

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института общей и
неорганической химии (ИОНХ РАН)

Член-корреспондент РАН

доктор химических наук



ИВАНОВ В.К.

21 сентября 2017

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертацию **ГУЩИНА Артема Леонидовича**
ТРЕУГОЛЬНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ МОЛИБДЕНА И
ВОЛЬФРАМА: ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ, РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
представленную на соискание учёной степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Особенностью «**Введения**» является перечисление достигнутого к началу данной работы в 2008 г и указаны проблемы, решение которых позволяло эффективно развивать данное направление, причем к числу важнейших свойств, которыми обладают кластерные комплексы данного типа, можно отнести каталитические, электрохимические, магнитные, электрофизические, нелинейно-оптические и люминесцентные.

Вполне естественно была сформулирована **цель работы**: разработка синтетических подходов для направленной модификации треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама путем изменения их внутренней структуры (введение атомов халькогена разной природы и получение смешанно-халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама, включая крайне редкие теллурсодержащие, и выявление закономерностей их образования). С другой стороны, модификация внешнего окружения - с помощью координации гетероциклических дииминов и ряда других лигандов, а также координация ионов Cu^+ к μ_2 -мостиковым атомам серы.

В рамках осуществления цели были разработаны оригинальные подходы для синтеза новых смешанно-халькогенидных комплексов, в которых атомы халькогена разной природы занимают строго определенные позиции. Один из них состоит в том, что в условиях самосборки из простых веществ в присутствии двух различных халькогенов кластерное ядро собирается вокруг более легкого атома, который, таким образом, занимает позицию максимальной связности (μ_3 или μ_4). Другой подход основан на

реакциях обмена халькогена в растворе с использованием дихлордисульфана (S_2Cl_2) и позволяет вводить атомы серы в экваториальные положения теллуридных кластеров.

Актуальность работы. Химия треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама празднует свой 50-ти летний юбилей, но только в конце 1980-х годов были найдены эффективные способы их перевода в кластерные комплексы с островной структурой, и началось бурное развитие этой химии, в том числе и в ИНХ СО РАН, продолженное результатами данной диссертации.

Работе предпослан огромный (100-страничный!) **литературный обзор**, начинающийся с очень важного вопроса о смешанно-халькогенидных комплексах и прекурсорах для них. Было отмечено, что кластерное ядро формируется только за счет более легких атомов (серы или селена), а атомы теллура образуют внешнее координационное окружение металла. Обзор составлен очень тщательно и содержит массу полезной информации, в частности, о электрохимических потенциалах трехъядерных халькогенидных кластеров.

Диссертанту в процессе исследований удалось найти эффективный метод замены экваториальных атомов в дисульфидных кластерах на атомы селена или в дителлуридных кластерах – на атомы серы. Другой подход основан на реакциях присоединения серы (например, из P_4S_{10} в этаноле) к моноселенидным мостикам. Наконец, в процессе высокотемпературного синтеза кластерных халькогалогенидов $M_3Q_7Br_4$ ($M = Mo, W$; Q – халькоген) из простых веществ в присутствии двух разных халькогенов (в заданном стехиометрическом соотношении) кластерное ядро собирается вокруг более легкого атома халькогена, который, таким образом, занимает позицию максимальной связанности.

Важным результатом следует считать обнаружение различного подхода к отщеплению атома халькогена из дихалькогенидных мостиков: атомы серы и селена отщепляются под действием нуклеофилов (типа фосфинов), тогда как атомы теллура отщепляются под действием электрофилов типа протона или дихлордисульфида, причем отщепление идет из экваториальных положений теллура.

Неожиданным следствием замены в жестких условиях (расплав, $250^\circ C$) всех шести бромид-анионов на бипиридил или фенантролин оказалась возможность обратимого восстановления без потери атомов халькогена, при котором имеет место делокализация электронной плотности между π^* -орбиталями диимина и d-орбиталями металла. В мягких же условиях удается ввести одну молекулу диимина (широко варьируя его природу), сохраняя четыре атома брома, которые затем можно заменять на серусодержащие хелаты. Интересной модификацией аква-комплексов, устойчивых лишь в сильноокислых средах, оказалось введение тиомочевины в солянокислой среде, замещающей в кластере восемь из

девяти молекул воды. Воздействие диимина на такие соли приводит к замене молекул тиомочевин и воды на три молекулы диимина с дополнительной координацией одного атома хлора с каждым атомом металла в кластере. Такие кластеры способны присоединять одновалентную медь, образуя гетерометаллические кубановые кластеры.

Далее автор изучил фотолюминесцентные свойства имидазо-фенантролина и кластеров, содержащих имидазо-фенантролиновые фрагменты, показав существенное падение квантового выхода лиганда при координации к кластеру $\{Mo_3S_7\}$. При добавлении таких анионов, как F^- , OH^- и AcO^- , происходит значительный батохромный сдвиг эмиссионной полосы (примерно на 90 нм), причем другие анионы (Cl^- , Br^- и SCN^-) не оказывают влияние на флуоресцентные свойства комплексов, что могло бы использоваться в будущем для создания сенсоров на галогенид-ионы.

В свою очередь, были изучены электро- и фотокаталитические свойства наночастиц $TiO_2 P25$ с адсорбированным анионным комплексом $[Mo_3S_7Br_4(dcmby)]Br^-$ в образовании водорода из воды в присутствии смеси $Na_2S + Na_2SO_3$ в качестве донора электронов. Был сделан вывод, что электрокатализатор имеет состав Mo_xS_y и содержит атомы молибдена в степени окисления +4, которые окружены преимущественно группами S^{2-} вместо S_2^{2-} , в пределе приближаясь, таким образом, к составу MoS_2 .

Из других исследований отметим реакции прямого гидрирования широкого ряда ароматических нитросоединений (более 30), катализируемых, в частности, комплексом $[Mo_3S_4Cl_3(dnby)_3](PF_6)$. Для модельной реакции восстановления нитробензола в анилин было установлено, что максимальные конверсия (99%) и выход анилина (99%) достигаются при давлении H_2 20 бар, и температуре $70^\circ C$ в метаноле при использовании 4 мольных % комплекса. Подчеркнем, что другие функциональные группы, в том числе легко восстанавливаемые олефиновые группы, практически не затрагиваются в этих реакциях, и соответствующие анилины получаются с высокими выходами. При этом сохранение кластерного остова в процессе каталитической реакции было подтверждено с помощью электроспрей-масс-спектрометрии.

Наконец, проводились кинетические исследования реакций ацетилацетонатных и дииминовых комплексов $[M_3S_4(acac)_3(py)_3](PF_6)$ и $[M_3S_4Cl_3(dbbpy)_3](PF_6)$ ($M = Mo, W$) с алкинами различной природы. Характерно появление полос поглощения в ближней ИК-области (845-900 нм) на первой кинетической стадии, что соответствует образованию интермедиатов – продуктов [3+2] циклоприсоединения. Согласно расчетным данным, эти полосы относятся к переносу заряда с алкина на кластерное ядро $\{Mo_3S_4\}$.

Резюмируя, можно сказать, 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.

Достоверность результатов подтверждается данными рентгеноструктурного анализа практически всех новых кластеров, а также публикациями в самых авторитетных химических журналах (20 статей в зарубежных и 9 статей в российских), входящих в списки индексируемых базами данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Кроме того, результаты представлены в тезисах 32 докладов на международных и российских конференциях высокого уровня. Особо отметим поддержку грантами РФФИ (12-03-00305, 12-03-33028 и 15-03-02775) и длительное сотрудничество с группой профессора Р. Юсар (Университет Хайме Первого, Кастильон, Испания).

Автореферат хорошо передает содержание диссертации. Полученные результаты и выводы несомненно будут востребованы в академических институтах (ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ИМХ РАН, ИОХ РАН), а также в высших учебных заведениях (химфак МГУ, РХТУ, университетах Казани, Нижнего Новгорода, Санкт-Петербурга, Ростова и Новосибирска), где они могут быть рекомендованы для включения в учебные курсы лекций и практикумов.

Диссертация практически не вызывает замечаний ни по содержанию, ни по оформлению, за исключением большого листажа (344 стр.) и веса (более 2 кг). Однако всё информативно и говорит лишь о большой увлеченности автора своим делом.

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.

По поручению дирекции ИОНХ РАН отзыв составлен заведующим лабораторией химии обменных кластеров ИОНХ д.х.н, профессором Пасынским Александром Анатольевичем и обсужден на заседании Секции Ученого Совета ИОНХ РАН по координационной химии (протокол № 5 от 21 сентября 2017 г).

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31

Тел.: (495) 954-38-41

Эл. адрес: aapasgugl@gmail.com

21 сентября 2017 г.

