

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Пронина Алексея Сергеевича**
"НОВЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ ЦИАНИДНЫЕ КЛАСТЕРНЫЕ
КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ",

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия по химическим наукам

Химия рения продолжает вызывать огромный интерес исследователей. Этот элемент – один из самых редких на нашей планете, его открыли последним из нерадиоактивных элементов, но именно его химия принесла в современную науку целый пласт уникальных сведений о кластерах и соединениях с кратной связью металл-металл. Но и сегодня многие фундаментальные вопросы химии рения остаются нерешенными. К ним относятся вопросы строения не октаэдрических комплексов рения, оптимальные подходы к их синтезу, возможность получения кластеров с гетероядерным металлоостовом, наращивание ядерности кластеров, исследование фундаментальных свойств новых соединений и анализ влияния природы внутренних лигандов на эти свойства. Тем не менее, уже очевидно, что соединения рения в низших степенях окисления, характеризующиеся наличием одной или нескольких связей металл-металл, проявляют комплекс замечательных свойств. К ним относятся яркая люминесценция в ближней ИК-области, спиновые переходы в гетероядерных системах, легкость и обратимость ред-окс переходов, биологическая активность и другие. Все это определяет актуальность диссертационной работы А.С. Пронина, которая посвящена получению новых цианидных комплексов рения с тетраэдрическим металлоостовом, разработке методов получения гетероядерных тетраэдрических кластеров рения-молибдена и рения-вольфрама и исследованию строения и реакционной способности новых кластерных соединений.

Новизна исследования А.С. Пронина не вызывает сомнений. Во-первых, она связана с использованием, казалось бы, простого соединения ReI_3 в качестве предшественника в синтезах кластерных соединений рения. При всей кажущейся

простоте этого галогенида, ReI_3 нечастый объект химии рения, что связано как с не исследованностью оптимальных методов его получения, так и с преимущественным использованием методик, основанных на реакциях в растворе. Однако в данной работе А.С. Пронин разработал методы синтеза, связанные с реакциями при повышенных температурах в системах с участием твердых фаз, что послужило основой для синтеза как гомоядерных, так и гетероядерных кластеров с целым набором внутренних лигандов, многие из которых ранее не исследовались. Этот результат имеет уже реализованное, неожиданное практическое значение, поскольку проблема синтеза кластеров в реакциях без растворителя обсуждается на примере использования ReI_3 как прекурсора в курсе лекций «Современная неорганическая химия», читаемых на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

Достоверность полученных результатов подтверждается совокупностью грамотно примененных методов синтеза и исследования. Среди последних следует отметить широкое использование рентгенодифракционных методов для определения кристаллических структур и установления соответствия кристаллов массивному образцу, элементный анализ для установления состава новых кластерных соединений, электронную спектроскопию и масс-спектрометрию для изучения поведения новых соединений в твердом состоянии и в растворе, спектроскопию ЯМР на различных ядрах и ИК-спектроскопию для детальной характеристики новых соединений и циклическую вольтамперометрию для установления ред-окс свойств.

Диссертационная работа Пронина А.С. построена по классическому типу. Она открывается введением, состоит из 3-х основных глав – обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, после чего следуют заключение, выводы и список литературы, состоящий из 182 наименований. Диссертация изложена на 144 страницах, проиллюстрирована 93 рисунками и 6 таблицами. Дополнительно диссертация сопровождается приложением на 32 страницах, куда сведены структурные данные и иллюстрации к результатам рентгенодифракционных, масс-спектрометрических, магнитных и ИК-спектроскопических исследований.

Во введении обосновывается актуальность темы, указывается научная новизна и теоретическая и практическая значимость работы, а также формулируются цель и задачи исследования и положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор посвящен химии кластеров рения. Основное внимание уделено разнообразным методам синтеза, как в растворах, так и при высоких температурах. Также в литературном обзоре приведены основные сведения о строении кластеров с привлечением понятия о числе кластерных скелетных электронов (КСЭ), которое позволяет связывать строение и свойства кластерных соединений переходных металлов, в том числе, рения и гетерометаллических кластеров с участием рения.

Глава 3 посвящена результатам и их обсуждению. В этой главе приводится огромное количество результатов, перечисление которых в настоящем отзыве не имеет смысла. Интереснее отметить наиболее яркие и важные результаты, полученные и обсужденные автором.

В первую очередь, следует отметить разработанный метод синтеза тетраэдрических кластеров рения, содержащих четыре халькогена в качестве внутренних лигандов и четыре цианидные группы в качестве внешних лигандов. Соединения с кластерным ядром $\{Re_4Q_4\}$ и ранее получали, однако прежние методики синтеза были сложны и зачастую требовали тщательную очистку получаемых комплексов от побочных продуктов, также содержащих рений. В настоящей работе предложен прямой одностадийный метод синтеза, заключающийся в нагревании ReI_3 с соответствующим халькогеном и цианидом калия с последующей перекристаллизацией из воды. Интересно, что использование в реакции пниктогена вместо халькогена приводит к образованию разнообразных соединений, содержащих пниктогенные и оксо-пниктогенные внутренние лиганды. Следовательно, автором предложен простой и вместе с тем универсальный метод синтеза соединений, содержащих тетраэдрические кластеры рения.

