

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу МИРОНОВОЙ Алины Дмитриевны
«Новые методы синтеза октаэдрических кластеров молибдена, вольфрама и рения с
C-, N-, S-донорными лигандами»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Начиная с 60^х годов прошлого столетия химия кластерных соединений переходных металлов малой нуклеарности сформировалась в отдельное направление неорганической химии и стала развиваться быстрыми темпами. Ранние работы, посвященные синтезу, исследованию структуры и реакционной способности кластерных соединений переходных металлов заложили фундамент контроля над химическими и физико-химическими свойствами этих нетривиальных объектов, а в настоящий момент времени интерес к галогенидным и халькогенидным кластерным комплексам тяжелых переходных металлов (Mo, W, Re) значительно возрос благодаря, в частности, их очевидно практически значимым фото- и рентгенолюминесцентным свойствам.

Соединения, обладающие люминесцентными свойствами (молекулярные эмиттеры) на сегодняшний день являются одним из наиболее востребованных классов соединений, а возможность получения функциональных материалов на их основе является актуальной практической задачей современной неорганической химии. Решение этой задачи должно быть основано на контроле над свойствами этих соединений и рациональном их использовании. Физико-химические свойства кластерных комплексов переходных металлов в значительной мере регулируются топологическими особенностями кластерного ядра с одной стороны, и природой лигандного окружения вкупе с донорно-акцепторными свойствами лигандов, с другой. Таким образом, разработка оригинальных методик синтеза, позволяющих максимально разнообразить состав лигандного окружения и методик контролируемой модификации координационной сферы, приобретают все большее значение. Важно отметить, что на сегодняшний день, синтетические возможности галогенидных и халькогенидных кластерных комплексов тяжелых переходных металлов (Mo, W, Re) изучены недостаточно, а факторы, обладающие критическим влиянием на процессы сборки и пост-синтетической модификации этих систем, а значит и на их физико-химические свойства, не определены в достаточной мере.

Таким образом, диссертационная работа А.Д. Мироновой, посвященная разработке методов синтеза октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения с C-, N-, и S-донорными лигандами и контролируемой модификации координационного окружения, вместе со структурной характеристикой полученных соединений и изучением некоторых физико-химических свойств (окислительно-восстановительных, фото- и рентгенолюминесцентных), безусловно является актуальной и практически значимой.

А.Д. Мироновой разработаны методики синтеза и пост-синтетической модификации, получены и проанализированы данные о составе и структуре для 29 октаэдрических кластерных галогенидных (Mo, W) и халькогенидных (Re) комплексов с C-, N-, O- и S-донорными лигандами, установлено их строение, выявлены некоторые особенности кристаллической структуры, исследованы окислительно-восстановительные, оптические, фото- и рентгенолюминесцентные свойства. Таким образом, описанные в диссертационной работе результаты вносят вклад в развитие общих представлений о формировании кластерных соединений переходных металлов малой нуклеарности и способах управления их физико-химическими свойствами, что и определяет научную новизну и значимость представленной работы.

Диссертация А.Д. Мироновой построена согласно расширенному классическому канону и состоит из введения (с включением разделов: Актуальность темы исследования, Степень разработанности темы исследования, Научная новизна, Теоретическая и практическая значимость работы, Методология и методы диссертационного исследования, Личный вклад автора, Апробация, Публикации, Степень достоверности результатов исследований, Соответствие специальности, Объём и структура работы, а также положений, выносимых на защиту), литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы, который содержит 184 наименования. Работа изложена на 145 страницах, включает 71 рисунок, 8 таблиц и приложение, а также содержит список сокращений.

Литературный обзор посвящен известным на сегодняшний день подходам к синтезу октаэдрических кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама, металлический скелет в которых поддерживается мостиковыми галогеновыми (Mo, W) и халькогеновыми (Re) лигандами. Обсуждаются методы введения, замены и внутрисферной модификации терминальных C-, N-, O- и S-донорных лигандов, тип их координации, проблемы формирования целевых систем и некоторые физико-химические свойства, напрямую зависящие от состава лигандного окружения этих кластеров. В экспериментальной части описаны методики синтеза и методы исследования, спектральные и физико-химические характеристики полученных соединений. Обсуждение экспериментальных результатов разделено по принципу единства состава ядра и природы связующего мостикового лиганда $\{M_6I_8\}$ ($M = Mo, W$) и $\{Re_6Q_8\}$ ($Q = S, Se, Te$).

Сделанные соискателем заключение и выводы аргументированы и достоверны. Они всецело отражают объем, научную новизну и практическую значимость проведенного диссертационного исследования. Несомненным преимуществом работы является сделанный соискателем вывод о том, что разработанные синтетические методики могут быть распространены на более широкий набор лигандов и кластерных ядер.

Материалы работы опубликованы в 3^х статьях в российских и международных рецензируемых журналах, докладывались на профильных научных конференциях (приведены 4 тезиса). Автореферат в достаточной мере отражает

содержание диссертационной работы. Материал работы изложен вполне последовательно, текст содержит небольшое количество опечаток, однако при его прочтении возникает ряд вопросов и замечаний:

1. В формулировке задач (стр. 6) отсутствует исследование окислительно-восстановительных свойств полученных объектов, которому в самой работе (и в выводах) уделено значительное внимание.
2. Зачем в работу включен комплекс состава $[\{Mo_6I_8\}(O_2P(C_6F_5)_2)_6]$ (соединение 8) с O-донорным лигандом в составе координационного окружения, который выпадает из общего контекста? Так же зачем в литературном обзоре уделено внимание кластерным системам с O-донорными лигандами, которые не вынесены в название работы и не упомянуты в целях и задачах работы?
3. В литературном обзоре (стр. 26) автор упоминает, что «металлорганических комплексов на основе октаэдрических кластеров крайне мало», пренебрегая таким образом семейством карбонильных кластерных соединений переходных металлов.
4. Как в литературном обзоре, так и в обсуждении результатов, автор постоянно фокусирует особое внимание на том, что «фосфоресценция с высокими квантовыми выходами чувствительна к кислороду», но гашение триплетной люминесценции кислородом – это ее фундаментальное свойство.
5. В работе автор не уделяет должного внимания обсуждению (хотя бы и описательному) локализации электронных уровней и природе электронных переходов, ответственных за фотолюминесценцию исследуемых систем и зависимости этих параметров (хотя бы и эмпирическому) от природы апикальных лигандов.
6. Почему в работе приведены электронные спектры поглощения только для трех объектов (соединения 19, 21, 23), хотя эти данные вместе со спектрами возбуждения в твердой фазе дают фундаментальную информацию о фотофизических свойствах молекулярных эмиттеров? Например, насколько смена апикального лиганда влияет на электронные состояния, ответственные за поглощение света в УФ-области и какова энергия 0-0 перехода.
7. Какова длина энергии возбуждающего излучения для получения спектров рентген-индуцированной люминесценции?
8. Несмотря на схожесть профилей спектров эмиссии в растворе и в твердой фазе, гипсохромный сдвиг для некоторых соединений достаточно велик ($\Delta \leq 1025 \text{ см}^{-1}$). Однако, этот эффект не обсуждается в работе. Также спектры эмиссии в твердой фазе при 77 К могли бы дать дополнительную информацию о природе излучательных переходов.
9. Автором было показано при помощи данных РСА, что в комплексах 1–6 наблюдается расположение лигандов в виде антипризмы с различной степенью искажения. Не может ли этот эффект быть следствием только

упаковки в кристалле? Можно ли подтвердить или опровергнуть наличие того же эффекта в растворе?

10. Масс-спектрометрический анализ позволяет с известной долей вероятности описывать состояние комплексов в растворах, однако использование его для мониторинга полноты протекания реакций спорно.
11. Почему результаты ЦВА приведены для ограниченного круга объектов и как их можно связать с фото- и рентгенолюминесцентными свойствами изученных соединений? Почему термическая стабильность была исследована только для соединений 19, 21 и 23? Тот же вопрос относится к константам излучательной и безызлучательной релаксации.
12. Относительно какого стандарта измерялась относительная интенсивность полосы эмиссии в спектре рентгеновской люминесценции соединений 18–23? И какова разница, на которую опирается автор, делая вывод о возможном вкладе аниона в частичное разрешение запрещенных d-d-переходов в кластере переходного металла (стр. 111)?
13. В Заключение (стр. 113) автор делает важный вывод о том, что «Для тиолатных комплексов с полифторароматическими заместителями наблюдаются специфические внутримолекулярные контакты между атомами иода кластерного ядра и атомами углерода ароматического кольца, что оказывает решающее значение на симметрию комплекса», вслед за которым идет ссылка на литературный источник. Если это литературные данные, то почему они включены в выводы?
14. Замечания по стилистике текста и оформлению:

В подписях к рисункам, содержащим литературные данные, не приведены ссылки на оригинальный источник.

В литературном обзоре соблюдается последовательность описания объектов по природе металла $Re \rightarrow Mo \rightarrow W$, а в обсуждении результатов последовательность металлов изменена, что не очень удобно для восприятия материала.

Абзац 2 на стр. 7 «Для получения ранее описанных в литературе соединений... образования триметилсилацетата.» выглядит избыточным.

Автор апеллирует к концепции «кластер как лиганд», хотя в современном понимании комплексы, несущие на периферии лигандного окружения дополнительные донорные сайты, рассматриваются как «металлолиганды».

Выражение «ампулу довели до комнатной температуры» явно стилистически неудачно.

Спектры ЯМР бензонитрила в основном тексте на стр. 96 (Рис. 62, 63) выглядят избыточно, поскольку эти данные легко можно найти в литературе или в базах спектроскопических данных.

Порядок появления рисунков в тексте не всегда выдержан (стр. 87 и далее, Рис. 53, 51, 52).

Заключительный абзац раздела 3.8 (стр. 98) явно к нему не относится, поскольку обсуждает соединения рения, тогда как раздел посвящен комплексам молибдена.

Ссылка 115 (стр. 129) выглядит, как две ссылки на разные источники.

На Рис. П24 (Приложение, стр. 145) легенда содержит комплексы 19, 21, а в подписи к рисунку анонсированы комплексы 21, 23.

Все сделанные замечания носят дискуссионный (рекомендательный) характер и не снижают общей оценки диссертационной работы А.Д. Мироновой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей важное значение для развития неорганической химии, как отрасли знаний. По своей новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости, представленная диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к научно-квалификационным работам, представленным на соискание степени кандидата наук, а ее автор, Миронова Алина Дмитриевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия
доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Грачева Елена Валерьевна

«19» сентября 2021 г.

Университетский пр., д. 26
198504, г. Санкт-Петербург, Старый Петергоф
тел: +7 (911) 280 9327
e-mail: e.grachova@spbu.ru
web: <http://tmc-lab.chem.spbu.ru/>

Сложную работу
Грачевой Э. В.
удостоверил

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОВ
ГУОРП
ОС СУВОРОВА

19.09