

## ОТЗЫВ

### официального оппонента на диссертацию

Гришина Ивана Дмитриевича на тему: «Каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения и других металлов в контролируемом синтезе полимеров», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений

Металлокомплексный катализ полимеризационных процессов относится к числу приоритетных направлений развития современной химической науки. Неслучайно, что в настоящее время наиболее эффективные подходы регулирования элементарных стадий синтеза полимеров связаны с использованием металлокомплексных и металлосодержащих соединений. К процессам такого типа относится полимеризация по механизму с переносом атома (в англоязычной литературе – Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). В основе указанного механизма лежит хорошо известная из органической химии реакция Хараши, которая была успешно перенесена на синтез полимеров. В качестве катализаторов ATRP традиционно используют производные переходных металлов, которые способны обратимо изменять степень окисления. При этом необходимо отметить, что на эффективность металлокомплексного катализа в процессах полимеризации существенное влияние оказывает лигандное окружение атома металла в комплексах.

Анализ известных литературных данных, в том числе приведённых в тексте диссертации И.Д. Гришина, однозначно свидетельствует о том, что разработку новых перспективных катализаторов контролируемого синтеза макромолекул необходимо проводить, ориентируясь на комплексы переходных металлов, содержащие в своём составе лиганды, обладающие высокой электронной плотностью. К соединениям такого типа относятся карборановые комплексы рутения и некоторых других металлов, которые на протяжении ряда лет активно используются в каталитических реакциях с участием органических и металлоорганических соединений, однако до постановки данной работы практически не применялись в синтетической химии полимеров.

С учётом изложенного выше тему диссертации Гришина И.Д., следует признать актуальной.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, литературного введения, основной части, в которой приведены и детально проанализированы результаты исследований, проведённых автором, а также заключения, включающего в свой состав выводы. Список цитируемой литературы состоит из 261 наименования. В целом работа изложена на 237 страницах машинописного текста, включая 34 таблицы, 38 схем и 90 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, охарактеризованы объекты и методы их исследования, а также сформулирована цель работы и задачи, которые предстояло решить диссертанту в процессе достижения поставленной цели.

Автор отказался от написания традиционного для диссертаций литературного обзора и ограничился литературным введением, в котором кратко, но ёмко проанализировал современное состояние исследований по проблематике контролируемого синтеза полимеров в условиях радикального инициирования как одной из областей практического применения элементоорганических соединений как катализаторов.

При этом особый акцент сделан на полимеризацию по механизму с переносом атома, а также характеристику комплексов рутения как наиболее перспективных катализаторов для процессов ATRP. Выбор в пользу литературного введения вполне обоснован, поскольку диссертант является соавтором 3-х обзоров по проблемам контролируемой радикальной полимеризации, в которых детально проанализирован литературных материал по металлокомплексному катализу полимеризационных процессов.

В экспериментальной части диссертации приведены основные методики синтеза и анализа использованных автором металлокомплексов, в том числе полученных впервые, а также подробно описаны методы проведения гомо- и сополимеризации в режиме «живых» цепей. Рассмотрены физико-химические характеристики использованных в работе соединений и полученных (со)полимеров.

В основной части работы, состоящей из десяти разделов, автором приведены собственные оригинальные результаты в области синтеза карборановых комплексов рутения, а также моно- и биядерных комплексов некоторых других металлов, включая медь, железо и никель. В частности, диссертантом получен ряд новых карборановых комплексов рутения *клозо*-строения с дифосфиновыми лигандами, которые способны эффективно катализировать протекание контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. Выявлены корреляции между строением рутенакарборанов, их устойчивостью и электрохимическими свойствами, а также активностью в полимеризационных процессах, протекающих по механизму ATRP. Проанализирована зависимость между природой хелатного фосфинового лиганда в *клозо*-рутенакарборанах, их стабильностью и активностью в процессах радикальной полимеризации широкого круга мономеров. На основе карборановых комплексов различного строения и аминов разработаны высокоэффективные каталитические системы для контролируемой гомо- и сополимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить направленный синтез полимеров с высокими скоростями при использовании малых концентраций катализатора. Выявлен механизм активирующего влияния аминов на процессы контролируемой радикальной полимеризации, катализируемые рутенакарборанами. С использованием современных физических методов (РСА, ЭПР, ЯМР и др.) и квантово-химического моделирования изучено строение ряда промежуточных и конечных металакарборановых продуктов модельных реакций, протекающих в условиях радикальной полимеризации и предложены схемы элементарных стадий процессов инициирования и синтеза макромолекул с их участием. Установлены корреляции между результатами исследования металлсодержащих соединений методами времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии.

