

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.250.01 НА БАЗЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова

Российской академии наук

ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 02 февраля 2017 г. протокол № 1

О присуждении Гришину Ивану Дмитриевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Каталитические системы на основе карборановых комплексов рутения и других металлов в контролируемом синтезе полимеров» по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений принята к защите 20 октября 2016 г., протокол № 14, диссертационным советом Д 002.250.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, 28, приказ о создании совета № 105/НК от 11.04.2012.

Соискатель - Гришин Иван Дмитриевич, 1984 года рождения. В 2007 году окончил Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского по специальности «Химия». Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Карборановые комплексы рутения в контролируемой радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола» защитил в 2010 г. в диссертационном совете на базе Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского. В настоящее время работает заведующим научно-исследовательской лабораторией органического синтеза и радикальных процессов химического факультета Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (ННГУ).

**Диссертация выполнена** на кафедре химии нефти (нефтехимического синтеза) химического факультета Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им.Н.И.Лобачевского.

**Официальные оппоненты:**

**Кукушкин Вадим Юрьевич**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, Санкт-Петербургский государственный университет, заведующий кафедрой физической органической химии,

**Бочкарев Леонид Николаевич**, доктор химических наук, профессор, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, заведующий лабораторией металлоорганических катализаторов,

**Нифантьев Илья Эдуардович**, доктор химических наук, профессор, Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, заведующий лабораторией металлоорганического катализа,

**дали положительные отзывы на диссертацию.**

**Ведущая организация** - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН) в своем положительном заключении, указала, что диссертационная работа Гришина И.Д. полностью соответствует требованиям ВАК, в том числе пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений. Отзыв утвержден директором ИОНХ РАН, доктором химических наук, член-корреспондентом РАН В.К.Ивановым. Отзыв составлен и подписан ведущим научным сотрудником лаборатории легких элементов и кластеров ИОНХ РАН, доктором химических наук Е.А.Малининой.

Соискатель имеет 86 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 29 статей в рецензируемых научных изданиях. Основные работы: 1) Grishin I.D., D'yachihin D.I., Piskunov A.V., Dolgushin F.M., Smol'yakov A.F., Il'in M.M., Davankov V.A., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. Carborane complexes of ruthenium(III): studies on thermal reaction chemistry and the catalyst design for atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 7574-7585; 2) Grishin I.D., D'yachihin D.I., Turmina E.S., Dolgushin F.M., Smol'yakov A. F., Piskunov A.V., Chizhevsky I.T., Grishin D.F. Mononuclear closo-ruthenacarborane complexes containing a rare eight-membered metal-diphosphine ring. *J.Organomet. Chem*, **2012**, 721-722, 113-118; 3) Гришин И.Д. Времяпролетная масс-спектрометрия с матрич-

но-активированной лазерной десорбцией/ионизацией для изучения карборановых кластеров рутения. *Масс-спектрометрия*, **2012**, 9, 189-196; 4) Grishin I.D., Chizhevsky I.T. The influence of the phosphine/diphosphine ligand nature on the structure and reactivity of exo-nido- and closo-ruthenacarboranes: A quantum chemical study. *J.Organomet. Chem*, **2014**, 760, 24-29; 5) Grishin I.D., Kiseleva N.E., Grishin D.F. ATRP catalysed by ruthenacarboranes for successful synthesis of random and block-copolymers based on methacrylic monomers. *J. Polym. Res.*, **2015**, 22, № 11, 209.

**На автореферат поступили отзывы от:** 1) **Климова Е.С.**, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой «Химия, технологии композиционных материалов и промышленная экология» Ульяновского государственного технического университета; 2) **Егорочкина А.Н.**, д.х.н., профессора, ведущего научного сотрудника лаборатории физико-химических методов исследования Института металлоорганической химии им.Г.А.Разуваева РАН; 3) **Федюшкина И.Л.**, д.х.н., член-корреспондента РАН, директора Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН; 4) **Федорова А.Ю.**, д.х.н., доцента, заведующего кафедрой органической химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского; 5) **Новакова И.А.**, д.х.н., профессора, академика РАН, президента Волгоградского государственного технического университета; 6) **Навроцкого А.В.**, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов Волгоградского государственного технического университета; 7) **Карасика А.А.**, д.х.н., профессора, заместителя директора Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КНЦ РАН. Все отзывы положительные и содержат замечания и предложения рекомендательного характера.

