

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

**Гущина Артёма Леонидовича на тему: «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

Трехъядерные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама составляют наиболее обширное и хорошо изученное семейство кластерных соединений ранних переходных металлов. За последнюю четверть века достигнут большой прогресс в этой области, связанный с целенаправленной функционализацией этих кластеров с помощью лигандов различного типа (в том числе и редокс-активных) и исследованием функциональных свойств комплексов на их основе. К числу важнейших свойств, которыми обладают кластерные комплексы данного типа, можно отнести каталитические, электрохимические, магнитные, электрофизические, нелинейно-оптические и люминесцентные, которые подробно обсуждаются в тексте диссертации.

С учётом всего вышеуказанного тему диссертации, представленную к защите Гущиным А. Л., следует признать актуальной.

Диссертационная работа Гущина А. Л. написана по традиционному плану, она изложена на 344 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (539 источников). Диссертация включает 29 таблиц и 209 рисунков.

Во *введении* представлено обоснование актуальности работы, суммированы достижения, а также некоторые нерешённые проблемы в этой области науки на момент начала работ соискателя (до 2008 г.), поставлены цель и задачи работы, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* (разделы 1.1–1.3) тщательно, динамично и интересно изложены литературные данные о подходах к синтезу и особенностях строения смешанно-халькогенидных моно- и полиядерных комплексов металлов (раздел 1.1); об электронном строении, электрохимических, магнитных и каталитических свойствах комплексов на основе треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама (раздел 1.2); о механизмах и кинетике реакций с участием трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама (раздел 1.3). На основе анализа литературных данных по каждой части обзора делается заключение об актуальности данной тематики и определяются основные направления исследования.

Во *второй главе* (разделы 2.1–2.6) собраны данные об исходных реагентах, растворных, высокотемпературных и механохимических синтезах, общей процедуре восстановления нитроаренов, оборудовании и методах исследования; приведены методики синтеза новых соединений.

Третья глава (разделы 3.1–3.3) посвящена описанию разработанных методик синтеза и кристаллических структур новых смешанно-халькогенидных кластерных комплексов

(раздел 3.1); описанию методик синтеза кластерных комплексов молибдена и вольфрама с 1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридином и их аналогами, а также их физико-химических свойств (раздел 3.2). В разделе 3.3 рассматривается реакционная способность трехъядерных комплексов, приводятся данные о кинетике и механизмах реакций.

Отличительной особенностью представленной диссертации является наличие прекрасно систематизированных данных о строении и свойствах треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама, надёжное экспериментальное подтверждение полученных результатов.

Основные итоги тщательно проведённой диссертационной работы сводятся к следующему:

- Разработаны оригинальные подходы к синтезу 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 связанности (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;
- Разработаны высокоэффективные методы синтеза нового семейства гетеро- и гомолептических комплексов молибдена и вольфрама на основе гетероциклических лигандов типа бипиридина. Также впервые получены комплексы, содержащие в своём составе одновременно π -акцепторные бипиридины и π -донорные дитиолаты. Найденные подходы к гетеролептическим комплексам $\{Mo_3S_7\}$ можно распространить на получение других смешанно-лигандных комплексов. Синтезированы лабильные к замещению комплексы $\{M_3S_4\}$ с тиомочевинной, которые являются доступными и удобными исходными соединениями для синтеза других производных этих кластеров;
- Проведено детальное исследование электронного строения и его взаимосвязи с редокс-поведением дииминных комплексов $\{M_3Se_7\}$ и $\{M_3S_4\}$. Найдено, что эти комплексы способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах, которое центрировано как на металле, так и лиганде бипиридинового типа;
- Обнаружена люминесцентная активность и сенсорные свойства комплексов молибдена с имидазофенантролиновыми и дипиридино-дитиолоновыми лигандами. Координация имидазофенантролина к кластеру $\{Mo_3S_7\}$ позволяет регулировать фотофизические свойства, что открывает перспективы для получения новых гибридных материалов;
- Проведено исследование нелинейно-оптических свойств би- и трехъядерных комплексов молибдена с лигандами типа бипиридина, в результате которого предложены новые оптические ограничители на основе кластеров $\{Mo_3S_7\}$. Определены закономерности влияния состава и структуры комплексов на характеристики оптического ограничения. Установлено, что увеличение нуклеарности, введение дитиолатных лигандов и присутствие электронодонорных заместителей на бипиридине способствует возрастанию значений этих характеристических величин;
- Продемонстрирована возможность модификации наночастиц TiO_2 с помощью комплексов $\{Mo_3S_7\}$. Обнаружена высокая фото- и электрокаталитическая активность полученных материалов в процессе восстановления воды с образованием водорода, сравнимая с демонстрируемой материалами на основе дисульфида молибдена;

