

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГБУН «Институт общей
и неорганической химии
И.С. Курнакова РАН»
чл. корр. РАН



В.К. Иванов

«19» сентября 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» на диссертационную работу Улантикова Антона Александровича «**Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства**», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Улантикова Антона Александровича посвящена разработке методик синтеза октаэдрических кластерных комплексов рения типа $[Re_6Q_8L^1_4L^2_2]$ ($Q = S, Se$; L^1 – лиганд пиридинового типа; $L^2 = Cl, Br, CN$), потенциально обладающих рядом практически полезных свойств.

Химическая модификация кластерных комплексов рения является популярной областью исследований. Возможность взаимного усиления фотофизических и окислительно-восстановительных свойств за счёт координации редокс-активных лигандов кластерным ядром открывает большие перспективы для молекулярного дизайна новых веществ, обладающих рентгеноконтрастностью и способностью к генерации синглетного кислорода. В связи с изложенным, **актуальность** диссертационной работы Улантикова Антона Александровича вполне обоснована, она находится в поле важных фундаментальных исследований современной неорганической и координационной химии.

В результате проведения систематического экспериментального

исследования А.А. Улантиковым впервые синтезирована, спектрально и структурно охарактеризована обширная серия октаэдрических кластерных комплексов рения, содержащих производные пиридина в качестве редокс-активных органических лигандов, что является важным вкладом в развитие синтетической координационной химии. Проанализировано влияние введения редокс-активных лигандов на электронную структуру полученных кластерных комплексов. Исследовано электрохимическое поведение кластерных комплексов в растворе, изучены их спектрально-люминесцентные характеристики. Всё это составляет научную новизну диссертационной работы А.А. Улантикова.

Теоретическая и практическая значимость.

Диссертация Улантикова А.А. представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, позволяющих в некоторой степени расширить возможности синтеза октаэдрических кластерных комплексов рения с дополнительными органическими лигандами пиридинового ряда, так и с точки зрения практического применения таких комплексов в качестве редокс-активных материалов и электрокатализаторов различных процессов.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 16 таблиц и 86 рисунков, список литературы включает 227 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит информацию о степени разработанности темы исследования, формулирует цель и задачи работы, обозначает научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, разъясняет методологию и методы исследования, выдвигает выносимые на защиту положения, сообщает о своём личном вкладе, апробации работы и публикациях.

Автор основательно подошёл к анализу литературных данных по методам получения кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама с ядром типа $\{M_6X_8\}$ и лигандами разных типов. В **литературном обзоре** затронуты вопросы пространственного и электронного строения таких кластеров, рассмотрены их электрохимические свойства и влияние координации различных типов лигандов на эти свойства. По результатам обзора литературы сделан вывод о недостаточно подробной исследованности процессов восстановления октаэдрических кластерных комплексов рения, молибдена и вольфрама и об отсутствии данных о параметрах электронной структуры, влияющих на эти процессы.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся

необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы. Методики проведения всех экспериментов по синтезу комплексных соединений описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Чистота всех соединений надёжно подтверждена при помощи элементного анализа и спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H .

В разделе «Обсуждение результатов» проанализированы особенности разработанных синтетических подходов к получению новых соединений, осмыслены результаты структурных исследований, квантово-химических расчётов, а также результаты исследования окислительно-восстановительных свойств и спектрально-люминесцентных характеристик. Подведены итоги исследования проведённого комплексного экспериментально-теоретического исследования. Сделаны заключения о влиянии лигандной оболочки на электронную структуру и окислительно-восстановительные свойства в рамках полученной серии соединений.

В разделе «Заключение» подведены основные итоги диссертационного исследования.

