

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01 (Д  
003.051.01), СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии имени  
А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,  
МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ **Шмелева Никиты  
Юрьевича** НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
ХИМИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № \_\_\_\_\_

Решение диссертационного совета от 23 июня 2021 года № 10

О присуждении *Шмелеву Никите Юрьевичу*, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез и реакционная способность новых трех- и четырехъядерных кластерных комплексов  $\{M_3S_4\}$  и  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $M' = Pd, Pt$ )» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 14 апреля 2021 г., протокол № 6 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк).

Соискатель Шмелев Никита Юрьевич, 1994 года рождения, в 2017 г. окончил обучение в ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности «Фундаментальная и прикладная химия». С 2017 г. по настоящее время соискатель является аспирантом Новосибирского государственного университета. В настоящее время работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, Гуцин Артем Леонидович, работает в ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

- Суслов Дмитрий Сергеевич, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет», г. Иркутск;

- Семенов Николай Андреевич, гражданин Российской Федерации, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений ФГБУН «Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН»

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), г. Москва, в своем **положительном заключении**, утвержденном директором ФГБУН ИНЭОС РАН, чл.-корр. РАН, д.х.н. Трифоновым Александром Анатольевичем,

составленном ведущим научным сотрудником, д.х.н. Перекалиным Дмитрием Сергеевичем, указала, что «Диссертационная работа Шмелева Никиты Юрьевича по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции). В ходе исследований автором была решена задача получения новых кластерных комплексов молибдена и вольфрама, которая имеет существенное значение для развития неорганической и координационной химии. Диссертация соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Отзыв обсужден и одобрен на коллоквиуме лаборатории № 133 ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН 26 мая 2021 года.

По теме диссертации соискатель имеет 4 публикации из них 1 – в рецензируемом российском и 3 в международных рецензируемых журналах. Все статьи входят в списки изданий, индексируемых базами данных Web of Science, Scopus. Общий объем опубликованных работ составляет 36 стр. (2,2 печ. л.), 8 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций

*Наиболее значимые работы по теме диссертации:*

1. A.L. Gushchin, N.Y. Shmelev, S.F. Malysheva, A.V. Artem'ev, N.A. Belogorlova, P.A. Abramov, N. B. Kompan'kov, E. Manoury, R. Poli, D.G. Sheven, R. Llusar, M.N. Sokolov «Hemilability of phosphine-thioether ligands coordinated to trinuclear  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  cluster and its effect on hydrogenation catalysis» // *New Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 42. – №. 21. – P. 17708-17717.

2. A.L. Gushchin, N.Y. Shmelev, S.F. Malysheva, A.V. Artem'ev, N.A. Belogorlova, P.A. Abramov, Y.A. Laricheva, I.S. Fomenko, D.A. Piryazev, D.G. Sheven, M.N. Sokolov «Trinuclear  $\text{M}_3\text{S}_4$  cluster complexes with hemilabile phosphino-thioether ligands: Some experimental and theoretical aspects» // *Inorganica Chimica Acta*. – 2020. – V. 508. – P. 119645.

3. Airat M. Kuchkaev, N.Y. Shmelev, Aidar M. Kuchkaev, A.V. Sukhov, V.M. Babaev, K.R. Khayarov, A.L. Gushchin, M.N. Sokolov, O.G. Sinyashin, D.G. Yakhvarov «Hydrolysis of Element (White) Phosphorus under the Action of Heterometallic Cubane-Type Cluster  $\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4\}$ » // *Molecules*. – 2021. – V. 26. – №. 3. – P. 1-9.

4. Н.Ю. Шмелев, М.И. Гонгола, С.Ф. Малышева, Н.А. Белогорлова, А.В. Артемьев, Я.С. Фоменко, В.Ю. Комаров, К.В. Сопов, Н.Б. Компаньков, Д.Г. Шевень, М.Н. Соколов, А.Л. Гушин «Синтез и характеристика нового кластерного комплекса  $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$  с хемилабильным фосфино-селеноэфирным лигандом» // *Координационная химия*. – 2021. – Т. 47. – №. 3. – С. 182-190.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 4 отзыва. Все отзывы положительные, все с замечаниями. Отзывы поступили от: **д.х.н., профессора РАН Пискунова Александра Владимировича**, зам. директора по научной работе ФГБУН Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород, **к.х.н. Бекмухамедова Гияза Эдуардовича**, старшего научного сотрудника Научно-исследовательской лаборатории «Промышленный катализ» Химического института им. А.М. Бутлерова, ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань; **к.х.н. Горбачук Елены Валерьевны**, младшего научного сотрудника



лаборатории Металлоорганических и координационных соединений Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань; **к.х.н. Заирова Рустэма Равиловича**, старшего научного сотрудника лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань и **д.х.н., доцента Мустафиной Асии Рафаэлевны**, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

