

ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Кальтенберга Александра Александровича
«Новые карборановые комплексы рутения(II) с тридентантными азот- и
фосфорсодержащими лигандами», представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических
соединений**

Основными задачами диссертационной работы Кальтенберга А.А. являются разработка синтетических подходов к дикарболидным комплексам рутения с тридентантными азот и фосфор содержащими лигандами для дальнейшего тестирования в качестве катализаторов контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP). Актуальность исследования определяется как высоким фундаментальным значением химии металлокарборанов, так и возможностью их практического использования в металл-катализируемых процессах полимеризации.

В качестве наиболее значимых и интересных результатов можно выделить следующие. Автором установлена взаимосвязь между строением рутенакарборанов с трифосфиновыми лигандами и их каталитической активностью в радикальной полимеризации метилметакрилата. В частности, было показано, что каталитическую активность проявляет только комплекс с лабильным из-за структурных напряжений трис(дифенилфосфино)метаном. В остальных комплексах тридентантный лиганд остается прочно связанным с атомом рутения, что препятствует инициированию полимеризации. Несомненной находкой автора является синтез рутенакарборанов с триазотными лигандами, которые имеют *псевдоклозо*-структуру. Хотя раскрытие С-С связи в металлокарборанах вследствие стерических факторов (наличие заместителей при атомах углерода) хорошо известно в литературе, полученные в диссертационной работе комплексы являются первым примером таких структур для незамещенного дикарболидного лиганда, что позволяет сделать вывод о значительном влиянии на процесс образования *псевдоклозо*-кластеров не только стерических, но и электронных факторов.

В целом, работа производит хорошее впечатление и является целенаправленным исследованием, выполненным на высоком научном уровне с применением комплекса современных экспериментальных методов. В частности, строение полученных соединений надежно доказано с помощью спектральных методов (ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия), а также структуры 10 соединений установлены с помощью метода

PCA. Сделанные автором выводы хорошо обоснованы и не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы имеют существенное значение для элементоорганической и полимерной химии.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в российских и зарубежных журналах (например, Изв. АН. Сер. Хим., Eur. J. Inorg. Chem. и др.), а количества публикаций (7) вполне хватило бы и для двух диссертаций, что дополнительно подтверждает высокий уровень работы.

Однако при прочтении автореферата возникает ряд незначительных замечаний и пожеланий:

1) При обсуждении структурных особенностей рутенакарборанов с триазотными лигандами в Таблице 6 среди прочих длин связей также хотелось бы видеть данные для расстояния C1...C2. Эта информация позволила бы наглядно проследить существуют ли какие-то закономерности между величиной этого расстояния и природой заместителя в триазотном лиганде.

2) На странице 16 (рисунки 13 и 14) не совсем корректно сделан вывод о том, что сближение атома рутения и карборанового каркаса в псевдоклозо-комплексах обусловлено электронным влиянием дополнительного триазотного лиганда на основании уменьшения расстояний от атома рутения до плоскости карборанового лиганда и до атома B6. Такое сближение может происходить в результате простых геометрических изменений, связанных с увеличением периметра открытой грани карборанового лиганда из-за значительного удлинения (разрыва) связи C1-C2. Поэтому в этом случае более правильно для анализа использовать индивидуальные связи Ru-C и Ru-B.

3) На странице 11 при обсуждении рутенакарборанов с трифосфиновыми лигандами для обозначения типа координации трифосфинового лиганда используется символ « η », хотя здесь более верной будет терминология координационной химии и символ « k ».

4) При обсуждении результатов в автореферате автор часто использует данные DFT-расчетов, однако ни разу не упоминает функционал и базис, которые для этого применялись. В отличие от простых объектов органической химии, в случае комплексов рутения эта информация может представлять собственный интерес.

Несмотря на вышеуказанные замечания, диссертационная работа по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует критериям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор

Кальтенберг Александр Александрович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Ведущий научный сотрудник лаборатории «пи-Комплексов переходных металлов» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмиянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН),

доктор химических наук Дмитрий Александрович Логинов
119334, г. Москва, ул. Вавилова, д.28, стр. 1 -
Телефон: +7(965)390-75-10, E-mail: dloginov@ineos.ac.ru



Подпись Д. А. Логинова заверяю
Ученый секретарь ИНЭОС РАН
кандидат химических наук

Гулакова Е.Н.



23 января 2024 г.