

ОТЗЫВ

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

Диссертация Шмелева Н.Ю. посвящена разработке синтетических подходов к получению новых гомо- и гетерометаллических кластеров с хемилабильными органическими лигандами, а также исследованию реакционной способности вновь синтезированных соединений. Кластерные комплексы металлов обладают целым набором выдающихся химических и физико-химических свойств, определяющих их интенсивное исследование в различных научных центрах. Одним из важнейших направлений в данной области является поиск новых каталитических превращений с участием вышеуказанных комплексов металлов, позволяющих с высокой эффективностью осуществлять активацию малых молекул и трансформацию органических соединений. Поэтому данная работа имеет особый интерес для современной химии как с точки зрения фундаментальной и прикладной науки, так и с позиции аспектов зеленой химии.

Целью диссертационной работы Шмелева Н.Ю. являлся синтез и изучение физико-химических свойств трехъядерных сульфидных кластерных комплексов молибдена и вольфрама с фосфино-халькоэфирными лигандами, а также четырехъядерных кубановых кластерных комплексов $\{Mo_3M'S_4\}$ ($M' = Pd, Pt$). Необходимо подчеркнуть, что цель работы и поставленные в ее рамках конкретные задачи решены полностью.

В результате проделанной работы установлено, что введение фосфино-халькоэфиров в состав трехъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама удобно осуществлять путем реакции лигандного обмена с комплексами тиомочевины, при этом фосфино-халькоэфирные лиганды координируются к металлоцентру бидентатно через атомы фосфора и халькогена. Показано, что лиганды этого типа проявляют хемилабильные свойства за счет обратимой декоординации тиоэфирного фрагмента. В доказательство этому в случае лиганда с электроноакцепторным фенильным заместителем при атоме серы выделен и структурно охарактеризован комплекс молибдена, в котором фосфино-тиоэфир выступает в роли Р-донорного монодентатного лиганда. Комплекс молибдена с фосфино-селеноэфирным лигандом является первым примером кластерного комплекса с ядром $\{Mo_3S_4\}$ с координированным Se-донорным лигандом. На основании экспериментальных данных установлено, что каталитическая активность полученных хелатных комплексов в процессе восстановления нитробензола с образованием анилина увеличивается с ростом хемилабильных свойств лигандов. По реакции кластерных комплексов с комплексами нульвалентных палладия и платины получены и охарактеризованы новые гетерометаллические кубановые комплексы. Для соединений данного класса впервые показана возможность промотировать гидролиз белого фосфора с образованием H_3PO_3 в качестве основного продукта.

В качестве пожелания хотелось бы отметить, что оценку каталитической активности изучаемых кластеров в реакциях восстановления нитробензола и гидролиза белого фосфора лучше представлять в сравнении с аналогичными уже известными реакционными системами, что позволит понять эффективность, преимущества или недостатки катализатора на фоне мировых успехов в данной области.

Материал, представленный в автореферате, позволяет сделать вывод, что диссертация выполнена на высоком экспериментальном уровне, с применением необходимого и достаточного набора современных физико-химических методов исследования. Полученные результаты надежны, а выводы, сделанные на их основе, убедительны. Работа прошла апробацию на целом ряде международных конференций, а ее содержание нашло свое отражение в четырех научных статьях в высокорейтинговых журналах.

Все вышеизложенное свидетельствует о том, что Шмелевым Н.Ю. была проделана большая научная работа, представляющая собой весомое достижение в области неорганической химии. Диссертационная работа по своей практической значимости, новизне результатов и актуальности удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям (п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), а её автор, Шмелев Н.Ю., заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Доктор химических наук, профессор РАН, заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук



Пискунов Александр Владимирович

26 мая 2021 г.

Контактная информация: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49, ИМХ РАН,
E-mail: pial@iomc.ras.ru Телефон: 8(831)4627709

Подпись А.В. Пискунова заверяю:

Начальник Отдела кадров Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук



Муравьева Елена Викторовна