

# ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Литвиновой Юлии Максимовны

## «СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КУБАНОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ»

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация относится к области синтетической и структурной химии тетраэдрических халькоцианидных кластерных соединений рения. Диссертация изложена на 155 страницах, содержит 96 рисунков и четыре таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы (150 наименований) и двух приложений.

### **Актуальность работы**

Кластерные соединения различной нуклеарности являются перспективными строительными блоками для получения новых функциональных материалов, обладающих различными физико-химическими свойствами. Тетраэдрические халькоцианидные комплексы рения представляют интерес как аналоги моноядерных цианидных комплексов, обладая при этом большими линейными размерами и большим количеством цианогрупп, что значительно расширяет их координационные возможности. Несмотря на систематические исследования взаимодействия таких кластерных комплексов с различными комплексами металлов, взаимодействие с катионными комплексами  $f$ -металлов в присутствии органических лигандов остается малоизученным.

### **Цели и задачи работы**

Целью диссертационной работы Ю.М. Литвиновой являлся синтез и определение кристаллической структуры новых координационных соединений на основе тетраэдрических халькоцианидных комплексов рения и катионных комплексов лантанидов с органическими лигандами, а также исследование их физико-химических свойств. В качестве органических лигандов были выбраны такие ароматические N-донорные лиганды как орто-фенантролин и 4,4'-бипиридин. Такой выбор обусловлен как возможностью таких лигандов выступать в качестве люминесцентных антенн, так и блокированием части координационных мест лантаноидов доступных для связывания цианогруппами кластерного комплекса, что является классическим подходом в химии

координационных полимеров на основе моноядерных цианометаллатов и катионных комплексов РЗЭ.

### **Литературный обзор**

Литературный обзор практически полностью посвящен строению координационных полимеров на основе моноядерных цианометаллатов  $[M(CN)_x]^{y-}$  и катионных комплексов лантаноидов. Подробно рассмотрены структуры соединений, а также закономерности строения координационных полимеров в зависимости от типа органического лиганда. Также в обзоре литературы рассмотрено строение координационных полимеров на основе тетраядерных халькоцианидных комплексов и аквакомплексов лантаноидов. Литературный обзор хорошо структурирован и иллюстрирован, однако к данной части можно отнести следующие замечания:

### **Экспериментальная часть**

В экспериментальной части описываются научное оборудование, исходные материалы, методы исследования, подробно излагаются методы синтеза. По данной части можно выделить следующие замечания:

1. Синтез описан достаточно детально, однако, практически отсутствуют комментарии. Это обстоятельство несколько снижает значимость утверждения о «разработке синтеза» и вызывает вопросы, например, как проводился подбор растворителя, выбор pH, температуры автоклавной обработки. Отметим также отсутствие в ряде случаев данных по составу.
2. Синтезированный ряд соединений неравномерен по своему химическому составу. Из 26 соединений только одно соединение имеет серосодержащий кластер и два с селеном. В чем причина?
3. При рассмотрении физических свойств полученных соединений упоминается их синтез в поликристаллическом виде, однако при описании синтеза это обстоятельство не упоминается. Не отличается ли способ синтеза и идентичны ли вещества?

### **Экспериментальные результаты и их обсуждения**

Глава «Экспериментальные результаты и их обсуждения» состоит из четырех разделов. В первом подробно описаны и иллюстрированы структуры всех полученных соединений. Во втором разделе подробно обсуждаются особенности синтеза. В третьем разделе особое внимание автором уделяется факторам, влияющим на строение полученных координационных соединений. Четвертый раздел посвящен обсуждению

магнитных свойств некоторых соединений. В результате проведенного исследования автором получен массив экспериментальных данных, систематизация которых позволило установить закономерности получения координационных соединений на основе выбранных систем. Автором было получено 26 новых соединений, для некоторых были изучены магнитные свойства.

Общие выводы диссертации достаточно полно отражают результаты выполненного автором исследования.

К замечаниям по главе «Экспериментальные результаты и их обсуждения» следует отнести:

4. Выбор весьма объемного бидентатного 1-10-фенантролина в качестве лиганда, в целом, понятен. Хотя почему бы предварительно не уменьшить координационные возможности катиона с помощью менее объемных бидентатных лигандов, например, этилендиамина, оксалата и т.п.?
5. Какую ориентацию приобретают свободные молекулы (катионы) 1-10-фенантролина в каналах цепочечных структур?
6. Нельзя ли утверждать, что количество 1-10-фенантролина влияет на связность в структуре? Что произойдет, если его вводить по минимуму? Могут ли «ромбические» фрагменты образовывать самостоятельную структуру?
7. В диссертации сообщается, что данные по кристаллическим структурам депозитированы в CCDC. В этой связи номера записей можно было бы включить в таблицу Приложения 1.

Замечания по диссертации были сформулированы по мере обсуждения материала диссертации. Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации.

### **Научная новизна и практическая значимость**

К наиболее значимым результатам, составляющих научную новизну можно отнести:

- Разработаны методы синтеза сложных координационных соединений, включающих в себя кластерный анион  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), катионный комплекс лантанида  $\text{Ln}^{3+}$  и ароматический N-донорный лиганд. Всего получено 26 новых соединений, состав и структура которых определены при помощи набора физико-химических методов, включая определение кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа;

- Изучено влияние различных факторов на структуру соединений, таких как экспериментальные условия синтеза, особенности координационного окружения атомов лантанида, влияние ионного радиуса лантанидов.

Практическая значимость работы представлена в получении данных о закономерностях взаимодействия тетраэдрных халькоцианидных комплексов рения и катионных комплексов лантаноидов в присутствии органических лигандов. Полученные данные вносят вклад в фундаментальные знания о химии халькоцианидных кластерных комплексов рения.

## Заключение

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявленным к кандидатским диссертациям. В работе корректно изложены актуальность, цель, степень разработанности темы, научная новизна, практическая значимость положения, вынесенные на защиту и личный вклад автора. Полно сформулированы результаты и выводы. Материал хорошо иллюстрирован: содержит 96 рисунков на 155 страницах. Диссертационная работа Ю.М. Литвиновой является законченным научным исследованием и вносит вклад фундаментальные знания о химии кластерных соединений рения. Полученные данные имеют определенную научную новизну и экспериментально доказаны. Результаты работы представлены в 7 статьях, три из которых – в отечественных рецензируемых изданиях и четыре – в зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международной информационной-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Содержание автореферата полностью отражает положение диссертации. Результаты диссертации известны научной среде, имеют практическое значение и полностью соответствуют п.9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Литвинова Юлия Максимовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент: Кирик Сергей Дмитриевич  
Доктор химических наук по специальностям 02.00.01, 02.00.04,  
профессор Кафедры физической и неорганической химии  
Сибирского федерального университета  
660041 г. Красноярск, пр. Свободный 7  
Kiriksd@ya.ru, 8(3912)912848

*С. Кирик*



ФГАОУ ВО СФУ  
С.Д. Кирик заверяю  
Директор  
11 20 19 г.