolgushin F.M., Somov N.V., Vorozhtsov D.L., Malysheva Yu.B., Grishin I.D. Revising the chemistry of κ^2 -dppe-closo-RuC₂B₉H₁₁ fragment: Synthesis of novel diamagnetic complexes and its transformations // Journal of Organometallic Chemistry. -2021.-№ 946-947.-P.121908, (научная статья, объем 0.56 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Зими́на А.М. предложила простой способ синтеза клозо-рутенакарборанов с хелатным 1,2-бис(дифенилфосфино)этаном (dppe) с высокими выходами, показала возможность замены нитрильного лиганда в клозо-рутенакарборанах на дифосфиновый, интерпретировала результаты физико-химического исследования полученных комплексов и побочных продуктов, участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.
5. Зими́на А.М., Ануфриев С.А., Дерендяева М.А., Князева Н.А., Сомов Н.В., Малышева Ю.Б., Сиваев И.Б., Гришин И.Д. Комплексы рутения на основе 5-МеС₂В₉-карборанового лиганда: синтез и применение в катализе полимеризационных процессов// Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. -2021.-V. 498.-№ 1.-P. 34-41, (научная статья, объем 0.44 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что Зими́на А.М. синтезировала и охарактеризовала ряд парамагнитных и диамагнитных комплексов рутения с метильным заместителем при атоме бора в нижней части карборанового лиганда, принимала участие в интерпретации циклических вольтамперограмм, ЯМР-спектров, РСА, а также участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи.
6. Grishin I.D., Zimina A.M., Anufriev S.A., Knyazeva N.A., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Sivaev I.B. Synthesis and catalytic properties of novel ruthenacarboranes based on nido-[5-Me-7,8-C₂B₉H₁₀]²⁻ and nido-[5,6-Me₂-7,8-C₂B₉H₉]²⁻ dicarbollide ligands // Catalysts. -2021.-V. 11.-№ 11.-P. 1409-1426, (научная статья, объем 1.06 п. л.). Авторский вклад состоит в том, что

Зими́на А.М. синтезировала и выделила с высоким выходом ряд парамагнитных и диамагнитных клозо-рутенакарборанов с одним и двумя алкильными заместителями у атомов бора в нижнем ярусе карборанового лиганда, интерпретировала ЯМР, ЭПР-спектры, РСА и циклические вольтамперограммы полученных продуктов. Учувствовала в обсуждении результатов и написании статьи.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (1.4.8–химия элементоорганических соединений) **Логинова Дмитрия Александровича**, ведущего научного сотрудника лаборатории пи-комплексов переходных металлов (ЛПКПМ), Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук». **Отзыв на диссертацию положительный.** В отзыве отмечается, что работа Зиминой А. М. является законченным исследованием и существенных недостатков не содержит. Однако в ней можно выделить некоторые недочеты: 1. На странице 71 (схема 67) автор предполагает, что превращение комплекса **5** (Ru(IV)), в **6** (Ru(II)) протекает по отличному от соединений Ru(III) механизму, где изопропиламин выступает в роли основания, а не восстановителя. В действительности, механизм может не зависеть от степени окисления рутения. Например, в литературном обзоре показано (см. схемы 13-15), что хлоридные комплексы Ru(III) могут быть получены из соединений Ru(IV) простым термолизом в отсутствие восстановителей. Происходить это может, например, в результате процесса бимолекулярного восстановительного элиминирования хлороводорода. Образующиеся производные Ru(III) в дальнейшем будут восстанавливаться амином по обычному механизму. Для однозначного доказательства механизма необходим анализ продуктов превращения изопропиламина в обоих случаях. 2. С теоретической точки зрения замена циклопентадиенильного лиганда на значительно более дорогостоящий карборан может быть оправдана за счет значительного снижения потенциалов окисления и лучшей стабилизации рутения в высоких степенях окисления, и, как результат, значительного выигрыша в каталитической активности и селективности. Однако при

