

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
ул.-корр. РАН Трифонов
Александр Анатольевич

25 января 2021 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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.

Одной из важных задач современной химии является получение новых веществ и материалов для последующего применения в качестве тераностиков или основы "умных" устройств. Решение этой задачи базируется на знании физико-химических характеристик действующего вещества и разработке методов его модификации для улучшения целевых характеристик. Представленная работа посвящена разработке подходов к получению новых октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения и исследованию свойств полученных соединений с целью возможного применения в различных областях. Для использованных в работе А. Д. Мироновой халькогенидных кластеров рения $[\{Re_6Q_8\}L_6]^n$ ($Q = S, Se, Te$) и галогенидных кластеров молибдена и вольфрама $[\{M_6X_8\}L_6]^n$ ($X = Cl, Br, I; M = Mo, W$) хорошо известны сочетание высокой стабильности кластерного металлоостова с широкими возможностями варьирования терминальных лигандов L и специфических физико-химических свойств, которые открывают

делают перспективы применения соединений данного класса в качестве фотосенсибилизаторов для разработки кислородных датчиков, антисептиков, фотодинамической терапии, фотокатализа и других практически важных областях. Несмотря на активные исследования в этой области химии, поиск синтетических методов и подходов для контролируемой модификации терминальных лигандов L и настройки физико-химических свойств металлокомплексов за счет варьирования природы лигандов является актуальной задачей. Поэтому представленная диссертационная работа А. Д. Мироновой, посвященная синтезу октаэдрических галогенидных кластеров молибдена и вольфрама и халькогенидных кластеров рения, разработке методик контролируемой модификации лигандного окружения, исследованию структуры и люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств полученных соединений представляется **актуальной и практически значимой**.

Диссертационная работа А. Д. Мироновой написана в традиционном стиле и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части с методиками синтеза и спектральными характеристиками полученных соединений, обсуждения результатов, заключения, списка цитируемой литературы, содержащего 184 наименования, а также приложения, включающего репрезентативные спектры для некоторых комплексов (24 рисунка). Диссертационная работа изложена на 145 страницах, включает в себя 71 рисунок и 8 таблиц.

Во введении автором диссертационной работы обоснован выбор направления исследований, сформулированы цели и задачи, а также ключевые положения данной работы. В литературном обзоре рассмотрены особенности химии октаэдрических кластерных комплексов молибдена, вольфрама и рения, содержащих N-, O-, S-, C-донорные лиганды. Отдельный раздел посвящен реакциям [3 + 2]-циклоприсоединения азидов, координированных к различным металлоцентрам, с алкинами и нитрилами.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводятся методики синтеза описанных в работе соединений и данные физико-химических методов анализа, необходимые для идентификации данных соединений.

В обсуждении результатов (третья глава) рассматриваются особенности разработанных методик синтеза, обсуждаются данные спектров ИК и ЯМР, результаты электрохимических исследований (ЦВА) и рентгеноструктурного

анализа, люминесцентные свойства порошков и ацетонитрильных растворов некоторых соединений. Всего в работе описано 25 новых соединений. **Научная новизна** полученных результатов не вызывает сомнений.

Для ряда полифтортиолатных комплексов на основе $\{M_6I_8\}^{4+}$ ($M = Mo, W$; комплексы 1-6) установлена необычная ориентация лигандов в виде анти-призмы, которая предположительно вызвана электростатическим взаимодействием между отрицательно заряженными атомами йода в кластерном ядре и положительно заряженными атомами углерода фторированных ароматических колец. Исследование спектров люминесценции для данной серии комплексов позволило выявить влияние природы лиганда и атома металла на их фото-физические характеристики, которые существенно превосходят характеристики описанных в литературе незамещённых тиолатных комплексов.

Автором впервые получен ацетиленидный комплекс $[W_6I_8(C\equiv C-C(O)OCH_3)_6]^{2-}$ (7), являющийся первым примером октаэдрического кластерного комплекса вольфрама, в котором все шесть терминальных лигандов L являются C-донорами. Неизвестные ранее катионные халькогенидные кластеры рения с изонитрильными лигандами $[Re_6Q_8(CH_3NC)_6]^{2+}$ ($Q = S, Se, Te$) получены путем метилирования соответствующих гексацианидных комплексов. При этом А.Д. Мироновой исследованы возможности использования различных метилирующих агентов и получена серия комплексов с различными противоионами.

Отметим также разработанный автором более удобный синтетический путь для получения описанных ранее азидных и изотиоцианатных комплексов, особенность которого заключается в использовании триметилсилильных производных вводимого лиганда и ацетатных комплексов $[M_6I_8(CH_3COO)_6]^{2-}$, а движущей силой реакции является энергетическая выгодность образования триметилсилилацетата в качестве второго продукта реакции лигандного обмена. Для изотиоцианатных комплексов молибдена и вольфрама $(Bu_4N)_2[M_6I_8(NCS)_6]$, а также фосфинатного комплекса $(Bu_4N)(H_5O_2)[Mo_6I_8(O_2P(C_6F_5)_2)_6]$, показано проявление яркой фото- и рентген-индуцированной люминесценции, сделано предположение о необходимости использования анионов сильных кислот в качестве терминальных лигандов для достижения улучшения фото-физических свойств октаэдрических кластеров.

