

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Ларичевой Юлии Анатольевны на тему: "Синтез и физико-химические свойства трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими дииминами", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Химия металлокластеров продолжает активно развиваться. Эти соединения привлекают повышенный интерес благодаря их необычному стереоэлектронному строению и, как следствие, наличию специфической реакционной способности и ряда функциональных свойств. Среди множества известных кластеров переходных металлов особого внимания заслуживают трех- и четырехъядерные халькогенидные кластеры Mo и W, дополнительно стабилизированные лигандами различной гаптическойности. Так, треугольные и кубановые комплексы типа $\{M_3Q_4\}$ и $\{M_3Q_4M'\}$ ($M = Mo, W; Q = S, Se; M' = Cu, Ni, Pd$, другие металлы) уже много лет не перестают интриговать исследователей всего мира. Они являются перспективными катализаторами многих синтетически значимых реакций, а также фото- и электрокатализаторами разложения воды, моделями активных центров нитрогеназы, проявляют интересные электрохимические и магнитные свойства. В этой связи синтез новых трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W, исследование их свойств и возможностей практического использования является **актуальной задачей**.

Работа Ларичевой Ю. А. имеет под собой солидный задел – получивший мировое признание цикл работ школы член-корреспондента РАН Федина В. П., которые стали фактически одной из "визитных карточек" Института неорганической химии им. А. В. Николаева. В продолжение и развитие этих важных исследований, диссертантом было синтезировано и детально изучено новое семейство трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама с 1,4-дииминовыми лигандами 2,2'-дипиридилного и 1,10-фенантролинового типа.

Общий объем диссертационной работы составляет 195 страниц, она имеет традиционное представление: введение, литературный обзор, затем описание экспериментальных подробностей и обсуждение собственных результатов. Завершается рукопись выводами и списком цитируемой литературы из 309 источников.

Во введении дана общая характеристика работы, сформулированы ее цель и задачи, научная новизна, практическая ценность, а также сведения об апробации результатов диссертации и личном вкладе ее автора.

ИНХ СО РАН

Вх. № 15325-290

от

21.11.2016

В довольно обширном (94 страницы) литературном обзоре детализировано рассмотрены недавние работы о строении, свойствах и реакционной способности трех- и четырехъядерных кластеров типа $\{M_3Q_4\}$ и $\{M_3Q_4M'\}$. В конце раздела сделан вывод о перспективности проведения дальнейших исследований в этой области. Большой набор процитированных источников и отсутствие в литературе обобщающих статей о функциональных свойствах этих соединений позволяет рекомендовать к опубликованию данной части работы в виде самостоятельного обзора.

В соответствии с поставленной целью, основное внимание диссертанта было сосредоточено на координации 1,4-дииминовых лигандов к кластерному остову $\{M_3Q_4\}$ ($M = Mo, W$). Однако, как показали первые эксперименты, прямое взаимодействие *rhen* и *bpy* с доступными аква-комплексами $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ [синтетические эквиваленты указанного остова] приводят к образованию смеси малорастворимых неидентифицированных продуктов. Успешно решить эту проблему диссертанту удалось, предварительно заместив молекулы воды в исходных комплексах $[M_3S_4(H_2O)_9]Cl_4$ на тиомочевину с последующей реакцией специально выделенных комплексов типа $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$ с различными 1,4-дииминовыми лигандами. В качестве последних, наряду с незамещенными 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином, были использованы и 4,4'-диалкил-2,2'-дипиридилы, которые, по обоснованному предположению соискателя и его руководителя, должны повышать растворимость целевых комплексов. Используя такой подход, было получено 10 первых представителей нового класса кластеров вида $[M_3S_4Cl_3(1,4-N^N)_3]X_4$ ($X = Cl$ или PF_6). Электронно-орбитальное строение всех их, а также "промежуточных" комплексов $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$, было исследовано квантовохимическими расчетами на уровне DFT теории. Методом циклической вольтамперометрии показано, что трис-дииминовые комплексы $[M_3S_4Cl_3(1,4-N^N)_3]X_4$ в растворе подвергаются обратимому одно- или двухэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах, причем, как показали теоретические расчеты (DFT), восстановление имеет как металл-, так и лиганд-центрированную природу. Т.е. 1,4-диимины в полученных комплексах ведут себя как неинноцентные лиганды.

