

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

д.х.н., чл. АН

В.К. Иванов

29.12.2021

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Пронина Алексея Сергеевича** «**Новые тетраэдрические цианидные кластерные комплексы рения**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)

Диссертационная работа Пронина Алексея Сергеевича посвящена синтезу и исследованию свойств новых кластерных комплексов рения. Кластерные комплексы рения известны уже несколько десятилетий и привлекают большое внимание исследователей, так как обладают рядом перспективных физико-химических свойств, среди которых можно выделить высокую рентгеновскую контрастность, яркую фосфоресценцию в красной и ближней инфракрасной областях, способность фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода, парамагнетизм, а также способность подвергаться обратимым окислительно-восстановительным процессам, протекающим без значительного изменения геометрии кластера. Однако, современные методы получения кластерных комплексов являются чаще всего многостадийными и продолжительными по времени (вплоть до нескольких недель). Таким образом, поиск новых способов синтеза, позволяющих получать такие соединения быстро и с меньшим количеством стадий (в идеале в одну стадию), является актуальной задачей. Кроме того, важная роль в данном направлении исследований принадлежит не только разработке простых и удобных методик синтеза известных комплексов, но и получению новых соединений.

В связи с этим можно считать, что представленная диссертационная работа, посвященная получению новых кластерных комплексов рения, где в качестве предшественника было предложено использовать иодид рения(III), является актуальным и значимым исследованием.

Научная новизна и значимость данной диссертационной работы заключается в том, что при ее выполнении получена важная фундаментальная информация о методах синтеза новых кластерных соединений рения исходя из ReI_3 в качестве доступного и удобного стартового соединения. Установлено, что использование относительно невысоких температур ($T = 350\text{--}550^\circ\text{C}$) открывает широкие возможности для получения различных кластерных фаз. Впервые получены цианидные кластерные комплексы рения с такими внутренними лигандами, как CCN^{3-} , PO^{3-} , PO_2^{3-} , As^{3-} , AsO^{3-} , Sb^{3-} , Bi^{3-} , некоторые из которых ранее не были описаны не только для кластерной химии, но и для координационной химии в целом. Для новых соединений получены данные о строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и магнитных свойствах. Продемонстрирована возможность проведения различных реакций модификации внутреннего лигандного окружения (окисление, восстановление, замещение) без разрушения кластерного ядра. На примере частичного замещения атомов рения в кластерных ядрах $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) на атомы молибдена или вольфрама показано, что такая модификация практически не изменяет геометрию кластерного ядра, но значительно меняет его физико-химические свойства, в первую очередь окислительно-восстановительные и магнитные. Впервые получены семиядерные $\text{K}_8[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MSe}_4(\text{CN})_9\}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и $\text{K}_7[\{\text{Re}_3\text{Q}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_9\}]$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), восьмиядерный $\text{K}_8[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_3\}(\text{CN})_{18}]$ и двенадцатиядерный $\text{K}_9[\{\text{Re}_{12}\text{S}_{14}\}(\text{CN})_{27}]$ кластерные комплексы рения.

Диссертационная работа написана в традиционном стиле и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (182 наименования) и приложений на 32 страницах. Диссертация изложена на 177 страницах, основной текст работы содержит 93 рисунка и 6 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор начинается с систематизации существующих литературных данных по методам получения кластерных комплексов рения,

которые можно в целом разделить на две группы: высокотемпературный ампульный синтез и синтез в растворах. Далее рассмотрены различные способы химической модификации внутреннего лигандного окружения известных в настоящее время кластеров рения. Финальная часть литературного обзора посвящена методам получения гетерометаллических кластерных комплексов переходных металлов, содержащих в своем составе атомы рения.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведен перечень применяемого в работе оборудования и реактивов, а также методы получения и характеристики новых кластерных комплексов рения исходя из ReI_3 .

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов. Помимо описания методик синтеза в главе представлены данные ЯМР-, ИК- и электронной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, а также магнитные свойства для некоторых соединений. Глава разделена на четыре части. Первая часть направлена на получение, характеристику и изучение свойств тетраэдрических кластерных комплексов рения с элементами 15 и 16 группы в качестве внутренних лигандов, а также комплекса с μ_3 -мостиковыми лигандами CCN^{3-} , для которых была предложена схема образования в ходе реакции. Во второй части на примере тетраэдрических комплексов с элементами 15 группы продемонстрирована возможность модификации внутреннего лигандного окружения, а именно, окисления, протонирования и замещения. Третья часть посвящена получению серии рений-молибденовых и рений-вольфрамовых четырехъядерных гетерометаллических комплексов и изучению их физико-химических свойств. В последнюю часть вынесены методы получения и характеристики впервые полученных семиядерных, восьмиядерного и двенадцатиядерного кластерных комплексов рения.

В заключении диссертации сформулированы основные выводы, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Диссертация написана хорошим и понятным языком, полученные результаты изложены четко и логично, научный стиль соблюден, а число опечаток минимально. Среди полученных результатов следует особенно отметить синтез ранее неизвестных кластеров с внутренними лигандами PO^{3-} , PO_2^{3-} , As^{3-} , AsO^{3-} , Sb^{3-} и Bi^{3-} , некоторые из которых описаны впервые, а также гетерометаллических рений-молибденовых и рений-вольфрамовых

тетраэдрических кластерных комплексов. Отдельного внимания заслуживает получение и изучение магнитных свойств семиядерных соединений $K_8[\{Re_3Se_4(CN)_9\}\{Re_3MSe_4(CN)_9\}]$ ($M = Mo, W$) и $K_7[\{Re_3Q_4(CN)_9\}\{Re_4Q_4(CN)_9\}]$ ($Q = S, Se$). Стоит отметить, что такой тип кластерных комплексов ранее не был описан не только для рения, но и для других переходных металлов.

При прочтении диссертации возникает несколько вопросов и замечаний:

1. В обсуждении результатов диссертации описывается значительный объем новых структурных и синтетических результатов, их было бы полезно представить в виде одной или нескольких обобщающих схем. Например, как это было сделано в литературном обзоре для халько-галогенидных кластеров рения (стр. 35-36), биоктаэдрических кластерных комплексов рения (стр. 43). Это не только облегчило бы восприятие новых результатов, но, возможно, позволило бы сделать более обобщающие выводы.
2. Квантовохимические расчеты могли бы существенно дополнить экспериментальные данные о структуре, спектральных и электрохимических характеристиках новых кластерных соединений рения.

Сделанные замечания не являются принципиальными, имеют скорее рекомендательный характер, и никак не могут повлиять на общее хорошее впечатление, которое оставляет диссертационная работа.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 9 статьях в российских и международных журналах, которые индексируются базами Web of Science и Scopus и соответствуют требованиям ВАК РФ. Кроме того, работа была представлена на российских и международных тематических конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, таких как ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, ИНХ СО РАН, а также в ведущих университетах РФ.

Проведенное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пунктах 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе»; 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; 5. «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»;

6. «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные»; 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Диссертационная работа Пронина Алексея Сергеевича является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол №10 от 20 декабря 2021 г.).

Отзыв подготовил:

Ведущий научный сотрудник лаборатории
Химии обменных кластеров ИОНХ РАН
доктор химических наук, профессор РАН
Торубаев Юрий Валентинович



29.12.2021

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон: +7-495-9543841
e-mail: torubaev@igic.ras.ru

