

**ОТЗЫВ официального оппонента  
на диссертацию на соискание ученой степени  
кандидата химических наук Кальтенберга Александра Александровича  
на тему: «Новые карборановые комплексы рутения(II) с  
тридентатными азот- и фосфорсодержащими лигандами»  
по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений**

Одним из самых востребованных элементов в катализе является рутений. Диссертационное исследование Кальтенберга А.А. посвящено разработке методов синтеза, изучению строения и реакционной способности новых рутениевых комплексов с карборановыми лигандами. Комплексы рутения на основе карборановых лигандов, являющихся изолобальными аналогами цикlopентадиенильного лиганда, находят применение в ряде катализитических процессов. В отличие от известных рутенкарборановых катализаторов, содержащих бидентатные фосфиновые лиганды, изучаемые в диссертации Кальтенберга А. А. комплексы содержат тридентатные лиганды, координирующиеся к иону рутения через атомы азота или фосфора. Сведения о карборановых металлокомplexах с тридентатными лигандами немногочисленны и разрознены, поэтому тему диссертационной работы и объекты исследования следует признать актуальными.

Представленная Кальтенбергом А. А. диссертация построена по классической для кандидатских диссертаций структуре и включает в себя введение, литературный обзор, результаты и обсуждение, экспериментальную часть, а также список литературы, составленный из 126 наименований. Работа выстроена логически и написана грамотным языком. Общее положительное впечатление от диссертации во многом достигается благодаря исчерпывающему и структурированному литературному обзору, посвященному карборановым комплексам переходных металлов. Отдельно рассматриваются вопросы строения карборанового фрагмента в металлокомplexах и его идентификации методом ЯМР спектроскопии, обобщаются сведения об известных металлокарборановых комплексах с тридентатными лигандами различных типов.

Диссертационное исследование построено вокруг синтеза новых карборановых комплексов двухвалентного рутения с тридентатными

лигандами, координирующимися на металл через три атома фосфора (PPP – лиганды), азота (NNN – лиганды), либо азота и фосфора (PNP – лиганды). Все новые соединения выделены диссидентом лично и всесторонне охарактеризованы современными методами анализа, включая ЯМР спектроскопию на протонах ( $^1\text{H}$ ), ядрах бора ( $^{11}\text{B}$ ) и, там где уместно фосфора ( $^{31}\text{P}$ ). Проведено отнесение всех сигналов в ЯМР спектрах соответствующим атомам. Кроме того, соединения охарактеризовывались методами ИК и MALDI-TOF спектроскопии, для большинства рутениевых комплексов структура установлена методом РСА. Совокупность использованных методов идентификации соединений обеспечивает достоверность полученных в работе результатов и характеризует диссертационную работу как современное актуальное исследование.

Необходимо отметить, что на синтезе новых комплексов новизна диссертационного исследования не ограничивается, диссидентом был исследован ряд свойств этих соединений. Прежде всего, все новые карборановые комплексы двухвалентного рутения были протестираны в реакциях окисления четыреххлористым углеродом. В случаях, где такие реакции происходили, был выделен рутенийсодержащий продукт окисления – парамагнитные карборановые комплексы трехвалентного рутения, которые также были всесторонне охарактеризованы, за тем лишь исключением, что вместо ЯМР была использована ЭПР спектроскопия. Исследование потенциалов окисления/восстановления методом ЦВА было проведено для всех новых соединений двух- и трехвалентного рутения. Кроме этого, были проведены квантово-химические расчеты энергий диссоциации комплексов двухвалентного рутения. А также, и это самое главное в данной работе, новые рутенкарбораны были протестираны в качестве катализаторов полимеризации метилметакрилата по механизму с переносом атома. Именно тот момент, что проведенные диссидентом всесторонние исследования строения новых рутенкарборановых комплексов выявили взаимосвязь с их активностью в реакциях полимеризации с переносом атома, позволяет характеризовать представленную работу как законченное научное исследование.

Содержание автореферата соответствует диссертации. Результаты данного исследования опубликованы в 7 статьях в ведущих отечественных и

зарубежных журналах, таких как «Известия Академии наук», «Журнал неорганической химии», «Journal of Organometallic Chemistry», «European Journal of Inorganic Chemistry», «Physchem», 5 из которых входят в перечень изданий, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, что кратно перекрывает формальный критерий, предъявляемый к кандидатским диссертациям. Вместе с тем, следует отметить, что наряду с очевидными сильными сторонами работы, упомянутыми выше, она содержит ряд недостатков:

1. В литературном обзоре и обсуждении результатов рисунки со структурными формулами комплексов не пронумерованы, а также отсутствуют подписи к ним. Схемы пронумерованы, однако ко всем схемам отсутствуют подписи.
2. В списке сокращений отсутствуют потенциалы  $E_{pa}$  и  $E_{pc}$ , приведенные в таблице 15.
3. В подписи к схеме 48 следовало бы расшифровать указанные константы  $k_{act}$ ,  $k_{deact}$ ,  $k_0$ .
4. При обсуждении различия длин связей Ru-P комплекса 70, полученных из кристаллографических данных, диссертант выделяет транс-эффект карборанового фрагмента как вероятную причину. Вместе с тем, эквивалентность всех атомов фосфора в ЯМР спектрах указывает, что различия длин связей Ru-P должны быть вызваны эффектами кристаллической упаковки при переходе соединения в твердое состояние.
5. При обсуждении образования комплексов трехвалентного рутения диссертант указывает на появление характерной красной окраски таких соединений. Считаю, что такие наблюдения было бы полезно дополнить данными электронной спектроскопии поглощения.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук 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. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений по п. 1 – Синтез, выделение и очистка

новых соединений; п. 2 – Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; п. 4 – Развитие теории химического строения элементоорганических соединений; п. 6 – Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; п. 7 – Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Таким образом, соискатель Кальтенберг Александр Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8 – Химия элементоорганических соединений.

Официальный оппонент:

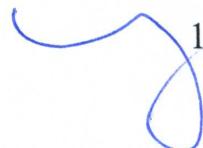
кандидат химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – физическая химия),

Старший научный сотрудник,

Сектор комплексов редкоземельных элементов,

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук

ИЛЬЧЕВ Василий Александрович

 19.02.2024 г.

Контактные данные:

тел.: +7 (831) 435 4021, e-mail: [ilichev@iomc.ras.ru](mailto:ilichev@iomc.ras.ru)

Адрес места работы:

603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Подпись сотрудника Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева  
В.А. Ильичева удостоверяю:

Заместитель директора ИМХ РАН  
д.х.н. А.В. Пискунов

