

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

Гущина Артема Леонидовича

**«Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама:  
целенаправленная модификация, реакционная способность  
и функциональные свойства»»,**

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

Диссертация Гущина А.Л. посвящена синтезу и исследованию химических и физико-химических свойств треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама. Химия этого класса соединений интенсивно развивается уже 50 лет, и существенный вклад в ее становление был внесен сотрудниками ИНХ СО РАН. Следует подчеркнуть, что важнейшим этапом этого развития призвана стать представленная диссертационная работа. Основные усилия исследователей на начальных этапах изучения химии такого рода трёх-ядерных кластеров были направлены на синтез и установление структурных особенностей полученных соединений. Было показано, что кластерные комплексы обладают уникальными химическими свойствами, которые, зачастую, не укладываются в общепринятые понятия, основанные на представлениях о химии моноядерных соединений. Важнейшим этапом дальнейшего развития должна была стать разработка методов модификации кластеров, позволяющая получать соединения с новым составом ядра и функционализированным лигандным окружением. В связи с этим считаю, что разработка методов синтеза и химической модификации треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама, равно как и подробное исследование возможности использования вышеуказанных соединений в качестве функциональных материалов или катализаторов различных химических превращений является **актуальной** задачей не только неорганической, но и координационной, элементоорганической и органической химии.

Главной **целью** диссертационной работы являлась разработка синтетических подходов для направленной модификации треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама путем изменения их внутренней структуры (введение атомов халькогена разной природы или координация ионов  $\text{Cu}^+$  к  $\mu_2$ -мостиковым атомам серы) и внешнего окружения с помощью координации гетероциклических дииминов и ряда других лигандов. Решение данной проблемы проводилось в рамках нескольких задач: поиск новых подходов для получения смешаннохалькогенидных кластеров молибдена

и вольфрама, разработка методов синтеза новых комплексов с гетероциклическими дииминами, детальное исследование строения, электронной структуры, электрохимических, магнитных, люминесцентных, нелинейно-оптических и каталитических свойств новых соединений, изучение реакционной способности в ряде химических превращений.

Диссертация изложена в классической компоновке на 344 страницах машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 539 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа включает 29 таблиц и 209 рисунков.

Во **введении** формулируется актуальность исследования, цель и конкретные задачи диссертации, научная новизна, методология работы, теоретическая и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту. Проведена оценка личного вклада соискателя.

В **первой главе** (Литературный обзор) собраны известные в научной литературе сведения, касающиеся предмета предстоящего исследования. Материал разбит на три части. Первая посвящена синтезу смешаннохалькогенидных неорганических и координационных соединений. Во второй обсуждаются электронное строение, электрохимические, магнитные и каталитические свойства треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама и их гетерометаллических производных. Механизмы и кинетические особенности реакций с участием трёхъядерных кластеров молибдена и вольфрама собраны в третьем подразделе. На основе анализа литературных данных по окончании каждой из частей делается заключение об актуальности данной тематики и определяются основные направления исследования.

Во **второй главе** (Экспериментальная часть) описаны применяемые в работе методы физико-химического анализа, приведены методики проведенных экспериментов, а также характеристики всех новых синтезированных соединений.

**Научная новизна** рассматриваемой диссертации раскрывается в выводах, полученных в **третьей** главе работы.

- Установлено, что метод самосборки в присутствии двух различных халькогенов приводит к избирательному образованию кластеров, содержащих более легкий  $\mu_3$ -халькоген.
- Впервые удалось получить два связевых изомерных комплекса, содержащих различным образом координированный лиганд  $\mu_2$ -SSe.
- Разработан метод замещения экваториальных атомов теллура на серу в кластерах, содержащих катион  $[M_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]^+$  (M = Mo, W), в реакциях последнего с  $S_2Cl_2$  или  $Br_2$ , что позволило впервые получить соединения с лигандом  $TeS^{2-}$ .

