

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 10 февраля 2022 г. № 4

О присуждении Акмалову Тимур Рикзаевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Рутениевые карбеновые комплексы с фторсодержащими ННС-лигандами на основе несимметрично замещенных производных имидазола. Синтез и каталитическая активность» по специальности 1.4.3. (органическая химия) принята к защите 09 декабря 2021 г. (протокол заседания № 31) диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, 28, Приказ о создании совета № 105/ НК от 11.04.2012.

Соискатель Акмалов Тимур Рикзаевич, «09» июля 1990 года рождения.

В 2014 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет», в 2020 году окончил программу подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук г. Москва, в настоящее время работает инженером в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт

проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, лаборатории №5.

Диссертация выполнена в Лаборатории экологической химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук Осипов Сергей Николаевич, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, лаборатория Экологической химии, главный научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор, заведующий Лабораторией супрамолекулярной химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН),

Алентьев Дмитрий Александрович, кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

**дали положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в своем положительном отзыве, подписанном проректором, доктором физико-математических наук, профессором РАН А.А. Федяниным (заключение составлено Магдесиевой Татьяной Владимировной, доктором химических наук, профессором кафедры органической химии), указала, что

диссертационная работа Акмалова Тимура Рикзаевича полностью соответствует требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), а ее автор, Акмалов Тимур Рикзаевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, индексируемых в международных базах данных (Scopus, Web of Science), в том числе по теме диссертации опубликовано 4 работы, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 4 работы. Диссертационное исследование представлено на 2 международных и всероссийских конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. **T. R. Akmalov**, S. M. Masoud, D. A. Petropavlovskikh, M. A. Zotova, S. E. Nefedov, S. N. Osipov. New olefin metathesis catalysts with fluorinated unsymmetrical imidazole-based ligands // *Mendeleev Commun.* – 2018. – Vol. 28. – P. 609–611.
2. S. M. Masoud, **T. R. Akmalov**, K. A. Palagin, F. M. Dolgushin, S. E. Nefedov, S. N. Osipov. Ruthenium - Alkylidene Complexes with Sterically Rigid Fluorinated NHC Ligands // *Eur. J. Org. Chem.* – 2018. – P. 5988-5996.
3. **T. R. Akmalov**, S. M. Masoud, D. V. Vorobyeva, F. M. Dolgushin, S. E. Nefedov, S. N. Osipov. Monothiolate ruthenium alkylidene complexes with tricyclic fluorinated N-heterocyclic carbene ligands // *Mendeleev Commun.* – 2019. – Vol. 29. – P. 38–40.

4. A. A. Morontsev, M. L. Gringolts, M. P. Filatova, A. S. Peregodov, **T. R. Akmalov**, S. M. Masoud, S. N. Osipov, Yu. I. Denisova, Y.V. Kudryavtsev. Ruthenium–Carbene Complexes in the Synthesis of Polybutadiene and Its Cross-Metathesis with Polynorbornene // Polymer Science, Series C – 2019. – Vol. 61. – № 1. – P. 65–75.

**На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:** 1) **Сосновских В.Я.**, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина; 2) **Ройтерштейна Д.М.**, к.х.н., доцента, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук; 3) **Рубайло А.И.**, д.х.н., главного научного сотрудника лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» и **Верпекина В.В.**, к.х.н., старшего научного сотрудника лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа Акмалова Т.Р. выполнена по актуальной тематике, обладает высокой практической значимостью и научной новизной. Авторы отзывов отмечают, что в ходе

комплексной работы Акмалова Т.Р. по разработке методов синтеза новых фторсодержащих ННС-лигандов несимметричного строения, получению рутениевых катализаторов на их основе и изучению каталитической активности на примере модельных реакций метатезиса был получен ряд важных научных результатов. Исследование является важным вкладом в органическую химию и катализ. Автор работы заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3. – органическая химия (химические науки).

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1. В схеме 1 и в тексте к этой схеме перепутана нумерация исходных соединений и продуктов реакции.
2. Для комплексов **12a-c** методом ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии была исследована термическая стабильность их d<sub>6</sub>-бензольных растворов в атмосфере аргона. Однако, не понятно, как полученные данные соотносятся со стабильностью изученных комплексов в условиях каталитических реакций.
3. В описании метода получения монокристаллов: «Для комплекса 7a и 7b с помощью медленной диффузии из гексана в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> были получены соответствующие монокристаллы...» (стр. 10 автореферата, здесь очевидно, речь идет об обратном процессе диффузии гексана в раствор комплекса в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); ошибку в нумерации соединений (ариламин 2 на стр. 8 обозначен номером 3).
4. В работе отсутствует сравнение активности насыщенных и ненасыщенных катализаторов в реакции метатезиса с замыканием цикла. Хотелось бы, чтобы автор хотя бы на качественном уровне пояснил, какие катализаторы более активны: насыщенные (полученные ранее) или ненасыщенные (полученные в данной работе)?
5. В Таблице 5 отсутствуют данные о полидисперсности полимеров (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>). Какое молекулярно-массовое распределение у синтезированных полимеров и как на него влияет катализатор?

