

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Гассан Алены Дмитриевны «Синтез и свойства октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с лигандами фосфинового ряда», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Соединения переходных металлов с устойчивым кластерным ядром, состоящим из атомов переходных металлов VI и VII групп периодической системы элементов, связанных мостиковыми атомами халькогенов являются привлекательными объектами для современных исследований в области сверхпроводимости и биокатализа. Сохранение кластерного ядра как в окислительно-восстановительных превращениях, так и в реакциях лигандного обмена является очень ценным фактором для направленного конструирования из наноразмерных образований материалов с заданным строением и свойствами. Большая «концентрация» тяжелых атомов в кластере открывает перспективу использования этих соединений и в медицине в качестве рентгеноконтрастных агентов. Синтез таких соединений, которые должны обладать при этом хорошей растворимостью в воде, высокой устойчивостью при физиологических рН и минимальными побочными эффектами для живых организмов является одной из актуальнейших задач современной химии. Именно ей и посвящена диссертация Гассан Алены Дмитриевны, актуальность темы которой не вызывает сомнений.

Большинство кластерных соединений рассматриваемого типа обладают полимерным строением твердой фазы, что является причиной очень ограниченной растворимости в воде. Решить проблему растворимости возможно подбором лигандов, которые могут препятствовать образованию размерных структур и при этом содержать в своем составе повышающие растворимость функциональные группы. В

качестве таких лигандов автором аргументированно выбраны фосфиновые производные: *трис*(2-цианоэтил)фосфин, 3-(дифенилфосфин)пропионовая кислота и *трис*(2-карбамидоэтил)фосфин, которые достаточно прочно связываются с атомами металлов и имеют подходящие функциональные группы.

Для создания медицинских препаратов важным вопросом является также их стоимость. На данный момент наиболее перспективны в качестве контрастных агентов соединения редкого и дорогого рения, которые достаточно активно начали изучаться с конца XX века. Несмотря на то, что кластеры аналогичного строения способны образовывать также более распространенные молибден и вольфрам, их химия и свойства на данный момент исследованы заметно меньше, что отражено в литературном обзоре диссертации. В результате автор делает выводы, что разработка химии кластеров молибдена и вольфрама находится на стадии расширения данного класса и к настоящему времени мало акцентирует внимание на вероятных областях применения. Исходя из этого формулируется цель работы, заключающаяся в дополнении класса халькогенидных комплексов молибдена и вольфрама новыми соединениями и целенаправленном поиске водорастворимых кластеров, обладающих хорошей стабильностью в условиях, близких к физиологическим, и низкой цитотоксичностью.

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя. Полно и ясно сформулированы основные результаты работы и выводы.

В экспериментальной части приводятся данные о строении и физико-химических свойствах синтезированных комплексов на основании рентгеноструктурного анализа, цикловольтамперометрических измерений, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, 1D и 2D спектров

ядерного магнитного резонанса, электронных спектров поглощения, масс-спектрометрии высокого разрешения. Состав соединений подтвержден элементным анализом и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Особую ценность представляют собой биологические исследования новых веществ. Полученные данные грамотно интерпретируются. Выводы о строении и свойствах комплексов представляются достаточно надежными и представляют ценность не только для исследователей, работающих в области химии кластеров, но и для дальнейшего развития возможностей практического применения таких соединений в областях биологии и медицины.

Среди наиболее значимых полученных результатов можно выделить следующие:

- разработаны методы одностадийного синтеза халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с органическими лигандами фосфинового ряда;
- показана инертность терминальных нитрильных групп координированного лиганда к гидролизу и восстановлению;
- получены первые незаряженные водорастворимые октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с органическими лигандами;
- впервые для данного класса соединений исследована цитотоксичность, по результатам чего установлено, что комплексы $[\{M_6S_8\}(P(C_2H_4CONH_2)_3)_6]$ обладают одними из наименьших показателей токсичности среди известных к настоящему моменту октаэдрических кластерных комплексов.

Полученные результаты полностью соответствуют цели, поставленной автором в диссертации.

В ходе чтения работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Встречаются не совсем удачные выражения: «...характеризация полученных соединений в твердом теле...» (с. 7 и др.) (корректнее – «в кристаллическом состоянии» или «в твердой фазе»); «нейтрально заряженные комплексы» (с. 8 и др.) (лучше – «нейтральные» или «незаряженные» комплексы).
2. В таблице 1 (с. 22) присутствует ошибка в формуле – вместо K_2SiO_4 должна быть K_4SiO_4 .
3. На с. 37 автор пишет, что «...удалось химически окислить амальгамой натрия...», а на с. 67 рассматривается синтез $[W_6Te_8]L_6$ из W_6Cl_{12} «...введением в реакцию K_2Te и K_2Te_2 , который выступал бы в роли восстановителя для вольфрама в кластерном ядре...». Очевидно, что в этих случаях перепутаны процессы окисления и восстановления.
4. Поскольку в процессе замещения галогенов на халькогены в кластерном ядре, который сопровождается частичным окислением металла автор варьирует соотношение реагентов, очень уместно было бы привести в тексте химическую реакцию этого процесса для большей ясности синтетических методик.
5. Комплексы $WTeP^{COO}$ и $MoSeP^{CONH_2}$ не выделены в виде индивидуальных фаз, поэтому методики, приведенные в диссертации для них нельзя считать разработанными.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации. Выполненное Гассан Аленой Дмитриевной исследование является заметным вкладом в химию кластерных комплексов, основные результаты опубликованы в зарубежных рецензируемых изданиях. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений и свидетельствуют о достаточной профессиональной подготовке соискателя. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям

диссертации. По новизне, значимости для науки и объему полученных результатов, диссертационная работа «Синтез и свойства октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с лигандами фосфинового ряда» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 25.01.2024 г.), а ее автор – Гассан Алена Дмитриевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых
координационных соединений
ФГБУН Института

«Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН



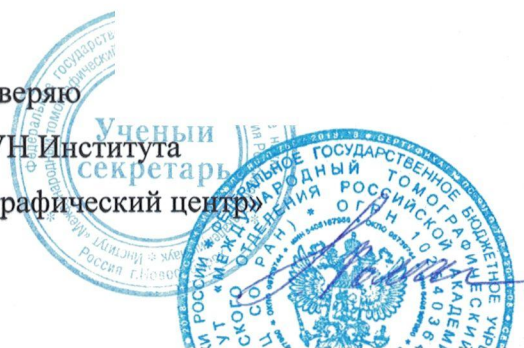
Фокин Сергей Викторович

24.01.2025

630090, г. Новосибирск,
ул. Институтская 3а;
Тел.: +7(383)330-81-14
e-mail: fokin@tomo.nsc.ru

Подпись Фокина С.В. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН Института
«Международный томографический центр»
СО РАН

В.Н.С., Д.Х.Н.



Г.В. Романенко