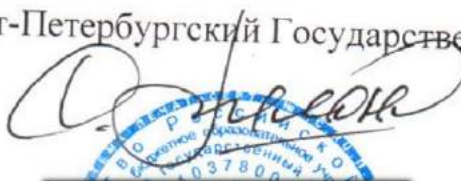


УТВЕРЖДАЮ
ПРОРЕКТОР ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Санкт-Петербургский Государственный Университет»

С.В. АПЛОНОВ

22 ноября 2016 г



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию **Ларичевой Юлии Анатольевны** « Синтез и физико-химические свойства трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими дииминами », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация Ю.А. Ларичевой посвящена синтезу и определению физико-химических свойств трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама с редокс-активными лигандами на основе 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина.

Диссертация изложена на 195 страницах, состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов, заключения, списка литературы (309 источников), содержит 116 рисунков и 11 таблиц.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В обширном (93 страницы) обзоре литературы подробно рассматриваются функциональные свойства и реакционная способность кластеров разной нуклеарности и состава, а также функциональные свойства материалов на их основе, в том числе: каталитические свойства (восстановление нитро и азосоединений, фотокаталитическое и электрохимическое разложение воды, каталитические органические реакции, моделирование активных центров нитрогеназы); электронное строение кластеров, их магнитные и окислительно-восстановительные свойства.

На основании обзора литературы показано, что комплексы на основе кластеров M_3S_4 и M_3S_4M' являются эффективными катализаторами (прекатализаторами) или моделями каталитически активных соединений. Выдвинута гипотеза, что сочетание редокс-активного кластерного ядра M_3S_4 и M_3S_4M' с редокс-активными лигандами на основе 2,2'-бипиридила и 1,10-фенантролина позволит получить соединения с уникальными электрохимическими и каталитическими свойствами. Актуальность работы не вызывает сомнений.

Поставленные задачи (разработка методов синтеза комплексов, установление их электронной структуры, электрохимических и каталитических свойств) являются корректными и обоснованными.

Автором разработаны методики и проведен синтез 19 новых комплексных соединений. Полученные соединения охарактеризованы набором современных физико-химических методов: рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом, СНН анализом, электроспрей масс-спектрометрией, ЯМР и ИК-спектроскопией, термогравиметрией.

Квантово-химические расчеты методом функционала плотности позволили автору описать электронное строение комплексов, а метод циклической вольтамперометрии – установить их электрохимическое поведение. Синтезированы гетерометаллические кубановые комплексы с ядром M_3S_4M' ($M' = Cu^I, Ni^0, Pd^0$). Для нескольких комплексов проведены кинетические исследования реакций с алкинами, галогенид-ионами, тиоцианат-ионами. Изучено взаимодействие гетерометаллических палладиевых комплексов с фуллереном. В сотрудничестве с Институтом Катализа СО РАН и Университетом Хайме I

проведены исследования каталитической активности двух комплексов в реакциях гидрирования нитробензола и фотокаталитического разложения воды. Полученные результаты являются достоверными.

Следует особо отметить, что автором разработан новый, общий путь синтеза комплексных соединений с кластерным ядром M_3S_4 , основанный на использовании лабильных комплексов с тиомочевинной в качестве прекурсоров. Этот результат является **практически значимым**, поскольку открывает широкие возможности для направленного синтеза функциональных материалов на основе комплексных соединений с кластерным ядром M_3S_4 .

Предложенный метод синтеза может представлять интерес для ведущих научных центров: Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Института Общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета.

Полученные в работе результаты являются достоверными, а сделанные выводы – научно обоснованными. Основные результаты работы докладывались на 9 Всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах из списка Web of Science и Scopus.

Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию диссертации.

По тексту диссертации можно сделать следующие замечания:

- 1) В работе присутствуют неточности и опечатки. Так, на стр. 128 приведены вклады $2p$ АО атомов серы, хотя для серы эти орбитали являются основными и автор скорее всего приводит данные для $3p$ АО. На стр. 144 «демонтировали» вместо демонстрировали. Автор использует не очень удачные термины и выражения, например «диспропорционирование связи N-N» (стр. 53), «многофазная кинетика» (стр. 144).

- 2) На стр. 107 указано, что в работе используются два базисных набора, однако в дальнейшем при представлении результатов не уточняется, с каким базисным набором они получены.
- 3) На стр. 153 при обсуждении уменьшения величины изменения стандартной энергии Гиббса для эндергонных процессов вместо «более благоприятным» следует использовать выражение «менее невыгодным».
- 4) В таблице 11, на стр. 150 представлен «Состав граничных орбиталей комплексов», однако единицы измерения приведенных величин не указаны. Если, как и в Табл. 9 на стр. 135, это процентные вклады, то почему сумма вкладов в НОМО (или LUMO) не равна 100%, ведь в таблицах приведены величины для всех атомов кластерного ядра и всех лигандов в комплексе?
- 5) При описании кинетических экспериментов по фотокаталитическому выделению водорода из воды (стр. 144) не указан метод, которым определяли количество выделившегося водорода.
- 6) Не указаны номера соединений, депонированных в Кембриджский банк структурных данных.

Указанные замечания не снижают высокого уровня работы Ларичевой Юлии Анатольевны. Диссертация является законченным исследованием, позволившим существенно продвинуться в области направленного синтеза комплексных соединений на основе кластеров M_3S_4 и M_3S_4M' и показать потенциальную высокую эффективность их использования в катализе.

В целом, диссертация Ларичевой Юлии Анатольевны соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»).

Ларичева Юлия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв рассмотрен и одобрен на заседании кафедры общей и неорганической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (протокол № 91.08/5-04-26 от 18 ноября 2016 года).

Отзыв составил:

Кандидат химических наук (02.00.01 – неорганическая химия), доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский Государственный Университет», Институт химии, и.о. зав. кафедрой общей и неорганической химии, доцент Тимошкин Алексей Юрьевич

199034 г. Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9,

Тел. +7 (812) 428-4071

E-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

18 ноября 2016 г.

ЛИЧНУЮ ПОДПИСЬ
ЗАВЕРЯЮ. НАЧАЛЬНИК
ОТДЕЛА КАДРОВ №3
Н.И. МАШТЕПА

18.11.2016



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей