

## ОТЗЫВ

официального оппонента Мусиной Эльвиры Ильгизовны на диссертационную работу *Ларичевой Юлии Анатольевны* "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

Комплексы переходных металлов с гетероциклическими дииминами, такими как 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин и их аналоги, обладают уникальной комбинацией структурных, электронных и фотофизических свойств. Так, доступность низколежащих  $\pi^*$ -орбиталей обуславливает сильные  $\pi$ -акцепторные свойства этих лигандов и, следовательно, способность стабилизировать ионы металлов в низших степенях окисления. Кроме того, в комплексах металлов с этими дииминами часто реализуется перенос заряда с металла на лиганд, что проявляется в виде интенсивных полос поглощения в видимой области и обуславливает люминесцентные свойства. Существенной особенностью дииминовых лигандов является их способность существовать в трех различных состояниях, а именно, в нейтральном,  $\pi$ -радикальном моноанионном и диамагнитном дианионном.

В то же время, несмотря на большое разнообразие моноядерных комплексов переходных металлов с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их аналогами, примеров координации этих лигандов к халькогенидным кластерам немного, а дииминовые комплексы на основе хорошо изученного и важного семейства кубановых кластеров  $\{M_3Q_4\}$  и  $\{M_3Q_4M'\}$  не были известны до настоящей работы. Координация дииминовых лигандов к кластерам  $\{M_3Q_4\}$  и  $\{M_3Q_4M'\}$  повлияет на электронное строение этих кластеров, их реакционную способность, окислительно-восстановительные и другие физико-химические свойства. На основании изложенного **тема диссертационной работы Ю.А.Ларичевой представляется актуальной, имеющей важное значение для науки и практики.** Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИХХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. Фундаментальные основы химии, в рамках программы V.44.4: Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе, проект V.44.4.1. Синтез, строение и функциональные свойства новых кластерных соединений, полиоксометаллатов и металлорганических координационных полимеров, а также при поддержке грантов РФФИ и гранта компании Haldor Topsøe.



**Научная новизна** диссертационной работы заключается в разработке методик синтеза ряда новых комплексов, содержащих гетероциклические диимины, с кластерными ядрами  $\{M_3S_4\}^{4+}$  ( $M = Mo, W$ ) и  $\{M_3S_4M'\}^{4+}$  ( $M' = Cu^I, Ni^0, Pd^0$ ), изучении их реакционной способности и окислительно-восстановительных, а также каталитических свойств. В работе получена новая информация о способах получения, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, окислительно-восстановительных и каталитических свойствах и кинетико-механистических аспектах образования комплексов трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими дииминами. Разработана методика синтеза двух новых комплексов с тиомочевинной  $[M_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4$  ( $M = Mo, W$ ), которые являются универсальными исходными соединениями для синтеза широкого ряда недоступных из соответствующих аква-комплексов кластеров  $\{M_3S_4\}^{4+}$  с разнообразными лигандами. Данные о каталитической активности некоторых дииминовых комплексов в процессах фоторазложения воды и восстановления нитробензола могут служить основой при разработке новых эффективных каталитических систем.

**Обоснованность и достоверность научных положений, выводов, рекомендаций и заключений**, полученных в диссертации, подтверждается корректным и высококвалифицированным использованием современных взаимодополняющих экспериментальных методов и подходов (рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый и элементный анализы, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, методы ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии (ЦВА), метод остановленного потока), а также квантовохимическими расчетами и выполненным автором сопоставительным анализом полученных результатов. Достоверность полученных результатов также подтверждается их опубликованием в 5 высокорейтинговых журналах российского и международного уровня и участием в авторитетных научных мероприятиях, где были представлены результаты диссертации.

Диссертация изложена на 195 страницах, включая 116 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов и списка литературы (309 источников). В начале диссертационной работы приведен список сокращений, что облегчает чтение диссертации.

Во *введении* раскрыта актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.