Отличительной особенностью представленной диссертации является комплексный подход, связанный с органичным сочетанием современных методик синтеза и анализа металлсодержащих и высокомолекулярных соединений, а также использованием широкого спектра физико-химических методов при исследовании строения конечных и промежуточных продуктов реакций. В совокупности со значительным объёмом полученных экспериментальных данных, их многократной воспроизводимостью и последующей успешной апробацией на научных конференциях всероссийского и международного уровней, а также логичной корреляцией полученных оригинальных результатов с известными литературными данными надёжность и достоверность полученных результатов не вызывает сомнения.

Основные результаты и итоги тщательно выполненной диссертационной работы

главным образом сводятся к следующему:

- получен ряд новых карборановых комплексов рутения с различными дифосфиновыми лигандами, которые способны эффективно инициировать протекание процесса радикальной полимеризации широкого круга виниловых мономеров по механизму с переносом атома;

- выявлены корреляции между строением рутенакарборанов, их устойчивостью и электрохимическими свойствами, а также активностью в полимеризационных процессах, протекающих в режиме «живых» цепей по механизму прямой и обратной ATRP;

- проанализирована зависимость между строением хелатных фосфиновых лигандов в *клозо*-рутенакарборанах, стабильностью и реакционной способностью металлокарборановых кластеров в контролируемой радикальной полимеризации метакриловых мономеров;

- на примере однотипных карборановых кластеров рутения, меди, железа и никеля проведен сравнительный анализ влияния атома металла на активность металлокарборанов в полимеризационных процессах;

- с использованием композиций на основе ряда рутенакарборанов и аминов различного строения разработаны новые эффективные каталитические системы для гомо- и сополимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями при использовании каталитических концентраций катализатора;

- установлен механизм активирующего влияния аминов на процессы контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома, катализируемые рутенакарборанами;

- с применением современных физических методов (РСА, ЭПР, ЯМР и др.) и квантово-химического моделирования изучено строение ряда промежуточных и конечных металлокарборановых продуктов модельных реакций, протекающих в условиях радикальной полимеризации по механизму «живых» цепей, и предложены схемы элементарных стадий процессов инициирования и синтеза макромолекул с их участием;

- выявлены корреляции между результатами исследования металлсодержащих соединений методами времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии;

- с использованием разработанных диссертантом металлокомплексных каталитических систем разработаны методы синтеза функциональных сополимеров на основе метакриловых мономеров, которые представляют несомненный интерес в качестве основы для создания фоторезистивных композиций и универсальных присадок к гидроочищенным дизельным топливам.

В целом актуальность и научная новизна работы, выводы и практическая значимость, а также достоверность полученных результатов существенных замечаний у оппонента не вызывают.

Следует отметить, что докторская диссертация Гришина И.Д. имеет чёткую практическую направленность, которая подкреплена 2-мя патентами Российской Федерации, полученными соискателем. В частности, автором с использованием разработанных металлокомплексных каталитических систем и композиций синтезированы функциональные сополимеры на базе метакриловых мономеров, которые потенциально применимы в качестве основы для создания фоторезистивных композиций, а

также универсальных присадок к экологически чистым дизельным топливам. Кроме того, предложенные катализаторы могут представлять несомненный интерес в плане синтеза широкого спектра наноразмерных многокомпонентных полимерных структур.

Диссертационная работа Гришина И.Д. характеризуется логичным изложением материала, аккуратно оформлена и прекрасно читается. Вместе с тем, внимательное прочтение диссертации вызывает некоторые вопросы и замечания:

1. Констатировано (например, на стр. 4 автореферата), что «разработку наиболее перспективных катализаторов... следует осуществлять, ориентируясь на комплексы переходных металлов, содержащие в своём составе лиганды, *обладающие высокой электронной плотностью*». Хотелось бы получить разъяснение что диссертант подразумевает под «лигандами с высокой электронной плотностью», как выяснить какова электронная плотность на лиганде и какова классификация лигандов по электронно-плотностным характеристикам?
2. В работе констатировано, что термоллиз комплекса 2 при 95 °С приводит к циклоборированию и образованию в качестве *единственного продукта* соединения 6 с выходом 47% (стр. 10). Далее (стр. 11 автореферата) указано, что при термоллизе при 110 °С соединений 12 и 13 в качестве *единственного продукта* образуется соединение 14, а выходы его составляют 47 и 61%. По мнению оппонента единственный продукт со столь низким выходом может образоваться в том случае, если в системе устанавливается равновесие. Так ли это и каким образом это равновесие реализуется?
3. Констатировано (стр. 12 автореферата), что диссертантом был получен ряд новых бромсодержащих комплексов за счёт замещения хлорида бромидом (из  $\text{CBr}_4$ ) к карборане. Какова движущая сила этого замещения?
4. В препаративном эксперименте тетрабромметан используется для реакции с комплексами. Система потенциально может обладать восстановительными свойствами. Можно ли ожидать генерирование дибромкарбена в этих условиях? Не наблюдались ли в масс-спектрах продукты внедрения  $:\text{CBr}_2$  в ту или иную связь?
5. на стр. 19 автореферата указано, что специфика интерпретации масс-спектров комплексов рутения связана со сложной структурой спектра, «обусловленной наличием нескольких стабильных изотопов, входящих в состав соединения». У оппонента есть сомнение в том, что диссертант сможет привести пример элемента без изотопа. А если так, то никакой специфики в интерпретации спектров быть просто не может.
6. На схеме 13 автореферата приведена реакция восстановления комплекса 19 в системе трифенилфосфин/амин и констатировано, что амин выполняет роль восстанавливающего реагента. Оппонент предложил бы иную интерпретацию этого процесса. Восстановителем скорее всего является фосфин, продукты хлорирования которого затем гидролизуются следами влаги (сложно представить полное её отсутствие) до фосфиноксида, а амин выполняет роль основания, которое связывает выделяющийся  $\text{HCl}$ . Было бы интересно узнать мнение диссертанта, подкреплённое экспериментальными данными, на эту альтернативную точку зрения.
7. На схеме на стр. 14 автореферата показано генерирование комплекса 33. Насколько надёжно установлен состав и строение этого соединения? Все ли

