

**Заключение диссертационного совета МГУ.014.1(МГУ.02.01)
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук**

Решение диссертационного совета №61 от «08» июня 2022 г.

О присуждении Кулябину Павлу Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и исследование новых C_2 -симметричных бис(инденильных) анса-металлоценов – компонентов молекулярных катализаторов полимеризации пропена при высоких температурах» по специальностям 1.4.3 – «Органическая химия» и 1.4.8. – «Химия элементоорганических соединений» принята к защите диссертационным советом протокол № 56а от 27 апреля 2022 г.

Соискатель Кулябин Павел Сергеевич родился 20 февраля 1990 года. В 2012 году окончил химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по специальности «Химия», в 2012–2016 гг. обучался в очной аспирантуре химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Соискатель в настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника на кафедре Медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена на кафедре Медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители: доктор химических наук, профессор Воскобойников Александр Зельманович, ведущий научный сотрудник лаборатории органического синтеза кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» кандидат химических наук Уборский Дмитрий Вадимович, старший научный сотрудник лаборатории органического синтеза кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук профессор Устынюк Николай Александрович, заведующий лабораторией металлоорганических соединений ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»
2. Доктор химических наук, доцент Трушков Игорь Викторович, заведующий лабораторией направленной функционализации органических молекулярных систем ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»

3. Кандидат химических наук Чураков Андрей Викторович, заведующий лабораторией кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 19 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 8 работ, из них 4 статьи, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ. Вклад соискателя в эти работы, опубликованные в соавторстве, является определяющим.

1. Kulyabin, P. S.; Goryunov, G. P.; Sharikov, M. I.; Izmer, V. V.; Vittoria, A.; Budzelaar, P. H. M.; Busico, V.; Voskoboynikov, A. Z.; Ehm, C.; Cipullo, R. A. and Uborsky, D. V. *ansa*-Zirconocene Catalysts for Isotactic-Selective Propene Polymerization at High Temperature: A Long Story Finds a Happy Ending. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143. – № 20. – P. 7641–7647. [Web of Science IF 15.419]
2. Kulyabin, P. S.; Izmer, V. V.; Goryunov, G. P.; Sharikov, M. I.; Kononovich, D. S.; Uborsky, D. V.; Canich, J. A. M.; Voskoboynikov, A. Z. Multisubstituted *C*₂-symmetric *ansa*-Metallocenes Bearing Nitrogen Heterocycles: Influence of Substituents on Catalytic Properties in Propylene Polymerization at Higher Temperatures. // *Dalton Trans.* – 2021. – V. 50. – № 18. – P. 6170–6180. [Web of Science IF 4.390]
3. Izmer, V. V.; Lebedev, A. Y.; Kononovich, D. S.; Borisov, I. S.; Kulyabin, P. S.; Goryunov, G. P.; Uborsky, D. V.; Canich, J. A. M.; Voskoboynikov, A. Z. Ansa-Metallocenes Bearing 4-(N-Azoly)-2-Methylindenyl and Related Ligands: Development of Highly Isoselective Catalysts for Propene Polymerization at Higher Temperatures. // *Organometallics*. – 2019. – V. 38. – № 24. – P. 4645–4657. [Web of Science IF 3.876]
4. Kulyabin, P. S.; Portnyagin, I. A.; Tsarev, A. N.; Asachenko, A. F.; Goryunov, G. P.; Izmer, V. V.; Uborsky, D. V.; Voskoboynikov, A. Z.; Ajellal, N.; Vanne, T.; Varzeshkhah, R.; Resconi, L.; Castro, P. *ansa*-Zirconocenes bearing 5-NR₂-6-alkyl-4-hydrocarbyl-2-methylindenyl moieties: synthesis, structure, stereoselective polymerization of propylene. // *J. Organomet. Chem.* – 2019. – V. 892. – P. 41–50. [Web of Science IF 2.369]

Выбор официальных оппонентов обосновывался компетентностью данных ученых в области синтеза гетероциклических соединений, металлоорганического синтеза и катализа полимеризации олефинов, а также имеющимися у них научными публикациями по теме, родственной теме диссертации и способностью определить научную и практическую значимость исследования.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований содержится решение задач, имеющих значение для развития органической химии:

- Разработаны методы синтеза различных 5-NR₂-6-алкил-4-гидрокарбил-2-метиленов и получены соответствующие *rac*-бис(инденил)цирконий дихлориды с силиленовым мостиком, для серии катализаторов на основе указанных *rac*-комплексов выявлены основные зависимости «строение – свойства» в полимеризации пропена.

- Разработаны методы синтеза различных полизамещённых 4-азолил-2-метиленден и получены комплексы типа $rac\text{-Me}_2\text{Si}(4\text{-азолил-5-R}^1\text{-6-R}^2\text{-7-R}^3\text{-2-метиленденил})\text{ZrCl}_2$, для катализаторов на основе которых выявлены основные зависимости «строение – свойства» в полимеризации пропена.
- Разработаны методы синтеза 2-алкил-1*H*-циклопента[*a*]триптиценов и соответствующих *анса*-цирконоценов с целью испытания последних в катализе полимеризации пропена.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

- 5-NR₂-6-Алкил-4-арил-2-метиленден и 5-NR₂-4,6-диизопропил-2-метиленден могут быть синтезированы дивергентным способом из 6-амино-5-алкилиндан-1-онов или 2,6-диизопропиланилина соответственно.
- Комплексы типа $\text{Me}_2\text{Si}(5\text{-NR}_2\text{-6-алкил-4-гидрокарбил-2-метиленденил})\text{ZrCl}_2$ после активации MAO становятся высокоактивными катализаторами полимеризации пропена.
- Реакция реагентов Гриньяра, полученных из замещённых 4/7-бром-2-метиленденов, с триметилсилилметилазидом является удобным методом синтеза замещённых 4/7-амино-2-метиленденов.
- 4/7-Амино-2-метиленден являются удобными прекурсорами для дивергентного синтеза различных 4/7-азолил-2-метиленденов.
- Комплексы типа $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-азолил-5-R}^1\text{-6-R}^2\text{-7-R}^3\text{-2-алкилинденил})\text{ZrX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl, Me}$) являются эффективными катализаторами полимеризации пропена при 100°C.
- Промотируемая хлорид-анионом изомеризация диметильных *мезо*-металлоценов типа Шпалека может быть использована для получения соответствующих чистых рацемических комплексов
- *анса*-Металлоцены на основе 2-алкил-1*H*-циклопента[*a*]триптиценов образуют катализаторы, обладающие непревзойдённо высокими активностью, стерео- и региоселективностью в полимеризации пропена при высоких температурах.

На заседании 08.06.2022 года диссертационный совет принял решение присудить Кулябину Павлу Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 человек, из них докторов наук по специальности 1.4.3 «Органическая химия» - 8 человек, по специальности 1.4.8 «Химия элементоорганических соединений» - 6 человек, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: «за» – 15, «против» – 0, «недействительных бюллетеней» – 0.

Зам. председателя совета, д.х.н. проф.

Ненайденко В. Г.

Ученый секретарь совета, к.х.н.

Малошицкая О. А.

8 июня 2022 года.