- Выявлена высокая активность и селективность гомогенных катализаторов на основе комплексов $\{Mo_3S_4\}$ с лигандами типа бипиридина в реакциях прямого гидрирования нитроаренов, содержащих другие потенциально восстанавливаемые функциональные группы (олефиновые, кетонные, сульфонамидные, цианидные, эфирные, амидные и др.), что позволяет получать малодоступные и важные с практической и синтетической точки зрения производные анилина. Найденные каталитические превращения протекают с более высокой атомной эффективностью, чем ранее известные с участием дифосфиновых и диаминовых комплексов $\{Mo_3S_4\}$ (в качестве катализаторов) и муравьиной кислоты или силанов (в качестве восстанавливающих агентов);
- Определены основные закономерности влияния состава и строения кластерного комплекса, а также природы алкина и растворителя на реакцию способность треугольных кластеров $\{M_3S_4\}$ по отношению к алкинам;
- Обнаружены взаимопревращения между комплексами $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$ и $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$ ($dbbpy = 4,4'$ -ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин) и проведено кинетическое исследование этих процессов. Найдено, что в присутствии избытка анионных лигандов (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NCS^-) происходит элиминирование фрагмента $CuCl$ от комплекса $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$ с образованием $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$. Установлено, что этот процесс демеаллирования протекает по сложному механизму с участием внешнесферного аниона $[CuCl_2]^-$.

В целом, сформулированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость существенных замечаний у оппонента не вызывают.

С практической точки зрения полученные результаты могут быть значимы при разработке новых эффективных каталитических систем, в частности, для получения малодоступных и синтетически важных производных анилина в присутствии большого набора других функциональных групп.

Диссертационная работа имеет логическое изложение материала, прекрасно читается.

По работе у оппонента есть следующие вопросы и замечания:

1. Диссертант изучает ряд реакций и осуществляет некоторые синтезы в ацетонитриле (см., например, стр. 11 автореферата). При этом априорно предполагается, что нитрил является инертным растворителем и как лиганд сохраняется в неизменном виде. Однако хорошо известно, что нитрилы в присутствии металлов легко гидратируются с образованием амидов, а затем последние гидролизуются с образованием аммиака и соответствующей кислоты. Изучалась ли возможность металлокатализируемого гидролиза и был ли предпринят мониторинг органической фазы реакционной смеси на предмет идентификации карбоксаминов и кислот? Не были ли идентифицированы в изучаемой системе комплексы с такими лигандами?;
2. Диссертант получает аквакомплекс молибдена (например, стр. 11 автореферата) и изучает превращения лигандов на основе серы и селена. Однако из виду упускается иной любопытный аспект. Если все эксперименты и рассуждения верны, то получается, что диссертант выделяет в твёрдую фазу 18-ти основную кислоту, которая существует в моляризованной форме в 4-х зарядном катионе! Из общих соображений оппоненту бы показалось, что эта кислота может существовать в неионизованном виде лишь в глубокой гамметовской области. Однако в синтезе эту кислоту получают при значениях кислотности среды, которые далеки до H_0 . Предпринимались ли попытки титрования этой кислоты и определения её констант ионизации? В тексте диссертации констати-

- ровано, что диссертант получил «банку четырёхзарядных катионов», но нигде не указан противоион (то же и для вольфрамового аналога) и не понятно что именно автор пытался охарактеризовать. А в методиках синтеза так и написано: «Получение $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ » – и противоион не указан;
3. Полученные аквакомплексы должны обладать высокой кислотностью и это косвенно означает, что они должны реагировать с триэтилортоформиатом. Осуществлялись ли попытки замены таким образом воды на этанол? Ведь это мог бы быть самый простой путь модификации растворимости каркаса и возможности осуществления дальнейших превращений уже в неводных растворах;
 4. Отнесение фенантролина и бипиридина к дииминам, по мнению оппонента противоречит правилам ИЮПАК. Да и связь $\text{C}=\text{N}$ является частью ароматической системы и как имин этот фрагмент не ведёт;
 5. В работе есть ряд технических огрехов. Вот некоторые из них: Реальное расположение глав не соответствует тому, что заявлено в оглавлении. Причём несоответствия начинаются уже в середине диссертации и везде разные (к концу текст всё сильнее “уезжает” вперёд относительно оглавления); сбиты номера страниц в содержании: 1.2.2.1.2. Восстановление нитро- и азосоединений страница 65 (указана 63); 3.2.7. Каталитические свойства в реакциях восстановления нитроаренов страница 239 (указано 235); обозначение комплексов различается. Так, например, на с. 182 комплексы $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4\text{IPDO}$ обозначены как **XXI** и **XXII**, тогда как на с. 213 – **XXII** и **XXIII** (так же и в автореферате); в данных ЯМР много опечаток: на каком бы ядре не снимался спектр, везде указана частота 300 МГц. Очевидно, что разные ядра снимаются на разных частотах; диссертант приводит относительные интенсивности разных пиков в спектрах ЭСИ-МС. В данном методе анализа (в отличие от МСЭУ) относительные интенсивности пиков не характеристичны и приводить их нет смысла; на странице 111 имеется утверждение: «Масс-спектры (ESI-MS) подтверждают образование интермедиатов с открытым кубановым ядром и предполагаемый диссоциативный механизм». Масс-спектры не могут подтверждать открыто кубановое кольцо или нет, так как не несут информации о структуре иона с заданной массой;
 6. В таблице 23 диссертации (пример 7) с количественным выходом гидрируется ароматическое соединение, содержащее одновременно амино- и нитрогруппу. Каким образом гидрируются в присутствии исследуемых катализаторов полинитросоединения: происходит ли одновременное восстановление всех нитрогрупп, или можно провести реакцию постадийно?
 7. Изменение спектров флуоресценции при обработке комплексов с имидазофенантролиновым лигандом при добавлении гидроксид-, ацетат- и фторид-ионов объяснено по мнению оппонента не достаточно чётко. Диссертант пишет о том, что возникающие водородные связи между добавленным анионом и атомом водорода в имидазольном фрагменте вызывают данный эффект, и в знак подтверждения своей гипотезы ссылается на статью. Однако такое объяснение не является убедительным и не вскрывает сути происходящих процессов, связанных с описанным в работе поведением системы. Если профиль спектров поглощения прочих комплексов объяснён и подкреплён квантово-химическими расчётами, то в этой части никаких убедительных доводов не приводится;
 8. Для оценки разницы химических сдвигов ^{31}P в стереоизомерах комплексов **LX** и **LXI** рассчитаны величины NICS модельных систем. Для расчётов NICS взяты относительные положения атома фосфора и ароматических колец из PCA. Однако в растворе можно ожидать вращения вокруг одиночных связей и, тем самым, усреднения величины экранирования по этим движениям. В этом случае отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{31}P представляется неоднозначным. Есть ли основания полагать, что вращения не

происходит? Терминологическая ошибка: NICS обозначает nuclear-independent chemical shift, т.е. ядерно-независимый химический сдвиг, а не «химический сдвиг независимых ядер», как написано в работе (стр. 259);

9. Из относительных интегральных интенсивностей линий стереоизомеров комплексов **LX** и **LXI** в спектрах ЯМР ^{31}P определена константа равновесия реакции взаимопревращения диастереомеров, т.е. разница их свободных энергий Гиббса. Делались ли попытки установить температурную зависимость константы равновесия и, таким образом, найти энтальпию и энтропию реакции? Учитывалась ли разница свободных энергий Гиббса диастереомеров при определении констант скоростей их взаимопревращения по динамическим спектрам ЯМР?