Модифицирование нового метода синтеза путем введения триоксидов молибдена или вольфрама в реакционную среду позволило автору получить гетерометаллические кластеры с ядром $\{M_2Re_2Q_4\}$ и $\{M_3ReQ_4\}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$), в которых сосуществуют рений в степени окисления +4 и молибден или вольфрам в степени окисления +3. Показано, что для таких кластеров возможно одноэлектронное окисление с переходом из кластера с КСЭ = 12 в кластер с КСЭ = 11, причем последних соединений наблюдается парамагнитный отклик с величиной эффективного магнитного момента, соответствующего одному неспаренному электрону. Этот результат удивителен, поскольку хорошо известно, что для тетраэдрических кластеров вольфрама характерно число КСЭ = 10, а рения – КСЭ = 12.

Наконец, еще один вариант модифицирования синтетической методики, заключающийся в каталитическом действии трихлорида рутения, позволил синтезировать не имеющие аналогов семи- и восьмиядерные кластеры рения, а также двенадцатиядерные кластеры рения неизвестного ранее строения (причем семиядерные кластеры могут также содержать гетероатомы – молибден и вольфрам). Интересно отметить, что в случае 7-, 8- и 12-ядерных кластеров всегда можно выделить совокупность тетраэдрических кластеров, взаимодействующих между собой или с треугольными кластерами.

Приведенные примеры подчеркивают важность полученных результатов для химии кластеров рения и в целом для химии кластеров переходных металлов.

По диссертации (и автореферату) имеется несколько замечаний:

1. В тексте диссертации и в автореферате употребляются как взаимозаменяемые формулы ReI_3 и Re_3I_9 для обозначения триодида рения. Вероятно, это делается с тем, чтобы подчеркнуть, что автор имеет дело с триоидом рения, который имеет кластерное строение с треугольным металлоостовом, тем не менее, единообразие обозначений всегда приветствуется.

2. При описании кластерного соединения рения с восьмиядерным кластером автор утверждает, что, поскольку все атомы рения имеют степень окисления +4, то кластер имеет число КСЭ = 24. А поскольку он может быть описан как состоящий из двух тетраэдров по 6 ребер каждый, его можно описать как совокупность 12-ти двухцентровых – двухэлектронных связей. Такое описание требует уточнения, поскольку из структурных данных видно, что тетраэдрические остовы Re_4 связаны между собой связью $Re-Re$ длиной 2.94 Å, что невозможно рассматривать как несвязывающее расстояние, поэтому дополнительные исследования (например, магнетохимические и квантовохимические) требуются для однозначного описания химической связи в данном кластере.
3. Обсуждение магнитных свойств соединений с семиядерными кластерами Re_7 , Re_6Mo и Re_6W вызывает сомнения. Во-первых, ход зависимости магнитного момента от температуры одинаков для всех трех кластеров и слабо отличается по абсолютной величине, хотя число валентных электронов различно. Во-вторых, ни на одной кривой не виден излом или другая сингулярность, которые могли бы свидетельствовать о спиновом переходе. Следовательно, возможная интерпретация наблюдаемых результатов могла бы учитывать сильное спин-орбитальное взаимодействие и фрустрацию, связанную с треугольным или тетраэдрическим расположением атомов в кластере, на которых могут быть локализованы неспаренные электроны, и конкурирующую с тепловым движением. Однако приведенное краткое описание результатов магнетохимических исследований не дает возможности сделать окончательные выводы.
4. Имеются вопросы к таблицам приложения П1 – П13: 1) что означает приведение трех параметров (a , b , c) с указанием стандартных отклонений для соединения 17, кристаллизующегося в кубической пространственной группе? Параметры уточнялись независимо? 2) Почему для соединения 23 параметр a элементарной ячейки приведен без стандартного отклонения? 3) В структуре 28 указано содержание переходных металлов как

$\text{Mo}_{3.02}\text{Re}_{0.98}$. С какой точностью оно определено? Является ли значимым отличие от состава Mo_3Re ? 4) Имеет ли химический смысл высокое значение остаточной электронной плотности для структур 36 и 39 (соответственно 8.679 и 6.099 $\text{e}/\text{\AA}^3$)? Может ли это быть свидетельством разупорядочения?

Отмеченные выше замечания и вопросы не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку носят частный, дискуссионный или даже технический характер.

Диссертация написана хорошим языком, изложена четко и в разумной мере сжато. Внимательное знакомство с работой показывает, что химия кластеров рения очень красива, а автор работы с большим удовольствием и несомненным мастерством выполнил исследование, раскрывшее новые яркие грани этой увлекательной и актуальной области исследования. Содержание автореферата полностью соответствует основному содержанию диссертации, а само содержание работы соответствует паспорту специальности «Неорганическая химия» по следующим пунктам: п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.4 «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях», п.6 «Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные» и п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов». Результаты диссертационной работы хорошо представлены и опубликованы. Вышло 9 статей в рецензируемых отечественных и международных журналах, включая 3 статьи в журналах из списка Q1 по данным Web of Science, и сделано 17 докладов на всероссийских и международных конференциях. Диссертация соответствует всем 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 действующей редакции).

В диссертационной работе Пронина А.С. решена важная научная задача создания и оптимизации методов синтеза кластерных соединений рения при повышенных температурах, включая модификацию лигандов, создание гетероядерных кластеров и наращивание металлоостова.

В целом, по актуальности, новизне, объему материала, достоверности результатов и качеству их обсуждения представленная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор диссертации Пронин Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «неорганическая химия» по химическим наукам.

Официальный оппонент

А.В. Шевельков

Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии, химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)939-20-74, shev@inorg.chem.msu.ru

29.12.2021

«Подпись А.В. Шевелькова заверяю»

Декан химического факультета МГУ, член-корр. РАН



С.Н. Калмыков