

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Кальтенберга Александра Александровича
«Новые карборановые комплексы рутения(II) с тридентатными азот- и
фосфорсодержащими лигандами», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия
элементоорганических соединений (химические науки)

Актуальность темы исследования

Химия координационных соединений рутения достаточно хорошо разработана на сегодняшний день, что позволяет направленно получать вещества и на их основе материалы с заданными свойствами. Перспективными для применения в катализе являются комплексы рутения близкие по своим электронным эффектам и строению к цикlopентадиенильным соединениям металлов платиновой группы. Комплексы рутения с *nido*-карборановыми лигандами являются хорошими кандидатами для этих целей. Модификация таких комплексов различными донорными лигандами существенно расширяет спектр практического применения получаемых соединений от технологий, например, катализа до медицинских приложений. В литературе находится достаточное количество сведений о карборановых комплексах рутения, дополнительно модифицированных моно- и бидентатными лигандами, в то время как информации по включению фосфор- и азотсодержащих тридентатных лигандов существенно меньше.

В этой связи диссертационная работа Кальтенберга Александра Александровича «Новые карборановые комплексы рутения(II) с тридентатными азот- и фосфорсодержащими лигандами», которая ставит своей целью разработку синтетических подходов к получению новых карборановых комплексов рутения, содержащих тридентатные лиганда, и выявление особенностей их строения, является актуальной, имеет научную новизну и практическую значимость, соответствующие уровню кандидатской диссертации.

Научная новизна исследования, полученных результатов и выводов

К основным достижениям, определяющим научную новизну работы, относятся результаты синтеза и идентификации состава и структуры пятнадцати новых комплексов рутения с тридентатными лигандами трисфосфинового, триазотного и фосфорно-азотно-фосфорного типа среди которых ранее не имевшие примера в литературе типы комплексов рутения с *nido*-C₂B₉-карбораном с псевдоклозо-строением. В работе для синтезированных комплексных соединений выявлен ряд новых

закономерностей типа «структура – свойство», в частности, установлено влияние природы тридентатного лиганда на структуру карборанового кластера, входящего в состав комплекса. Выявлен структурный переход борсодержащего кластера, входящего в состав комплекса рутения, в псевдоклозо-конфигурацию, которому сопутствует разрыв C-C связи в зависимости от типа донорных атомов (азот, фосфор) второго лиганда в комплексе. Выявлена каталитическая активность синтезированных комплексов в реакциях полимеризации, протекающих по механизму с переносом атома и установлено, что комплексы, содержащие *трис*-(дифенилфосфино)метановый лиганд наиболее перспективны в этих процессах среди ряда изученных соединений.

Соответствие работы паспорту научной специальности

Научные положения диссертации отражают паспорт специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений в соответствии с формуляром специальности в направлениях исследований по следующим пунктам: 1. Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2. Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 6. Выявление закономерностей типа «структура – свойство».

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературы по теме диссертационного исследования, выполнении синтетических процедур получения лигандов и соответствующих комплексов рутения, выполнении квантово-химического моделирования изучаемых систем. Также Кальтенбергом А.А. выполнена обработка, анализ и интерпретация полученных результатов и сформулированы выводы диссертационного исследования.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

По содержанию диссертационной работы можно констатировать, что синтетические подходы и использованные методы физико-химического анализа комплексов рутения с азот- и фосфорсодержащими лигандами выбраны в соответствии с поставленными задачами. Экспериментальные исследования выполнены с применением современных методик анализа, что соответствует высоким требованиям и свидетельствует об их достаточном научном уровне. Основные выводы по работе сделаны на основании полученных данных и являются обоснованными.

Апробация результатов работы

Основные научные результаты, полученные по итогам выполнения диссертационной работы, отражены в 13 публикациях, представленных в автореферате, в том числе в 7 научных статьях 5 из которых опубликованы в журналах из перечня ВАК РФ и/или индексирующихся в международных базах цитирования Scopus или Web of Science, тезисах 6 докладов на профильных научных конференциях.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность

Диссертационная работа Кальтенберга Александра Александровича «Новые карборановые комплексы рутения(II) с тридентатными азот- и фосфорсодержащими лигандами» характеризуется целостностью и практической направленностью исследований на решение поставленных задач. Работа имеет четкое распределение по главам и разделам, обладает внутренним единством.

Диссертационная работа построена традиционным способом и состоит из введения, трёх основных глав, отражающих суть работы, выводов, списка литературы. Работа изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и 79 рисунков. Список литературы включает 126 наименований, в том числе и основные работы автора, отражающие содержание диссертационного исследования.

Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы и выбора объектов исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель, основные задачи работы, положения, выносимые на защиту, сведения о личном участии автора, аprobации и публикациях результатов настоящего исследования.

Глава 1. Обзор литературы. Состоит из трех ключевых разделов, отражающих современное состояние научных исследований химии в области карборановых комплексов переходных металлов и их структурных особенностях. Отдельно автором рассматриваются комплексы ряда металлов, на примере никеля, рения, рутения, палладия, железа, кобальта, меди и марганца с полидентатными лигандами типа PPP, NNN, PNP. Приводятся особенности синтеза, строения и реакционной способности таких комплексов. В заключение данной главы делается вывод о высокой степени научного интереса к таким соединениям в мире, что определяет актуальность поставленной цели и решаемых в данной диссертационной работе задач.