**Выбор официальных оппонентов** обоснован тем, что д.х.н., чл.-корр. РАН Кукушкин В. Ю., д.х.н., проф. Бочкарев Л. Н., д.х.н., проф. Нифантьев И.Э. являются крупными специалистами в области химии элементоорганических соединений и металлокомплексного катализа, авторами большого числа научных публикаций в высокорейтинговых изданиях по синтезу комплексов переходных металлов и их применению в катализе процессов органического синтеза и полимеризации. Их квалификация позволяет им адекватно оценить актуальность, достоверность, научную новизну и значимость результатов диссертационной работы.

**Выбор ведущей организации** обоснован тем, что ИОНХ РАН является одним из ведущих научных центров по исследованию фундаментальных проблем химии элементоорганических и координационных соединений, в том числе в плане синтеза металлокарборановых кластеров и их применения в катализе.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:** разработаны новые общие методы получения металлокарборанов с хелатными дифосфиновыми лигандами; предложены комплексные методики исследования металлокарборановых соединений, основанные на совместном использовании методов времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии; **доказано**, что полимеризация виниловых мономеров в присутствии синтезированных металлокарборанов протекает по механизму с переносом атома; **созданы** новые каталитические системы на основе металлокарборанов, позволяющие проводить контролируемую радикальную полимеризацию с высокой скоростью при низких концентрациях катализатора.

**Теоретическая значимость исследования обоснована** тем, что автором впервые **синтезированы** и **изучены** новые карборановые кластеры рутения, являющие собой новый класс катализаторов контролируемого синтеза полимеров; с использованием экспериментальных методов и квантово-химического моделирования **доказано**, что механизм полимеризации основан на обратимом переносе атома галогена между растущей полимерной цепью и катализатором, сопровождающимся переходом Ru(II) - Ru (III); на основании исследования превращений металлокарборановых комплексов, протекающих в процессе полимеризации, **выявлены** истинные катализаторы процесса и установлена взаимосвязь между строением катализатора и его эффективностью в контролируемом синтезе полимеров. В результате проведенных исследований **создано новое научное направление**, связанное с направленным синтезом и использованием в катализе полимеризации карборановых комплексов рутения и ряда других металлов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики** подтверждается разработкой новых методов синтеза рутенакарборановых катализаторов для получения функциональных полимеров, потенциально применимых в качестве основы фоторезистивных композиций и присадок к моторным топливам.

Разработанные методы могут быть успешно применены исследователями, работающими в области металлокомплексного катализа полимеризационных процессов, проводимых научными коллективами Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и других организаций. Кроме того, они могут быть полезны при разработке новых рецептур производства полимерных материалов на химических предприятиях.

**Оценка достоверности результатов** исследования выявила, что для экспериментальных работ было использовано современное сертифицированное научное оборудование. Строение полученных веществ независимо подтверждено различными физико-химическими методами. Показана воспроизводимость результатов в других научных лабораториях и учреждениях. Выдвинутые теоретические положения согласуются с опубликованными данными по смежным отраслям.

**Личный вклад соискателя состоит** в постановке задач исследования, анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, интерпретации полученных результатов, их обобщения и написании научных статей. Экспериментальные работы выполнены автором лично или совместно со студентами и аспирантами ННГУ под его непосредственным руководством.

На заседании 02 февраля 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить И.Д. Гришину ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за 20, против 0, недействительных бюллетеней 2.

Председатель диссертационного совета  
Д 002.250.01, д.х.н., академик РАН



Бубнов Юрий Николаевич

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 002.250.01, к.х.н.



Ольшевская Валентина Антоновна