

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА  
на диссертацию МИРОНОВОЙ Алины Дмитриевны  
«НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА,  
ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ С С-, N-, S-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ», представленной  
на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.01 – Неорганическая химия

Переходные металлы 6 и 7 групп способны образовывать стабильные октаэдрические кластерные комплексы с галогенидными и халькогенидными мостиковыми лигандами состава  $[\{M_6(\mu_3-X)_8\}L_6]^n$ . Такие комплексы могут существовать в возбужденном триплетном состоянии, что приводит к фосфоресценции в красной области спектра с квантовыми выходами до 80%. Это означает, что кластерные комплексы обсуждаемого типа способны выступать в качестве эффективных фотосенсибилизаторов с перспективой применения в различных прикладных областях, например, при разработке кислородных датчиков и фото-активируемых антисептиков, в фотодинамической терапии и фото-каталитических системах. Кроме того, октаэдрические кластеры способны к обратимому одно- и двухэлектронному окислению, что может быть использовано для создания электрохромных покрытий, ячеек памяти и переключаемых люминесцентных материалов, материалов. Наконец, кластерные ядра  $\{Re_6Te_8\}^{2+}$ ,  $\{W_6I_8\}^{4+}$ , содержащие элементы с высоким атомным номером в одном кластерном ядре, проявляют высокую рентгеноконтрастность.

Расширяющийся спектр возможных применений октаэдрических кластерных комплексов металлов подогревает интерес к их новым производным, которые содержат лиганды нового типа и, соответственно, разработке методов синтеза кластерных комплексов с желаемой комбинацией кластерных ядер и лигандов. В полной мере сказанное относится к халькогенидным кластерам рения  $[\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}L_6]^n$  и галогенидным кластерам молибдена и вольфрама  $[\{M_6(\mu_3-X)_8\}L_6]^n$  ( $Q = S, Se, Te$ ;  $X = Cl, Br, I$ ;  $M = Mo, W$ ), для которых актуальным является расширение набора лигандов L, координированных к кластерным ядрам, с целью выхода на соединения с полезными потребительскими свойствами.

Для достижения поставленной цели Алина Дмитриевна Миронова выполнила оригинальное исследование в области неорганической химии, в перечень задач которого входили: 1) разработка методов синтеза новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с С-, N-, S-донорными лигандами, 2) поиск эффективных способов модификации лигандного окружения, 3) установление строения полученных соединений, 4) изучение их физико-химических свойств (окислительно-восстановительных, фотолюминесцентных, рентгенолюминесцентных).

В ходе проведенного исследования все поставленные в работе задачи были успешно решены. Были разработаны методики синтеза 25 новых соединений, включая

первые катионные халькогенидные кластеры рения с изонитрильными лигандами  $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{MeNC})_6]^{2+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и первый металлоорганический октаэдрический кластерный комплекс вольфрама, содержащий только атомы углерода в качестве донорных атомов терминальных лигандов. Разработаны методики реакций циклоприсоединения азидного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_6\text{I}_8(\text{N}_3)_6]$  к алкинам (DMAD, метилпропионат) и нитрилам (бензонитрил, пентафторбензонитрил), приводящие к образованию ранее неизвестных триазолатных и тетразолатных кластерных комплексов. Все новые соединения полностью охарактеризованы, в том числе методами рентгеноструктурного анализа, циклической вольтамперометрии, фото- и рентген-индуцированного люминесцентного анализа. Результаты работы вносят существенный вклад в развитие химии октаэдрических кластеров молибдена, вольфрама и рения.

Рецензируемая диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения собственных результатов, заключения, выводов. Работа изложена на 136 страницах, не считая приложение, список цитируемой литературы содержит 184 наименования.

Литературный обзор охватывает имеющиеся данные по химии октаэдрических кластеров на основе ядер  $\{\text{M}_6\text{X}_8\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) и  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ), с особым упором на комплексы с N-, O-, S-, C-донорными лигандами. Особое внимание уделено реакциям [3+2]-циклоприсоединения координированных к различным металлоцентрам азидов к алкинам и нитрилам. Структура обзора хорошо продумана; в силу своей полноты (более 35 стр., около 150 ссылок), тщательности анализа литературных данных и синтетических процедур, сделанным в итоге заключением он безусловно будет широко востребован химиками-неорганиками, работающими в области дизайна и практических приложений октаэдрических кластерных комплексов.