Глава 2. Обсуждение результатов включает в себя информацию об особенностях синтеза и установлении структуры ряда новых карборановых комплексов рутения с тридентантными лигандами. В частности автором были

установлены условия эффективного получения базового комплекса $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\{\eta^3\text{-HC(PPh}_3)_3\}$ взаимодействием экзо-нидо-5,6,10-[$\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$]-5,6,10- ($\mu\text{-H}$)₃-10-H-7,8-C₂B₉H₈ с *tricis*-(дифенилфосфино)метаном в толуоле. Особенности параметров структуры для впервые полученного комплекса охарактеризованы рядом физико-химических методов анализа.

Также получены базовые комплексы, содержащие триазотные лиганды и фосфорно-азот-фосфорные лиганды и их модифицированные производные. Структура вновь получаемых соединений подтверждалась с применением спектроскопии ЯМР, ИК, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Всего в работе получено 15 новых комплексов рутения. Автором установлены особенности строения и показано, что рутенакарбораны с фосфорсодержащими лигандами в координационной сфере металла характеризуются *клозо*-строением, в то время как для аналогичных комплексов с тридентатным лигандами, где донорным атомом выступает только азот, характерно *псевдоклозо*-строение.

Далее в данной главе рассматривается электрохимическое поведение синтезированных соединений в растворах и их катализическая активность в реакции полимеризации метилметакрилата. Полученные результаты отражают возможные перспективы практического применения полученных в работе новых рутенакарборанов в различных окислительно-восстановительных процессах.

Глава 3. Экспериментальная часть содержит основные сведения об общих подходах и процедурах синтеза, рассматриваемых в работе лигандов и комплексов с их участием, а также описание характеристик (ЯМР, ИК, МС), подтверждающих индивидуальность данных соединений.

В выводах по исследованию обобщены основные результаты диссертационной работы, которые соответствуют поставленным цели и задачам исследования. Выводы следуют из полученных данных, являются обоснованными и логичными.

При прочтении рукописи возникают вопросы и замечания, которые не носят принципиального характера и не ставят под сомнение выносимые на защиту положения, полученные научные результаты и сделанные на их основе выводы:

1) На стр. 45 автором обсуждается результат масс-спектрометрического исследования продукта реакции, проведенной по схеме, указанной на стр. 43. Предлагается отнесение сигнала $m/z = 618$ к структуре **71**. Проводилось ли подтверждение образования соединения структуры **71** иными методами? К чему следует относить интенсивные сигналы (рис. 5) $m/z = 488$ и 235 соответственно? Аналогичный вопрос возникает и при анализе масс-спектра

соединения **73** (рис.12, стр.54), требует комментария отнесение сигналов $m/z = 332, 727.8$ и 1107.9 соответственно.

2) На стр. 60 автором обсуждается окислительно-восстановительные свойства комплекса **70** в реакции, описанной на схеме 40. В качестве среды используется бензол. Участвует ли сам бензол в этом процессе? Приведет ли замена бензола на другой растворитель (например, на толуол, хлорбензол или *o*-ксилол) к изменению продуктов окислительно-восстановительной реакции?

3) На стр. 68 автором указывается, что комплекс $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})\{\eta^3\text{-HC(PPh}_2)_3\}$ обладает более высокой реакционной способностью, относительно его аналогов, что, по мнению автора, обусловлено наименьшей энергией диссоциации координационной связи Ru-P. Расчет изменения энергии Гиббса этого процесса для газовой фазы дает значение 5.2 ккал/моль. Оценивались ли энтропийный и энタルпийный вклады для этого процесса? Насколько результаты, полученные для газовой фазы, будут коррелировать с таковыми для раствора?

4) На стр. 75-76 автором подробно обсуждается молекулярная структура комплекса **79**. Насколько стабильна рассматриваемая автором конформация для комплекса **79**? Сохранится ли она при повторной перекристаллизации данного комплекса? Зависит ли конформационное состояние данного соединения от растворителя, из которого происходит процесс перекристаллизации?

5) На стр. 116 обсуждается снижение электронной плотности в дикарболидном лиганде для пиридинатных комплексов рутения с *клозо-* и *псевдоклозо-*карборанами, которое приводит к разрыву связи углерод-углерод. Не совсем ясно, что же образуется взамен разрываемой связи?

6) Имеет ли место комплексообразование или окислительно-восстановительное взаимодействие между рутением в составе исследуемых комплексов и ДМФА в условиях каталитической реакции в процессе полимеризации MMA под действием синтезированных рутенакарборанов?

7) В экспериментальной части работы было бы уместно привести сведения о подготовке растворителей, а также проб для спектральных исследований.

8) В работе имеется небольшое количество опечаток и неточностей, например стр. 3, 61, 84 и др.

Заключение

Диссертационная работа Кальтенберга Александра Александровича «Новые карборановые комплексы рутения(II) с тридентатными азот- и фосфорсодержащими лигандами» является завершенной научно-

квалификационной работой, в которой автором решены актуальные научные задачи синтеза и установления взаимосвязи между структурой и свойствами карборановых комплексов рутения, содержащих тридентатные лиганды. По научной новизне, актуальности, уровню и объему проведенных исследований, теоретической и практической значимости, достоверности полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении учёных степеней, утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а её автор Кальтенберг Александр Александрович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник

лаборатории синтеза функциональных материалов

и переработки минерального сырья

ФГБУН Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН

доктор химических наук (02.00.04 (1.4.4.) Физическая химия

и 02.00.01 (1.4.1.) Неорганическая химия),

доцент (02.00.01 (1.4.1.) Неорганическая химия)

Вашурин Артур Сергеевич



119991, Москва, Ленинский просп., 31

Тел.: +7 (495) 775 - 65 - 86 (доб. 4-27),

E-mail: vashurin@igic.ras.ru

6 февраля 2024 г.

