

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Шмелева Никиты Юрьевича «Синтез и реакционная способность новых трех- и четырехядерных кластерных комплексов  $\{M_3S_4\}$  и  $\{M_3M'S_4\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $M' = Pd, Pt$ )», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Диссертационная работа Шмелева Н.Ю. посвящена синтезу новых трехядерных кластеров молибдена и вольфрама с ядром  $\{M_3S_4\}$  и оценке потенциала их использования в качестве гомогенных катализаторов процессов восстановления нитро-группы. В автореферате подчеркивается направленный выбор бифункциональных фосфинохалькоэфирных лигандов, координационно связанных с ядром  $\{M_3S_4\}$  для получения высокой каталитической активности. Преимуществом данных лигандов является их хемилабильность, обеспечивающая инертность координационной связи М-Р, но лабильность связи металл-халькогенид. Автор использовал в качестве количественной меры хемилабильности значения констант лигандного замещения халькогенидного фрагмента лиганда на хлорид-анион. Замечательно, что автор выявил качественную корреляцию хемилабильности лигандов с каталитической активностью соответствующих комплексов на основе  $\{M_3S_4\}$ . Проведенный квантово-химический расчет позволил автору выявить роль иона металла (молибден или вольфрам) в реализации субстрат-индуцированного лигандного замещения, в свою очередь, определяющего каталитическую активность комплексов  $\{M_3S_4\}$ .

Вторая часть работы посвящена кластерным комплексам  $\{M_3M'S_4\}$ , интерес к которым обусловлен их потенциальной реакционной способностью по отношению к белому фосфору, что является предпосылкой его дальнейшей активации и трансформации. Кластерный гетерометаллический основ  $\{M_3M'S_4\}$  координационно связан с рядом моно- и бидентатных лигандов как нейтральных, так и анионных. Полученные комплексы были охарактеризованы и изучено их влияние на конверсию белого фосфора в безводных условиях и в присутствии воды. Ожидаемо, что вода вызывает конверсию белого фосфора до фосфорной и фосфористой кислот, однако наличие комплексов влияет на соотношение этих кислот. При этом, автор отмечает важность положительного заряда кластерного комплекса как уже известный факт, хотя непонятно зачем тогда синтезировали комплекс с ацетилацетатом в качестве лиганда? Непонятно также почему использовали высокотоксичную соль таллия, а не серебра для удаления хлоридных лигандов.

В качестве еще одного замечания следует отметить недостаточную обоснованность ядерности кластерных остовов для создания катализаторов восстановления нитросоединений и конверсии белого фосфора. В автореферате присутствует ряд опечаток и неудачных выражений, например: «один из концов...конца». Однако, отмеченные замечания не затрагивают существа работы. Сам автореферат написан очень логично, понятным и научным языком. Результаты работы опубликованы в хороших журналах и прошли апробацию на конференциях различного уровня.

Выбранное соискателем направление – является **актуальным** не только с точки зрения фундаментальной химии, но и обладает практической значимостью. Полученные соединения можно рассматривать как перспективную основу для новых катализаторов, что подтверждает **практическую значимость** данной работы.

Перечисленные результаты не исчерпывают всех достижений автора, однако и их достаточно, чтобы оценить **высокую научную значимость** полученных результатов, вносящих **новый и существенный вклад** в неорганическую химию.

В целом, судя по автореферату, диссертационная работа по поставленным задачам, их актуальности, новизне и практическому значению, уровню их решения и научной новизне полученных результатов, а также по объему исследований удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям ВАК РФ, а ее автор – Шмелев Никита Юрьевич заслуживает присуждения

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия».

Старший научный сотрудник лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, кандидат химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Заиров Рустэм Равилевич

Г.и.с., заведующий лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, доцент.

Мустафина Асия Рафаэлевна

