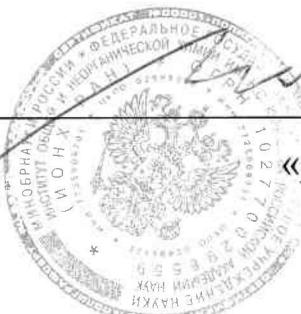


«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
член-корреспондент РАН, доктор химических наук

В.К. Иванов



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию 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

Одной из важнейших областей практического применения металлорганических соединений переходных металлов с карболовидными лигандами является катализ процессов полимеризации. В частности, клозо-рутенокарбораны используются в качестве катализаторов в процессе радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP). Уникальность карболовидных лигандов заключается в том, что они позволяют стабилизировать атом металла в высоких степенях окисления, а образующиеся пространственно ароматические структуры оказываются весьма устойчивыми в условиях процессов обратимого окисления-восстановления. Стоит отметить также, что подобные

структуры имеют широкий функционал для модификации как борного остова, так и лигандного окружения атома металла. Все это позволяет проводить тонкую настройку конечных каталитических систем. Именно решению задач получения клозо-рутенокарборанов и их направленной функционализации и посвящена диссертационная работа Зиминой А.М.

В ходе работы автором получен ряд новых карборановых комплексов рутения клозо-строения, содержащих в своей структуре дифосфиновые и нитрильные лиганды. Исследованы закономерности протекания данных процессов. Причем целевые комплексы могут быть синтезированы как исходя из предшественников с экзо- и клозо-координацией атома рутения.

Получен ряд комплексов, содержащих в качестве лиганда молекулу кислорода, структуры некоторых из которых были подтверждены методом РСА. Подобраны условия направленного синтеза данных соединений, которые представляют собой весьма интересные объекты для дальнейшей модификации и изучения процессов активации молекулы кислорода.

Для ряда полученных металлоорганических соединений проведен тщательный анализ электрохимических характеристик, определены потенциалы окислительно-восстановительных переходов Ru(II)/Ru(III) и Ru(III)/Ru(IV) и оценена их обратимость, а также устойчивость к окислительно-восстановительным процессам.

Найдено, что полученные автором кластерные структуры способны выступать в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома. Причем процессы полимеризации протекают в присутствии даже малых мольных долей катализатора и позволяют получать полимеры с контролируемой молекулярной массой.

Стоит отметить весьма подробную характеристацию полученных соединений спектральными методами анализа, в том числе анализ структуры с помощью корреляционной ЯМР спектроскопии. Кроме того, структура 12 полученных рутенокарборанов подтверждена методом РСА монокристаллов.

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 нитрилиевых 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.

Высказанные вопросы и замечания носят рекомендательный характер, и ни в коей мере не снижают общее положительное впечатление от работы. Достоверность полученных результатов подтверждается проведением исследований с использованием апробированных методик и привлечением

современного аналитического оборудования, а также их соответствие актуальным литературным данным.

Диссертация построена по общепринятой схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части и выводов. Автореферат и публикации автора в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Результаты работы опубликованы в 6 статьях в журналах, включенных в список ВАК и международные системы цитирования. Кроме того, полученные в диссертации данные предоставлялись на международных научных мероприятиях по профилю диссертации.

Фундаментальные научные аспекты диссертации представляют интерес для исследователей, работающих с металлоганическими соединениями, каталитическими системами и кластерами бора, их можно рекомендовать для использования в ИОНХ РАН, ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, РТУ МИРЭА (ИТХТ), ИГХТУ, РХТУ им. Д.И. Менделеева. Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности получения новых эффективных каталитических систем для промышленного получения полимерных материалов.

Таким образом, диссертационная работа Зиминой А.М. является за конченным научным исследованием, направленным на решение значимой синтетической задачи, соответствует всем требованиям к актуальности, новизне и практической значимости, предъявляемых 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.

Диссертационная работа обсуждена, и отзыв утвержден на заседании Секции неорганической химии Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук (протокол № 2 от 12 мая 2022 г).

Старший научный сотрудник лаборатории
химии лёгких элементов и кластеров
ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова,
кандидат химических наук

А.П. Жданов

Ведущий научный сотрудник лаборатории
химии лёгких элементов и кластеров
ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова,
доктор химических наук

Б.В. Авдеева