Реакционная способность трис-дииминовых комплексов была изучена на примере взаимодействия с терминальными и интернальными алкинами, а также соединениями Cu^I , Ni^0 и Pd^0 . Было показано, что комплекс $[Mo_3S_4Cl_3(dbpbpy)_3]^+$ при контакте с алкинами образует продукты [3+2]-циклоприсоединения $[Mo_3S_2(S_2C_2R_2)Cl_3(dbpbpy)_3]^+$, содержащие один дитиолоновый фрагмент. Выявлено, что наибольшую реакционную способность проявляют электронодефицитные алкины: На примере образования комплекса $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbpbpy)_3]^+$ получены уникальные

кинетические характеристики образования кубановых кластеров $\{Mo_3S_4Cu\}$. Ценной находкой является также необычное элиминирование $CuCl$ из кубанового кластера $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$ в присутствии избытка (псевдо)галогенид-ионов, приводящее к исходному треугольному комплексу $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$.

К другим важным достижениям работы относятся:

- 1) синтез двух кубановых кластеров, $\{Mo_3S_4Ni\}$ и $\{Mo_3S_4Pd\}$, реакцией $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$ (в присутствии тиомочевины) с $Ni(COD)_2$ и $Pd_2(dba)_3$, соответственно;
- 2) образование оригинальных гетерометаллических комплексов $[Mo_3S_4Cl_3(L)_3PdC_{60}]^+$ и $[\{Mo_3S_4Cl_3(L)_3Pd\}_2C_{60}]^{2+}$ (к сожалению, не выделенных в чистом виде) на основе трехкомпонентной реакции между фуллереном C_{60} , $Pd_2(dba)_3$ и $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]^+$ или $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$;
- 3) выявленная высокая каталитическая активность комплексов $[Mo_3S_4Cl_3(1,4-N^N)_3]^+$ в реакции восстановления нитробензола в анилин системой $HCOOH/Et_3N$. Интересно, что аналогичные комплексы вольфрама были неактивны в этой реакции;
- 4) фотокаталитическая активность наноразмерных частиц TiO_2 , модифицированных (на поверхности) комплексом $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$, в реакции выделения водорода из воды.

Все перечисленные достижения соискателя составляют, таким образом, предмет **научной новизны** работы.

Практическая же значимость проведенных исследований заключается в разработке методик синтеза новых кластеров молибдена и вольфрама, которые могут быть использованы исследователями, работающими в этой области химии. Результаты же тестирования каталитической активности дииминовых комплексов в процессах фоторазложения воды и восстановления нитробензола полезны для специалистов в области катализа.

В целом диссертационная работа Ларичевой Ю. А. по логике обсуждения результатов, обоснованности выводов и качеству опубликованных работ оставляет очень хорошее впечатление. Хочу также отметить, что рукопись прекрасно проиллюстрирована, что сильно облегчает понимание ее сути.

Не будет преувеличением сказать, что эта работа – яркий пример целостного многопланового исследования, удачно сочетающего фундаментально-значимые и практически важные результаты, для достижения которых диссертант продемонстрировал высокую эрудицию, экспериментальное мастерство и умение пользоваться современными физическими и физико-химическими методами исследования. Отдельного поощрения заслуживает систематическое использование автором электрохимических методов в сочетании с теоретическими расчетами для

изучения и интерпретации особенностей редокс-поведения новых кластерных соединений. Это выглядит особенно впечатляющим в свете того, что рассчитываемые объекты – не упрощенные модели, а реальные кластерные соединения с множеством тяжелых атомов (Cu, Mo, Pd, W и др.), причем сами расчеты были выполнены с использованием “ресурсоемких” полноэлектронных базисов и учетом релятивистских эффектов.

