

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Кальтенберга Александра Александровича
«**Новые карборановые комплексы рутения(II) с тридентантными азот- и фосфорсодержащими лигандами**», представленной на соискание ученой

степени кандидата химических наук по специальности

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

В диссертации Кальтенберга А.А. решается задача синтеза и исследования физико-химических свойств рутенакарборанов с тридентантными NNN-, PNP- и PPP-лигандами. Поскольку карборановые комплексы рутения проявляют каталитическую активность в различных химических процессах, актуальность исследования не вызывает сомнений.

Для получения комплексов родия с тридентантным PPP-лигандом предложен удобный одностадийный метод синтеза, заключающийся в замещении трифенилfosфиновых лигандов в карборановом экзо-нido-комплексе рутения. Примечательно, что для синтеза рутенакарборанов с тридентантными NNN- PNP- лигандами в качестве исходного комплекса пришлось использовать изомерный комплексный хлорид имеющий уже клозо-конфигурацию металлокарборанового каркаса. Все полученные соединения надежно охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов, а также проведено квантово-химическое моделирование строения рассматриваемых комплексов. Отдельное место в работе занимает исследование каталитической активности полученных рутенакарборанов в реакции полимеризации метилметакрилата. Поскольку каталитическая активность комплексов переходных металлов в процессах контролируемой радикальной полимеризации коррелирует с их способностью к обратимому окислению, новые катализаторы были изучены методом ЦВА.

Особенно хотелось бы отметить, что полученные рутенакарбораны с тридентантными NNN-лигандами являются первыми представителями псевдоклозо-комплексов с незамещенным карборановым каркасом. Тем самым автор исследования показал, что наличие объемных заместителей у атомов углерода в карборане не является необходимым фактором формирования псевдоклозо-комплекса, а достижение псевдоклозо-конфигурации возможно также за счет изменения лигандного окружения атома металла.

Автореферат написан лаконичным научным языком и полностью отражает содержание диссертации. При ознакомлении с рефератом не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы, но при этом возникают следующие замечания и вопросы:

- Автореферат содержит незначительное количество опечаток, например, на стр. 23 оборот «в свою очередь» должен отделяться запятыми, а в первом пункте выводов перед «15» должен быть пробел.

● Основной структурный параметр, характеризующий псевдоклозо-комплексы – расстояние С-С в карборане – приведен для одного комплекса в тексте и для другого на картинке. Для наглядности лучше приводить это значение сразу для всех соединений в одной таблице.

● Хотя для одного из псевдоклозо-комплексов методом ЯМР была найдена интересная динамика в растворе, комплексы подобного строения не грелись выше 80 °С. Поскольку каркасные перегруппировки в металлакарборанах протекают предположительно с образованием псевдоклозо-интермедиатов, логично было бы нагреть псевдоклозо-комплексы до более высоких температур. Это может привести к получению новых рутенакарборанов, не имеющих связи С-С в карборановом каркасе и отличающихся по своим физико-химическим свойствам.

Сформулированные замечания незначительны и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Материалы диссертационной работы опубликованы в 7-и рецензируемых статьях, а также апробированы на 6-и международных и российских конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Кальтенберга А.А. «Новые карборановые комплексы рутения(II) с тридентантными азот- и фосфорсодержащими лигандами» по поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне результатов и практической значимости полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в действующей редакции), а ее автор, Кальтенберг А.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.8. Химия элементоорганических соединений.

Кандидат химических наук (специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений, 02.00.04 - Физическая химия), научный сотрудник Лаборатории пи-комплексов переходных металлов (№ 102) Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмeyнова РАН, e-mail: vmm@ineos.ac.ru

/ Виноградов Михаил Михайлович

27.01.2024 г.

Подпись Виноградова М.М. заверяю, ученый секретарь ИНЭОС РАН,
кандидат химических наук



/ Гулакова Елена Николаевна