Отзыв

на автореферат диссертационной работы Павловой Алины Витальевны **«Синтез и особенности строения органохалькогалогенидов и комплексов переходных металлов на их основе»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия

Диссертационная работа А.В. Павловой посвящена разработке методов синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов переходных металлов с халькоген-центрированными лигандами, содержащими органические заместители. Помимо фундаментального интереса, эти соединения перспективны как прекурсоры различных смешанных халькогенидов металлов, которые активно используются для получения материалов для электроники, фотоники и прочих областях. В частности, халькогениды переходных металлов активно используются для конструирования светодиодов и солнечных батарей, о чем говорит большое количество публикаций в международных журналах, таких как Journal of Materials Chemistry, Crystal Growth & Design, Chemistry of Materials и других. Поэтому разработка подходов к синтезу прекурсоров смешанных халькогенидов металлов с заданным сложным составом является важной задачей в технологическом плане. С этой точки зрения актуальность работы сомнений не вызывает.

В своей работе соискателю удалось синтезировать, выделить и изучить строение ряда комплексов, содержащих Fe, Re, Ru, Pt и Cr в качестве центральных атомов и различные органические соединения халькогенов – селена и теллура в качестве лигандов. Такими лигандами выступили диарилдихалькогениды (фенил и ферроценил), арилхалькогенилмоно- и тригалогениды и некоторые другие. В свою очередь полученные моноядерные комплексы сами могут выступать в качестве лигандов, что было использовано для получения би- и триядерных гомо- и гетерометаллических комплексов. В результате соискателем предложены подходы к синтезу подобных комплексов, которые, несомненно, в дальнейшем стоит распространить на другие субстраты – комплексы разных типов и металлов других подгрупп.

В качестве достоинства работы следует отметить детальный анализ кристаллических структур полученных соединений. Входе работы отмечено несколько интересных особенностей реакционной способности органических халькогенсодержащих субстратов. В частности, отмечено, что фенилтеллуренилхалькогениды PhTeX (X = Br, I) способны выступать в качестве лигандов за счет образования трехцентровой четырехэлектронной связи. Однако в отличие от этого аналогичные галогениды селена PhSeX (в случае иода используется синтетический аналог - комплекс с переносом заряда $Ph_2Se_2*I_2$) легко отщепляют галогенид-ион и входят в координационную сферу комплекса в виде PhSe-группы, либо в виде дифенилдиселенида PhSeSePh. Также отмечена интересная структурная особенность соединений, содержащих группу FcTe- (Fc= ферроценил): атом теллура выходит из плоскости циклопентадиенильного кольца, что объясняется донированием электронной плотности с 3d-орбиталей атома железа на НВМО теллуридного лиганда.

Большой объем экспериментальной работы, выполненной автором, свидетельствует о её высокой квалификации как химика-неорганика. В целом по своей новизне и актуальности данная диссертационная работа выполнена на высоком современном уровне, о чем свидетельствуют публикации в ведущих отечественных и международных журналах, а также представление результатов работы в докладах на конференциях различного уровня.

Однако по автореферату возникли некоторые замечания:

1) В некоторых частях работы не совсем ясна логика выбора субстратов. Например, на станицах 11 и 12 обсуждается синтез рутениевого комплекса с ароматическим π-лигандом – цименом. Не ясно, присутствует ли какая-либо специфика, связанная с выбором именно такого ароматического лиганда, или любой другой ареновый комплекс рутения сходного строения подошел бы в данном случае. То же самое относится к разделу 3.3, в котором обсуждается взаимодействие бромидов селена и теллура с циклооктадиеном. Не ясно, в чем логика выбора именно такого алкена. Далее полученные циклооктенильные производные используются как лиганды для получения комплексов, и, вероятно, любой другой алкен более простого строения также можно использовать в данной реакции.

2) В описании диссертации указано, что в экспериментальной части приводятся данные ЯМР-спектров полученных соединений. Как исследователю, который непосредственно работает с соединениями селена и теллура, мне было бы интересно ознакомиться с данными ЯМР на ядрах ^{77}Se и ^{125}Te. К сожалению, в самом тексте диссертации данные спектроскопии ЯМР в экспериментальной части отсутствуют. Более того, при обсуждении результатов данные ЯМР упоминаются только в двух случаях, причем значения химических сдвигов приведены только для одного соединения.

3) Не обошлось без некоторых технических ошибок и опечаток. На схеме, на странице 14 допущена ошибка – изображено соединение изомерное тому, что образуется в реакции. Отсутствуют подписи к схемам, а также не везде на схемах пронумерованы вещества. Все это осложняет восприятие текста читателем.

Тем не менее, указанные замечания не снижают ценность данной работы. В целом диссертационная работа вносит оригинальный вклад в химию халькогенидных комплексов переходных металлов, и соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Считаю, что Павлова А.В. заслуживает присвоения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Научный сотрудник Лаборатории Гетероциклических Соединений НИОХ СО РАН
К.х.н., Семенов Н.А.
Тел. +7(383)330-96-64
E-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Подпись Семенова Н.А заверяю

СТ. СПЕЦ. М.П. КОРНЕЕВА

Отдел кадров