возможности по выделению и идентификации этого соединения исчерпаны? Почему вместо МАЛДИ не снят масс-спектр с ионизацией электроспреем, который с высокой долей вероятности позволил бы зафиксировать O<sub>2</sub>-содержащие фрагменты?

8. Общий вопрос, касающийся электрохимических измерений. По-видимому, в процессах полимеризации редокс-процесс связан с гомолизом связи и генерированием радикала Cl•. В проведённых электрохимических исследованиях редокс процесс связан с металлоцентром. Какое отношение друг к другу имеют эти разные процессы?
9. На стр. 16 автореферата и стр. 79 диссертации указано, что «увеличение длины метиленового мостика... способствует росту величины электродного потенциала» и далее, что данное «влияние строения лигандов на значение потенциала обусловлено стерическими факторами». Хотелось бы получить более подробное разъяснение этому явлению с тем, чтобы понять чёткую зависимость между длиной метиленовой цепи, стерическим фактором и потенциалом. В чём заключается эффект изменения стерической загруженности на потенциал? Не может ли быть, что никакой роли нет, а это просто другое соединение с другим потенциалом?
10. На стр. 17 автореферата констатировано, что «различие в строении комплекса... оказывают влияние и на значение потенциала окисления (термодинамический фактор – прим. оппонента), что в свою очередь влияет на эффективность переноса атома галогена (кинетический фактор – прим. оппонента) между растущим полимерным радикалом и металлакарбораном». Оппонент не чувствует прямой связи между этими термодинамическим и кинетическим факторами и хотел бы получить более подробное разъяснение.

Указанные замечания не затрагивают основные результаты исследований и сделанные на их основе выводы. Последние основаны на многочисленных экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов анализа и хорошо апробированных синтетических методик, обобщениях собственного материала и критического анализа сведений, имеющих в литературе по данной проблематики.

Автореферат диссертации и публикации автора по теме исследования в полной мере отражают основное содержание работы. В частности, материалы диссертации отражены в 29 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, поименованных в перечне ВАК и более чем 50 тезисах докладов, опубликованных в сборниках российских и международных конференций. При этом результаты исследований хорошо апробированы и были лично представлены диссертантом в виде устных докладов на ряде крупных международных научных конференциях по химии элементоорганических соединений и полимерной химии.

Диссертационная работа Гришина И.Д. «Каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения и других металлов в контролируемом синтезе полимеров» соответствует паспорту специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений (пункты 1, 2, 3, 6, 7).

Диссертация Гришина И.Д. является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны методы синтеза новых металлакарборановых кластеров рутения и других металлов, а также на их ос-

нове предложены высокоэффективные каталитические системы для проведения контролируемой радикальной полимеризации, позволяющие получать полимеры с заданными характеристиками и свойствами, что позволяет классифицировать данную диссертационную работу как научное достижение в области химии элементоорганических соединений с большим потенциалом практического применения.

Считаю, что диссертация И.Д. Гришина «Каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения и других металлов в контролируемом синтезе полимеров» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским (кандидатским) диссертациям в «Положении о порядке присуждения учёных степеней», утверждённом постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а её автор, Гришин Иван Дмитриевич, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент,  
заведующий кафедрой физической органической химии  
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»  
доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),  
профессор, член-корреспондент РАН

Кукушкин Вадим Юрьевич

198504 Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр. 26,  
Институт химии СПбГУ. Кукушкин Вадим Юрьевич.  
Тел. 8 (812) 428 4858, e-mail: [v.kukushkin@spbu.ru](mailto:v.kukushkin@spbu.ru)

Личную подпись заверяю  
начальник отдела кадров №3

Н. И. М.



23.12.2016

Документ подготовлен  
в порядке исполнения  
трудовых обязанностей