

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

ГУЩИНА АРТЕМА ЛЕОНИДОВИЧА

**«ТРЕУГОЛЬНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА И
ВОЛЬФРАМА: ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ,
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА»**,

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Халькогенидные кластеры, образованные несколькими атомами металла, являются интересными объектами для изучения и применения в различных областях. Наиболее обширное и хорошо изученное семейство кластерных соединений ранних переходных металлов составляют треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама. За последние десятилетия достигнут большой прогресс в этой области, связанный с целенаправленной функционализацией этих кластеров с помощью лигандов различного типа (в том числе и редокс-активных) и исследованием функциональных свойств комплексов на их основе. Учитывая доступность таких значимых физических свойств как каталитические, электрохимические, магнитные, электрофизические, нелинейно-оптические и люминесцентные, данные кластерные комплексы достаточно подробно изучаются и разрабатываются новые методы получения различных функциональных производных на их основе. Таким образом, диссертационная работа Гущина А. Л., является актуальной и имеет практическую значимость.

Диссертационная работа Гущина А. Л. изложена на 344 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы из 539 наименований. Диссертация содержит 29 таблиц и 209 рисунков.

Во введении представлено обоснование актуальности работы, краткая характеристика практического применения исследованных систем, историче-

ская справка о возникновении и развитии данной тематики исследований. Установлены цели и основные задачи исследования, используемые для их решения. Также во введении автором даётся формулировка научной новизны, методологии и практической значимости полученных результатов, а также приводятся основные положения, выносимые на защиту, которые включают оригинальные данные по методам синтеза новых гомо- и гетеролептических комплексов с гетероциклическими дииминами, новый подход к синтезу смешанно-халькогенидных кластеров, уникальные сведения о реакционной способности теллурсодержащих комплексов, данные об электронном строении комплексов, электрохимическим и фотофизическим свойствам люминесцентных би- и трехъядерных комплексов, каталитические свойства дииминовых комплексов.

Первая глава, представляющая собой обзор литературных данных по развиваемой в диссертационной работе теме исследований, описывает методы синтеза, свойства и особенности строения смешанно-халькогенидных моно- и полиядерных комплексов металлов, а также электронное строение, электрохимические, магнитные и каталитические свойства комплексов на основе треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. На основе рассмотренного материала, автор делает выводы и описывает актуальность и значимость отдельного этапа исследований, которые были проведены в настоящей работе.

Вторая глава диссертации, представляющая собой описание экспериментальных данных и методик проведения эксперимента, содержит сведения об использованных реагентах, методиках проведения синтезов, включая механохимические и каталитические процессы, а также описание характеристик и марок использованного оборудования. Достаточно подробно описаны методики получения новых кластерных соединений, приведены их спектральные и физико-химические характеристики.

Третья глава диссертации посвящена обсуждению полученных результа-

тов, а именно описанию методик синтеза новых кристаллических структур на основе смешанно-халькогенидных кластерных соединений, включая производные кластерных комплексов молибдена и вольфрама с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридилем и их аналогами. При обсуждении свойств полученных соединений автором подробно описываются их физико-химические свойства и реакционная способность в различных процессах.

Одним из интересных подходов к получению халькогенидных кластеров является проведение высокотемпературных реакций из простых веществ, которые позволили получить новые, ранее неизвестные кластеры $\{M_3(\mu^3-S)(\mu^2-Se_2)_3\}^{4+}$ и $\{M_3(\mu^3-S)(\mu^2-Se)_3\}^{4+}$ ($M = Mo, W$). Также необходимо отметить получение автором супрамолекулярных и теллурсодержащих аддуктов на базе используемых в работе треугольных халькогенидных кластеров молибдена.

На основании проведенных экспериментальных исследований автору удалось получить новые значимые результаты химии неорганических соединений, а именно:

- Синтезированы новые комплексы, содержащие кластерные ядра $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_2)_3\}^{4+}$, $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3\}^{4+}$, $\{W_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se)_3\}^{4+}$, $\{Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-Se_{ax}S_{eq})_3\}^{4+}$, $\{Mo_3(\mu_3-O)_{0.5}(\mu_3-Se)_{0.5}(\mu_2-Te_2)_3\}^{4+}$ и $\{Mo_3(\mu_3-O)_{0.5}(\mu_3-S)_{0.5}(\mu_2-Te_2)_3\}^{4+}$, $\{W_3(\mu_3-Te)(\mu_2-Te_{ax}S_{eq})_3\}^{4+}$.
- Разработаны новые высокоэффективные методы синтеза нового семейства гетеро- и гомолептических комплексов молибдена и вольфрама на основе гетероциклических дииминов. Впервые получены комплексы, содержащие в своем составе одновременно π -акцепторные диимины и π -донорные дитиолаты.
- Проведено детальное исследование электронного строения и его взаимосвязи с редокс-поведением дииминовых комплексов $\{M_3Se_7\}$ и $\{M_3S_4\}$. Найдено, что эти комплексы способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению.