Уровень теоретических исследований соответствует мировым стандартам. Интерпретация полученных результатов вполне убедительная. Тем не менее, у оппонента по этой части диссертации есть несколько уточняющих вопросов:

- а) На стр. 176 указано: «Для выяснения возможности расположения электронов на специфических металл/лиганд-центрированных орбиталях в результате восстановления комплекса были рассчитаны электронные структуры для исходного комплекса $\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}\}^{3+}$ (**I**) и его трижды восстановленного продукта $\{[\text{Mo}_3\text{Se}_7(\text{phen})_3]\text{Br}\}^0$ (**II**). Координаты атомов взяты из структурных данных для хлоридной соли (точечная группа C_{3v}), которая изоструктурна бромидной». Для данных систем изучались только основные электронные состояния или ещё и возбуждённые? Если изучались возбуждённые электронные состояния, отмечались ли какие-либо нетривиальные особенности?;
- б) На стр. 184 указано: «Для более детальной интерпретации наблюдаемых полос в электронном спектре проводились квантово-химические расчёты для $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4(\text{dcmby})]\text{Br}\}^-$ с помощью метода TD-DFT. Результаты показывают наличие двух наиболее интенсивных полос поглощения, что хорошо согласуется с экспериментальными данными». Каковы расчётные значения сил осцилляторов для соответствующих электронных переходов? Если они не превосходят 0.1, то вероятность таких переходов весьма сомнительна. Аналогичный вопрос по результатам TD-DFT расчётов, представленным на стр. 218;
- в) На стр. 199 указано: «... мы провели квантово-химические расчёты методом DFT для комплексов молибдена и вольфрама $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$. Оптимизированные межатомные расстояния согласуются с экспериментальными кристаллографическими данными для обоих комплексов». Каковы максимальные отклонения величин рассчитанных значений межатомные расстояний в оптимизированных структурах по сравнению с экспериментально определёнными в кристаллах с помощью РСА? Иными словами, велико ли влияние эффектов кристаллической упаковки на геометрические особенности данных частиц?

Указанные замечания не затрагивают основных выводов и итогов работы. Последние основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 29 статьях в отечественных и зарубежных изданиях.

В целом диссертация является законченной научно-исследовательской работой, в которой решена важная задача координационной химии, поскольку разработаны оригинальные подходы к модификации внутренней структуры и внешнего координационного окружения халькогенидных трехъядерных кластеров молибдена и вольфрама, позволившие синтезировать новые типы смешанно-халькогенидных кластеров и получить новое семейство гетеро- и гомолептических комплексов на основе гетероциклов типа бипиридина с практически важными свойствами. Диссертационная работа расширяет знания в об-

ласти химии кластерных соединений ранних переходных металлов.

Выполненное А.Л. Гуциным исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – *неорганическая химия* по формуле и областям исследования (п. 1, 2, 5, 6, 7).

Считаю, что диссертация А.Л. Гуцина «Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства» удовлетворяет требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9–14), а её автор, Гуцин Артём Леонидович, заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – *неорганическая химия*.

Официальный оппонент,
заведующий кафедрой физической органической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет»
доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
профессор, член-корреспондент РАН


Кукушкин Вадим Юрьевич

603950 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26,
Институт химии СПбГУ, Кукушкин Вадим Юрьевич.
Тел. 8 (812) 428 4582, e-mail: v.kukushkin@spbu.ru

18 сентября 2017 г., Санкт-Петербург

Подпись В. Ю. Кукушкина заверяю.
18 сентября 2017 г.

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА КАДРОВ МЗ

Н. И. МАШТЕПА



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей