

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертационную работу Евтушок Дарьи Владимировны на тему:

Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Диссертационная работа **Евтушок Дарьи Владимировны** «Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства» посвящена разработке методических подходов к синтезу бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами, установлению их структурной организации, определению стабильности, окислительно-восстановительных и люминесцентных свойств. Открытие способности люминесцировать комплексов вольфрама под воздействием рентгеновского излучения, позволит рассматривать новые кластеры в качестве агентов фотодинамической терапии. Получение стабильных 23-электронных окисленных кластерных комплексов, проявляющих электрохромные свойства, несомненно дает возможность развивать новые направления исследований данных объектов. Поэтому разработка синтетических методов достаточно проблематичных для получения, но очень важных в практическом значении кластерных комплексов вольфрама, изучения влияния терминальных лигандов на физико-химические свойства (оптические, магнитные, окислительно-восстановительные и др.) является, безусловно, **актуальной** темой исследования.

Научная новизна работы характеризуется следующими моментами:

- разработаны методы синтеза, получены и охарактеризованы новые бромидные и иодидные кластерные комплексы вольфрама с различными терминальными лигандами; предложен новый подход к синтезу исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$, позволяющий получать кластер из доступных реагентов с выходом около 70% до 5 г одновременно без использования двухзонных печей. Образующиеся в качестве побочного продукта пятиядерные кластерные комплексы $(TBA)[W_5Br_{13}]$ и $(TBA)[W_5Br_{13}O]$ состав и строение которых подтверждено методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и электроспрей масс-спектрометрии (ЭСМС);
- для серии соединений $(TBA)_2[W_6X_8Y_6]$ ($X = Br, I; Y = Cl, Br, I$) записаны спектры ЯМР

к смещению хим.сдвига в сильное поле, а в случае внутреннего лиганда, наоборот – в слабое поле;

- впервые продемонстрировано, что комплексы вольфрама с терминальными нитратными лигандами $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$) нестабильны под действием света и претерпевают разложение, в ходе которого происходит окисление вольфрама до W^{+6} и высвобождение X_3^- ;

получены окисленные 23 электронные кластерные комплексы, изучены их оптические и магнитные свойства. На примере обратимого окисления $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ продемонстрированы электрохромные свойства кластерных комплексов.

Теоретическая и практическая значимость. Разработка синтетических методов кластерных соединений вольфрама является относительно молодым и перспективным направлением кластерной химии данного элемента. Дополнение и расширение даже уже известных способов получения комплексов вольфрама вносит значительный вклад в химию кластеров, а разработка новых синтетических подходов, несомненно, фундаментальная основа, благодаря которой значительно расширено число кластерных комплексов с различными терминальными лигандами, установлено их строение, стабильность, окислительно-восстановительные и люминесцентные свойства. Показано, что октаэдрические кластерные комплексы вольфрама способны люминесцировать под действием рентгеновского излучения. Это в свою очередь открывает возможность рассматривать их в качестве агентов для глубокой ФДТ. Разработан метод синтеза] из доступных реагентов, что позволило проводить дальнейшее изучение реакционной способности бромидных кластерных комплексов. Получены 23-электронные окисленные кластерные комплексы вольфрама, которые стабильны в виде кристаллов в течение длительного времени. Их магнитные свойства изучены с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и измерений магнитной восприимчивости. Продemonстрировано наличие электрохромных свойств у кластерных комплексов вольфрама, что даёт возможность развитию нового направления для данных объектов.

Степень достоверности и апробация результатов. Все полученные в рамках диссертации результаты являются новыми. Они опубликованы в российских и международных журналах из списка ВАК в виде 3 статей. Полученные результаты были представлены на Всероссийских и международных конференциях по химии.

Для доказательства строения, состава и чистоты полученных соединений использованы современные методы исследования: рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, ИК- и ЯМР спектроскопия, ЭС-МС. Зарегистрированы электронные спектры поглощения,

