

**Отзыв на автореферат диссертационной работы 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**

Несмотря на то, что становление кластерной химии произошло полвека назад, интерес к получению новых кластерных соединений не угасает до сих пор и определяется не только фундаментальными аспектами химии соединений со связями металл-металл, но и постоянно открывающимися новыми возможностями применения таких соединений. Халькогенидные кластеры рения $[\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}L_6]^n$ и галогенидные кластеры молибдена и вольфрама $[\{M_6(\mu_3-X)_8\}L_6]^n$ (Q = S, Se, Te; X = Cl, Br, I; M = Mo, W) известны достаточно давно. Данные соединения обладают 24 кластерными скелетными электронами и могут существовать в возбужденном триплетном состоянии, приводящем к фосфоресценции в красной области спектра с квантовыми выходами до 80%. Наличие фосфоресценции в красной области тесно связано с генерацией синглетного кислорода, где кластер выступает в качестве фотосенсибилизатора, что находит практическое применение, например, при разработке кислородных датчиков, антисептиков, в фотодинамической терапии и фотокатализе. Прогресс в этих областях требует расширения круга доступных для исследования октаэдрических кластерных комплексов с настраиваемыми физико-химическими свойствами путем создания новых желаемых комбинаций кластерных ядер и лигандов.

В диссертационной работе Мироновой Алины Дмитриевны разработаны новые эффективные методики направленного синтеза ряда октаэдрических кластерных комплексов $\{M_6I_8\}^{4+}$ (M = Mo, W) и $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ (Q = S, Se, Te) с C-, N- и S-донорными лигандами, как путём лигандного обмена с использованием серебряных и триметилсилильных производных, так и с помощью модификации лигандов в координационной сфере в реакциях с электрофильными реагентами и в реакциях [3 + 2]-циклоприсоединения. Для достоверного установления строения полученных соединений использован широкий набор физико-химических методов: рентгеноструктурный и элементный (CHN) анализ, электроспрей масс-спектрометрия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах 1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{77}Se и ^{125}Te , корреляции HSQC и HMBC, инфракрасная спектроскопия. Для ряда соединений проведён термогравиметрический и рентгенофазовый анализ.

Показано, что тиолатные йодидные комплексы молибдена и вольфрама обладают уникальным геометрическим строением с ориентацией полигалогензамещённых ароматических групп в виде антипризмы.

Автором проведено всестороннее исследование физико-химических свойств (окислительно-восстановительных, фотолюминесцентных, рентгенолюминесцентных) порошков и деарированных ацетонитрильных растворов полученных октаэдрических галогенидно-мостиковых ($X = I$) молибденовых, вольфрамовых и халькогенидно-мостиковых ($X = S, Se, Te$) ренийевых кластерных комплексов. На примере превращения цианидных лигандов в изонитрильные показано, что такая модификация кластера может резко менять его окислительно-восстановительные свойства, стабилизируя продукты восстановления и дестабилизируя продукты окисления. Выявлено наличие яркой фото- и рентген-индуцированной люминесценции изотиоцианатных $(Bu_4N)_2[M_6I_8(NCS)_6]$ ($M = Mo, W$) и фосфинатного $(Bu_4N)(H_5O_2)[Mo_6I_8(O_2P(C_6F_5)_2)_6]$ комплексов, что подтверждает предположение о присутствии терминальных лигандов в виде анионов сильных кислот для достижения яркой и продолжительной фотолюминесценции октаэдрических кластеров. Также установлено, что соединения, содержащие катион $[Re_6Q_8(CH_3NC)_6]^{2+}$ ($Q = S, Se, Te$), проявляют фотофизические свойства, характерные для халькогенидных кластеров рения, и более того, обладают рентген-индуцированной люминесценцией.

К автореферату имеется ряд незначительных замечаний, не снижающих, тем не менее, общего положительного впечатления от проведенной работы:

- Согласно тексту автореферата, Рис.3 соответствует тиолатный комплекс $[Mo_6Cl_8(SC_2H_5)_6]^{2-}$, хотя на самом Рис.3 изображена молекулярная структура комплекса иного строения - $[Mo_6I_8(SC_6F_4H)_6]^{2-}$, о котором упоминается в следующем предложении.

- Реакция получения ацетиленидного комплекса представлена только на вольфрамовом кластере, а реакция получения фосфинатного комплекса только на молибденовом. Были ли проведены данные реакции на молибденовом/вольфрамовом аналогах, соответственно?

- Приведенные в тексте величины хим. сдвигов на спектре ^{13}C ЯМР комплекса $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(N_3C_2H(COOCH_3))_6]$ в области 90-180 м.д. отличаются в сотых знаках от величин, указанных на Рис.11 (например, по тексту сигнал ^{13}C связи $(C=O)$ указан 162.67 м.д., а на Рис.11 - 162.55 м.д.).

- Диссертанту стоит обратить внимание на единообразие пунктуации при указании значений величин (м.д. и В).

Основные результаты диссертации опубликованы в трех статьях, входящих в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК РФ.

Работа прошла апробацию на четырех конференциях различного уровня, как всероссийских, так и международных. Автореферат хорошо оформлен, написан грамотным научным языком.

Диссертация соответствует критериям, установленным пунктом 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции 2016 г.)), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Миронова Алина Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Младший научный сотрудник лаборатории
новых физико-химических проблем
Федерального государственного бюджетного
Учреждения науки Института физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
кандидат химических наук



Волостных М.В.

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

E-mail: marinavolostnykh@gmail.com

Тел. +7(910)084-06-34

03.02.2021 г.

Подпись руки Волостных М.В. заверяю,
Зам. директора по научной работе ИФХЭ РАН
к.ф.-м.н.



О.В. Батищев