обсуждении результатов каталитических процессов, автор сравнивает активность лишь в пределах синтезированной в работе серии соединений. Интересно было бы сравнить полученные результаты с циклопентадиенильными комплексами (см. ссылку 69). Кроме того, циклопентадиенильные комплексы являются очень доступными соединениями, и для корректной оценки авторам следует иметь эти соединения в своей линейке катализаторов для проведения экспериментов сравнения в одинаковых условиях. Без таких дополнительных экспериментов и обсуждения очень трудно оценить значимость полученных автором результатов. К этому же следует добавить, что в литературном обзоре и синтетической части обсуждения результатов очень часто всплывает такой важный параметр для катализа как «угол укуса» фосфинового лиганда, однако уже в обсуждении каталитических экспериментов этот термин никак не фигурирует, и остается совершенно непонятным, имеет ли он какое-либо значение в данном случае.

3. Как автореферат, так и сама диссертация содержат большое количество опечаток, ошибок и неудачных фраз. Далее приводятся лишь наиболее значимые из них: а) в автореферате на схеме 10 ошибочно приведена расшифровка номеров соединений. Комплекс **27** должен быть диметилированным, а **28** – монометилированным. На странице 20 обсуждается комплекс **36**, хотя ни на одной схеме в автореферате он не представлен. б) из заголовков некоторых подразделов диссертации очевидно, что автор путает обозначения дентантности и гаптности лигандов, принятых в химии координационных и металлоорганических соединений. В частности, один из заголовков литературного обзора содержит фразу « k^2 -ацетонитрильный лиганд». Однако все представленные в разделе комплексы содержали k^1 -ацетонитрильный лиганд, что вполне естественно, поскольку k^2 -координация в данном случае вообще невозможна. Аналогичные критические замечания можно применить к «комплексам рутения с k^2 - O_2 -лигандом». Автор в работе сам утверждает, что молекула кислорода связана с рутением по π -типу, а соответственно занимает одно координационное место и тут следует использовать терминологию металлоорганической химии и использовать символ « η ». в) на схемах литературного обзора использован разный стиль

изображения η^5 -координированного циклопентадиенильного лиганда: как ароматическая система и как диеновая, что затрудняет восприятие информации.

г) комплекс **80** на схеме 27 литературного обзора изображен в неизомеризованной форме, хотя в тексте идет речь об изомеризации карборанового каркаса в данном случае.

д) на странице 39 диссертации вывод о лучшей координационной способностью ацетонитрила в комплексе **112** на основании того, что «длины связей Ru-N в фенантролированом фрагменте больше, чем у Ru-N (ацетонитрил)» вызывает сомнения. Такое удлинение может быть связано со стерическими факторами жесткой структуры фенантролина, но не говорит о прочности связывания. Фенантролин как бидентантный лиганд связывается прочнее ацетонитрила.

е) структура комплекса **114** на схеме 44 и соответствующее описание данной схемы в тексте литературного обзора представлены неверно. В действительности, на первой стадии образуется не рутеноний-катион как утверждает автор, а бензолный комплекс $[\text{CpRu}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$, который в дальнейшем и вступает в фотохимическую реакцию с ацетонитрилом.

ж) в таблице 1 автореферата и таблице 3 диссертации используется термин «Массовый выход». Остается непонятным, какое значение автор вкладывает в это словосочетание, толи это обычный выход в реакции в пересчете на количество рутения, толи это действительно массовый выход с учетом масс всех реагентов.

з) При обсуждении структуры комплекса **2** на странице 57 диссертации автор делает вывод, что «Наблюдаемые длины связей указывают на то, что атом рутения прочно связан с карборановым и дифосфиновым лигандами, в то время как его координация с ацетонитрилом оказывается слабее». Данный вывод является необоснованным, поскольку судить о прочности связывания лигандов совершенно разного типа, построенных на различных донорных атомах, из данных РСА в принципе невозможно.

и) в экспериментальной части диссертации не приводятся элементные анализы для полученных комплексов, при этом отмечается их «аналитическая чистота». Остается непонятным, на чем основано данное утверждение.