спектры фото- и рентген-индуцированной люминесценции, проведен их сравнительный анализ. В случае окисленных комплексов для подтверждения 23-электронного состояния изучены магнитные свойства. В связи с этим, *достоверность* полученных результатов не вызывает сомнений.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 166 страницах, содержит 15 таблиц и 101 рисунок. Во Введении обоснована актуальность и степень разработанности темы, выбор объектов исследования, определены цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту. В первой главе представлен обзор научной литературы по кластерным комплексам вольфрама, рассмотрены особенности галогенидных октаэдрических кластеров, основные подходы к их формированию с различными ядрами. Проведен генезис хлоридных комплексов вольфрама с ядром $\{W_6Cl_8\}^{4+}$, показаны достоинства и недостатки термических методов синтеза, особенности соотношения исходных реагентов и их влияние на формирование целевого продукта. Проанализированы разнообразные способы восстановления кластерных ядер $\{WCl_6\}$, $\{W_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br, I$) различными *p*-, *d*-металлами и водородом, рассмотрены химические свойства и превращения ядер, протекающие при высокотемпературных синтезах. В завершении литературного обзора сформирована цель представляемой работы. Во второй главе представлены используемые реагенты, физические методы исследования, синтез кластеров и условия их проведения. Методики проведения всех экспериментов по синтезу кластерных соединений описаны достаточно подробно. В третьей главе обсуждаются особенности синтеза различных комплексов вольфрама и изучение их свойств – получение октаэдрических иодидных и бромидных кластерных комплексов путем замещения внешних лигандов, изучена способность ряда кластерных комплексов поглощать рентгеновское излучение; синтез смешанногалогенидных комплексов и изучение их оптических характеристик; получение 23-электронных октаэдрических комплексов и определение их физико-химических свойств (оптических, магнитных, электрохромных и др.).

В разделе «**Заключение**» подведены итоги проделанной работы. В разделе **Основные результаты и выводы**» сделаны выводы, которые согласуются с основными достижениями диссертационного исследования. Список литературы включает 221 источник, включая три источника 2023 года. В диссертации также имеется приложение, содержащее 8 таблиц и 48 рисунков.

Оценивая диссертационную работу Евтушок Дарьи Владимировны в целом, по совокупности полученных результатов, следует отметить, что она выполнена на современном экспериментальном уровне и вносит существенный вклад в фундаментальные знания в области кластерной химии, а также демонстрирует новые прикладные возможности полученных соединений вольфрама.

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

1) К Литературному обзору диссертант подошел чрезмерно тщательно. Можно было бы сократить некоторые рисунки, поскольку объем литобзора составил несколько больше, чем обычно принято (не более трети от всего объема диссертации). В тексте литературного обзора фамилии ученых приводятся исключительно на английском языке, хотя можно было бы представить на русском языке (Эрлих, Колесниченко и др.).

2) Пробовал ли диссертант получать октаэдрические кластеры вольфрама термическим способом, так широко представленным в лит.обзоре? Будет ли этот метод перспективным для кластерных соединений, полученных в диссертации?

3) На рис. П4 кривая черным цветом соответствует ТГ, тогда как в подписи она обозначена как ТГА. Чему может соответствовать потеря массы (~40%) в интервале 450-°С?

4) На рис. П41 нет уточнения, куда направлены экзо/эндо-эффекты. Приведены 2 рисунка, однако в подписи - уточнение только для одного. Для левого рисунка в интервале до 300 °С присутствуют 2 эндоэффекта; каким процессам это может соответствовать?

5) На рис. П39 (справа) очевидны сильные различия между теоретической и экспериментальной дифрактограммой. Чем можно объяснить такое несоответствие.

6) Встречающиеся опечатки по тексту диссертации:

- с.81 «на ряду» пишется слитно; с.88 «Разложения соединения (1)...» должно быть «Разложение»; с. 103 рис. 3.19 в подписи «длина вольны» лишний «ь»; с. 109 «на массе пороша» пропущена «к»; с. 109 в предложении «Однако для по данным СНН...» предлог «для » скорее лишний; с.113 «образующие соединения» пропущено окончание «ся»;

- подпись рис. 1.12 температура приведена в °С, а скорость нагрева 2К·мин; значения приведены в ряде случаев (например, с.70), 0.034 ммоль, а ниже по тексту – 1,353 ммоль; с.114 – Ne 1.03, s_g 0.51 или g-фактор 2,100 и т.д. – нарушено единообразие приводимых величин.

- отсутствуют точки в сокращенных литературных источниках: Inorg Chem. (лит. источники 24, 27, 39), лишние пробелы между валентностью металла (лит. источник 41, 51).

Вместе с тем, указанные 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 Д.В. Евтушок 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, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Южном федеральном университете, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, МГУ им. М.В. Ломоносова.

Соответствие специальности «1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)». Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки): «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений», «Реакции координированных лигандов».

По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в журналах «Dalton transactions» (Q1), «European Journal of Inorganic Chemistry» (Q2), «Inorganic Chemistry» (Q1), соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Евтушок Дарьи Владимировны **«Иодидные и бромидные октаэдрические кластерные комплексы вольфрама: синтез и изучение влияния терминальных лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства»** по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–11, 13, 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 (химические науки).

Доктор химических наук,
Ведущий научный сотрудник
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт общей и
неорганической химии имени
Н.С. Курнакова РАН»
Луценко Ирина Александровна



19.09.2023

Контактные данные:

Тел.: 8(925)6322939, e-mail: irinalu05@rambler.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991 Москва, Ленинский пр., д.31.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Подпись сотрудника

ИОНХ РАН Луценко Ирины Александровны

Зав. протокольным отделом



М.В. Зименкова