В *первой главе* представлен литературный обзор, посвященный реакционной способности и каталитическим и электрохимическим свойствам гомо- и гетерометаллических трех- и четырехъядерных кластеров молибдена и вольфрама. В целом в этой главе в достаточном объеме представлены основные сведения о рассматриваемой области и обсуждены направления, которые необходимо развивать. В конце главы кратко сформулированы задачи работы. Стоит отметить слишком большой объем литературного обзора (95 страниц), включающий наряду с обсуждаемыми в диссертации системами  $\{M_3Q_4\}^{4+}$  и  $\{M_3Q_4M'\}^{4+}$ , кластеры состава  $\{M_3Q_7\}^{4+}$ , а также моноядерные комплексы титана и рутения, сведения о которых интересны, но не являются необходимыми для получения полной информации о современном состоянии той области, которую развивает диссертант. Кроме того, несколько непонятна последовательность изложения материала в литературном обзоре, где сначала обсуждаются каталитические свойства кластеров, затем их электронная структура и окислительно-восстановительные и магнитные свойства, а в заключении реакционная способность и кинетические данные. Из недостатков литературного обзора стоит отметить также ошибки в схемах или механизмах реакций и нестандартизированные рисунки и схемы.

Во *второй главе* приведена экспериментальная часть работы, где подробно приводятся методики получения комплексов, их спектральные характеристики и данные физико-химических методов анализа, подтверждающие достоверность результатов. В то же время хочется отметить ряд недостатков:

- В методиках получения соединений I, II, III, XI, XIV с ошибками указаны исходные соединения
- Непонятно, почему для комплекса III есть ЯМР  $^{31}P$  в  $CD_3CN$ , но нет ЯМР  $^1H$
- Для соединений XI – XIII неверно посчитан выход
- Подглавы 2.2.20 – 2.2.22 (взаимодействия новых комплексов с  $Ni(COD)$  и  $C_{60}$ ) не описывают выделения продуктов реакции, кроме того взаимодействие комплекса IXa с  $Ni(0)$  не обсуждается в следующей главе.
- В части взаимодействия комплекса  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$  с фуллереном отсутствует спектр ЯМР  $^{13}C$ , являющийся одним из основных методов доказательства присоединения фуллерена.
- В спектре ЯМР  $^{13}C$  в п. 2.2.22 интервал 122.79-126.72 м.д. не может соответствовать синглету.



В *третьей главе* подробно обсуждаются синтез, строение, кристаллическая структура, электронное строение и редокс-поведение полученных новых соединений, их каталитические свойства и реакционная способность по отношению к алкинам и галогенидам и тиоцианатам тетраалкиламониевых солей. Существенным замечанием к этой главе является практически полное отсутствие схем реакций, либо их некорректность, и нумерации соединений во всей главе, что значительно затрудняет восприятие материала. Еще больше запутывает и то, что соединение, представленное в обсуждении результатов первым, в экспериментальной части – третье.

Первоначально автором обсуждается неудачная попытка получения трехъядерных комплексов Mo и W с дииминовыми лигандами из соответствующих аква-комплексов, вследствие чего диссертантом было предложено заместить воду на заряженные дитиофосфатные и карбоксилатные лиганды с целью повышения растворимости образующихся комплексов. Таким способом был получен новый гетеролептический комплекс, содержащий один 4,4'-диметил-2,2'-дипиридилный лиганд, два дитиофосфатных и один карбоксилатный. Автором был предложен изящный подход к получению трис-дииминных комплексов, основанный на замещении легкоуходящих тиомочевинных лигандов из соответствующих комплексов, которые были получены автором впервые. К сожалению, автором не обсуждается, почему тиомочевина замещает 8 молекул воды из 9 исходного комплекса, хотя берется в большом избытке.

