

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Улантикова Антона Александровича

“Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства”
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационное исследование Улантикова Антона Александровича посвящено разработке методов получения, очистки и изучению химических и физико-химических свойств октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами на основе функционализированных пиридинов. В рамках работы были предложены оптимальные методы получения исследуемых комплексов, а также рациональные пути их выделения из реакционной смеси в чистом виде, что вносит существенный вклад в дальнейшее развитие данного направления химии. В частности, полученные редокс-активные кластерные соединения, с учётом возможности тонкой настройки их потенциалов окисления и восстановления, а также ширины запрещённой зоны, могут найти применение в создании новых химических источников тока или катализе. Это, несомненно, обуславливает высокую **актуальность и практическую значимость** этого исследования.

Цель работы и задачи, поставленные для достижения цели, полностью отвечают современным тенденциям в химии октаэдрических кластерных соединений переходных металлов. **Результаты**, полученные соискателем, **обладают значительной новизной** и, с одной стороны, вносят ясность в ранее неизученную область химического поведения кластерных соединений рения с пиридиновыми лигандами, а, с другой стороны, заполняют имеющийся ранее пробел в понимании взаимосвязи электрохимических и люминесцентных свойств этих соединений и их структуры.

Работа написана в соответствии с классической структурой для кандидатской диссертации: включает в себя список используемых сокращений, введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, заключение, результаты и выводы, благодарности, список литературы из 227 наименований и приложение. Диссертация изложена на 171 странице, содержит 86 рисунков, 16 таблиц и приложений. Материал диссертации обладает единством изложения и логичностью повествования.

Достоверность полученных и описанных в диссертации результатов обеспечивается использованием широкого круга современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа. Результаты исследований были апробированы на семи профильных научных конференциях: 57-ой Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2019), V Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019 (Новосибирск, 2019), 13-ом симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2020), 59-ой Международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2021), Конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (Плётс,

2021), Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Ольгинка, 2021), а также конференции «Кластер-2022» (Нижний Новгород, 2022). По материалам диссертации соискателем **опубликовано** 5 статей в международных научных журналах из списка ВАК, индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science. Среди которых отдельно стоит отметить наличие публикации в журнале Inorganic Chemistry, являющимся одним из наиболее престижных журналов в области неорганической химии. Публикации полно отражают содержание диссертации.

По своей сути работа оставляет после себя очень хорошее впечатление: изложенный материал имеет чёткую внутреннюю структуру и логику повествования, введение и литературный обзор написаны доступным языком и содержат в себе исчерпывающую информацию для понимания принципиальных особенностей области химии, которая затронута в диссертации. Следует особо отметить то, что в работе почти отсутствуют опечатки и неудачные выражения, что очень положительно характеризует диссертанта.

Тем не менее, имеется небольшой ряд **замечаний**, не затрагивающих суть диссертационной работы:

1) С. 24–45: дважды упоминается то, что были получены соединения « $\text{Na}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$, $\text{K}_4\text{Re}_6\text{S}_{12}$ и $\text{Cs}_4\text{Re}_6\text{S}_{13}$ ». Нет ли опечатки в количестве атомов серы в соли цезия? Если это не опечатка, то следовало прокомментировать это различие в литературном обзоре.

2) С. 24 и далее несколько раз по тексту: в научной литературе «йод» и все производные этого слова следует писать через букву «и» — «иод». Причём на с. 29 строке 10 написано корректно «иодидный».

3) С. 27 и далее несколько раз по тексту: “ACN” — неудачная аббревиатура для ацетонитрила. Иногда используется “AcN”, но чаще вообще без аббревиатуры — “MeCN”.

4) Опечатки: с. 29, предпоследняя строка: должно быть «4-*трет*-бутилпиридино**м**»; с. 30, строки 9 и 10: «первы**х**» и «было описан**н**»; везде по тексту неверно указана структура сольвата с ацетоном «**3**·НМП·(СН₃)₂О»: должно быть «**3**·НМП·(СН₃)₂СО», на странице 87 в таблице 10 аббревиатура не переведена на русский язык — «**3**·NMP·(СН₃)₂О»; с. 80, третий параграф: «граппами»; с. 108: «**1-22**», должно быть «**1–22**».

