

ОТЗЫВ

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

Диссертационная работа Н.Ю.Шмелева посвящена синтезу и изучению структуры и некоторых свойств трехядерных кластерных комплексов $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$) с фосфино-халькоэфирными лигандами, а также четырехядерных кластерных комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M' = Pd, Pt$). Работа построена стандартным образом и содержит все необходимые разделы: введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, результаты и выводы, список литературы.

Во введении описывается поставка задачи, актуальность и научная новина, степень разработанности, приводится краткое описание методологии исследования, указан личный вклад автора и выносимые на защиту положения. В целом актуальность и значимость работы хорошо обоснована как с фундаментальной точки зрения, так и с практической: изучаемые кластерные комплексы интересны как платформа для создания гомогенных катализаторов, а также подчеркивается высоким уровнем публикаций, сопровождающих представленную работу.

В первой главе (обзор литературы), которая состоит из двух частей, логичным образом соотносящихся с двумя частями исследования, приводится детальный обзор состояния дел в области химии координационных соединений с хемилабильными лигандами, а также обзор весьма любопытной координационной химии белого фосфора P_4 . Обзор литературы весьма подробный, занимает 68 страниц (около половины диссертации) и включает порядка 80ти ссылок на оригинальные источники. Автор скрупулёзно описывает состояние дел в химии координационных соединений с хемилабильными лигандами, делая при этом акцент именно на фосфинохалькоэфирных лигандах, с которыми работает автор. При прочтении обзора может сложиться впечатление, что использование фосфора, как одного из донорных центров в хемилабильных лигандах, является чуть ли не обязательным, что, конечно, не так. Поэтому на мой взгляд обзору не хватает хотя бы краткого сравнения с другими хемилабильными лигандами, например N,S или O,S типа. Впрочем, учитывая огромный объем литературы, сложно себе представить сколь-нибудь адекватный обзор этого материала без выхода за разумные объемы диссертации. Тем не менее, не умаляя объем проделанной

работы с литературой, стоит отметить некую незаконченность обзора. Стоило бы добавить хотя бы небольшой промежуточный вывод по обработанному материалу.

Во второй главе (экспериментальная часть) приводится описание разработанных синтетических протоколов для синтеза описываемых трех- и четырех- ядерных кластерных комплексов, а также описание использованных физико-химических методов анализа, которые включают РСА, ИК- и ЯМР-спектроскопию, ХМС с распылением в электрическом поле, ЦВА, ЭСП и ГЖХ. Также приводится описание примененных методов теории функционала плотности. В описании синтетических протоколов бросается в глаза большая трудоёмкость выполняемых в первой части синтезов, что свидетельствует о высоком уровне соискателя как химика экспериментатора. Синтезы второй части работы выглядят обманчиво простыми, по сравнению с синтезами первой части. Однако, принимая во внимание предоставленные соискателем по запросу оппонента методики получения коммерчески недоступных исходных соединений, однозначно можно сказать, что проведена очень большая синтетическая работа. Также приводятся описания экспериментов по оценке каталитической активности трехъядерных комплексов в реакции восстановления нитробензола дифенилсиланом, а также эксперименты по взаимодействию четырехъядерных кластерных комплексов с белым фосфором в присутствие воды. В целом стоит отметить высокий экспериментальный и теоретический уровень работы.

В третьей главе (обсуждение результатов) приводится описание полученных в ходе исследования результатов. Дается детальное описание синтетических подходов к получению описываемых комплексов, разработанных в диссертационном исследовании, структуры полученных соединений и некоторых физико-химических свойств.

В частности, в первой части приводится обсуждение хемилабильного поведения фосфино-халькоэфирных лигандов в трехъядерных комплексах, а также связанных с этим каталитических свойств в реакции восстановления нитробензола дифенилсиланом. Показано, что данные фосфино-халькоэфиры выступают хелатирующими лигандами за счет атомов фосфора и халькогена, при этом ожидаемо атом фосфора прочно связывается с металлацентром, а атом халькогена может вступать в процесс обратимой декоординации, открывая свободные координационные позиции у металлацентра. Собственно, в этом и заключается идея первой части исследования. За счет вариации структуры автору удалось обнаружить некоторые закономерности в поведении лигандов. Так, замена алкильного заместителя у атома халькогена на фенильный приводит к более слабому связыванию халькогена с металлом. К тому же приводит и замена серы на селен. Также описана разница в

поведении молибденовых и вольфрамовых кластеров. Всё это замечательным образом транслируется в предварительное исследование каталитического влияния данных кластерных комплексов на реакцию восстановления нитробензола. Понятно, что собственно восстановление нитробензола в анилин на сегодняшний день не является большой проблемой, но в качестве модельной реакции хорошо демонстрирует потенциал полученных соединений как катализаторов, в частности в подобных реакциях с участием промежуточных гидридных комплексов. Так, использование комплексов с лигандами, содержащими алкилхалькогенильные фрагменты, позволяет получить лишь посредственные результаты в плане конверсии нитробензола и выхода анилина. Однако замена алкильных заместителей на фенильные дает очень хороший результат. На основе полученных данных приводятся некоторые соображения по поводу возможных дальнейших модификаций данных комплексов в контексте их каталитической активности. Кроме того, в этой части много внимания уделено теоретическому анализу связывания в этих комплексах при помощи методов DFT и также теории атомов в молекулах Бейдера. Расчёты надёжно подкрепляют полученные экспериментальные данные.

