



„Утверждаю”

Ректор МИТХТ им М.В.Ломоносова

Д.т.н., проф.

Фролкова А.К.

12 октября 2014

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию **Павловой Алины Витальевны**

**"Синтез и особенности строения органохалькогалогенидов и комплексов переходных металлов на их основе"**, представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Получение гетерометаллических халькогенсодержащих комплексов переходных металлов является одной из актуальных задач координационной химии, поскольку данные соединения представляют собой перспективные прекурсоры для создания новых материалов на основе халькогенидов переходных металлов. Особенно перспективным видится применение данного класса веществ при решении задач, в которых требуется создание наноразмерных фаз заданного сложного состава. Исходя из этого, работа А.В. Павловой, посвященная разработке методов синтеза полиядерных комплексов переходных металлов с органохалькогалогенидными лигандами ( $[REX]$ ,  $E = Se, Te$ ;  $X=Hal$ ), их всесторонней характеристики с применением современных физико-химических методов и изучению их химического поведения является актуальной и потенциально перспективной при дальнейшем развитии данной тематики в прикладном направлении. Не вызывает сомнения и фундаментальная ценность данного исследования, а также ее новизна: в данной работе синтезированы 32 новых комплекса, содержащих комбинации переходных металлов (Fe, Re, Ru, Pt, Cr) и халькогенов (Se, Te), причем все комплексы охарактеризованы методом РСА, что обеспечивает достоверность информации. Развита общий подход к направленному синтезу гомо- и гетерометаллических органохалькогенатных комплексов с использованием металл-содержащих комплексов, как лигандов: монодентатных для железа  $[CpFe(CO)_2TeR]$  ( $R=Ph, Fc$ ) и хелатирующих для платины  $[(dppe)Pt(TeR)_2]$  ( $R=Ph, Fc$ ). Впервые синтезированы гетеровалентные

ферроценилтеллуридилгалогениды и изучены методом РСА особенности их молекулярного и кристаллического строения, в частности, отмечено и изучено необычное отклонение атома теллура от плоскости Cr-кольца к атому железа ферроценильного фрагмента вследствие подачи электронов железа на вакантные орбитали теллура. Методами ЦВА изучены особенности их редокс поведения, в частности, показано их существование в растворах в виде мономеров  $FcTeI$ .

Диссертация Павловой А.В. построена традиционно. Во Введении автор обосновал актуальность работы, поставил задачи исследования и определил пути достижения основной цели работы. Вторая глава посвящена обзору литературы (общее число цитируемых публикаций составляет 88 статей), который обобщает известные на сегодня данные о синтезе, строении, реакционной способности органохалькогенидных и органохалькогалогенидных комплексов переходных металлов. Вторая глава отведена под описание результатов и их обсуждение. В третьей главе описывается методика экспериментов, включающая методы синтеза каждого нового соединения, а также спектральные характеристики. Диссертация завершается семью выводами, обоснованность которых не вызывает сомнений.

Не перечисляя все основные результаты диссертации, отметим наиболее интересные из них. Так, разработаны новые подходы к поэтапному синтезу гетерометаллических органохалькогалогенидных комплексов ряда переходных металлов. Показано, что координация дифенилдихалькогенидов  $E_2Ph_2$  в карбонильных комплексах хрома и железа происходит по одному атому халькогена, причем связь халькоген-халькоген ( $E=Se,Te$ ) сохраняется, но удлиняется по сравнению со свободной молекулой дифенилдихалькогена. В то же время связь халькоген-переходный металл сильно укорачивается по сравнению с суммой ковалентных радиусов, что объяснено вкладом дативного взаимодействия металл-халькоген.

Обнаружено, что комплекс  $(CO)_3FeI_2Te_2Ph_2$  при действии избытка  $Fe(CO)_5$  подвергается электронокомпенсирующему превращению с разрывом связи  $Te-Te$  и образованием димерного железного комплекса, который одновременно содержит мостиковые атомы халькогена и концевые галогенидные лиганды, что нехарактерно для карбонильных комплексов переходных металлов вообще и впервые наблюдается для комплексов железа.

Установлено, что органохалькогалогениды  $REX$  способны быть лигандами для ряда комплексов переходных металлов ( $Fe, Re, Ru$ ). При этом снова наблюдается укороченность связей металл-халькоген, с одновременным ослаблением связей халькоген-галоген в окружении халькогена. Комплексы  $CrFe(CO)_2TeR$  ( $R=Ph, Fc$ ) также могут выступать в качестве металлсодержащих лигандов для карбонильных комплексов других металлов, и, кроме того, способны димеризоваться или тримеризоваться при декарбонилировании.

На этих реакциях хотелось бы остановиться особо, т.к. при окислении димеров легко возникают одноэлектронные (половинные) связи металл-металл длиной около 3.3 Å и появляется сигнал в спектре ЭПР образующихся катионных комплексов. Они могут быть заготовками для построения гетерометалло-халькогенидных шестичленных циклов, подобных необычному железо(ферроценителлуридному) циклическому комплексу, который стабилизируется одной ординарной связью железо-железо. К сожалению, это важное направление лишь затронуто в диссертации и нет данных о термораспаде такого цикла, что, впрочем, относится не к недостаткам работы, а к пожеланиям развития данного перспективного направления.

Отметим не только высокий научный уровень диссертации, но и качество изложения и оформления. В целом, диссертационная работа Павловой А.В. представляет собой очень содержательное научное исследование в области химии координационных соединений, которое характеризует автора, как вдумчивого исследователя и талантливое экспериментатора, полностью соответствующего квалификации кандидата химических наук.

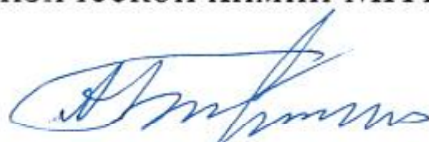
Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в Московском государственном университете тонких химических технологий им. М.В.Ломоносова; на химическом факультете Московского государственного университета; в Высшем Химическом Колледже РАН; Институте элементоорганических соединений РАН им А.Н. Несмеянова; Институте металлоорганической химии им Г.А. Разуваева (г. Нижний Новгород); Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, Институте неорганической химии СО РАН и других учреждениях.

Диссертация А.В. Павловой, основные результаты которой изложены в 7 статьях в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских диссертаций, а также в тезисах 8 докладов на конференциях, содержит решение такой актуальной научной проблемы как синтез органохалькогалогенидных комплексов переходных металлов с заданным составом и свойствами. Результаты работы адекватно и достаточно полно отражены в автореферате диссертации. По новизне и актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости представленная диссертационная работа в полной мере соответствует критериям для кандидатских диссертаций, установленным в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Павлова Алина Витальевна, без сомнений заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Павловой Алины Витальевны рассматривалась на совместном заседании кафедр физической химии им. Я.К. Сыркина и неорганической химии им. А.Н. Реформатского Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (Пр.3 от 9.10.2014 г.)

Профессор кафедры физической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Д.х.н., проф.



А.С. Беренблюм

Тел. 8(916)595 19 66, e-mail ayb@go.ru

Профессор кафедры неорганической химии МИТХТ им.М.В.Ломоносова

Д.х.н. проф.



Е.В. Савинкина

Тел. 8(903)776 21 06 e-mail e.savinkina@mail.ru