

## ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации ГАССАН Алены Дмитриевны "СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБ-ДЕНА И ВОЛЬФРАМА С ЛИГАНДАМИ ФОСФИНОВОГО РЯДА",

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (по химическим наукам)

Диссертационная работа Гассан Алены Дмитриевны выполнена в области химии кластерных соединений переходных металлов. В диссертации поставлена и решена задача синтеза новых водорастворимых халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама с лигандами фосфинового ряда для биомедицинских применений. Актуальность работы определяется необходимостью создания недорогих и малотоксичных контрастных препаратов, работающих в малых концентрациях благодаря кластеризации атомов тяжелых металлов – молибдена и вольфрама в данном случае. Однако в отличие от аналогичных производных редкого и дорогого металла – рения химия растворимых халькогенидных кластерных соединений молибдена и вольфрама исследована только отрывочно, поэтому в настоящем исследовании поставлена задача разработать методы синтеза таких соединений и провести их аттестацию и исследование химических и биохимических свойств. Следовательно, не только актуальность, но и новизна исследования вполне обоснованы.

Объектами исследования выбраны халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама, которые можно считать производными фаз Шевреля. Последние известны около полувека, однако они отличаются нерастворимостью ввиду полимерного строения. Но задача диссертанта состояла в целенаправленном синтезе растворимых в воде производных, что объясняет выбор, во-первых, лигандов фосфинового ряда, а во-вторых, оригинального метода синтеза исходя из галогенидных кластеров, в том числе, с использованием оригинального подхода, включающего генерацию халькогенид-аниона в процессе синтеза. В результате проведенных экспериментов синтезированы 14 новых соединений указанного типа,

для 11 из которых решена кристаллическая структура. Надежно продемонстрирована возможность получения незаряженных водорастворимых соединений, установлены их окислительно-восстановительные характеристики, а на основании биомедицинских тестов показана перспектива изучения указанных кластерных производных в качестве рентгеноконтрастных агентов. Все результаты отличаются достоверностью как воспроизводимые и полученные совокупностью современных методов исследования.

Диссертационная работа Гассан А.Д. построена по классическому типу. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов, списка цитируемой литературы (250 наименований) и приложения. Диссертация изложена на 163 страницах, включая 29 страниц приложения, проиллюстрирована 65 рисунками и 8 таблицами в основном тексте. В приложении приведены дополнительные сведения о кристаллических структурах, термических свойствах и спектрах ЯМР, представленные в виде таблиц, графиков и рисунков.

Традиционно во введении обосновывается актуальность темы, ставится цель и обозначаются задачи исследования, описываются степень разработанности темы и научная новизна, а также указываются теоретическая и практическая значимость работы. Кроме того, во введении представлены методология работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава отведена под литературный обзор, в котором описываются октаэдрические кластерные комплексы рения, технеция, молибдена и вольфрама. Особое внимание уделяется переходу от полимерных к молекулярным кластерам с указанием методов синтеза и подходов к получению водорастворимых кластерных производных. Также отмечается возможность биомедицинских применений кластерных производных, в основном на примере соединений рения. Литобзор завершается заключением, которое суммирует данные литературы и служит основанием для определения цели диссертационной работы.

Во второй главе собрана экспериментальная часть. В ней представлены все методы исследования, а также собраны синтетические процедуры, использованные

для получения кластерных производных молибдена и вольфрама, а также прекурсоров фосфинового семейства.

Основная содержательная часть диссертации изложена в главе 3. Глава разделена на несколько смысловых подразделов, но в каждом из них центральной темой является синтез новых соединений, которые затем характеризуются набором физико-химических методов исследования. Среди этих методов основными выступают ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопия и вольтамперометрия. По мере необходимости привлекаются и другие методы исследования, например, спектрофотометрия, а также уделяется внимание обсуждению путей синтеза водорастворимых форм. Дополнительно описаны биологические исследования некоторых водорастворимых кластерных производных молибдена и вольфрама.

Исходя из результатов, полученных в работе, а также их обсуждения в сравнении с литературными данными, можно заключить, что в диссертационной работе Гассан А.Д. решена задача синтеза водорастворимых халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама как потенциальных рентгеноконтрастных агентов, а сама диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции).

По диссертации имеются замечания:

1. Несколько удивляет наполнение литературного обзора, в котором наибольшее внимание уделено кластерным производным рения, хотя сама диссертационная работа выполнена в области кластерной химии молибдена и вольфрама.
2. В Экспериментальной части ничего не сказано о том, что такое «остальные используемые реактивы», которые «не требуют очистки» (стр. 47).
3. Интересно, что имеется в виду под формулировкой «мятный цвет» в подписи к рисунку 23.

4. Неясно, почему изоформульные кластерные производные молибдена и вольфрама имеют столь разный хим. сдвиг в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре? Каков физический смысл в том, что сигнал для комплекса  $\text{Na}_6[\{\text{W}_6\text{Se}_8\}\text{L}_6]$  сдвинут в сильные поля больше, чем сигнал от самого лиганда L (рис. 25)? И почему сигнал фосфинового лиганда в производных молибдена имеет положительные значения? Если это влияние парамагнитного вклада, то откуда он берется для кластера с 20 скелетными электронами, который не должен иметь неспаренных электронов, что следует из энергетической диаграммы молекулярных орбиталей кластера  $\text{M}_6\text{X}_8$ ?
5. На страницах 102-106 наблюдается исключительно сумбурное описание кристаллических структур. Неочевиден переход между описаниями разных структур, а их сравнение теряется в череде перемежающихся описаний отдельных фрагментов и упаковок. Структурированности описания явно не хватает. Еще сложнее понять сходство или различие структур с молибденом и вольфрамом. В чем заключаются общие закономерности и есть ли они? Приведенные в таблице П2 приложения диапазоны расстояний М-М, М-Р и М-халькоген неинформативны, поскольку типичны для таковых расстояний в любых кластерах молибдена, вольфрама и рения с 20-22 кластерными скелетными электронами.
6. Очень сложно понять смысл таблицы 8 неспециалисту в области биохимии. Какие выводы должен сделать химик-неорганик касательно свойств исследуемых кластерных соединений? У них похожие свойства или различные? Есть ли разница между величинами 5600 и >4000? Это одинаковые или разные величины?
7. Также сложно понять, на чем основан вывод 6. По-видимому, это связано с уже отмеченным недостатком таблицы 8.

Отмеченные выше замечания и вопросы не затрагивают сути выносимых на защиту положений, поскольку носят частный, зачастую дискуссионный характер или касаются формы представления результатов.

В целом, по актуальности и новизне тематике и значимости полученных результатов, их достоверности и качеству их обсуждения представленная работа полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертационная работа также соответствует паспорту специальности 1.4.1 в частях 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии; 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. Таким образом, автор диссертации Гассан Алена Дмитриевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – «неорганическая химия» по химическим наукам.

Официальный оппонент



А.В. Шевельков

Шевельков Андрей Владимирович

Доктор химических наук по специальности 02.00.01 (1.4.1) – неорганическая химия, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ.

Москва, 119991, Ленинские горы д.1, стр.3, +7(495)939-20-74,  
shev@inorg.chem.msu.ru

9 января 2025 г.

«Подпись А.В. Шевелькова заверяю»

И.О. декана химического факультета МГУ,  
профессор РАН



С.С. Карлов