

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
«Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук,
доктор физико-математических наук, профессор
РАН


М.В.Федин

«02» октября 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Евтушок Дарьи Владимировны
**«ИЗУЧЕНИЕ ИОДИДНЫХ И БРОМИДНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ВНЕШНИМИ ЛИГАНДАМИ»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность работы.

Благодаря своим свойствам октаэдрические галогенидные кластерные комплексы вольфрама с ядром $\{W_6X_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br, I$) привлекают внимание исследователей, так как могут быть практически использованы в различных областях: в быту в качестве антибактериального покрытия; в медицине в качестве рентгеноконтрастных агентов, а также сенсibilизаторов для фотодинамической терапии; в создании новых материалов для электро- и фотокатализа. В этой связи, разработка новых соединений галогенидных октаэдрических кластерных комплексов с целью систематического изучения их люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств является актуальной задачей. Настоящая работа посвящена развитию химии иодидных и бромидных кластерных комплексов вольфрама, а именно разработке методов синтеза кластеров с различными терминальными лигандами, установлению строения, изучению их оптических и окислительно-восстановительных свойств. Важной особенностью представленной работы

является разработка методов синтеза заявленных соединений из доступных реагентов, а также изучение свойств полученных комплексов с применением широкого круга современных физико-химических методов анализа, включая РСА, РФА, СНNS, ИК-, ЭПР-, ЯМР-спектроскопию, масс-спектрометрию и др. Результаты данной работы вносят существенный вклад в фундаментальные знания в области кластерной химии и демонстрируют новые прикладные возможности таких соединений. Таким образом, **актуальность темы работы Евтушок Д.В. не подлежит сомнению.**

Научная новизна работы в первую очередь заключается в том, что предложен новый подход к синтезу исходного соединения $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$, позволяющий получать данный кластер из доступных реагентов с выходом около 70% до 5 г одновременно, а также разработаны методы синтеза новых бромидных и иодидных кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами. Впервые продемонстрировано, что комплексы вольфрама с нитратными внешними лигандами $(TBA)_2[W_6X_8(NO_3)_6]$ ($X = Br, I$), в отличие от молибденовых аналогов, нестабильны под действием света и претерпевают разложение с образованием окисленных 23-электронных кластерных комплексов.

Научная и практическая ценность работы.

Результаты диссертации важны для развития химии галогенидных кластерных комплексов вольфрама и их возможного применения в различных областях. Способность данных комплексов сенсibilизировать генерацию свободного кислорода открывает перспективы использования этих комплексов для разработки агентов для фотодинамической терапии, а способность поглощать рентгеновское излучение для создания рентгеноконтрастных материалов на их основе. Результаты работы открывают перспективы для дальнейшего развития этого направления и целенаправленного синтеза кластерных комплексов, обладающих заданными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту заключаются в следующем:

предложен новый метод синтеза комплекса $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$; методы синтеза бромидных и иодидных октаэдрических кластерных комплексов вольфрама с различными терминальными лигандами; методы синтеза 23-электронных кластерных комплексов; представлены характеристики всех полученных соединений рядом физико-химических методов анализа; представлены люминесцентные свойства галогенидных комплексов под действием света и рентгеновского излучения; магнитные и электрохромные свойства окисленных комплексов.

Диссертационная работа написана грамотным языком с небольшим количеством грамматических и стилистических ошибок, изложена на 166 страницах, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка литературы из 221 пункта. Работа включает 8 таблиц и 53 рисунка, помимо этого 7 таблиц и 48 рисунков находятся в Приложении.

Во введении отражены актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость, указаны объекты исследования, сформулированы цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту. В подробном обзоре литературы, занимающем 65 страниц, рассмотрены методы синтеза галогенидных кластерных комплексов вольфрама и их реакционная способность.

В «Экспериментальной части» представлено детальное описание методик синтеза новых соединений и их характеристики, а также описание физико-химических методов анализа и условия их применения для установления структуры и свойств полученных соединений.