В разделе «Основные результаты и выводы» представлены основные результаты и выводы по диссертационной работе.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы А.А. Улантимова не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза кластерных соединений, изучению их химических и физических свойств с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и комментарии:

1. В экспериментальной части диссертационной работы (с. 68) при описании методики синтеза соединения **1** $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpy})_4\text{Cl}_2]$, а также ряда других соединений автор утверждает, что исходный кластерный комплекс $\text{Cs}_4[\text{Re}_6\text{S}_8\text{Cl}_6]$ и органический лиганд 4,4'-бипиридин загружали в

стеклянную ампулу, которую запаивали и нагревали в печи до 220°C с последующим выдерживанием при этой температуре в течение суток. Необходимо ли в данном случае предварительно вакуумировать ампулу с реакционной смесью? Вакуумирование существенно снижает риск как окисления органического лиганда, так и взрыва ампулы при нагревании.

2. При обсуждении особенностей синтеза новых соединений на с. 77 диссертации автор пишет: «Было установлено, что наилучшие выходы продуктов достигаются при эквивалентной массовой загрузке кластерного соединения и 4,4'-бипиридина, температуре 220°C и продолжительности синтеза около 24 часов». Загрузка одинаковых масс реагирующих веществ является без сомнений удачной, но неочевидной эмпирической находкой автора. Было бы полезно описать пути поиска оптимального соотношения. Это позволило бы наглядно убедиться в том, что приведённые в экспериментальной части методики синтеза являются оптимизированными.
3. При обсуждении электрохимического поведения соединения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpe})_4\text{Cl}_2]$ и ряда родственных соединений автор упоминает о наличии пространственно неразрешённых процессов (с. 14 автореферата и с. 120 диссертации). Что понимается под такими процессами?
4. Обсуждая электронную структуру кластерного комплекса $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{bpp})_4\text{Cl}_2]$, автор говорит, что он обладает уникальной электронной структурой (с. 15 автореферата, с. 123 диссертации). Раскрывая свою мысль, автор уточняет, что в отличие от исследованных им соединений с редокс-активными лигандами, НСМО данного комплекса с редокс-неактивным лигандом имеют смешанную природу и состоят как из атомных орбиталей атомов лигандов, так и из атомных орбиталей атомов металла. Следует заметить, что в координационной химии в целом такая ситуация не является редкостью. Взаимное влияние лигандов и ионов металлов во многом определяется именно их двухсторонним вкладом в молекулярные орбитали комплекса. Ситуации, когда доминирующий вклад в граничные орбитали вносит преимущественно лиганд или же преимущественно ион металла встречаются достаточно часто. Отчасти именно на таком явлении основана изолобальная аналогия.
5. На основании данных собственных исследований автором сделан вывод о возможности независимой «настройки» позиций ВЗМО и НСМО синтезируемых октаэдрических кластеров рения посредством координации к кластерному ядру необходимого количества органических

лигандов с известным значением параметра Левера. В действительности, результаты, приведённые в диссертации, не противоречат этой гипотезе. В то же время, для наиболее полного доказательства её состоятельности, желательна проверка предсказательную силу этой гипотезы – смоделировать новый комплекс с предсказанными позициями ВЗМО и НСМО, осуществить его синтез и экспериментально-теоретическое исследование.

Высказанные замечания не снижают общее положительное впечатление от прочтения диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация А.А. Улантимова является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, МГУ им. М.В. Ломоносова.

Соответствие специальности «1.4.1. – Неорганическая химия». Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): 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.

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах «Inorganic Chemistry», «Журнал структурной химии», «Symmetry», «Molecules» (2 статьи), соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических

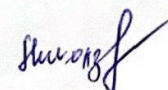
конференциях.

Диссертационная работа Улантимова Антона Александровича «Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции «Координационная химия» ученого совета ИОНХ РАН (протокол №5 от 13 сентября 2023 г.).

Старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаёвский Станислав Александрович



19.09.2023 г.

119991, Москва, Ленинский проспект 31,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
+7(495)775-65-85 (доб. 4-02); sanikol@igic.ras.ru; info@igic.ras.ru

