

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации ГУЩИНА Артема Леонидовича

“Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства”,

представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Представленная диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской Академии наук (ИНХ СО РАН), где в течение многих лет активно изучаются треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама. Работа посвящена разработке методов направленной модификации треугольных халькогенидных кластеров молибдена и вольфрама путем изменения их внутренней структуры (введение атомов халькогена разной природы или координация ионов Cu^+ к μ_2 -мостиковым атомам серы) и внешнего окружения (координация гетероциклических дииминов и ряда других лигандов). При этом показано, что вновь синтезированные дииминовые кластерные комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ проявляют высокую активность и селективность в реакциях прямого гидрирования функционализированных нитроаренов под действием молекулярного водорода, что позволяет получать производные анилина, содержащие синтетически значимые функциональные группы, с выходами до 99 %. Таким образом, тема, развиваемая А.Л. Гуциным в диссертационной работе, несомненно, является *актуальной и практически значимой*.

При выполнении диссертационной работы А.Л. Гуцин, используя метод самосборки кластеров из простых веществ, синтезировал новые смешанно-халькогенидные трехъядерные кластерные комплексы и впервые получил два новых изомерных комплекса, отличающихся способом координации лиганда μ_2 -SSe, что является особым типом связевой изомерии. Также диссертант успешно разработал методы синтеза нового семейства гомо- и гетеролептических комплексов на основе кластеров $\{\text{M}_3\text{Q}_7\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ с 2,2'-бипиридином, 1,10-фенантролином и их производными, показав, что некоторые из вновь синтезированных соединений способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах. При этом, были определены фотофизические параметры треугольных кластеров молибдена и вольфрама, модифицированных люминесцентно-активными лигандами; исследованы линейные и нелинейные оптические свойства ряда гетеролептических дииминовых и диимино-дитиолатных комплексов на основе кластеров $\{\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2\}$, $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}$ и $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$; выявлена фотокаталитическая активность в процессе образования водорода из воды под действием видимого излучения для сорбированных и восстановленных на поверхности наночастиц TiO_2 дииминовых комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$. Особого внимания заслуживает систематическое исследование Гуциным А.Л. реакций ацетилацетонатных и дииминовых комплексов $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ с различными алкинами, в том числе механизмов происходящих процессов.

Замечания:

- на странице 11 автореферата обсуждается активация комплекса $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\text{Br}_6]^{2-}$ с использованием 4M Hpts, при этом не дается расшифровки

впервые встречающегося сокращения и только при обращении к оригинальному тексту диссертации становится понятно, что речь идет о пара-толуолсульфоновой кислоте;

- на странице 13 автореферата в формулах $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_{ax}\text{Se}_{eq})_3(((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3)_3]\text{Cl}$ и $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S}_{ax}\text{Se}_{eq})_3(((\text{EtO})_2\text{PS}_2)_3)_3]\text{Cl}$ стоит, по видимому, лишний индекс для фрагмента $(\text{EtO})_2\text{PS}_2$;

- при обсуждении каталитических свойств комплексов $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dnbpy})_3](\text{PF}_6)$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3](\text{PF}_6)$ (стр. 24) делается акцент на их преимуществе благодаря реализации атом-эффективного процесса восстановления нитроаренов в анилины с использованием молекулярного водорода. В этой связи возникает вопрос, не оценивалась ли эффективность этих катализаторов при использовании в качестве восстановителя муравьиной кислоты, которая также является весьма перспективным источником гидрид-ионов ввиду её доступности и высокой емкости по водороду?

- при реакции $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]$ с избытком ацетилендикарбоновой кислоты (adc) предполагается образование соединения $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\eta^2\text{-adc})(\text{py})_2 \cdot \text{adc}]^+$. Является ли это соединение конечным продуктом? Если да, то его состав (соотношение алкин/пиридин) можно легко доказать методом ЯМР спектроскопии. Если нет, то, какое итоговое соединение образуется в результате данной реакции?

Перечисленные замечания несколько не снижают значимости диссертационной работы Гущина Артема Леонидовича. Число публикаций автора (29 статей и 32 тезиса докладов) и количество полученных им грантов свидетельствуют о высоком профессиональном уровне Гущина А.Л. и признании его научных достижений. Таким образом, по актуальности и фундаментальной значимости полученных результатов представленная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а автор Гущин А.Л. заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ф.И.О. составителя:

Ученая степень и ученое звание:



Федюшкин Игорь Леонидович

д.х.н. специальность 02.00.08 – химия

элементоорганических соединений,

профессор, член-корреспондент РАН

Наименование организации:

ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН

Должность:

Директор ИМХ РАН

Почтовый адрес организации:

603137, г. Нижний Новгород,
ул. Тропинина, д. 49

Телефон:

+7 (831) 462-7709

Адрес электронной почты:

igorfed@iomc.ras.ru