к) ошибки в записи литературных источников. Например, в ссылке 14 не указано название журнала, а в ссылке 63 журнал указан неверно - J. Org. Chem. вместо JOMC. Указанные замечания не умаляют значимости

результатов диссертационного исследования. Диссертация соответствует паспорту специальностей 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений в части пунктов 1, 2, 6 и 7, а также требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842).

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (1.4.3–органическая химия) **Москалева Михаила Владимировича**, старшего научного сотрудника лаборатории лиганд-промотируемых реакций Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Отзыв на диссертацию **положительный**. 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 публикациях применяют точку. 3. Также работа содержит некоторое количество опечаток, иногда перепутаны нумерация комплексов в тексте и на схемах. Присутствуют не совсем корректные выражения, например, «стоянии 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 dpePhos , 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, посвященном описанию структурных особенностей кислородсодержащих комплексов соискатель отмечает, что ему не удалось разработать эффективных и воспроизводимых методик, получения клозо-карборановых кластеров рутения с κ^2 -O₂-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.

На автореферат поступил 2 отзыва.

1). Отзыв кандидата химических наук **Тимофеева Сергея Вячеславовича**, старшего научного сотрудника лаборатории алюминий- и борорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Отзыв на автореферат положительный. Автором отзыва отмечается, автореферат работы не содержит серьезных недостатков, обнаружена лишь незначительная путаница с номерами рисунков и комплексов на стр.10. Автор отмечает, что работа выполнена на высоком современном уровне с привлечением широкого диапазона физико-химических методов исследования и заслуживает высокой оценки. Актуальность рассматриваемой научной проблемы определяется поиском новых эффективных катализаторов полимеризации. Отмечается, что автором выполнен большой объем экспериментальной работы и получен ряд новых научных результатов. Достоверность научных результатов, их 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 согласно «Положению о порядке присуждения учёных степеней (пункты 9-14)»,

утвержденному постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., и её автор, Зимина Анастасия Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

2). Отзыв профессора, доктора химических наук **Брегадзе Владимира Иосифовича**, главного научного сотрудника лаборатории алюминий- и борорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). Отзыв на автореферат положительный. Автором отзыва отмечается, к работе нет принципиальных замечаний, имеются отдельные опечатки, но их не много. Автор отмечает, что диссертация выполнена на высоком современном уровне и заслуживает высокой оценки. Отмечается, что автором уделяется особое внимание соединениям Ru(II) и комплексам, содержащим один и два орто-фениленциклоборированных фрагмента. Достоверность научных результатов, их 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» в полной мере удовлетворяет требованиям ВАК РФ предъявляемым к кандидатским диссертациям согласно «Положению о порядке присуждения учёных степеней (пункты 9-14)», утвержденному постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., и её автор, Зимина Анастасия Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области химии элементоорганических соединений, обосновывался их публикационной активностью в данной области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны новые способы синтеза *клозо*-рутенакарборанов с нитрильными лигандами путем восстановления *экзо-нидо*-комплекса рутения(II) $5,6,10\text{-[RuCl(PPh}_3)_2\text{-}5,6,10\text{-}(\mu\text{-H})_3\text{-}10\text{-H-}7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_8$ либо предшествующих хлорсодержащих комплексов изопропиламино в ацетонитриле. Получены новые представители *клозо*-рутенакарборанов с различными дифосфиновыми лигандами.

предложены синтетические подходы к хлорсодержащим *клозо*-рутенакарборанам с алкильными заместителями при атомах бора.

доказана возможность применения впервые синтезированных соединений в катализе радикальной полимеризации метилметакрилата, протекающей по механизму с переносом атома.

Новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована получением первых примеров карборановых комплексов рутения (II) и (III) с дифосфиновыми ROP-лигандами.

Применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких физико-химических методов анализа, как ЯМР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия, времяпролетная МАЛДИ масс-спектрометрии, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгеноструктурный анализ, циклическая вольтамперометрия, позволяющие определить строение, а также химическое поведение в растворах полученных соединений;

Изложены сведения о новом соединении, содержащем в себе две дифосфиновые группы $3\text{-}[\kappa^1\text{-dppe}]\text{-}3,3\text{-}[\kappa^2\text{-dppe}]\text{-}клозо\text{-}3,1,2\text{-RuC}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$.