- Впервые обнаружена люминесцентная активность и сенсорные свойства комплексов молибдена с имидазофенантролиновыми и дипиридино-дитиолоновыми лигандами.
- На основе исследования нелинейно-оптических свойств дииминовых и диимино-дитиолатных би- и трехъядерных комплексов молибдена, предложены новые оптические ограничители на основе кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$.
- Показана возможность модификации наночастиц TiO_2 с помощью дииминовых комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ и обнаружена высокая фото- и электрокаталитическая активность полученных материалов в процессе восстановления воды с образованием водорода.
- Найдена высокая активность и селективность гомогенных катализаторов на основе дииминовых комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ в реакциях прямого гидрирования нитроаренов, содержащих другие потенциально восстанавливаемые функциональные группы (олефиновые, кетонные, сульфонамидные, цианидные, эфирные, амидные и др.), в соответствующие амины.
- Определены основные закономерности влияния состава и строения кластерного комплекса, а также природы алкина и растворителя на реакционную способность треугольных кластеров $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ в данных реакциях. Получены уникальные данные о кинетике и механизмах этих реакций. Проведено детальное исследование кинетики реакций лигандного обмена и динамических процессов, протекающих в растворах дитиофосфатных комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$.
- Впервые обнаружены взаимопревращения между комплексами $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ($\text{dbbpy} = 4,4'$ -ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин) и проведено кинетическое исследование этих

процессов. Установлено, что этот процесс деме­таллирования протекает по сложному механизму с участием внешнесферного аниона $[\text{CuCl}_2]^-$.

Таким образом, положения, выносимые на защиту, актуальность проведенного исследования, научная новизна, практическая значимость, а также основные результаты и выводы работы являются значимыми, достоверными и не вызывают сомнений. Результаты каталитических экспериментов могут послужить основой для создания новых типов катализаторов для получения труднодоступных и практически значимых производных тонкого органического и нефтехимического синтеза.

Экспериментальный материал, изложенный в диссертационной работе, представлен грамотно и излагается хорошим научным языком. Работа прекрасно и легко читается, описание хода исследования является связанным и прекрасно отражает основную цель, задачи и результаты проведенного исследования.

Однако по диссертационной работе есть ряд незначительных замечаний, которые можно больше рассматривать, как некоторые рекомендации.

1. Немного сбита нумерация страниц в Содержании, так например раздел 1.2.2.1.3., описывающий фото- и электрокаталитические системы на основе трехъядерных кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ и $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$ в содержании значится на странице 67, в то время как в самой работе он находится на странице 69.
2. При обсуждении результатов проведенных экспериментов автор описывает электрохимические исследования. Однако было бы неплохо увидеть более детальное описание электрохимических свойств синтезированных ранее кластеров в первой главе, посвященной описанию литературных данных.
3. Диссертант приводит описание каталитических тестов гидрирования, однако, известно, что оксиды переходных металлов способны во многих случаях катализировать процессы дегидрирования алканов, что является важной задачей современной нефтехимической промышленности. Таким

образом, возникает вопрос - проводились ли автором настоящей диссертации или другими авторами ранее каталитические тесты дегидрирования алканов или каких-либо других органических соединений под действием исследованных в работе треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама?

4. На рисунке 148 диссертантом приводится ЦВА кривая комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]\text{Cl}$, для которого, по утверждению автора, наблюдается наличие обратимой редокс-пары при $E_{1/2} = -0.41 \text{ В}$ (отн. Ag/AgCl). Однако возникает вопрос, почему для данного комплекса разница потенциалов пиков восстановления-окисления равна ориентировочно 100 мВ, что значительно превышает значение 59 мВ, характерное для обратимого одно-электронного переноса?
5. По тексту диссертации встречаются небольшие опечатки и неточности и, по мнению оппонента, выводы могли бы быть изложены в более компактной форме.

Следует отметить, что указанные замечания не оказывают влияния на общее положительное впечатление о проведенной работе, полученных экспериментальных результатах и сделанных научных выводах, которые основаны на детальном, скрупулезном разборе экспериментально полученных данных и обобщении материала с учетом ранее известных литературных данных. Автореферат диссертации и опубликованные работы, отраженные в 29 статьях в отечественных и зарубежных изданиях, полностью отражают основное содержание представленной к защите работы.

Таким образом, представленная к защите диссертация Гущина А.Л. на тему «Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства» является законченной научно-исследовательской работой, в которой решена важная задача неорганической химии, связанная с разработкой новых оригинальных подходов к получению новых кластерных соединений

на основе халькогенидных трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама, обладающих практически полезными свойствами, и соответствует паспорту специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

На основании вышеизложенного, считаю, что диссертация Гуцина А.Л. «Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а её автор, Гуцин Артем Леонидович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент,

заместитель директора по науке, главный научный сотрудник ФГБУН Института органической и физической химии им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессор

Яхваров Дмитрий Григорьевич

420088 Казань, ул. Арбузова, д.8,

Институт органической и физической химии им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН,
Яхваров Дмитрий Григорьевич.

Тел. +7 (917) 250 9195, e-mail: yakhvar@iopc.ru

22 сентября 2017 г., Казань

Ученый секретарь ФГБУН Института органической и физической химии
им.А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, доктор химических наук

Романова Ирина Петровна

Подпись Яхварова Д.Г.

ЗАВЕРЯЮ Романовой И.П.

ЗАВЕДУЮЩИЙ
КАНЦЕЛЯРИЕЙ И.П.

«22» сентября 2017 г.