

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Шмелева Никиты Юрьевича «Синтез и реакционная способность новых трех- и четырехъядерных кластерных комплексов  $\{M_3S_4\}$  и  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $M' = Pd, Pt$ )», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — Неорганическая химия.

Диссертационная работа Шмелева Н.Ю. посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств трехъядерных сульфидных кластерных комплексов  $\{M_3S_4\}$  (где  $M = Mo, W$ ) с фосфино-халькоэфирными лигандами, а также четырехъядерных кубановых кластерных комплексов  $\{Mo_3M'S_4\}$  (где  $M' = Pd, Pt$ ). Актуальность обсуждаемой проблемы во многом определяется тем, что фосфино-халькоэфирные лиганды, содержащие в своем составе различные типы донорных групп, некоторые из которых являются лабильными, а другие инертными, в обратимом процессе координации/декоординации по отношению к атому металла, проявляют свойства гемилабильности. Данная особенность лигандов подобного типа эффективно применяется в гомогенном катализе для активации малых молекул и стабилизации реакционноспособных состояний комплексных соединений. Другим важным аспектом обсуждаемой работы является исследование реакционной способности белого фосфора с применением комплексов переходных металлов. Комплексы белого фосфора с переходными металлами могут играть роль промежуточных соединений на пути к практически важным фосфорсодержащим компонентам. В этом отношении оппонируемая диссертационная работа является *актуальной* в теоретическом и практическом отношении. Работа Шмелева Н.Ю. логически продолжает исследования, проводимые в ИНХ СО РАН по получению и исследованию физико-химических свойств гетероядерных халькогенидных кластеров переходных металлов. Она опирается на большой экспериментальный и теоретический задел и, как следствие, *хорошо обоснована*.

Диссертационная работа Шмелева Н.Ю. построена по традиционной форме: она состоит из Введения, Литературного обзора, Экспериментальной части, Обсуждения результатов, Заключение, Основных результатов и выводов, Благодарностей, Списка сокращений, а также Списка литературы (201 ссылка на работы отечественных и зарубежных авторов). Диссертация изложена на 131 странице, включая 100 рисунков и 9 таблиц. В свою очередь, глава Обсуждение результатов подразделяется на 2 раздела.

Во *Введении* автором дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту диссертации, степень достоверности полученных результатов, указан личный вклад автора и апробация работы. В целом, введение отвечает традиционной структуре, распространенной в диссертационных работах и в полной мере соответствует своим задачам.

В *первой главе* (Литературный обзор) проведен анализ публикаций, посвященных особенностям координационной химии переходных металлов с фосфино-халькогенидными лигандами, проявляющими свойства гемилабильности в основном на примерах моноядерных комплексов переходных металлов подгрупп кобальта и никеля, а также кластерных комплексов различных переходных металлов. Дополнительно автором проведена работа по обобщению результатов по синтезу, исследованию реакционной способности и структурных особенностей комплексных соединений Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt с белым фосфором. Хочется отметить хорошее владение автором обсуждаемого материала, понимание всей сложности координационной химии рассматриваемых в Литературном обзоре соединений.

Во *второй главе* диссертации (Экспериментальная часть) представлены описание методик синтеза комплексов  $\{M_3S_4\}$  ( $M = Mo, W$ ) с фосфино-халькоэфирными лигандами, а также гетерометаллических кубановых комплексов  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M' = Pd, Pt$ ), исследований их взаимодействий с рядом реагентов, очистки растворителей, подготовки и синтеза исходных соединений. Приведено описание методов исследования, в частности рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии (с ЭСИ), ЦВА, спектрофотометрии, ГЖХ. Описаны особенности примененного в работе квантово-химического теоретического моделирования в рамках теории функционала плотности. В совокупности это свидетельствует в пользу высокого экспериментального и теоретического уровня исследований, надежности и *достоверности* полученных данных.

В *третьей главе* (Обсуждение результатов) представлены собственные результаты диссертанта, их анализ и обсуждение. Вначале автором излагаются результаты по синтезу трехъядерных комплексов  $\{M_3S_4\}$  с фосфино-халькоэфирами (использовано четыре различных лиганда). Далее представлены результаты исследований гемилабильного поведения фосфино-халькоэфирных лигандов и каталитических свойств их комплексов типа  $\{M_3S_4\}$  в восстановлении нитробензола с

использованием  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  в качестве реагента для гидросилилирования или источника водорода. Автором показано, что взаимодействие трехъядерных комплексов  $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{tu}$  = тиомочевина) с фосфино-халькоэфирами (PQ) приводит к образованию трисхелатных катионных комплексов с катионом общего вида  $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PQ})_3]^+$ , в которых фосфино-халькоэфирные лиганды координируются к металлуцентру бидентатно через атомы фосфора и халькогена. Установлено, что эти лиганды проявляют гемилабильное поведение в составе данных комплексов. В случае лиганда с фенильным заместителем при атоме серы выделен и структурно охарактеризован комплекс молибдена состава  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\kappa^2\text{P},\text{S-PS})_2(\kappa^1\text{P-PS})]$  ( $\text{PS}$  = бис(2-фенэтил)[2-(фенилсульфанил)этил]фосфин). Комплекс молибдена с комплексных катионом  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PSe})_3]^+$  с фосфино-селеноэфирным лигандом является первым примером кластерного комплекса  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  с координированным Se-донорным лигандом. Отдельно необходимо отметить, что каталитическая активность полученных трисхелатных комплексов в процессе восстановления нитробензола с образованием анилина коррелирует с гемилабильными свойствами координированных лигандов.

Далее в работе представлены результаты по синтезу гетерометаллических кубановых производных с использованием комплексов  $\text{Pd}^0$  и  $\text{Pt}^0$  на основе трехъядерных кластерных комплексов  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}; \text{PF}_6$ ) и  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{асас})_3(\text{py})_3]\text{PF}_6$ . Для соединений данного класса впервые изучено взаимодействие с белым фосфором. Установлено, что в присутствии кластеров  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$  эффективно протекает гидролиз белого фосфора с образованием  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в качестве основного продукта.

Вышесказанное составляет наиболее существенные результаты диссертации, определяющие несомненную *новизну, теоретическую и практическую значимость* работы Шмелева Н.Ю.

Диссертационная работа Шмелева Никиты Юрьевича, безусловно, имеет теоретическое и практическое значение, представляет собой целостное и систематическое исследование по синтезу, исследованию кристаллической структуры, физико-химических и каталитических свойств трех- и четырехъядерных сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама. Научные результаты, полученные автором, представляют интерес для специалистов, работающих в области синтеза кластерных и координационных соединений, металлокомплексного катализа.

В порядке замечаний можно отметить следующее:

1. На стр. 86 диссертации предлагается гипотеза, что источником хлорид ионов может служить HCl, который накапливается в виде примеси в хлористом метиле. На какие литературные данные здесь опирается автор и известна ли оценка концентрации хлористого водорода в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в этом случае?
2. При исследовании каталитических свойств комплексов типа {M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} в восстановлении нитробензола в анилин не обсуждается сравнение производительности и селективности протестированных каталитических прекурсоров с известными из литературы аналогами, например, комплексами типа {M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} с дифосфиновыми, диаминовыми и дииминовыми лигандами. На стр. 91 в табл. 5 имеется опечатка: в предпоследней строке выход анилина выше конверсии исходного субстрата.
3. На стр. 96 диссертации автором обсуждаются результаты топологического анализа электронной плотности в структуре [M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>(PS)<sub>3</sub>]Cl для модельной молекулы лиганда PS = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> и анализируются значения ρ(r), Н(r)/ρ(r), G(r)/ρ(r), при этом, количественные значения этих параметров не приведены, что затрудняет восприятие.

Высказанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных фундаментальных результатов и выводов работы. Экспериментальные результаты достоверны и оригинальны, выводы адекватно отражают полученные результаты. Автореферат в достаточной мере отражает содержание диссертации. Основные результаты работы опубликованы в четырех статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, индексируемых системой цитирования Web of Science и рекомендованных ВАК РФ, доложены на профильных российских и международных конференциях. Диссертационная работа Шмелева Никиты Юрьевича на тему «Синтез и реакционная способность новых трех- и четырехъядерных кластерных комплексов {M<sub>3</sub>S<sub>4</sub>} и {Mo<sub>3</sub>M'S<sub>4</sub>} (M = Mo, W; M' = Pd, Pt)» по объему, актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости является законченным исследованием, содержащим решение важной научной задачи по исследованию путей синтеза, спектральных, химических, в том числе электрохимических и каталитических, свойств трехъядерных сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с фосфино-халькоэфирными лигандами, в ряде случаев проявляющих свойства гемилабильности, а также четырехъядерных кубановых кластерных комплексов {Mo<sub>3</sub>M'S<sub>4</sub>} (где M' = Pd, Pt), и отвечает всем требованиям,

предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с п. 9–11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного правительством РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 01.10.2018, с изм. от 26.05.2020). Содержание работы соответствует п. 1, 2, 5, 6 и 7 паспорта специальности 02.00.01 — Неорганическая химия, а ее автор Шмелев Никита Юрьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — Неорганическая химия.

Доктор химических наук (специальность 02.00.04 — Физическая химия), доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет»

Суслов Дмитрий Сергеевич  
664003 г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1,  
suslov@chem.isu.ru, тел. 8(3952)521082



27.05.2021

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук,  
доцента Суслова Дмитрия Сергеевича завершено  
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «ИГУ»



Н.Г. Кузьмина