

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Мироновой Алины Дмитриевны «НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ С C-, N-, S-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кластеры, формированные переходными металлами 6 и 7 групп, являются перспективными объектами исследований с точки зрения их применения в качестве компонентов различных люминесцентных материалов, сенсоров, фотокатализаторов, маркеров для биовизуализации, фотосенсибилизаторов и т.д. Настройка физических свойств кластеров может осуществляться путем модификации их лигандного окружения. Поэтому поиск удобных методов синтеза кластеров молибдена, вольфрама и рения, основанных на введении различных терминальных лигандов, и изучение свойств полученных комплексов является актуальной задачей. Целью данной работы являлась разработка методов синтеза октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с C-, N-, S-донорными лигандами и контролируемая модификация лигандного окружения, установление строения полученных соединений и изучение их физико-химических свойств (окислительно-восстановительных, фотолюминесцентных, рентгенолюминесцентных).

В работе хорошо прослеживается логика исследования: реакцией обмена лигандов синтезируются новые кластерные комплексы, содержащие тиолатные, ацетиленидные и фосфинатные терминальные лиганды, а также модифицируются методики получения азидных и изотиоцианатных комплексов, при этом подбираются оптимальные условия синтеза. Особый интерес представляет периферийная модификация лигандов, которая происходит без разрушения кластерного ядра – в частности, получение изонитрильных комплексов рения за счет алкилирования цианидных лигандов, а также три- и тетразолатных комплексов молибдена и вольфрама реакцией [3+2]-циклоприсоединения терминальных азидных лигандов к ацетиленам или нитрилам. Исследование физико-химических свойств – окислительно-восстановительных, люминесцентных, рентгено-люминесцентных - для полученных новых комплексов является закономерным продолжением работы, и позволяет определить потенциал новых комплексов для их дальнейшего применения. Полученные научные результаты являются *новыми*, и, безусловно, имеют *теоретическую* и *практическую значимость*. Диссертационная работа Мироновой А.Д. выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием современных методов исследования, поэтому полученные результаты и сделанные выводы являются *достоверными* и *обоснованными*.

В то же время к автореферату имеются отдельные замечания:

1. В разделе «тиолатные комплексы» в схеме (без подписи) следовало привести нумерацию полученных соединений с обозначением лиганда и металла. Если далее из подписей к рисунку 4 становится понятно, что из себя представляют соединения 1, 3, 5, то соединения 2 и 4 не обозначены никак. Можно только догадываться, что вероятно, имеются в виду аналогичные комплексам молибдена 1 и 3 комплексы вольфрама.

2. Рис. 2 и рис.3 демонстрируют структуры уже известных хлоридных комплексов? Формула комплекса в подписи к рисунку 3 ($[Mo_6I_8(SC_6F_4H)]$), формула в тексте и сам рисунок представляют собой разные соединения, что еще больше запутывает.
3. Автор полагает, что соединение 15 представляет собой смесь изомеров 1,4 и 1,5-триазолатных производных. Из автореферата не ясно, образуются сразу оба изомера в реакции, в каком соотношении, можно ли их разделить. Автор обсуждает особенности спектров ЯМР ^{13}C , тогда как очевидно, что и в ПМР спектрах положение соответствующего протона триазольного фрагмента для разных изомеров должно сильно отличаться. Кроме того, в ПМР спектре вполне ожидаемо разное положение сигналов метоксигрупп. Возможно ли, что образование другого изомера происходит в растворе, в частности при длительной съемке ЯМР ^{13}C ? Рассматривалась ли возможность наличия обеих изомерных форм лиганда в одном комплексе одновременно (например 3 лиганда в одной форме, 3 – в другой)?

Автору не удалось избежать неудачных выражений и опечаток, однако все приведенные замечания не являются существенными и не снижают ценности работы, представляющей собой целенаправленное, важное и интересное исследование, имеющее большое фундаментальное и практическое значение. Представленная диссертационная работа по своей актуальности, объёму выполненной работы, научной новизне, теоретической и практической значимости, уровню обсуждения, достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (Постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г.), и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для неорганической химии, а её автор Миронова Алина Дмитриевна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории фосфорорганических лигандов Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ КазНЦ РАН

доктор химических наук, доцент

12.01.2021

Россия, Республика Татарстан, 420088,
г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8,
тел.: (843) 273-48-93
e-mail: elli@iopc.ru

Мусина Эльвира Ильгизовна

Подпись	Мусинай Э.И.
Заверяю	нач. отд. ДИО
	Гиздатуллина Л.Ш.
" 12 "	января 20 21г.