В разделе «Результаты и обсуждение» (41 стр.) описаны особенности синтеза галогенидных кластерных комплексов вольфрама, а также синтез 23-электронных комплексов, представлены их характеристики. В общей сложности было установлено строение 16-ти соединений. Для бромидных и иодидных комплексов продемонстрированы их люминесцентные свойства. Наибольшей эффективностью к сенсбилизации генерации синглетного кислорода среди соединений $(TBA)_2[W_6I_8L_6]$ ($L = I^-, NCS^-, N_3^-$) обладает гексаизотиоцианатный кластерный комплекс. Предложен эффективный метод синтеза $(TBA)_2[W_6Br_{14}]$ из доступных реагентов.

В заключении диссертации автор подводит итоги по полученным результатам, а также предполагает перспективы дальнейших исследований в данной области. Приведенные в конце диссертации выводы логически следуют из полученных результатов и соответствуют поставленным задачам.

Достоверность и надежность полученных результатов подтверждается привлечением широкого круга физико-химических методов анализа. Все результаты данной работы были получены Евтушок Д.В. лично или при её непосредственном участии. В целом, диссертационная работа Евтушок Д.В. производит очень хорошее впечатление, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, все выводы работы являются обоснованными.

Диссертация Евтушок Д.В. является законченной научно-квалификационной работой, результаты которой вносят существенный вклад в изучаемую проблему. Результаты диссертации опубликованы в рецензируемых международных научных изданиях, обсуждались на российских и международных конференциях. Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертации.

К диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний:

– при восстановлении $WBr_{5.7}$ висмутом (стр. 72-73) при разделении методом колоночной хроматографии были получены комплексы с анионами $[H_2W_5Br_{13}Fe]^-$ и $[FeW_5Br_{13}]^-$. Каким образом произошло образование комплексов с данными ионами?


– На рис. 3.5. Показано изменение цвета кристаллического образца $(TBA)_2[W_6I_8(NO_3)_6]$ при облучении. При фотодеградации изменения происходят во всём объеме или только на поверхности кристаллов? Если во всём объеме, то сохраняется ли качество кристаллов для проведения рентгеноструктурного эксперимента?

– Насколько корректно использовать значения спина $S = 0.51$ (стр. 112, 114) и $S = 0.94$ (стр. 114) при анализе магнитных свойств 23-электронных комплексов? Полученные значения постоянных Кюри C и эффективных магнитных моментов μ_{eff} значительно выше теоретических для парамагнитных частиц со спином $S = 1/2$. Возможно ли, дальнейшее окисление комплексов с образованием соединений с триплетным состоянием ($S = 1$)?

– Несмотря на очень хорошо написанный текст, необходимо отметить значительное количество опечаток и стилистических ошибок. В печатной версии диссертации многие иллюстрации малоинформативны. Чёрно-белое оформление печатной версии диссертации, в которой присутствует множество рисунков с цветографическими схемами нежелательно. Ситуацию спасает наличие электронной версии с цветными рисунками.

Указанные недостатки не влияют на положительное восприятие работы. Диссертация Евтушок Д.В. по объему, уровню выполнения, новизне, надежности и актуальности полученных результатов соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «Положение о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации Евтушок Д.В. безусловно заслуживает присуждения ей степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Диссертационная работа Евтушок Д.В. «ИЗУЧЕНИЕ ИОДИДНЫХ И БРОМИДНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА С ЗАМЕЩЕННЫМИ ВНЕШНИМИ ЛИГАНДАМИ» была заслушана на общеинститутском семинаре МТЦ СО РАН 19 сентября 2023 года, отзыв на диссертационную работу заслушан и утвержден на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол № 11 от 02.10.2023 г.).

ФИО составителя: Снытникова Ольга Александровна 


Почтовый адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3^а

Телефон: +7-383-330-31-36

Адрес электронной почты: koa@tomo.nsc.ru

Наименование организации: ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Должность: старший научный сотрудник, кандидат химических наук (01.04.17 – химическая физика, в том числе физика горения и взрыва)

ФИО составителя: Фокин Сергей Викторович 

Почтовый адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3^а

Телефон: +7-383-333-19-45

Адрес электронной почты: fokin@tomo.nsc.ru

Наименование организации: ФГБУН Институт «Международный томографический центр» СО РАН

Должность: старший научный сотрудник, кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия)

Подпись О.А. Снытниковой и С.В. Фокина заверяю.

Ученый секретарь МТЦ СО РАН

к.х.н., н.с.



Л.В. Яньшолё

02.10.2023