

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Гущина Артема Леонидовича «Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

Диссертационная работа А.Л. Гущина является продолжением исследований треугольных халькогенидных кластеров, которые были начаты в 1967 году в ИНХ СО РАН и продолжены в 1980-х годах прошлого века.

Актуальность темы диссертационного исследования А.Л. Гущина достаточно очевидна, принимая во внимание то, что на сегодняшний день трехъядерные халькогенидные кластеры Mo и W составляют наиболее обширное и хорошо изученное семейство кластерных соединений переходных металлов. В настоящее время достигнут прогресс в этой области, связанный с получением большого числа халькогенидных кластеров путем их модификации лигандами различного типа и исследованием функциональных свойств комплексов на их основе. Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама обладают широким спектром свойств, среди которых каталитические, электрохимические, магнитные, электрофизические, нелинейно-оптические и люминесцентные. Эти свойства подробно рассматриваются в диссертационной работе, что отражено в автореферате диссертации.

Целью исследований автора является разработка методов модификации треугольных халькогенидных кластеров Mo и W путем введения Se и Te к экваториальным и аксиальным атомам серы, а также получение координационных соединений, в том числе с дииминовыми лигандами.

✓
Следует согласиться с содержанием основных положений диссертации, выносимых на защиту.

Квалифицированный анализ достаточно обширного экспериментального материала обеспечил высокую аргументированность научных результатов проведенного исследования и свидетельствует о высокой требовательности диссертанта.

Автору принадлежит решающая роль в разработке экспериментальных подходов, интерпретации, обобщении результатов и написании статей. Значительная часть синтетической работы, а также исследования электрохимических и каталитических свойств проводилась автором или при его непосредственном участии.

Как следует из автореферата, автору в полной мере удалось раскрыть тему диссертационной работы. Достаточно ясно отражено содержание первой главы диссертации, представляющей собой литературный обзор. В первой части описаны смешанные халькогенидные моно- и полиядерные комплексы металлов, рассмотрены подходы к синтезу и особенностям строения комплексов такого типа. Далее описаны функциональные свойства треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама и их производных, обсуждаются данные об электронном строении, электрохимических, магнитных и каталитических свойствах комплексов на их основе. Приводятся данные о механизмах и кинетике реакций с участием трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама.

В литературном обзоре делаются заключения об актуальности данной тематики и определяются основные направления исследования.

Вторая глава посвящена методике эксперимента, собраны данные об исходных реагентах, использованных синтезах, оборудовании и методах исследования, а также приведены методики получения новых соединений.

В третьей главе представлена основная часть работы. Синтетическая часть содержит разработанный автором оригинальный подход самосборки, который позволяет синтезировать кластерные халькогениды с заменой

апикальных (наименее реакционноспособных) атомов халькогена (соединения I – VIII). В результате был получен ряд новых кластеров молибдена и вольфрама, в том числе аквакомплексы, образующие супрамолекулярные аддукты. Используя этот подход, получены теллурсодержащие дитиофосфатные комплексы, обладающие высокой реакционной способностью при взаимодействии с электрофильными реагентами.

Далее автор приводит описание методик синтеза кластерных комплексов молибдена и вольфрама с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином, а также их аналогами. В работе синтезирован и изучен большой ряд гомолитических и гетеролитических дииминовых комплексов $\{Mo_3S_7\}$ с различными моно- и полидентатными лигандами. Автор приводит результаты квантово-химического подхода, согласно которому в комплексах происходит смещение электронной плотности между π^* -орбиталями диимина и d -орбиталями металла. Например, впервые обнаружено обратимое восстановление кластеров $\{M_3Se_4\}^{4+}$ с фенантролином, в результате чего происходит присоединение трех электронов, которые поступают на низшие вакантные орбитали кластера.

В автореферате описаны электрохимические, люминесцентные, нелинейно-оптические и каталитические свойства полученных соединений.

Люминесцентные свойства изучались для комплексов молибдена, содержащих в качестве лигандов имидазо-фенантролиновые фрагменты. Установлена интересная особенность изученных соединений: при добавлении анионов Cl^- , Br^- и SCN^- происходит значительный батохромный сдвиг, тогда как другие анионы не влияют на флуоресцентные свойства. Это объясняется образованием водородной связи между анионом и N-H группой имидазольного кольца.

Электрохимическое восстановление воды исследовалось на TiO_2 – содержащем электроде, на поверхности которого адсорбировали дииминовый комплекс $\{Mo_3S_7\}$. Продукт необратимого электрохимического восстановления комплекса на поверхности электрода проявил себя как

эффективный катализатор образования водорода. Тот же комплекс оказался высокоактивен и стабилен в процессе фотокаталитического восстановления воды.

Комплексы $\{Mo_3S_4\}$ с производными бипиридина оказались высокоактивными катализаторами восстановления целого ряда нитроаренов молекулярным водородом. Галоген-замещенные нитроарены гидрируются без каких-либо процессов дегалогенирования. Олефиновые группы изученных субстратов не гидрируются, давая анилины с высокими выходами. С высокими выходами удается получить и некоторые гетероароматические амины.

В заключительной части третьей главы рассматривается реакционная способность трехъядерных комплексов, приводятся данные о кинетике и механизмах реакций.

Представляет интерес исследование реакционной способности комплексов $\{M_3S_4\}$ при взаимодействии с алкинами. Автором исследован широкий спектр полученных координационных соединений различных типов, обнаружены их нетривиальные свойства. Например, комплекс на основе молибдена высокоактивен, тогда как соответствующий комплекс на основе вольфрама не взаимодействует ни с одним из рассмотренных алкинов. Приведены убедительные кинетические (константы скоростей реакций) и термодинамические (рассчитанные энергии активации) причины особенностей образования гетеролептических комплексов.

Практическое значение диссертационной работы не вызывает сомнения. Комплексы $\{Mo_3S_4\}$ с бипиридином и его производными представляют собой гомогенные катализаторы восстановления нитрогруппы молекулярным водородом и могут быть использованы для практических целей. Процесс образования анилина и его производных протекает селективно (не затрагивает другие функциональные группы) и с большими выходами.

Образующиеся дииминовые комплексы с алкинами можно рассматривать в качестве промежуточных соединений процесса гидрирования тройной связи. Это важно для понимания механизма данной реакции и может быть использовано при исследовании других процессов и катализаторов.

Практическое значение могут иметь треугольные комплексы молибдена и вольфрама, приготовленные на поверхности носителя. Эти соединения перспективны как катализаторы гидрирования непредельных соединений. С их помощью можно исследовать такой важный эффект в катализе, как взаимодействие металл-носитель.

Проведенное Гущиным А.Л. исследование свидетельствует о том, что автор в достаточной мере владеет методами научного анализа, обладает высоким уровнем подготовки к проведению глубоких научных изысканий, имеет широкую эрудицию. Следует отметить большой объем проделанной экспериментальной работы и применение ряда современных физических методов исследования металлоорганических соединений.

Вместе с тем следует указать на определенные недостатки работы, которые могут послужить также пожеланиями для перспективных исследований автора.

1) В автореферате не упоминается, что изученные кластеры могут быть использованы в качестве прекурсоров ненанесенных гетерогенных катализаторов. Например, термическое разложение треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама с добавками солей кобальта или никеля может привести к образованию гетерогенных Ni-W-S катализаторов, активных в гидрогенизации ароматических соединений. В данном случае наиболее интересны соединения с большим содержанием серы, например, диимино-дитиолатные комплексы (соединения **XXXII**, **XXXIII** и **XXXIV**).

2) Рассмотренные в работе кластеры представляют интерес с точки зрения квантовой химии, что заслуживает более обстоятельного обсуждения

в работе и отражения в автореферате. Это относится, в частности, к комплексам, образующимся при взаимодействии $\{M_3S_4\}$ с алкинами.

Замечания, указанные выше, не снижают общего впечатления от работы, и содержание автореферата позволяет сделать вывод о том, что диссертационное исследование А.Л. Гушина «Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства» является самостоятельным, логическим, обоснованным и завершённым исследованием. Работа отличается научной новизной и существенным исследовательским вкладом в области теории и практики.

Автор диссертации, Гушин Артем Леонидович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия».

ВРИО директора ИНХС РАН,
д.х.н., профессор РАН
E-mail: max@ips.ac.ru; телефон: 8-(495)-955-42-01



А.Л. Максимов

Ведущий научный сотрудник лаборатории
Химии углеводов ИНХС РАН, д. х.н.
E-mail: serdkv@ips.ac.ru
Телефон: 8-(495)-647-59-29 доб. 3-49

С.И. Сердюков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН). 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.