

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
член-корр. РАН д.х.н. А.А. Трифонов



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Шмелева Никиты Юрьевича «Синтез и реакционная способность новых трех- и четырехъядерных кластерных комплексов $\{M_3S_4\}$ и $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M = Mo, W$; $M' = Pd, Pt$)»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Шмелева Н.Ю. посвящена синтезу и изучению свойств новых сульфидных кластерных соединений молибдена и вольфрама с ядром $\{M_3S_4\}$ или $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M = Mo, W$; $M' = Pd, Pt$). Кластеры $\{M_3S_4\}$ декорированы хемилабильными лигандами, которые содержат в своем атомы, отличающиеся донорной способностью и прочностью связи с металлом (фосфор и сера). Соединения такого рода могут представлять интерес в качестве объектов для исследования в области гомогенного катализа, нелинейной оптики и бионеорганической химии. Гетерометаллические кубановые комплексы $\{M_3M'S_4\}$ интересны тем, что способны координировать некоторые нетривиальные лиганды, в частности $As(OH)_3$, $P(OH)_3$ и $HP(OH)_2$. Системы на основе комплексов с таким кластерным ядром могут сыграть важную роль в решении проблемы получения фосфорорганических соединений напрямую из белого фосфора. На основании этих фактов можно считать, что представленная диссертационная работа представляет собой актуальное исследование, направленное на синтез, изучение свойств и закономерностей производных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама.

Научная новизна и значимость работы заключается в том, что были синтезированы и исследованы при помощи различных физико-химических методов (РСА, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия) новые трехъядерные сульфидные комплексы $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$) с фосфино-серными

лигандами и четырехъядерные комплексы $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M' = Pd, Pt$) с дииминовыми и ацетилацетонатными лигандами. Была изучена их каталитическая активность в процессе восстановления нитробензола с образованием анилина при помощи Ph_2SiH_2 (для трехъядерных комплексов) и реакции белого фосфора с водой (для кубановых комплексов). Была установлена связь хемилабильности лиганда в зависимости от его строения и типа металла, а также найдена корреляция между хемилабильным поведением лиганда и его каталитической активностью.

Диссертация Шмелева Н. Ю. построена по классической схеме и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы из 201 источника. Работа представлена на 131 странице машинописного текста и содержит 100 рисунков и 9 таблиц.

Во **введении** автором обоснована актуальность темы исследования, показана её степень разработанности, обозначена цель диссертационной работы и сформулированы конкретные задачи, названа практическая и теоретическая значимость работы, приведены методология и методы диссертационного исследования, а также выносимые на защиту положения.

Литературный обзор разделен на две смысловые части, в первой из которых собраны сведения о комплексах переходных металлов с хемилабильными P,Q-донорными лигандами (Q - халькоген). Также в ней затронуты кластерные комплексы с различными хемилабильными лигандами. Изложены аспекты синтеза, особенности строения описанных комплексов, обсуждаются каталитические их свойства и, собственно, хемилабильное поведение лигандов в них. Во второй части обзора представлено описание комплексов металлов платиновой группы с лигандом P_4 и его производными. Перечислен ряд соединений нетривиального строения, а также представлена роль подобных соединений в прикладных сферах (в частности, в катализе). В целом литературный обзор достаточно полно освещает текущее состояние дел в данных областях.

В **экспериментальной части** даны сведения об используемых методах, описаны методики синтеза 10 новых соединений, приведены параметры кристаллических ячеек для 7 соединений, их спектроскопические данные и данные элементного анализа, экспериментальные детали изучения хемилабильных свойств лигандов, каталитических реакций восстановления нитробензола и взаимодействия с белым фосфором.

Обсуждение результатов содержит описание синтеза трехъядерных сульфидных комплексов молибдена и вольфрама с хемилабильными лигандами, а также гетерометаллических комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$ с дииминовыми и ацетилацетонатными

лигандами. Представлен анализ рентгеноструктурных и спектроскопических данных новых соединений. Обсуждаются данные ИК спектров, спектров ЯМР, результаты масс-спектрометрии. Приведены данные DFT расчетов по хемилабильному поведению, которые согласуются с экспериментально полученными результатами на качественном уровне. Для кластеров $\{Mo_3M'S_4\}$ обсуждается их взаимодействие с белым фосфором в различных условиях, в ходе которого происходит активация и гидролиз молекулы P_4 с образованием фосфорсодержащих продуктов.

В заключении диссертации сформулированы основные выводы, полученные автором в ходе научно-исследовательской работы.

Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Из полученных результатов следует особо отметить следующие: синтез серии новых комплексов $\{M_3S_4\}$ ($M = Mo, W$), изучение хемилабильного поведения фосфа-тио-лигандов, а также получение новых кубановых комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$ и исследования их влияния на активацию белого фосфора.

По тексту диссертационной работы можно сделать некоторые замечания и предложения:

1. Для оценки хемилабильности P-S лигандов автором использована реакция вытеснения донорного атома серы из координационной сферы металла под действием хлорид-иона. К сожалению, при расчете констант равновесия не была учтена концентрация Cl^- , поэтому полученные численные значения нуждаются в корректировке. Кроме того, следует отметить, что для определения даже приблизительной константы равновесия требуется провести измерения в нескольких точках (т.е. при разной концентрации добавленного хлорид-иона).
2. Для исследования каталитической активности полученных комплексов автором была использована реакция восстановления нитробензола в анилин. Однако, со времен открытия Зининым подобного процесса 180 лет назад и его широкого применения для получения красителей и лекарственных препаратов решение этой задачи несколько утратило актуальность. Было бы целесообразно выбрать для каталитического восстановления более сложные объекты, в простейшем случае – нитросоединения содержащие различные функциональные группы.
3. После проведения каталитических экспериментов автором были зарегистрированы спектры ЯМР ^{31}P реакционной смеси и обнаружено, что вне зависимости от используемого исходного комплекса в них наблюдается один и тот же сигнал при 48.5 м.д. Сложно представить, что этот факт можно объяснить образованием

водородных связей кластера с силаном $\text{Si-H}\cdots\text{Cl}$, так как этот предлагает автор. Во-первых, связи $\text{Si-H}\cdots\text{Cl}$, как правило, крайне слабы (как и аналогичные водородные связи $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$). Во-вторых, сложно ожидать, что такие связи будут сильно изменять спектры ЯМР на ядрах фосфора. Но самое главное, неясно как образование водородных связей с *разными* соединениями может приводить к одному и тому же сигналу в спектре. Возможным альтернативным объяснением, может быть частичная диссоциация хемилабильных лигандов с сохранением связей Mo-P и разрывом связей Mo-S . В этом случае каркас всех трех кластеров становится идентичным и для них действительно может наблюдаться один и тот же сигнал в спектре ЯМР ^{31}P .

4. Текст диссертации и автореферата можно ещё доработать. В частности, учитывая синтетический характер исследования, было бы полезно привести на схемах выходы полученных соединений. Некоторые формулировки следовало бы уточнить, например, фразу: «в растворе происходит отщепление одного из концов селенового конца хелатного цикла» (стр. 97 диссертации, стр. 13-14 автореферата). Кроме того, в работе изредка встречаются опечатки в формулах (особенно в части посвященной комплексам Mo_3Pd) и номерах ссылок, а также скопированные схемы в низком разрешении, которые, хотя и не относятся к научной части работы, но несколько портят общее впечатление.

Тем не менее указанные замечания не затрагивают принципиальных выводов и положений, выносимых на защиту.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в четырех статьях в научных журналах «New Journal of Chemistry», «Inorganica Chimica Acta», «Molecules» и «Координационная химия», которые индексируются базами Web of Science и Scopus и соответствуют требованиям ВАК РФ. Кроме того, работа была представлена на российских и международных тематических конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации. Полученные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, таких как ИОХ РАН, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, а также в ведущих университетах РФ.

Проведенное исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах 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; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.

Неорганические наноструктурированные материалы; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

В целом, диссертационная работа Шмелева Никиты Юрьевича «Синтез и реакционная способность новых трех- и четырехъядерных кластерных комплексов $\{M_3S_4\}$ и $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M = Mo, W; M' = Pd, Pt$)» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции). В ходе исследований автором была решена задача получения новых кластерных комплексов молибдена и вольфрама, которая имеет существенное значение для развития неорганической и координационной химии. Таким образом данная диссертация соответствует всем требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на коллоквиуме лаборатории № 133 ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН 26 мая 2021 года.

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник,

зав. лаборатории функциональных элементоорганических соединений (№133) ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Перекалин Дмитрий Сергеевич

119991, Москва, ул. Вавилова 28,

телефон: +7-499-135-9378, email: dsp@ineos.ac.ru



Подпись Перекалина Д.С. заверяю

ученый секретарь ИНЭОС РАН к.х.н. Гулакова Е.Н.

26.05.2021