Следующая часть работы посвящена синтезу трис-дииминных трехъядерных комплексов Mo и W, которые были получены с высокими выходами, и изучению их электрохимических свойств. Однако в работе не объясняется стехиометрия этих реакций, как и не приводится их общая схема (для замещения 8 тиомочевинных лигандов берется 3-3,5 моля дииминного лиганда, достаточных для замещения 6-7-групп, и координационная сфера в конечном итоге дополняется хлоридными лигандами из внешней координационной сферы). Интересно, применялась ли данная методика – кипячение в автоклаве в течение 5 часов – для аква-комплексов. Электрохимические исследования и квантово-химические расчеты показали, что диимины в полученных комплексах ведут себя как не-инноцентные лиганды и вместе с металлокластером участвуют в процессах восстановления.

Высококвалифицированно и подробно исследованы и сопоставлены с известными в литературе данными взаимодействия новых трис-иминовых комплексов с алкинами, приводящие к продукту [3+2] – циклоприсоединения с образованием двух C-S-связей, а также каталитические свойства новых комплексов в реакциях восстановления



нитробензола и фотохимического разложения воды. В качестве пожелания хотелось бы отметить, что экспериментальные данные каталитических экспериментов лучше представлять в табличном виде, где удобно сопоставлять и анализировать данные о конверсии, селективности и эффективности разных катализаторов и их аналогов.

Далее в диссертации обсуждается синтез и свойства четырехъядерных гетерометаллических кластеров состава  $\{M_3S_4M'\}$ , где  $M = Mo, W, M' = Cu(I), Pd(0), Ni(0)$ , при этом стоит отметить очень подробное изучение гетероядерных комплексов, содержащих  $Cu(I)$ , где в зависимости от количества вводимого в реакцию хлорида меди образуются четырехъядерные комплексы с разными противоионами – либо  $Cl^-$  в случае эквимольного соотношения реагентов, либо  $[CuCl_2]^-$  - в случае избытка хлорида меди. При этом выявлено влияние  $[CuCl_2]^-$  на отщепление  $CuCl$  от кластера при обработке последнего галогенидами или тиоцианатами тетраалкиламмониевых солей.

Далее автором приводится подробное изучение кинетики образования четырехъядерного кластера  $[[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$  на примере взаимодействия  $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$  с  $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ , однако для подтверждения корректности применения этого подхода было бы убедительным выделение образующегося комплекса в чистом виде.

В данной части диссертации также отсутствует обсуждение взаимодействия кластера вольфрама с  $Ni(0)$ , хотя в экспериментальной части эта реакция приводится.

Актуальным и интересным как с точки зрения прикладной, так и фундаментальной науки является изучение взаимодействия четырехъядерных кластеров  $\{Mo_3S_4Pd\}$  с фуллереном  $C_{60}$ , где автором впервые установлена координация фуллерена к кластеру. К сожалению, не удалось получить индивидуальные вещества, однако факт координации установлен однозначно. В качестве пожелания можно указать, что для разделения аддуктов с фуллереном наиболее часто используется колоночная хроматография, которая, возможно, позволила бы получить индивидуальные комплексы.

Несмотря на отмеченные недостатки и замечания, которые не носят принципиального характера, не затрагивают достоверности полученных экспериментальных данных и обоснованности сформулированных выводов, представленная диссертация выполнена на высоком профессиональном уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на актуальную тему, связанную с синтезом и изучением свойств трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров  $Mo$  и  $W$  с гетероциклическими дииминами.



Следует отметить, что Ларичевой Юлией Анатольевной проделана большая кропотливая работа, включающая синтез сложных полиметаллических систем, их выделение, а также выращивание кристаллов для РСА. Экспериментальную работу дополняют квантово-химические расчеты, проведенные диссертантом, что свидетельствует о высоком профессиональном уровне диссертанта.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Учитывая актуальность выполненных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденных Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, ее содержание соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 4. «Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а автор диссертационной работы *Ларичева Юлия Анатольевна* заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент

Старший научный сотрудник лаборатории  
металлоорганических и координационных  
соединений Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института органической и физической химии им.

А.Е. Арбузова

Казанского научного центра РАН,

к.х.н, доцент

elli@iopc.ru



Мусина Э.И.

Подпись Мусиной Э.И. заверено

Зав.канцелярией



Митрофанова А.И.