Разработаны методики реакций [3+2] циклоприсоединения с алкинами (диметилацетилендикарбоксилат, метилпропионат) и нитрилами (бензонитрил, пентафторбензонитрил) в координационной сфере азидного металлокластера $[Mo_6I_8(N_3)_6]^{2-}$, позволившие получить неизвестные ранее гексазамещенные триазолатные и тетразолатные кластерные комплексы. При исследовании различных субстратов показано, что для протекания данной реакции необходимо наличие электроноакцепторных заместителей у алкина.

Полученные результаты изложены чётко и логично, в тексте диссертации и автореферата встречается весьма небольшое количество опечаток. Однако, при прочтении диссертации возникают следующие вопросы и замечания:

- данные РСА для исследованных комплексов приведены в тексте диссертации в весьма усеченном виде, отсутствуют не только кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для полученных соединений, но и основные длины связей.
- при объяснении геометрии комплексов **1-6** автор говорит об электростатическом взаимодействии между атомами йода в кластерном ядре и положительно заряженными атомами углерода фторированных ароматических колец, однако при отсутствии в тексте диссертации расстояний $I \cdots C$ остаётся непонятным идет ли речь о взаимодействии с атомом углерода C1 или с π -дыркой ароматического кольца.
- на большинстве рисунков, представляющих спектры ЯМР, отсутствует отнесение сигналов, а в подписи к рисунку не указан растворитель. При этом, например, на стр. 87 обсуждения результатов приведенное в тексте положение резонанса CH_3 группы триазола не совпадает с рисунком.
- при описании рентген-индуцированной люминесценции (стр. 70) используется относительный параметр эффективности χ_X , "который определяется как площадь под кривой излучения от базовой линии на коротковолновой стороне до максимума полосы эмиссии". Однако несколькими строками ниже указано, что при "интегрировании взята половина спектра в коротковолновой области до максимума полосы эмиссии и отсечена половина спектра в длинноволновой области, после чего результат был умножен на 2", что вызывает вопрос, как же именно определяется величина χ_X .
- согласно приведённым данным (стр. 52-53) в ИК спектрах комплексов **1-4** $(Bu_4N)_2[Mo_6I_8(SR)_6]$ присутствуют полосы около 3450 см^{-1} , которые трудно ожидать для соединений такого строения, а отнесение полос отсутствует.
- частоты валентных колебаний ν_{NC} в изоцианатных комплексах **18-19** и **22-23** существенно различаются, хотя сами соединения отличаются только природой противоиона (стр. 60-62). Само колебание почему-то обозначено как асимметричное (ν_{NC}^{as}).

- на стр. 84 автор лишь качественно сравнивает ширину полос эмиссии комплексов **11** и **12**, хотя в других случаях использует численный параметр ширины на половине высоты (FWHM), что более информативно.

Данные замечания не снижают значимости диссертационной работы и общей **положительной оценки диссертации**. Полученные диссертантом данные и сделанные выводы являются достоверными и отличаются новизной. Экспериментальные данные были получены с применением современных методов физико-химического анализа: спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , в том числе корреляционная, масс-спектрометрия, ИК и УФ-видимая спектроскопия, элементный анализ и рентгеноструктурный анализ. Следует отметить практическую важность полученных результатов, которые могут иметь дальнейшее применение в координационной и элементоорганической химии.

Представленная диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ. Структура и объем диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Полученные результаты достаточно полно отражены в публикациях в рецензируемых журналах. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ для публикации основных научных результатов диссертаций на соискании ученой степени кандидата наук. Результаты докладывались на всероссийских и международных научных конференциях.

Диссертационная работа А.Д. Мироновой является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, 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 24.09.2013 №842 в действующей редакции) и **паспорту специальности 02.00.01** – 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»; 7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов», а её автор - Миронова Алина Дмитриевна - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу А.Д. Мироновой заслушан и обсужден на заседании коллоквиума лаборатории Гидридов металлов Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук 21 января 2021 г. (протокол № 1).

Заместитель директора ИНЭОС РАН
Ведущий научный сотрудник
лаборатории Гидридов металлов,
доктор химических наук
(специальность 02.00.08, 02.00.04),
профессор РАН

Наталья Викторовна Белкова

25.01.2021

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28,
телефон: +7-499-135-6166,
e-mail: larina@ineos.ac.ru
Сайт: <https://ineos.ac.ru/>

Людмила Г. Г. К.
Ученый секретарь
ИНЭОС РАН, г. м. н.

Л. В. затверю.
Л. Шулаков (д. н. н.)