

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Пронина Алексея Сергеевича «Новые тетраэдрические цианидные кластерные комплексы рения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки).

Исследование кластерных соединений переходных металлов связано как с получением новых знаний, так и с перспективностью использования этих объектов в аналитической химии и катализе. Особое значение развитие химии кластеров приобретает в аспекте направленного конструирования из наноразмерных образований веществ и материалов с заданным строением и свойствами. Сохранение кластерного ядра в окислительно-восстановительных превращениях и в реакциях лигандного обмена позволяет рассматривать их в качестве «электронных резервуаров», что важно для сверхпроводимости и биокатализа. В этом классе соединений производные рения привлекают особое внимание из-за ряда полезных свойств – высокой рентгеновской контрастности, яркой фосфоресценции в красной и ближней инфракрасной областях, способности фотосенсибилизировать процесс генерации синглетного кислорода. Поскольку достижение конечной цели любого исследования – получение материалов с определенными свойствами, невозможно без тщательной разработки синтеза и детального изучения строения и физико-химических свойств предшественников, т.е. накопления на начальной стадии исследований фундаментальных знаний о веществах, проделанная А.С. Прониным работа, несомненно, актуальна.

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.

Литературный обзор посвящен кластерным соединениям рения. Четкая и логичная структура этого раздела диссертации дает полное и ясное представление о методах синтеза, типах и свойствах известных на данный момент ренийсодержащих кластеров. Анализируя известные данные автор предлагает использовать в качестве ренийсодержащего прекурсора малоизученный Re_3I_9 , обладающий большей реакционной способностью в сравнении с другими галогенидами, что позволило бы получать более разнообразные кластеры в мягких условиях.

В обсуждении результатов наряду с разработанными методиками синтеза новых соединений представлены данные рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов, масс-спектрокопии, которые полностью подтверждают состав и чистоту выделенных твердых фаз. Кроме этого, приводятся данные ЯМР, ИК- и электронной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, для некоторых соединений исследованы магнитные свойства, которые представляют ценность для исследователей, работающих в области химии кластеров. Полученные данные грамотно интерпретируются.

Среди наиболее значимых полученных результатов можно выделить следующие:

- разработаны методики синтеза для 36 новых кластерных соединений, строение которых подтверждено рентгеноструктурным анализом;
- выделены соединения с ранее неизвестными кислородсодержащими лигандами PO_2^{3-} , AsO^{3-} . Предложен механизм для образования внутрикластерного лиганда $\mu_3\text{-CCN}^{3-}$;
- продемонстрирована возможность модификации внутреннего лигандного окружения, заключающаяся в окислении раствором перекиси водорода;
- подобраны условия для образования новых гетерометаллических кластерных соединений в виде индивидуальных фаз;

- обнаружен новый тип семиядерных кластерных комплексов, ранее не описанный для переходных металлов.

Полученные результаты полностью соответствуют цели, поставленной автором в диссертации.

В ходе чтения работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации не хватает общего списка новых синтезированных комплексов с соответствующими номерами.
2. В методике синтеза соединения 6 отсутствует источник ионов калия, хотя в формуле калий присутствует $(\text{Cs}_7\text{K}[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]\cdot 12\text{H}_2\text{O})$.
3. В методике синтеза соединения 16 выход приведен для соединения 17 – вероятно, это опечатка.
4. При синтезе соединений 24 и 25 использовались кластерные комплексы, содержащие висмут и сурьму. Так как в результате реакции никаких осадков не отделялось, то в каких формах эти элементы оставались в растворах?
5. В методиках синтеза соединений 36-39 использовались MoO_3 , P , RuCl_3 , которые не вошли в выделенные фазы в какой-либо форме. В диссертации не отражено, предпринимались ли попытки провести реакции без этих реагентов и какую роль они оказали на строение продуктов.
6. При плавлении реакционной смеси в ампуле (синтез соединения 2 и ряд других кислородсодержащих соединений) никаких источников

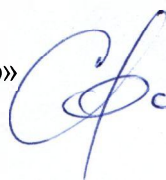
кислорода нет. Очевидно, что он появляется после обработки плава водой на воздухе. Автор, тем не менее, почему-то связывает появление разных кислородсодержащих лигандов с температурой выдерживания плава. А на с. 74 отмечает, что «точно сказать на какой стадии происходит их формирование не представляется возможным». В то же время, на с. 80 на примере кластера $K_7[\{Re_4As_3Te\}(CN)_{12}]$ он доказательно объясняет появление таких лигандов из-за частичного окисления в водных растворах. При этом глубина окисления зависит от времени выдерживания раствора на воздухе.

7. В реакции $ReI_3 + Sb + S/Se + KCN$ образуются комплексы с кислородсодержащим лигандом $(SbO(H_2O)_2)^{3-}$ (с. 84). Замена Sb на Sb_2O_3 приводит к выделению бескислородного кластерного ядра $\{Re_4Se_3Sb\}^{7+}$ вопреки ожиданиям. К сожалению, в диссертации объяснения этому факту нет.
8. Поскольку при использовании Re_3I_9 в качестве исходного соединения, автором «планировалось значительно упростить и оптимизировать методики синтеза известных кластеров рения, а также получить ранее неизвестные кластерные комплексы, что было невозможно при использовании других прекурсоров» уместно было бы более подробно обсудить в результате работы и сделать выводы о его преимуществах и отличиях в поведении от других галогенидов рения в подобных реакциях.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации. Выполненное Прониным Алексеем Сергеевичем исследование является заметным вкладом в химию кластерных комплексов, основные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях, в том числе зарубежных. 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 «Новые тетраэдрические цианидные кластерные комплексы рения» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 Положения о присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в действующей редакции и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Пронин Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки).

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых
координационных соединений
ФГБУН Института
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН



Фокин Сергей Викторович

19.01.2022

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 Института
«Международный томографический центр»
СО РАН
Кандидат химических наук



Л.В. Яньшолё