Во второй части работы описан синтез и предварительное исследование взаимодействия с белым фосфором четырёхъядерных кубановых кластерных комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M' = Pd, Pt$). Показано, что комплексы указанного состава позволяют превратить белый фосфор в смесь фосфорной и фосфористой кислоты в органическом растворителе в присутствии воды. Автор использовал эквимольные смеси белого фосфора и комплекса, а также добавлял небольшой избыток дехлорирующего агента ($TiNO_3$) для активации процесса. Поэтому автор элегантно уклоняется от употребления термина «катализатор» в данном контексте, и заключает, что «кубановые кластерные комплексы способствуют эффективному превращению P_4 в H_3PO_3 » хотя понятно, что мотивация была именно в поиске катализаторов превращения белого фосфора. Важно отметить, что наличие металла платиновой группы является необходимым, поскольку исходные трёхъядерные комплексы активности во взаимодействии с белым фосфором не проявили. Также важно то, что в результате палладий не переходит в неактивные и нерастворимые формы. Таким образом можно заключить, что соискателем заложены основы дальнейшей разработки каталитических систем превращения белого фосфора в полезные фосфор-содержащие продукты на основе кубановых кластеров с ядром $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M' = Pd, Pt$).

При отсутствии принципиальных возражений к содержанию работы можно выделить следующие замечания:

- 1) В разделе 3.1.1 приводится подробное описание строения кластерных комплексов в растворе и в кристалле, и достаточно убедительно доказывается, что и там и там наблюдается один изомер, в котором все атомы фосфора оказываются в транс положении к атому $\mu_3\text{-S}$. Приводятся ссылки на комплексы аналогичного строения, полученные ранее. При этом никак не объясняется тот факт, что не наблюдаются изомеры, в которых в транс положении к $\mu_3\text{-S}$ оказывается атом халькогена лиганда. Если этот факт уже объяснен в литературе, то хотелось бы видеть ссылки на эти работы. В противном случае хотелось бы увидеть соображения автора по этому поводу.
- 2) В тексте никак не комментируются довольно посредственные выходы комплексов, которые чаще всего лежат в диапазоне 30-50%. Что приводит к снижению выхода? Может ли, например, происходить частичное разложение комплекса на силикагеле во время хроматографирования?
- 3) Не ясно, какую роль в работе играет циклическая вольтамперометрия. В обсуждении результатов лишь констатируется, что поведение изучаемых трехъядерных комплексов в условиях ЦВА соответствует поведению других аналогичных комплексов. Никакого нового знания из электрохимических экспериментов, по всей видимости, не получено. Кроме того, указано, что автор использовал хлор-серебряный электрод сравнения. Не ясно, калибровал ли автор хлор-серебряный электрод перед измерениями. Дело в том, что сам хлор-серебряный электрод не является строго обратимым и с течением времени его собственный потенциал может дрейфовать. ИЮПАК рекомендует использовать пару ферроцений-ферроцен (Fc^+/Fc) в качестве внутреннего стандарта, относительно которого, в том числе, можно откалибровать хлор-серебряный электрод.
- 4) В диссертации приводятся данные РСА, однако помимо изображений молекулярных структур, приводятся лишь параметры элементарной ячейки. Хорошим тоном является представление параметров рентгеноструктурного эксперимента, хотя бы в кратком виде в приложении к диссертации. В тексте даже не указаны r -факторы решенных структур. Эту информацию можно получить из опубликованных по результатам исследования статей, но в наличие этой информации в самой диссертации облегчило бы чтение.

Указанные замечания ни в коем случае не подвергают сомнению достоверность результатов и правильность сделанных выводов, актуальность и новизну исследования. Считаю, что диссертация Никиты Юрьевича Шмелева соответствует требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке

присуждения ученых степеней», введенного в действие Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и содержит совокупность теоретических положений, квалифицируемых как вклад в химию полиядерных кластерных соединений переходных металлов. На основании вышеизложенного считаю, что автор диссертации Шмелев Никита Юрьевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

Семенов Николай Андреевич

klaus@nioch.nsc.ru

+79232491090

Н.А. Семенов 07.06.21

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН к.х.н. Р.А.Бредихин

Р.А. Бредихин
07.06.2021