6. В тексте диссертации и автореферата встречаются опечатки, неправильная нумерация продуктов и стилистические неправильные выражения.

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации** обосновывается тем, что оба оппонента, д.х.н., проф. Вацадзе С.З. и к.х.н. Алентьев Д.А. и сотрудники кафедры органической химии Химического факультате Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» являются крупными специалистами в области органической химии.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** методы синтеза серии новых предшественников ННС-лигандов несимметричного строения – *N,N*-диарилимидазолиевых и имидазолиниевых солей с объемным фторсодержащим заместителем в *орто*-положении одной из *N*-арильных групп – и рутениевых карбеновых комплексов на их основе; **обнаружено**, что новые фосфинсодержащие комплексы с несимметричными ННС-лигандами на основе имидазола демонстрируют более высокие скорости инициации и выходы продуктов циклизации во всех изученных случаях по сравнению с эталонными катализаторами; **установлено**, что в гомо-метатезисе аллилбензола новые комплексы с трициклическими лигандами демонстрируют наряду с высокой реакционной способностью значительно более высокую селективность по сравнению с катализатором Граббса-Ховейды второго поколения.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:** систематически **исследовано** влияние пространственной нагруженности ННС-лигандов и их электронных свойств на каталитическую активность комплексов в метатезисных превращениях; **изучена** каталитическая активность ряда новых рутениевых комплексов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается тем, что **получен** целый ряд новых предшественников несимметричных фторсодержащих NHC-лигандов и рутениевых катализаторов на их основе; **доказана** высокая активность полученных катализаторов.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила:  
для **экспериментальных работ** были использованы современные методы физико-химического анализа и спектральных исследований (ЯМР-спектроскопия, элементный и рентгеноструктурный анализ); экспериментальные данные были получены на сертифицированном оборудовании, согласуются с литературными исследованиями и являются полностью достоверными;  
**теория** построена на известных, проверяемых фактах, полученных экспериментальных зависимостях и соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации;  
**идея базируется** на анализе большого числа публикаций, посвященных современным методам синтеза катализаторов метатезиса олефинов;  
**использованы** известные подходы и методы обработки и анализа экспериментальных данных, которые соответствуют решаемым задачам;  
**установлено** качественное соответствие результатов автора с данными, приведенными в независимых источниках по данной теме.

**Личный вклад автора** состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, разработке методов синтеза и выполнения синтетической работы, анализе и публикации полученных результатов.

В ходе защиты были высказаны следующие критические замечания:

1. Вы сравниваете каталитическую активность трициклических комплексов рутения с коммерческим комплексом Ховейда-Граббса 2-го поколения, но не сравниваете с ненасыщенными комплексами, которые были

получены ранее. Какие из этих комплексов демонстрируют более высокие каталитические свойства в реакциях внутримолекулярного метатезиса?

2. Вы вводите фторированные группы для улучшения растворимости. В каких растворителях лучше растворимы катализаторы?
3. Насколько стабильны катализаторы в реакциях метатезиса?
4. Каково влияние фтора на каталитическую активность помимо растворимости?
5. Каков механизм образования имидазолиевой соли, содержащей гексафторизопропоксильную группу, в одном из *N*-арильных заместителей?
6. Вы изучали стабильность комплексов при хранении, можно ли связать стабильность с каталитической активностью для ваших рутениевых комплексов?

Соискатель Акмалов Т.Р. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Исходя из кинетических кривых, комплексы трициклического строения и ненасыщенные катализаторы, содержащие фторсодержащие имидазолиевые лиганды, примерно сопоставимы по своей каталитической активности.
2. Полученные нами фторсодержащие катализаторы метатезиса олефинов лучше растворимы в неполярных растворителях.
3. Катализаторы устойчивы в реакционной смеси до полной конверсии исходных субстратов.
4. Комплексов рутения, содержащих атомы фтора в одном из *N*-арильных заместителей, достаточно мало. Например, в случае фторсодержащих комплексов, полученных Граббсом, наблюдалась более высокая скорость инициирования за счет обнаруженной координации между атомом фтора и рутения. В нашем случае, по данным РСА такой координации не было обнаружено, вероятно, с этим связан наблюдаемый латентный характер синтезированных комплексов в реакциях внутримолекулярного метатезиса.



5. Мы предполагаем, что желаемая имидазолиевая соль с гексафторизопропоксильной группой образуется в результате межмолекулярной интерконверсии оксазолиниевой соли и бинуклеофильного ариламина в кислой среде при нагревании в толуоле.

6. Согласно полученным данным менее стабильный трициклический комплекс с метильной группой в *орто*-положении продемонстрировал более высокую каталитическую активность.

На заседании 10 февраля 2022 г. диссертационный совет принял решение за разработки в области синтеза новых предшественников ННС-лигандов на основе несимметричных фторсодержащих производных имидазола, а также карбеновых комплексов рутения с данными новыми лигандами, вносящие значительный вклад в органическую и металлоорганическую химию, присудить Акмалову Т.Р. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – 0 человек, проголосовали: за – 21, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя  
Диссертационного совета 24.1.161.01  
д.х.н.

 Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 24.1.161.01  
к.х.н.

 Ольшевская Валентина Антоновна

10 февраля 2022 г.