*Замечания к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. В основном они относятся к способу представления экспериментальных данных, а также вариациям возможных экспериментов. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Шмелева Никиты Юрьевича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Шмелев Н.Ю. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации* обосновывается компетентностью данных лиц в области координационной химии. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- получена и детально охарактеризована новая серия трехъядерных кластерных комплексов молибдена и вольфрама состава  $[M_3S_4Cl_3(PQ)_3]PF_6$  ( $M = Mo, W$ ;  $Q = S, Se$ ) с бифункциональными фосфино-халькоэфирными лигандами, демонстрирующими хемилабильное поведение;
- экспериментально подтверждена взаимосвязь между хемилабильными свойствами фосфино-халькоэфирных лигандов в комплексах  $\{M_3S_4\}$  и их каталитическими свойствами на примере реакции восстановления нитробензола в анилин с использованием  $Ph_2SiH_2$  в качестве восстановителя. Установлено, что каталитическая активность кластерного комплекса тем выше, чем большую хемилабильность проявляет фосфино-халькоэфирный лиганд;
- найдена общая тенденция катионных комплексов  $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$  вступать в реакцию с  $Vu_4NCl$  с образованием нейтральных комплексов  $[M_3S_4Cl_4(PS)_2(PS)^*]$ , в которых один из фосфино-тиозэфирных лигандов становится монодентатным и связанным с молибденом только через атом фосфора. Оценена константа равновесия реакции  $[M_3S_4Cl_3(PS)_3]PF_6$  с  $Vu_4NCl$ , которая может служить количественной характеристикой хемилабильности фосфино-тиозэфирных лигандов. Выделен и структурно охарактеризован нейтральный комплекс  $[Mo_3S_4Cl_4(PS1)_2(PS1)^*]$  с фосфино-тиозэфиром PS1 с электроноакцепторным фенильным заместителем при атоме серы;

- на основании экспериментальных данных выявлены факторы, влияющие на хемилабильные свойства фосфино-халькоэфирных лигандов в составе кластерных комплексов  $\{M_3S_4\}$ : природа донорного халькогенидного атома в фосфино-халькоэфире; строение углеводородного фрагмента при атоме халькогена; природа металла, с которым связан лиганд;

- синтезированы и охарактеризованы физико-химическими методами новые гетерометаллические кубановые кластерные комплексы  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M' = Pd, Pt$ ) с ацетилацетонатными и бипиридилными хелатными лигандами при атомах молибдена;

- изучено взаимодействие палладий-содержащих комплексов с белым фосфором ( $P_4$ ). Установлено, что прямое взаимодействие  $P_4$  с кубановыми комплексами не приводит к образованию детектируемых концентраций продуктов, но добавление  $H_2O$  к реакционной смеси приводит к образованию фосфористой кислоты  $H_3PO_3$  в качестве основного продукта.

**Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что:**

- получена новая информация о методах синтеза, кристаллических структурах и физико-химических свойствах трех- и четырехъядерных сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама;

- выявлены особенности реакционной способности полученных соединений в зависимости от строения кластерного ядра и координированных к нему лигандов;

- установлена взаимосвязь между хемилабильными свойствами лигандов, координированных к  $\{M_3S_4\}$ , и каталитической активностью данных комплексов.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- трехъядерные комплексы  $\{M_3S_4\}$  катализируют процесс силилирования нитробензола с образованием анилина в мягких условиях;

- при помощи гетерометаллических кубановых комплексов  $\{Mo_3PdS_4\}$  можно осуществлять гидролиз белого фосфора  $P_4$ , приводящий к образованию фосфористой кислоты.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

Достоверность представленных результатов определяется высоким экспериментальным и теоретическим уровнем, на котором выполнена работа, а также согласованностью экспериментальных данных, полученных различными методами. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах и апробированы на российских и международных конференциях, что говорит о значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

**Личный вклад автора** в работу заключается в выполнении синтеза описываемых трех- и четырехъядерных комплексов, выращивании кристаллов для РСА, проведении части каталитических экспериментов, подготовке образцов для аналитических процедур. Автор принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных, полученных всеми физико-химическими методами, использованными в работе. Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

На заседании 23 июня 2021 г. (протокол № 10) диссертационный совет 24.1.086.01 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», то есть представляет собой законченную научно-квалификационную



работу. Полученные в результате проведенного исследования данные по трех- и четырехъядерным сульфидным кластерным комплексам молибдена и вольфрама вносят существенный вклад в развитие химии кластерных соединений указанных металлов. Помимо фундаментальной значимости, комплексы обладают функциональными свойствами для практического использования, к примеру, каталитическими свойствами, связанными с восстановлением ароматических нитросоединений (в случае трехъядерных комплексов) и активацией белого фосфора (в случае четырехъядерных комплексов). Это открывает перспективы для использования данных комплексов в качестве основы для создания каталитических систем, позволяющих осуществлять данные процессы. Принято решение присудить *Шмелеву Никите Юрьевичу* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 6 (шесть) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и 24 (двадцати четырех) человек, участвовавших в голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), против присуждения ученой степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
д.х.н., чл.-кор. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

23 июня 2021 г.