В основной части диссертационной работы представлены результаты, полученные Алиной Дмитриевной Мироновой, которые включают в себя описание синтеза комплексов  $\{\text{M}_6\text{I}_8\}^{4+}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и  $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$  ( $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) с C-, N- и S-донорными лигандами с использованием реакций обмена серебряных солей лигандов, замещения апикальных лигандов с помощью триметилсилильных производных и кислот, реакций [3+2]-циклоприсоединения азидного комплекса к алкинам и нитрилам. Показано, что тиолатные комплексы обладают уникальным геометрическим строением с ориентацией полигалогензамещённых ароматических групп в виде антипризмы. Найдено, что фотофизические параметры тиолатных комплексов с полифторароматическими лигандами существенно превосходят описанные в литературе для незамещённых тиолатных комплексов.

Разработана методика синтеза азидных и изотиоцианатных комплексов  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8\text{L}_6]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) с использованием ацетатного комплекса  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_6\text{I}_8(\text{OAc})_6]$  и триметилсилилпроизводных  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-L}$  ( $\text{L} = \text{N}_3^-, \text{NCS}^-$ ) путём

лигандного обмена. Обнаружено, что изотиоцианатные  $(Bu_4N)_2[M_6I_8(NCS)_6]$  ( $M = Mo, W$ ) и фосфинатные  $(Bu_4N)(H_5O_2)[Mo_6I_8(O_2P(C_6F_5)_2)_6]$  комплексы демонстрируют яркую фото- и рентген-индуцированную люминесценцию.

Разработан способ модификации координированных азидных лигандов реакцией [3+2]-циклоприсоединения с образованием триазолатных и тетразолатных лигандов. Показано, что для протекания азидалкинового циклоприсоединения необходимо наличие электроноакцепторных заместителей при тройной связи. Показано, что присутствие катализатора ( $I_2$ ) значительно ускоряет реакцию циклоприсоединения ароматических нитрилов к координированному азиду.

Автором работы разработаны методики модификации цианидных лигандов в ренийевых кластерах  $[Re_6Q_8(CN)_6]^{4-}$  ( $Q = S, Se, Te$ ) путём их алкилирования с образованием стабильных изонитрильных комплексов  $[Re_6Q_8(RNC)_6]^{2+}$  ( $R = Me, Et$ ). Найдено, что различия между CN- и RNC лигандами не влияют на геометрию кластерного ядра, но оказывают значительное влияние на электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства. Соединения, содержащие катион  $[Re_6Q_8(MeNC)_6]^{2+}$  ( $Q = S, Se, Te$ ), проявляют фотофизические свойства, характерные для халькогенидных кластеров рения. Данные изонитрильные комплексы показали также наличие рентген-индуцированной люминесценции, при этом комплекс  $[Re_6Te_8(MeNC)_6]^{2+}$  демонстрирует значительное красное смещение полосы эмиссии по сравнению со спектрами фотолюминесценции в растворе.

Представленная работа может служить образцом оформления, тщательности описания синтетических процедур и характеристики веществ. Исследование Алины Дмитриевны Мироновой выполнено на высочайшем экспериментальном уровне с привлечением современных физико-химических методов. Основные результаты работы в достаточной степени отражены в научной печати. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, Scopus, и входящих в рекомендованный ВАК РФ список, а также издано 4 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Замечаний по содержанию работы и обсуждению полученных результатов нет. Имеется несколько вопросов дискуссионного характера и пожеланий.

1. В отношении люминесцентных свойств в работе недостает обобщающих корреляций между величиной квантового выхода и структурой кластерных соединений, как описанных в литературе, так и полученных автором.
2. Можно ли провести реакцию [3+2]-циклоприсоединения азидного комплекса к алкинам и нитрилам ступенчато, можно ли реализовать процесс с активированными

диацетиленами с образованием сшитых бис-триазолов, возможно ли получение разнолигандных комплексов, в том числе триазол-тетразольных?

Выполненная диссертационная работа заслуживает наивысшей оценки, в ней представлены результаты, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, имеющее большое значение для химии и практических приложений октаэдрических кластерных комплексов. Работа Алины Дмитриевны Мироновой «НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И РЕНИЯ С С-, N-, S-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ» полностью соответствует современным требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, она по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует соответствующим критериям раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г.. Автор диссертации, Алина Дмитриевна Миронова, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заместитель директора по научной работе,  
заведующий Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций  
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского  
отделения Российской академии наук

Доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович  
30 декабря 2020 г.

Контактные данные:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Российская Федерация. 630090. г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9  
e-mail: [tretuyakov@nioch.nsc.ru](mailto:tretuyakov@nioch.nsc.ru) / 8(383) 330-91-71

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова заверяю.

ученый секретарь НИОХ СО РАН

к.х.н.

Бредихин Роман Андреевич