

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института неорганической химии имени А.В. Николаева  
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО  
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Гущина Артема Леонидовича**  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 25 октября 2017 года № 9

О присуждении *Гущину Артему Леонидовичу*, гражданину Российской Федерации ученой степени доктора химических наук.

Диссертация *«Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства»* в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 28 июня 2017 г., протокол № 5 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), ФАНО (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель *Гущин Артем Леонидович*, 1981 года рождения, на момент защиты диссертации является старшим научным сотрудником лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН. В 2007 г. защитил кандидатскую диссертацию *«Синтез и реакционная способность новых халькогенидных кластерных комплексов тантала, молибдена и вольфрама»* по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) в диссертационном совете Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза комплексных соединений в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

*Официальные оппоненты:*

- *Кукушкин Вадим Юрьевич*, гражданин России, доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой физической органической химии ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург;
- *Яхваров Дмитрий Григорьевич*, гражданин России, доктор химических наук, профессор РАН, заместитель директора по научной работе, главный научный

сотрудник лаборатории металлоорганических и координационных соединений ФГБУН Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань;

– *Пискунов Александр Владимирович*, гражданин России, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории химии элементоорганических соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород; дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация* – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва, в своем **положительном заключении**, утверждённом директором ИОНХ РАН член-корреспондентом РАН Ивановым Владимиром Константиновичем и подписанном д.х.н., профессором Пасынским Александром Анатольевичем указала, что: «...диссертация Гущина А.Л. на соискание ученой степени доктора наук полностью соответствует правилам ВАК, являясь научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как новое крупное научное достижение. Нет сомнений, что диссертация Гущина А.Л. полностью соответствует пункту 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а автор, показавший себя блестящим синтетиком, а также высококвалифицированным и креативным исследователем заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук».

Отзыв на диссертацию и автореферат Гущина А.Л. заслушан и утвержден на заседании Секции Ученого Совета ИОНХ РАН (протокол № 5 от 21 сентября 2017 года).

По теме диссертации соискатель имеет 29 работ, опубликованных в рецензируемых научных журналах, из них 9 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 20 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 234 стр. (14,6 печ. л.), 32 работы опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; публикаций в электронных научных изданиях нет.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

**1. Gushchin A.L., Ooi B.-L., Harris P., Vicent C., Sokolov M.N. Synthesis and characterization of mixed chalcogen triangular complexes with new  $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3^{4+}$  and  $\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3^{4+}$  (M = Mo, W) cluster cores // Inorg. Chem. 2009. V. 48. P. 3832-3839.**

2. Recatalá D., Llusar R., Gushchin A.L., Kozlova E.A., Laricheva Y.A., Abramov P.A., Sokolov M.N., Gómez R., Lana-Villarreal T. Photogeneration of Hydrogen from Water by Hybrid Molybdenum Sulfide Clusters Immobilized on Titania // *ChemSusChem*. 2015. V. 8. P. 148-157.

3. Bustelo E., Gushchin A.L., Fernandez-Trujillo M.J., Basallote M.G., Algarra A.G. On the Critical Effect of the Metal (Mo vs. W) on the [3+2] Cycloaddition Reaction of  $M_3S_4$  Clusters with Alkynes: Insights from Experiment and Theory // *Chem. Europ. J.* 2015. V. 21. P. 14823-14833.

