

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу диссертации Улантимова Антона Александровича на тему: «**Октаэдрические кластерные комплексы рения с лигандами пиридинового ряда: синтез, электрохимические и спектроскопические свойства**», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Октаэдрические гексаядерные кластеры d-металлов известны с середины 20 века. Им присущи такие свойства, как термодинамическая и кинетическая стабильность, люминесценция, способность к образованию MOF- подобных структур. В купе с возможностью варьировать состав ядра терминальные и гименальные лиганды, создавать гетерометаллические и гетеролигандные кластеры привело к тому, что они зарекомендовали как многообещающие материалы для различных областей, в том числе для катализа, водородной энергетики, медицины, оптики и т.п.

В настоящий момент бурное развитие получило направленное синтеза кластеров с органическими лигандами. Данные соединения интересны с точки зрения электрохимических свойств в катализе.

Известно, что окислительно-восстановительные процессы, протекающие с кластерами, существенно зависят от природы внутренних и внешних лигандов. При этом возможно изменение электрохимического профиля как самого кластерного ядра, так и лигандов. Однако, в настоящий момент данное направление исследовано крайне мало. Поэтому с учетом структурного подхода, представленного в работе, считаю, что тема диссертации Улантимова А.А., направленная на получение новых кластеров с органическими лигандами, изучению их фотофизических и электрохимических свойств, актуальна и важна как в теоретическом, так и в практическом плане.

Основные результаты, представленные в диссертации и имеющие принципиальную новизну, состоят в следующем:

1. Получены 22 новых октаэдрических гетеролигандных кластера на основе рения с органическими лигандами. 12 соединений охарактеризованы с помощью РСА.

2. Изучены их фотофизические свойства. Показано, что использование органических лигандов с разомкнутой  $\pi$ -системой или лигандов, не содержащих концевой гетероатом, приводит к значительному росту квантового выхода и времен жизни.

3. Проведено электрохимическое исследование 16 соединений. Показано, что редокс-активные лиганды в структуре кластера способны к одноэлектронному

восстановлению и обладают потенциалом восстановления, смещенным в анодную область. При этом редокс инертные лиганды проявляют необратимое восстановление.

4. На основе DFT-расчетов показано, что координация 4 редокс активных лигандов приводит к образованию локализованных на них блока НСМО-НСМО+3, и отделенных от ВЗМО широкими энергетическими щелями, что делает возможным их восстановление. В свою очередь связывание редокс инертных лигандов не приводит к образованию лиганд-центрированных орбиталей.

5. Показано, что положение ВЗМО полученных кластеров определяется в основном числом редокс активных лигандов, а положение НСМО – их типом. На основе обнаруженных зависимостей был предложен способ «настройки» ВЗМО и НСМО и, соответственно энергетической щели между ними.

Диссертация изложена на 171 странице, состоит из списка используемых сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, благодарности, списка используемой литературы и приложения на 10 страницах. Диссертация написана логично и ясно. В 1 главе приведен литературный обзор, который состоит из 5 подглав. В них отражены синтетические подходы, базовые понятия электрохимии и обзор уже имеющихся данных по электрохимии кластеров. Литературный анализ целиком и полностью отражает состояние проблемы на данный момент. В экспериментальной части (глава 2) представлены экспериментальные данные: исходные соединения, методики синтеза представленных кластеров, их электрохимическое исследование. Глава 3 посвящена обсуждению полученных результатов. Представлены синтетические условия получения кластеров, их структура, фотофизические и электрохимические свойства, а также расчеты электронной структуры методом теории функционала плотности. Отдельно стоит отметить наличие и выявление классических закономерностей «структура-свойство», что не может не радовать. Особый интерес представляют данные по настройке ВЗМО-НСМО на основе лигандного окружения кластера.