Некоторые замечания и вопросы, возникшие при знакомстве с диссертацией:

1. Описанное в разделе 3.1.1 образование *O,O'*-диэтилдитиофосфорной кислоты при этанолизе сульфида фосфора (P_4S_{10}) ошибочно названо реакцией Пицимуки.
2. В разделе 3.1.1 утверждается, что наличие двух сигналов (109.4 и 108.6 м.д.) в ЯМР ^{31}P спектре комплекса $[Mo_3S_4(dmbpy)(dtp)_2(OAc)Cl]$ обусловлено “двумя неэквивалентными атомами фосфора лигандов *dtp*”. Однако, принимая во внимание довольно симметричную структуру (условно C_2) этого комплекса, неэквивалентность атомов фосфора не является очевидной. Есть какое-то объяснение наблюдаемому эффекту?
3. Пробовали ли Вы реализовать прямое получение дииминовых кластеров из аква-комплексов $[M_3S_4(H_2O)_9]Cl_4$ и 1,4-дииминов, проводя их взаимодействие в присутствии тиомочевины? {т.е. минуя отдельную стадию получения интермедиатов $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$ }.
4. Делались ли автором попытки выделения аддуктов алкинов с кластерами типа $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$? В целом, какова устойчивость образующихся дитиолатных комплексов? (в частности, продукта с ацетилендикарбоновой кислотой, содержащего карбоксильные группы, потенциально способные вызывать отщепление *dbbpy* лиганда).
5. Ряд естественных вопросов возникает при прочтении раздела 3.2.2. Например, автор никак не объясняет, с какой целью в реакцию $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$ с $Ni(COD)_2$ дополнительно вводилась тиомочевина? Чем был обусловлен выбор мольного соотношения $Ni(COD)_2/tu \sim 1:5$? Какой результат будет в отсутствие тиомочевины?
6. Несколько замечаний по экспериментальной части: не приводятся температуры плавления синтезированных соединений; в подразделах 2.2.20, 2.2.21 и 2.2.22 отсутствуют процедуры выделения продуктов реакции; мало информативна указанная на стр. 108 пропись “К 30 мл 0.031 М раствора $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$...” (противоион – ?); наряду с русскоязычной аббревиатурой используются и англоязычные обозначения (DMF, ml, MHz, “d” и “t” вместо “д” и “т”). Эти замечания, однако, не влияют на выводы работы, базирующиеся на большом объеме экспериментальных данных. Строение

синтезированных комплексов надежно установлено по данным РСА, мультитядерной ЯМР (включая твердотельный и динамический вариант, 2D методики), ИК и УФ-Вид спектроскопии, масс-спектрометрии, термогравиметрии. Кинетические характеристики реакций комплексообразования получены с использованием метода остановленного потока, ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. Для объяснения наблюдаемых кинетических особенностей, а также изучения стереоэлектронного строения интермедиатов и продуктов реакций (в том числе электрохимических) автор грамотно использует квантовохимическое моделирование на высоком уровне теории. Таким образом, достоверность результатов и выводов диссертации несомненна.

Представительный список публикаций автора, насчитывающий три статьи в высокорейтинговых зарубежных журналах и две – в отечественных, исчерпывающе отражает содержание диссертации. Материалы исследований Ларичевой Ю. А. представлялись также на девяти конференциях самого высокого уровня. Таким образом, основные результаты работы прошли очень солидную апробацию. Автореферат диссертации адекватно отражает ее основные положения.

Суммируя вышесказанное, считаю, что данная работа по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости полностью отвечает квалификационным требованиям ВАК РФ (п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" №842 от 24.09.2013 г), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Ларичева Ю. А. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории непердельных гетероатомных
соединений ФГБУН Иркутского института
химии им. А. Е. Фаворского Сибирского
отделения РАН (ИрИХ СО РАН)
д.х.н.

Артемьев Александр Викторович

ФГБУН Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033
Тел.: + 7 (3952) 42-59-31
E-mail: chemisufarm@yandex.ru



18.11.2016 г.

Подпись в.н.с. Артемьева А. В. заверяю
Ученый секретарь ИрИХ СО РАН, к.х.н.

Tracy - Комарова Т. Н.