4. Pedrajas E., Sorribes I., Gushchin A.L., Laricheva Y.A., Junge K., Beller M., Llusar R. Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes Catalyzed by Molybdenum Sulphide Clusters // *ChemCatChem*. 2017. V. 9. P. 1128-1134.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, 6 – с замечаниями, 2 – без замечаний. Отзывы поступили от: *д.х.н. Перекалина Д.С.*, старшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (г. Москва); *д.х.н., профессора РАН Максимова А.Л. и д.х.н., Сердюкова С.И.*, ВРИО директора и ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, соответственно (г. Москва); *д.х.н., доцента Мустафиной А.Р.*, заведующей лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (г. Казань); *д.х.н., член-корреспондента РАН Федюшкина И.Л.*, директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (г. Нижний Новгород); *к.х.н., доцента Тимошкина А.Ю.*, доцента с возложением исполняющего обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного университета (г. Санкт-Петербург); *д.х.н. Холдеевой О.А.*, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск); *д.х.н., член-корреспондента РАН Горбуновой Ю.Г.*, главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва); *д.х.н., профессора Вацадзе С.З.*, профессора кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Большинство *замечаний к автореферату* имеют уточняющий и рекомендательный характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа А.Л. Гущина **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к докторским диссертациям, а её автор А.Л. Гущин заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации* обосновывается компетентностью оппонентов и ведущей организации в области синтеза и исследования физико-химических свойств неорганических и координационных соединений. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- *развита* синтетическая химия треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама с целью модификации структуры кластерного ядра (путем селективного введения атомов халькогена разной природы в определенные положения) и его координационного окружения (путем координации лигандов с заданными свойствами), направленная на разработку новых функциональных материалов с люминесцентными, нелинейно-оптическими и каталитическими свойствами;
- *синтезированы* новые смешанно-халькогенидные трехъядерные кластерные комплексы из простых веществ в присутствии двух разных халькогенов. Установлено, что кластерное ядро собирается вокруг меньшего по размеру атома халькогена, который занимает позицию максимальной связности ( $\mu_3$ ). *Впервые получены* два изомерных комплекса, отличающихся способом координации лиганда  $\mu_2$ -SSe, что является новым, особым типом связевой изомерии;
- *обнаружена* высокая реакционная способность мостиковых теллуридных лигандов в диэтилдитиофосфатных (**dtp**) комплексах  $[M_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_2)_3(\text{dtp})_3]^+$  ( $M = Mo, W$ ) по отношению к электрофильным реагентам. Реакции этих комплексов с  $S_2Cl_2$  или  $Br_2$  приводят к замещению теллура на серу преимущественно в экваториальных положениях. Полученные комплексы являются первыми примерами структурно-охарактеризованных соединений с неорганическим лигандом  $TeS^{2-}$ ;
- *разработаны* методы синтеза нового семейства гомо- и гетеролептических комплексов на основе кластеров  $\{M_3Q_7\}$  ( $M = Mo, W; Q = S, Se$ ) и  $\{M_3S_4\}$  с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их производными. *Синтезированы* уникальные диимино-дителилатные комплексы  $\{Mo_3S_7\}$ , которые сочетают в себе природу как  $\pi$ -акцепторного (диимин), так и  $\pi$ -донорного (дителилат) лиганда.

*Показано*, что гомолептические комплексы кластеров  $\{M_3Se_7\}$  и  $\{M_3S_4\}$  способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах;

– *определены* фотофизические параметры люминесценции (квантовый выход, время жизни, константы скорости излучательного и безызлучательного процессов) 1H-имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролина-2-[3,4-бис(додецилокси)фенил] и гетеролептических кластерных комплексов на его основе. *Установлено*, что эмиссия комплексов обусловлена внутрелигандными переходами;

– *проведено* сравнительное исследование линейных и нелинейных оптических свойств 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;

– *показано*, что дииминовые комплексы  $\{Mo_3S_7\}$  способны сорбироваться и восстанавливаться на поверхности наночастиц  $TiO_2$  с образованием катализатора, который уменьшает перенапряжение выделения водорода из воды. *Установлено*, что модифицированные дииминовыми комплексами  $\{Mo_3S_7\}$  наночастицы  $TiO_2$  проявляют фотокаталитическую активность в процессе получения водорода из воды в присутствии смеси  $Na_2S/Na_2SO_3$  в качестве источника электронов;

– экспериментально *доказана* высокая активность и селективность гомогенных катализаторов на основе дииминовых комплексов  $\{Mo_3S_4\}$  в реакциях восстановления функционализированных нитроаренов молекулярным водородом. Разработанная методика позволяет получать производные анилина, содержащие синтетически значимые функциональные группы (алкильные, гидроксидные, галогенидные, олефиновые, цианидные, эфирные, амидные и др.), с выходами до 99%. *Доказано* сохранение кластерного ядра в этих каталитических процессах;

– *проведено* систематическое исследование реакций ацетилацетонатных и дииминовых комплексов  $\{M_3S_4\}$  с различными алкинами. *Установлено*, что первая стадия реакций протекает по механизму (3+2)-циклоприсоединения, при котором формирование двух связей C-S происходит одновременно.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- *получены* фундаментальные знания о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, электрохимических, люминесцентных, электрофизических, нелинейно-оптических и каталитических свойствах, а также реакционной способности новых комплексов на основе треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама;

- *разработаны* методики синтеза гетеро- и гомолептических халькогенидных кластерных комплексов с гетероциклическими дииминами, которые носят универсальный характер и могут быть распространены на получение комплексов с широким набором лигандов и использованы для селективного получения смешанно-лигандных комплексов;

- *получена* новая информация о реакционной способности дииминовых комплексов по отношению к алкинам, представляющая теоретический интерес и способствующая развитию представлений о путях активации органических молекул на металл-сульфидных системах;
- *данные* по кристаллическим структурам полученных соединений *депонированы* в Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

- *обнаружена* избирательность взаимодействия комплексов на основе кластеров  $\{Mo_3S_7\}$  по отношению к ионам галогена, проявляющаяся в сдвиге полосы эмиссии, которая может быть использована для создания новых сенсоров на галогенид-ионы;
- *данные* о каталитической активности дииминовых комплексов в процессах фоторазложения воды и восстановления нитроаренов можно использовать при разработке новых каталитических систем, в частности, для получения малодоступных и синтетически важных производных анилина в присутствии большого набора других функциональных групп.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

*в работе использовались* современные физико-химические методы для установления состава, строения и физико-химических свойств комплексов на основе халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама, включая методы колебательной спектроскопии, электронной спектроскопии поглощения, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, циклической вольтамперометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, рентгеноструктурного, рентгенофазового, элементного и термогравиметрического анализа. Полученные различными методами данные согласуются между собой, формируя непротиворечивую картину строения и свойств изучаемого класса соединений.

*результаты получены* на достаточном количестве образцов и не противоречат общепринятым закономерностям строения и реакционной способности кластерных и координационных соединений.

*корректность математических моделей,* использованных для расчета термодинамических и кинетических параметров, подтверждена методами статистического анализа.

*проведена* апробация работы на научных конференциях различного уровня, включая специализированные международные; результаты работы перед публикацией успешно прошли рецензирование в тематических научных журналах.

**Личный вклад соискателя состоит в том, что:** цель и задачи работы, а также пути их решения определены и сформулированы самим автором с учетом советов д.х.н., профессора РАН М.Н. Соколова (ИНХ СО РАН) и профессора Р. Юсар (Университет Хайме Первого, Кастельон, Испания). 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. Часть экспериментальной работы выполнена соискателем в группе профессора Розы Юсар. Под руководством автора защищены кандидатская диссертация (к.х.н. Ю.А. Ларичева, ИНХ СО РАН) и дипломные работы (к.х.н. Ю.А. Ларичева, Я.С. Фоменко, Н.Ю. Шмелев, НГУ).

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 25 октября 2017 г., протокол №9, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой проведено детальное исследование реакционной способности и функциональных свойств халькогенидных трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама, что имеет существенное значение для разработки новых материалов на их основе и вносит вклад в современную неорганическую химию; принято решение присудить *Гущину Артему Леонидовичу* ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 28 (двадцать восемь) человек, из них 8 (восемь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 28 (двадцать восемь), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета  
д.х.н., чл.-к. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н.  
25.10.2017г.

Надолинный Владимир Акимович

