

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН по докторской диссертации Гущина Артема Леонидовича «Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства»

Комиссия диссертационного совета Д 003.051.01 (по химическим наукам) на базе ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя — доктора химических наук **Миронова Юрия Владимировича** и членов комиссии — доктора химических наук **Наумова Николая Геннадьевича** и доктора химических наук, профессора РАН **Соколова Максима Наильевича**, в соответствии с п. 25 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 13 января 2014 г. № 7, на основании ознакомления с докторской диссертацией **Гущина Артема Леонидовича** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение:**

1. Соискатель ученой степени доктора химических наук соответствует требованиям пп. 2-4 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утв. Постановлением Правительства России от 24.02.2013 г. №842), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства» в полной мере соответствует специальности 02.00.01 – «неорганическая химия», к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 29 статьях, опубликованных **Гущиным Артемом Леонидовичем** в научных рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК, и 32 тезисах докладов на российских и зарубежных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность содержания диссертации составляет более 90% от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, без ссылок на соавторов, не выявлено.
5. В диссертации разработаны оригинальные подходы для синтеза новых смешанно-халькогенидных комплексов, в которых атомы халькогена разной природы занимают строго определенные позиции. Синтезированы комплексы, содержащие кластерные ядра $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_2)_3\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$, $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_{\text{av}}\text{Se}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$.

$\text{Se}_2)_3\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$, $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se})_3\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Se}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$, $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})_{0.5}(\mu_3\text{-Se})_{0.5}(\mu_2\text{-Te}_2)_3\}^{4+}$ и $\{\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})_{0.5}(\mu_3\text{-S})_{0.5}(\mu_2\text{-Te}_2)_3\}^{4+}$, $\{\text{W}_3(\mu_3\text{-Te})(\mu_2\text{-Te}_{\text{ax}}\text{Se}_{\text{eq}})_3\}^{4+}$.

Разработаны высокоэффективные методы синтеза нового семейства гетеро- и гомолептических комплексов молибдена и вольфрама на основе гетероциклических дииминов. Получены комплексы, содержащие в своем составе одновременно π -акцепторные диимины и π -донорные дитиолаты в качестве лигандов. Синтезированы лабильные к замещению комплексы $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ с тиомочевинной, которые являются удобными исходными соединениями для синтеза производных этих кластеров. Проведено детальное исследование электронного строения и его взаимосвязи с окислительно-восстановительными свойствами дииминовых комплексов $\{\text{M}_3\text{Se}_7\}$ и $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$. Найдено, что эти комплексы способны к обратимому одно-, двух- или трехэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах, которое приводит к возрастанию электронной плотности как на металле, так и на дииминовом лиганде. Обнаружена люминесцентная активность и сенсорные свойства комплексов молибдена с имидазофенантролиновыми и дипиридино-дитиолоновыми лигандами. Проведено исследование нелинейно-оптических свойств дииминовых и диимино-дитиолатных би- и трехъядерных комплексов молибдена, по результатам которого выявлены новые оптические ограничители на основе кластеров $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$. Определены закономерности влияния состава и структуры комплексов на свойства оптического ограничения. Продемонстрирована возможность модификации наночастиц TiO_2 с помощью дииминовых комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\}$. Обнаружена высокая фото- и электрокаталитическая активность полученных материалов в процессе восстановления воды с образованием водорода, сравнимая с материалами на основе дисульфида молибдена. Найдена высокая активность и селективность гомогенных катализаторов на основе дииминовых комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ 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 $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$ (в качестве катализаторов) и муравьиной кислоты или силанов (в качестве восстанавливающих агентов). Проведено детальное исследование кинетики реакций лигандного обмена и динамических процессов, протекающих в растворах дитиофосфатных комплексов $\{\text{Mo}_3\text{S}_4\}$. Определены основные закономерности влияния состава и строения кластерного комплекса, а также природы алкина и растворителя на реакционную способность треугольных кластеров $\{\text{M}_3\text{S}_4\}$ по отношению к алкинам. Получены уникальные данные о кинетике и механизмах этих реакций. Обнаружены взаимопревращения между комплексами $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ и $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ ($\text{dbbpy} = 4,4'$ -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 деметаллирования протекает по сложному механизму с участием внешнесферного аниона $[CuCl_2]^-$.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН докторскую диссертацию **Гушина Артема Леонидовича**

«Треугольные халькогенидные кластеры молибдена и вольфрама: целенаправленная модификация, реакционная способность и функциональные свойства».

2. Утвердить официальными оппонентами:

- Кукушкина Вадима Юрьевича, доктора химических наук, заведующего кафедрой физической органической химии ФГБОУВО Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург,

- Яхварова Дмитрия Григорьевича, доктора химических наук, главного научного сотрудника ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань,

- Пискунова Александра Владимировича, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород.

3. Утвердить в качестве *ведущей организации* ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва.

д. х. н., Миронов Юрий Владимирович

д. х. н., Наумов Николай Геннадьевич

д. х. н., проф. РАН Соколов Максим Наильевич

Подпись *Соколов М.И.*
заверяю *Геращенко А.*
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
"16" 06 2007г.

