



Минобрнауки России

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУК  
**Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н.Несмейнова Российской академии наук  
(ИНЭОС РАН)**

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1  
Тел.: (499) 135-61-66; Факс: (499) 135-50-85;  
e-mail: larina@ineos.ac.ru; http://www.ineos.ac.ru  
СКПО 02698683, ОГРН 1027739900264, ИНН/КПП 7736026603/773601001

13. 02. 24 № 18144-2145/45  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

И. о. Директора Федерального  
государственного бюджетного  
учреждения науки Института  
элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмейнова Российской  
академии наук

А. А. Трифонов  
«13» февраля 2024 г.

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

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.

Комплексы переходных металлов с цикlopентадиенильными лигандами занимают одно из центральных мест в металлоорганической химии. Цикlopентадиенильные лиганды являются полидентатными, формально занимая три места в координационной сфере металла, и несут отрицательный заряд, что делает их хорошими донорами электронов. За счет своей высокой донорной способности они прочно связываются с металлом, устойчивы к действию нуклеофильных и электрофильных реагентов, окислителей и восстановителей. Благодаря этому цикlopентадиенильные комплексы находят применение как эффективные катализаторы целого ряда значимых реакций органического синтеза.

Дикарболидный анион  $[7,8\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]^2-$ , образующийся при удалении одной BH вершины икосаэдрического орто-карборана  $1,2\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  является изолобальным аналогом цикlopентадиенильного аниона, способным образовывать близкие по строению металлокомплексы. При этом он обладает большим зарядом и более донорным характером, чем цикlopентадиенильный и пентаметилцикlopентадиенильный лиганды, и способен стабилизировать ионы металла в высоких степенях окисления, что делает

металло-комплексы на его основе потенциальными катализаторами. Вместе с тем, в отличие от циклопентадиенильных комплексов, комплексы переходных металлов с дикарболидными лигандами обладают определенной структурной нежесткостью, связанной с возможностью разрыва связи С-С и дальнейшей перегруппировки карборанового скелета. Поэтому изучение влияния лигандов с различной донорной способностью на строение, свойства и возможность практического использования дикарболидных комплексов переходных металлов, которому посвящена диссертационная работа Александра Александровича Кальтенберга, несомненно, является одной из актуальных задач современной металло-органической химии.

Диссертационная работа А. А. Кальтенберга изложена на 160 страницах, включая 79 рисунков, 48 схем и 19 таблиц, построена по классическому плану и состоит из введения, литературного обзора, результатов и их обсуждения, экспериментальной части, выводов и списка литературы, содержащего 126 наименований.

*Во введении* автор формулирует актуальность исследования, его научную новизну, цель и задачи работы, её теоретическую и практическую значимость. Здесь же сформулированы основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту, а также указан личный вклад автора в выполненное исследование.

*Литературный обзор* состоит из двух основных частей. В первой части обсуждаются структурные особенности карборановых комплексов переходных металлов с упором на комплексы псевдоклозо- и полупсевдоклозо-типов, характеризующихся значительным удлинением связи С-С в карборановом лиганде по сравнению с комплексами классического клозо-типа или её полным отсутствием. Показано, что в подавляющем большинстве случаев удлинение С-С связи или её разрыв полностью или частично обусловлено стерическими факторами, обусловленными наличием заместителей при атомах углерода, в то время как роль электронных факторов в этом процессе изучена слабо. Во второй части рассматриваются металлокомплексы с использовавшимися в работе тридентатными лигандами *PPP*-, *NNN*- и *PNP*-типов.

*Результаты и их обсуждение* составляют основную часть диссертационной работы, в которой подробно описаны синтез новых дикарболидных комплексов рутения(II) с тридентатными фосфор- и азотсодержащими лигандами и их спектральные характеристики, а также подробно обсуждается определенное с помощью рентгено-

структурных исследований строение полученных комплексов и их электрохимические характеристики. В частности, установлено, что комплексы рутения с высокодонорными трифосфиновыми и дифосфиноалкиламиновыми лигандами характеризуются *клозо*-строением, тогда как комплексы с менее донорными дипиридилилалкиламиновыми лигандами имеют *псевдоклозо*-строение. Продемонстрирована возможность перехода *псевдоклозо*- в *клозо*-форму при нагревании в растворе. Обнаружено, дикарболлидные комплексы рутения(II) с dppm и PPh<sub>3</sub> лигандами и triphos лигандом могут вступать в реакцию с CCl<sub>4</sub> с образованием соответствующих хлоридных комплексов рутения(III), тогда как комплексы с менее стерически напряженными тридентатными лигандами к этому не способны. Продемонстрирована каталитическая активность полученных металло-комплексов в реакциях полимеризации метилметакрилата.

Экспериментальная часть содержит подробное описание проведенной синтетической работы и спектральные характеристики полученных новых соединений. Выводы работы хорошо обоснованы и полностью отражают основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационного исследования.

Автореферат содержит всю необходимую информацию и полностью отражает содержание диссертации.

Достоверность представленных в работе результатов не вызывает сомнений благодаря использованию диссидентом для установления строения и исследования свойств синтезированных соединений широкого комплекса современных методов физико-химического анализа, включая мультиядерную спектроскопию ЯМР, ИК и ЭПР спектроскопию, масс-спектрометрию, рентгеноструктурные и электрохимические исследования.

Основные результаты работы представлены в виде 7 статей, 5 из которых опубликованы в журналах, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus, а также более чем 15 тезисов докладов, представленных на профильных конференциях различного уровня.

Научная новизна представленной диссертационной работы не вызывает сомнений и заключается в планомерном изучении влияния природы ряда тридентатных лигандов на строение металлокомплексов рутения с дикарболлидным лигандом, в результате которого был впервые получен ряд комплексов *псевдоклозо*-типа, не содержащих заместители при атомах углерода дикарболлидного лиганда, и таким образом продемонстрировано, что

разрыв связи  $C-C$  в таких комплексах обусловлен исключительно электронными свойствами лигандов, дополняющих координационную сферу металла.

При прочтении диссертационной работы не возникло принципиальных возражений, затрагивающих её научную составляющую. Вместе с тем, есть ряд замечаний, касающихся оформления работы и представления полученных результатов.

- При обсуждении строения металлокомплексов *псевдоклозо-* и *полупсевдоклозо-* типов следовало бы указывать расстояния  $C-C$  в дикарболидных лигандах для всех описываемых комплексов, а не только для некоторых из них.
- В литературном обзоре в ряде структур ошибочно нарисован цимол - 4-*трет*-бутил-1-метилбензол вместо 4-изопропил-1-метилбензола.
- На Схеме 9 неверно указаны атомы углерода в исходном комплексе.
- На Схеме 17 неправильно указан номер комплекса (**47** вместо **46**).
- На стр. 48 написано, что атом рутения выступает в качестве изолобального аналога ВН группы, в то время как в качестве изолобального аналога в данном случае выступает весь металлофрагмент Ru(Triphos).
- На стр. 56 речь идет о связи Ru(1)-P(6), в то время как на рисунке структуры комплекса **73** (Рис. 13) такая связь отсутствует.
- На стр. 64 написано, что «соединение **75** при взаимодействии с избытком дикарболида калия и изопропиламином ... способно превращаться в **74**», в то время как Схеме 39 вместо дикарболида калия присутствует калиевая соль *нидо*-карборана (додекагидро-*нидо*-7,8-дикарбаундекабората). Не вполне ясно, по отношению к чему рассчитывался выход продукта **74** и какова роль изопропиламина. В Экспериментальной части описание этой реакции отсутствует.
- На стр. 65 номера соединений **80**, **83** и **84** в 1-м абзаце раздела 2.1.2. не соответствуют описываемым соединениям (должны быть **70**, **73** и **74**). Тоже самое на Рис. 24 (стр. 70) – вместо номеров **80**, **83**, **84** и **88** должны быть номера **70**, **73**, **74** и **78**.
- В Экспериментальной части приводятся методики получения использовавшихся в работе лигандов, однако отсутствуют их выходы; отсутствуют спектральные данные соединения **75**.

- Не вполне понятно, почему для характеристики парамагнитных комплексов 78 и 80 не использовали метод ИК спектроскопии, который использовался при характеристике диамагнитных комплексов.

- В Списке литературы ссылки на работы опубликованные в отечественных журналах в одних местах приведены на русские версии (ссылки 2, 6, 21, 26, 29, 108, 115, 120, 125 в других – на переводные (ссылки 18, 24, 28, 59, 61, 113, 117).

- В литературных ссылках наряду с полными названиями журналов и их общепринятыми сокращенными названиями используются их сленговые аналоги, такие как JOMC (ссылки 12, 13, 25, 30).

- В тексте диссертации также встречается ряд неудачных формулировок, например «сильный донор электронной плотности» (стр. 27), «атомы переходных металлов охотно располагают лиганд в своей координационной сфере» (стр. 27), «солеподобные биметаллические структуры с мостиковыми атомами хлора» (стр. 29), «размытые мультиплеты» (стр. 57) и т. п.

Вместе с тем, указанные замечания не касаются сути диссертационной работы и не умаляют её научной цельности.

Содержание диссертации соответствует задачам, сформулированным в паспорте специальности 1.4.8.- Химия элементоорганических соединений по пунктам (1) - Синтез, выделение и очистка новых соединений, (2) - Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; (4) - Развитие теории химического строения элементоорганических соединений; (6) - Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; (7) - Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений.

Таким образом, представленная на рассмотрение диссертация А. А. Кальтенберга является законченной научно-квалификационной работой, характеризующейся цельностью и внутренним единством. Диссертация полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук п.п. 9-14 Положения ВАК «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года в действующей редакции, а её автор, Кальтенберг Александр Александрович,

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

Отзыв на диссертационную работу А. А. Кальтенберга заслушан и утвержден на коллоквиуме Лаборатории алюминий- и бороганических соединений ИНЭОС РАН (протокол № 179 от 12 февраля 2024 года).

Зав. Лабораторией алюминий- и  
бороганических соединений  
ИНЭОС РАН, докт. хим. наук

И. Б. Сиваев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементо-органических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), 119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1. Телефон: 499-135-74-05, e-mail: [sivaev@ineos.ac.ru](mailto:sivaev@ineos.ac.ru)

Подпись д. х. н. И. Б. Сиваева заверяю  
Ученый секретарь ИНЭОС РАН,  
к. х. н.



Е. Н. Гулакова