Замечания и вопросы, которые можно сделать по диссертации Улантимова А.А. не носят принципиального характера, и могут быть расценены как рекомендации и пожелания, способные улучшить качество работы:

1. В тексте диссертации часто встречается параметр «скорость развертки», однако в литобзоре о нем ничего не сказано. Остается непонятным, почему была выбрана скорость 100 мВ/с. Как данный параметр может влиять на электрохимический профиль?

2. Поскольку работа напрямую связана с изучением спектроскопических свойств, необходимо привести спектры возбуждения всех новых соединений. В экспериментальной части указано, что они были получены.
3. Как правило, для нерастворимых соединений используют пастовый электрод. Не проще ли было провести все электрохимические исследования в нем? Часть данных была исследована в растворе ДМСО, часть в ацетонитриле.
4. Насколько растворимы и стабильны кластеры в растворе ДМСО во времени? Не было ли возможности протекания реакции замещения терминальных лигандов на ДМСО? Почему в качестве растворителя для электрохимических реакций был использован именно он? Например, ДМФА и ацетонитрил имеют более широкое электрохимическое окно.
5. В главе 3.4 на рисунках 57-61 отсутствует подпись к спектрам, вследствие чего неясно, какой спектр к какому соединению принадлежит.
6. Интересно заметить, что в случае соединений 5-8 при переходе от  $Cl^-$  к  $Br^-$  наблюдается bathochromный сдвиг, тогда как в случае соединения 11-14 и 15-18 наблюдается обратная зависимость. Хотелось бы узнать, с чем это может быть связано? Кроме того, чем можно объяснить увеличение времен жизни при переходе от  $Cl^-$  к  $Br^-$ ?
7. Как правило, полоса эмиссии для веществ в сухом виде и в растворе отличается, тем не менее, для соединений 15-17 они идентичны или отличаются на 2 нм. С чем это может быть связано?
8. Чтение диссертации было бы более легким, если бы подпись к рисункам была унифицирована: в некоторых случаях соединения представлены цифрами, в некоторых формулами.
9. Чем можно объяснить близкие значения потенциалов  $[Re_6S_8Cl_5bpy]^{3-}$  и  $[Re_6S_8Cl_4(bpy)_2]^{2-}$ ?
10. В работе присутствуют пунктуационные ошибки и опечатки вроде «ЦВА не обедает» и т.п.

Полученные результаты отличаются научной новизной и являются достоверными, что подтверждается использованием широкого спектра современных физико-химических методов исследования и квантово-химическими расчетами. Работа была апробирована при участии в 7 международных и российских конференциях. Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 международных журналах и 1 в российском журнале. Отдельно стоит отметить финансовую поддержку тему диссертационной работы в виде грантов РФФИ и РНФ.

Содержание диссертационной работы Улантjikова А.А. соответствует паспорту специальности 1.4.1 – неорганическая химия по следующим пунктам: п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов».

В рецензируемой научно-квалификационной работе представлены новые научно обоснованные подходы к направленному синтезу кластеров с заданными параметрами НЗМО и ВЗМО, имеющие существенное значения для развития электрохимической и фотохимической промышленности.

Диссертация соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (в редакции от 20.03.2021 г.)», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи получения кластеров с заданными свойствами, а ее автор, Улантjikов Антон Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Я, Ахмадеев Булат Салаватович, даю согласие на обработку моих персональных данных.

Кандидат химических наук (02.00.04 – физическая химия)  
Младший научный сотрудник  
Лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем  
Институт органической и физической химии им. А.Е.  
Арбузова – обособленное структурное подразделение  
Федерального государственного бюджетного учреждения  
науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский  
научный центр Российской академии наук»  
«19» сентября 2023 г.  
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, дом 8  
Тел. +79655862800  
e-mail: [bulat\\_ahmadeev@mail.ru](mailto:bulat_ahmadeev@mail.ru)

Ахмадеев Булат  
Салаватович

*Подпись Ахмадеева Б.С.*  
4  
*Главный ученый секретарь  
ФЦН Казань РАН, к.х.н.*