- Впервые успешно реализована идея получения кластеров, координированных редокс-активными лигандами, такими как дипиридил, фенантролин и его производные. Синтезированы уникальные диимино-дитиолатные комплексы  $\{Mo_3S_7\}$ , которые сочетают в себе как  $\pi$ -акцепторные, так и  $\pi$ -донорные лиганды. Методом ЦВА показано, что гомолептические дииминовые комплексы кластеров  $\{M_3Se_7\}$  и  $\{M_3S_4\}$  способны к обратимому одно-, двух или трёхэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах.
- Обнаружено, что эмиссия комплексов с имидазо-фенантролиновыми лигандами обусловлена внутрилигандными переходами (ILCT), при этом положение полосы эмиссии весьма избирательно чувствительно к присутствию некоторых анионов. Полученные соединения являются первыми примерами модификации треугольных кластеров молибдена и вольфрама координацией люминесцентно-активных лигандов.
- Обнаружены нелинейно-оптические свойства ряда гетеролептических дииминовых и диимино-дитиолатных комплексов на основе кластеров  $\{Mo_2O_2S_2\}$ ,  $\{Nb_2S_4\}$  и  $\{Mo_3S_7\}$ . Установлено, что комплексы  $\{Nb_2S_4\}$  и  $\{Mo_3S_7\}$  являются оптическими ограничителями лазерного излучения. Предложены условия модификации соединений, позволяющие управлять значением отношения эффективного поперечного сечения с возбужденного состояния ( $\sigma_{eff}$ ) к поперечному сечению с основного состояния ( $\sigma_0$ ).
- Разработан материал, представляющий собой наночастицы  $TiO_2$ , с сорбированными на них дииминовыми комплексами  $\{Mo_3S_7\}$ , которые после восстановления обладают высокой фотокаталитической активностью в процессе образования водорода из воды под действием видимого излучения.
- Обнаружена и экспериментально доказана высокая активность и селективность гомогенных катализаторов на основе дииминовых комплексов  $\{Mo_3S_4\}$  в реакциях гидрирования функционализированных нитроаренов под действием молекулярного водорода. Разработанные каталитические системы позволяют избирательно, с высокими выходами, восстанавливать нитропроизводное до соответствующего амина, не затрагивая непредельные, эфирные, цианидные, карбонильные и амидные группы.
- Выполнен подробный кинетический анализ реакций лигандного обмена и динамических процессов с участием диэтилдитиофосфатных комплексов  $\{M_3S_4\}$ . Для указанных реакций, а также процессов образования и разрушения медьсодержащих кубановых кластеров определены константы скоростей, термические параметры активационных процессов. Предложены механизмы реакций, отвечающие наблюдаемым кинетическим закономерностям.

- Всестороннее изучение реакций ацетилацетонатных и дииминовых комплексов  $\{M_3S_4\}$  с различными алкинами, в том числе и с применением методов химической кинетики, позволило установить для этих реакций механизм [3+2] циклоприсоединения.

**Научная и практическая значимость** диссертационной работы представляются весьма оригинальными и сомнений не вызывают. Они заключаются в разработанных методиках синтеза новых трёхядерных треугольных кластеров молибдена, вольфрама и их производных, установленных для них структурных и спектральных характеристиках, а также полученных данных о ценных свойствах синтезированных соединений в качестве функциональных материалов и катализаторов различных химических, электрохимических и фотохимических процессов.

**Достоверность** полученных в работе результатов определяется данными исчерпывающего набора физико-химических методов исследования, которые были использованы автором при выполнении работы.

Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в высокорейтинговых научных журналах (29 статей), представлены на конференциях высокого уровня (32 тезисов докладов) и хорошо известны научной общественности.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Основные результаты исследований получены и обобщены лично автором.

Диссертация Гущина А.Л. является работой, которая внесла существенный вклад в развитие современных представлений о химии кластеров, что позволяет классифицировать данную диссертационную работу как **крупное научное достижение** в области неорганической химии.

Существенных замечаний к работе нет, однако есть ряд вопросов и предложений, которые носят исключительно рекомендательный характер и не снижают общее хорошее впечатление от исследования:

1) Литературный обзор диссертации содержит исчерпывающий массив информации о предмете исследования. В то же время, он представляется излишне подробным по части рассматриваемых вопросов, что привело к избыточному объёму (100 страниц). Кроме того, хотелось бы видеть у диссертанта более критический анализ представляемых литературных сведений. Так, при прочтении у оппонента возникали несогласия с некоторыми из приведенных утверждений и выводов.

2) При синтезе смешаннохалькогенидных кластеров автор в ряде случаев получает смесь различных соединений, которые не удается разделить хроматографически, а затем они сокристаллизуются в одном кристалле (например, **V**, **VI**, **X** – **XIII** и др.). В данном случае, на мой взгляд, некорректно говорить о данном кристалле, как об индивидуальном соединении. Во-первых, это приводит к химическим курьёзам типа катиона  $[W_3S_{1.5}Se_{2.5}Cl_{1.5}(H_2O)_{7.5}]^{2.5+}$  (страница 152), имеющего дробный заряд. Во-вторых, возникает закономерный вопрос об истинном составе смеси веществ в продуктах реакции. РСА позволяет получить состав для единственного кристалла, СН-анализ нечувствителен к таким вариациям состава на фоне больших молекулярных масс неопределяемых элементов, а ЯМР на ядрах с низким содержанием магнитного изотопа не дает корректной количественной информации.

3) Автором найдено элегантное решение для получения двух связевых изомеров **VII** и **VIII**, различающихся расположением серы и селена в экваториальных позициях кластерного катиона. Расчеты методом DFT показали, что изомер с атомами селена в экваториальных позициях немного более устойчивый. В связи с этим возникает вопрос. Возможно ли получение более стабильного изомера из менее стабильного путём отжига?

4) На странице 171 сообщается о получении парамагнитных соединений типа  $[Mo_3S_7(\text{дитиолат})_3]$ , обладающих основным триплетным состоянием. Этому утверждению противоречит низкое значение  $\chi_{\text{M}}T$  при комнатной температуре наряду с его значительным уменьшением с понижением температуры, что указывает на присутствие антиферромагнитного обменного взаимодействия между неспаренными электронами и на основное синглетное спиновое состояние.

5) Автор сообщает о неудачных попытках получения полностью окисленных форм комплексов **XIV** и **XV**. При этом в качестве окислителя применялся молекулярный йод, который является весьма мягким окислителем. Из текста непонятно, осуществлялись ли попытки проведения реакций с более сильными окислителями.

6) Расчеты методом DFT для продукта трёхэлектронного восстановления катиона  $\{[Mo_3S_7(\text{phen})_3]Br\}^{3+}$  выполнялись для дублетного спинового состояния. Проводились ли расчеты для этого соединения в квадруплетном спиновом состоянии, и если нет, то почему? Схожий вопрос касается аниона  $[Mo_3S_4Cl_3(\text{phen})_3]^-$  - выполнялись ли расчеты для триплетного состояния?

7) Самая длинноволновая полоса в ЭСП соединения **XXXI** интерпретируется как перенос заряда между глубоколежащей ВЗМО-11 и НСМО. Почему в спектре отсутствуют полосы, отвечающие переносу с более высоколежащих ВЗМО? Не наблюдаются ли такие полосы в ближнем ИК-спектре? Возможно ли построение корреляции между величиной

гипсохромного сдвига длинноволновой полосы и эмпирическим параметром полярности растворителя ( $E_T$ )?

8) Автором предложена оригинальная методика получения дипиридилных и фенантролиновых комплексов через промежуточные кластеры с координированной тиомочевинной. Однако с точки зрения термодинамики по совокупности реакций (рисунки 136 и 140) их образование является совершенно необязательным. К сожалению, от читателя диссертации скрыт весь логический цикл рассуждений, приведший к успеху и делающий синтез соединений с тиомочевинной необходимым.

9) Чувствительность люминесцентных свойств комплекса с имидазофенантролиновым лигандом по отношению к анионам объясняется с точки зрения возможности избирательного формирования водородных связей. В то же время с трудом можно представить, что фторид, гидроксид и карбоксилат анионы обладают одинаковой способностью к образованию такой связи (сдвиг в спектре испускания практически не изменяется), в то время как хлорид, бромид и тиоцианат анионы такой связи не образуют вовсе.

10) Диссертация оформлена аккуратно и содержит незначительное количество опечаток. В то же время есть несколько замечаний по оформлению диссертации:

- в названии подразделов «Результатов и обсуждений» желательно приводить ссылки на исходные публикации соискателя;
- нумерация страниц в оглавлении расходится с основным текстом;
- использование арабских цифр при нумерации соединений предпочтительнее перед римскими;
- рисунки с отображением молекулярных структур синтезированных соединений выполнены в различном стиле;
- встречаются неудачно переведенные иностранные или «жаргонные» термины. Например, алкин «внутренний» вместо «интернальный», соединение «светит» вместо «излучает».

Замечания к работе принципиального характера не имеют и не влияют на общую положительную оценку.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия по областям исследования: 1) Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 2) Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3) Химическая

связь и строение неорганических соединений; 4) Реакционная способность неорганических соединений в различных агрегатных состояниях и экстремальных условиях; 5) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 7) Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

Можно заключить, что диссертация **Гущина А.Л. «Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства»** удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям в “Положении о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденном Правительством Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, **Гущин Артем Леонидович** заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности **02.00.01 – неорганическая химия**.

Официальный оппонент,  
ведущий научный сотрудник лаборатории химии элементоорганических соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений),  
профессор РАН,  
Пискунов Александр Владимирович

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Тел.: 8 (831) 462-76-82; E-mail: [pial@iomc.ras.ru](mailto:pial@iomc.ras.ru)

Пискунов А.В.



«05» октября 2017 г.

**Подпись А.В. Пискунова заверяю:**

Ученый секретарь ИМХ РАН,  
кандидат химических наук




К.Г. Шальнова