Раскрыты особенности окислительно-восстановительных превращений рутенакарборановых кластеров с хелатными дифосфиновыми лигандами, сопровождающихся переходом Ru(II)-Ru(III).

Изучены особенности электрохимических превращений полученных соединений и их обратимость.

Проведена модернизация существующих методов синтеза клозо-рутенакарборановых кластеров рутения(III) через их двухвалентные аналоги.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны и внедрены способы получения ацетонитрильных рутенакарборанов с ROP-лигандами и их хлорсодержащих-производных из *экзо-нидо-* и *клозо-*карборанов; наряду с хлорсодержащими продуктами впервые выделены рутенакарбораны, содержащие координированную молекулу кислорода и ROP-лиганды;

определены значения окислительно-восстановительных потенциалов карборановых комплексов рутения (II) и (III);

создана система практических рекомендаций для синтеза ацетонитрильных комплексов рутения (II) в зависимости от используемого дифосфина;

представлены сведения о структурных особенностях, спектральных характеристиках и химических свойствах полученных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования. Чистоту комплексов анализировали методом ВЭЖХ (Система Knauer Smartline, оснащенная УФ-детектором с диодной матрицей 2600) на колонне Kromasil 60-5 CN. Спектры ЯМР ^1H , ^{12}C , ^{31}P регистрировали на приборе Agilent DD2 NMR 400NB. Электрохимические измерения проводили на потенциостате IPKPro-M с цифровой записью результатов. MALDI-TOF масс-спектры соединений получали на приборе Bruker Microflex LT с использованием DCTB в качестве матрицы и шлифованной стальной мишени. Элементный анализ комплексов выполнен на анализаторе Elementar Vario EL Cube. Молекулярно-массовые распределения образцов полимера определяли методом SEC в ТГФ. ИК-спектры комплексов записывали на ИК-спектрометре Infracum в твердой матрице KBr.

Теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных

данных и согласуется с ранее опубликованными сведениями о карборановых комплексах рутения.

Идея базируется на анализе литературных данных по синтезу и свойствам *клозо*-металлакарборанов, а также на экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) в ННГУ им. Н.И. Лобачевского при работе с дифосфиновыми комплексами на основе ферра- и рутенакарборанов.

Использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературе информацией о методах синтеза и свойствах *клозо*-металлокарборанов;

установлено, что синтез ацетонитрильных рутенакарборанов в ряде случаев сопровождается конкурирующим процессом образования солеобразных продуктов, способных впоследствии преобразовываться в целевые продукты;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковую систему SciFinder.

Личный вклад соискателя заключается в поиске и анализе литературных данных, планировании и проведении синтетических экспериментов, получении, обработке и интерпретации данных, полученных экспериментальным путем, систематизации полученных результатов, апробации, обсуждении и обобщении результатов. Подготовка публикаций по выполненной работе проведена автором совместно с научным руководителем и другими соавторами публикаций.

Результаты работы представлены на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области химии элементоорганических соединений, в частности в области карборановых кластеров, также результаты прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах.

Диссертационная работа Зиминой Анастасии Михайловны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской

Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важных научных задач: - разработаны эффективные методы получения ряда карборановых комплексов рутения (II) и (III) клозо-строения, содержащих хелатные дифосфиновые лиганды, а также ряд комплексов рутения на основе 1,4-бис(дифенилфосфино)-бутана и нидо-карборанов, содержащих метильные заместители в нижнем поясе лиганда; - показано, что синтезированные клозо-рутенакарбораны претерпевают обратимые окислительно-восстановительные переходы Ru(II)-Ru(III), а также способны выступать в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата, протекающей по механизму с переносом атома, а ее автор, Зими́на Анастасия Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки).

На заседании 8 июня 2022 г. диссертационный совет принял решение присудить Зиминой Анастасии Михайловне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений (химические науки), участвующих в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 чел., проголосовали за - 20, против - нет, воздержавшихся - нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Гущин Алексей Владимирович

8 июня 2022 г.