5) В экспериментальной части при представлении данных ИК спектров следовало указать перечисляются ли все полосы или только наиболее интенсивные, а также следовало указать их интенсивность или же привести спектры в приложении.

6) С. 84: при описании кристаллических структур указано, что «ядра кластеров имеют 24 валентных электрона». Сомнительно, что точное количество электронов было установлено на основе данных дифракции. Вероятно, этот вывод был сделан на основе иных данных и, таким образом, его не следовало помещать в раздел, посвящённый РСА с целью избежания двусмысленности в понимании.

При ознакомлении с диссертацией возник ряд вопросов:

1) Почему в качестве объекта исследования были выбраны кластеры, содержащие в качестве галогенов и халькогенов только элементы 3 и 4 периода? В обсуждении результатов указано, что природа этих атомов влияет на спектры эмиссии и, таким образом, изучение кластеров, содержащих в своём составе $X = F, I$ и $Ch = O, Te$ позволило бы получить более общую картину в рамках исследуемой области.

2) С чем диссертант связывает получение исключительно *транс*-изомеров комплексов, содержащих четыре органических лиганда? Предпринимались ли попытки получения *цис*-изомеров? Оценивалась ли квантово-химически относительная энергия *цис*- и *транс*-комплексов?

3) В экспериментальной части указано, что ИК спектры снимались в таблетках KBr. Оценивалась ли устойчивость полученных соединений по отношению к механохимическому замещению их лигандов на бромидный лиганд? Частичное замещение лигандов на бромид при перетирании с бромидом калия является распространённым процессом, который может приводить почти к полной деградации исходного комплекса в случае интенсивного перетирания и наличия в структуре вещества кинетически лабильного металлоцентра. Следует хотя бы для пары модельных соединений дополнительно снимать спектры НПВО и сравнивать их со спектрами пропускания с целью исключения (или выявления) деградации комплексов в бромиде калия.

4) Предпринимались ли попытки теоретического изучения короткого контакта между двумя атомами серы в кристаллических структурах, в которых такой контакт есть (например, на рисунках 42, 49 и 51)? Обуславливает ли он межмолекулярное связывание или является артефактом, вызванным эффектом упаковки?

5) При взгляде на проекцию кристаллической структуры, изображенной на рисунке 43, кажется, что там могут быть короткие контакты между хлоридным лигандом и атомом селена. Есть ли между ними короткие контакты?

6) Таблица 13: как выбиралась длина возбуждения при изучении спектров эмиссии? Если снимались спектры возбуждения люминесценции, то их следовало привести в приложении к диссертации.

Следует отметить, что указанные замечания не затрагивают суть выполненной работы, а все вопросы носят лишь уточняющий характер, что никоим образом не снижает значимости представленного исследования и полученных соискателем результатов, а скорее обращают внимание на упущенные моменты в обсуждении результатов и оформлении диссертации.

Заключение. Диссертация Улантимова Антона Александровича является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой существенно дополняют и расширяют представления о методах получения и об особенностях строения и свойствах октаэдрических кластерных комплексов рения с органическими лигандами, что вносит значительный вклад в развитие неорганической химии и смежных дисциплин. В диссертации решены такие актуальные задачи неорганической химии как разработка рациональных подходов к синтезу и выделению из реакционной смеси октаэдрических кластерных комплексов рения, а

также выявление закономерностей между химическими и физико-химическими свойствами полученных соединений и их структурой. Диссертация полностью соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия в пп. 1, 2, 5 и 7.

Таким образом, по актуальности, поставленным задачам, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора, представленная диссертация Улантикова Антона Александровича "Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства" **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе п. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а её автор **заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Я, Болотин Дмитрий Сергеевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку в соответствии с требованиями Минобрнауки РФ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук,

Профессор кафедры органической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Болотин Дмитрий Сергеевич



31.08.2023

Контактные данные:

тел.: +7(950)2220556, e-mail: d.s.bolotin@spbu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.8. Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, 199034

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», Институт химии



Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/expe4.html>

Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей