

## 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 синтезу и исследованию новых сульфидных кластерных комплексов: трехъядерных комплексов молибдена и вольфрама с фосфино-халькогенидными лигандами и четырехъядерных кубановых гетерометаллических ( $Mo-Pt$  и  $Mo-Pd$ ) комплексов. **Актуальность темы исследования** обусловлена применением указанных комплексов в качестве катализаторов широко востребованных процессов гидрирования, а также в реакциях функционализации белого фосфора с минимальным негативным воздействием на окружающую среду.

**В диссертационной работе** Шмелева Н.Ю. впервые синтезированы трехъядерные кластерные комплексы молибдена и вольфрама с ядром  $\{M_3S_4\}$  и фосфино-халькоэфирными лигандами, бидентатно координированными к металлическим центрам. Показано, что данные лиганды проявляют хемилабильность. Данное свойство было охарактеризовано количественно по реакции комплексов с  $Vu_4NCI$  с целью замещения одного из координированных к металлу халькогенидов хлорид-ионом, а также с помощью DFT-расчетов. Впоследствии показана прямая корреляция между хемилабильностью и активностью указанных трехъядерных кластеров в реакции восстановления нитробензола.

Также в работе впервые синтезированы и исследованы гетерометаллические кубановые комплексы с ядром  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $M' = Pd, Pt$ ), стабилизированные кислород- или азотсодержащими лигандами ( $tc$ ,  $dbbpy$ ,  $acac$ ,  $py$ ,  $dba$ ). Показана активность молибден-палладиевых комплексов в реакциях гидролиза белого фосфора до фосфористой кислоты и фосфина. При этом активность комплексов возрастает при добавлении галоген-элиминирующего агента – нитрата таллия.

**Практическая значимость работы** заключается в обнаружении каталитической активности кубановых молибден-палладиевых

комплексов в процессе активации молекул белого фосфора. Данные комплексы могут быть использованы для разработки новых каталитических систем для процессов функционализации белого фосфора по бесхлорной технологии.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием широкого круга современных физико-химических методов исследования: рентгеноструктурный анализ, ИК-, УФ-Вид-, ЯМР-спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, электроспрей-масс-спектрометрия, газовая хроматография. Изложенные в работе положения были подкреплены квантово-химическим моделированием комплексов.

Диссертационная работа прошла апробацию на российских и международных конференциях. Результаты исследований изложены в 4 статьях в высокорейтинговых научных журналах, рекомендуемых ВАК, а также индексируемых Scopus и Web of Science.

По автореферату имеются следующие вопросы и комментарии:

- при представлении результатов каталитических испытаний в реакциях гидрирования нитробензола (Таблица 3) и гидролиза белого фосфора (Таблица 5) не приведены условия процесса, а также соотношение реагентов и комплекса. Последнее позволило бы оценить значения активности в виде «числа оборотов» (TON) и «частоты оборотов» (TOF).

- в подразделе, описывающем взаимодействие кубановых комплексов, не приведено обоснование выбора для данной реакции палладиевых комплексов с дибутилбипиридиновым лигандом и ацетилацетонат-пиридиновыми лигандами. Активны ли в процессе активации белого фосфора платиновые комплексы?

Данные комментарии не снижают общей положительной оценки диссертации и ее значимости. Работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, в сотрудничестве с ведущими отечественными и европейскими исследовательскими организациями, является законченным научно-квалификационным исследованием, направленным на решение важных фундаментальных и практических задач. По критериям актуальности, научной новизны, практической значимости диссертационная работа **Шмелева Никиты Юрьевича** «Синтез и реакционная способность новых трех- и четырехъядерных кластерных комплексов  $\{M_3S_4\}$  и  $\{Mo_3M'S_4\}$  ( $M = Mo, W$ ;  $M' = Pd, Pt$ )» соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых

степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени «кандидат химических наук» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
НИЛ «Промышленный катализ»,  
Химический институт  
им. А.М. Бутлерова,  
ФГАОУ ВО «Казанский  
(Приволжский) федеральный  
университет»



07.06.2021

Бекмухамедов  
Гияз Эдуардович

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 29/1  
Телефон: (843) 233-74-16  
E-mail: [gbekmouk@kpfu.ru](mailto:gbekmouk@kpfu.ru)

