

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО России
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Ларичевой Юлии Анатольевны**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 14 декабря 2016 года № 15

О присуждении *Ларичевой Юлии Анатольевне*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Синтез и физико-химические свойства трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими дииминами*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 12 октября 2016 г., протокол № 11 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель Ларичева Юлия Анатольевна, 1990 года рождения, в 2012 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский национальный исследовательский университет (НГУ) по специальности - химия. В период подготовки диссертации в лаборатории синтеза комплексных соединений с октября 2012г. по сентябрь 2016г. Ларичева Юлия Анатольевна обучалась в очной аспирантуре ИНХ СО РАН, в настоящее время работает в лаборатории синтеза комплексных соединений в должности младшего научного сотрудника.

Научный руководитель – кандидат химических наук Гуцин Артем Леонидович работает в лаборатории синтеза комплексных соединений ИНХ СО РАН в должности старшего научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Артемьев Александр Викторович*, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неперехватываемых гетероатомных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск;

– *Мусина Эльвира Ильгизовна*, гражданка Российской Федерации, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет (СПбГУ), г. Санкт-Петербург, в своем **положительном заключении**, утверждённом проректором по научной работе СПбГУ д.г.-м.н., профессором Аплоновым Сергеем Витальевичем и подписанном к.х.н., и.о. зав. кафедрой общей и неорганической химии, доцентом Тимошкиным Алексеем Юрьевичем, Институт химии СПбГУ, указала, что: «...Диссертация является законченным исследованием, позволившим существенно продвинуться в области направленного синтеза комплексных соединений на основе кластеров M_4S_3 и M_4S_3M' 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)».

Соискатель имеет 11 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 5 работ, опубликованных в рецензируемых научных журналах, из них 2 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 3 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 42 стр. (4.85 усл. печ. л.), 9 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций; публикаций в электронных научных изданиях нет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Gushchin A.L., Laricheva Yu.A., Abramov P.A., Virovets A. V., Vicent C., Sokolov M.N., Llusar R. Homoleptic molybdenum cluster sulfides functionalized with noninnocent diimine ligands: Synthesis, structure, and redox behavior // Eur. J. Inorg. Chem. – 2014. – V. 2014. – No. 25. – P. 4093-4100.

2. Pino-Chamorro J.A., Laricheva Yu.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Bustelo E., Gushchin A.L., Shmelev N.Y., Abramov P.A., Sokolov M.N., Llusar R., Basallote M.G., Algarra A.G. Cycloaddition of Alkynes to Diimino Mo_3S_4 Cubane-Type Clusters: A combined experimental and theoretical approach // New J. Chem. – 2016. – V. 40. – No. 9. – P. 7872-7880.

3. Pino-Chamorro J.Á., Laricheva Yu.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Algarra A.G., Gushchin A.L., Abramov P.A., Bustelo E., Llusar R., Sokolov M.N., Basallote M.G. Kinetics aspects of the reversible assembly of copper in novel

heterometallic Mo₃CuS₄ clusters with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine // Inorg. Chem. – 2016. – P. 9912-9922.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 6 отзывов. Все отзывы положительные, с замечаниями. Отзывы поступили от: *д.х.н., профессора РАН Пискунова А.В.*, ведущего научного сотрудника лаборатории химии элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (г. Нижний Новгород); *д.х.н., профессора РАН Вацадзе С.З.*, заместителя заведующего лабораторией супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических материалов Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, г. Москва; *д.х.н., профессора РАН Яхварова Д.Г.*, ведущего научного сотрудника лаборатории металлоорганических и координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук (г. Казань); *к.х.н. Позднякова И.П.*, старшего научного сотрудника лаборатории фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск); *к.х.н. Сизовой И.А.*, научного сотрудника лаборатории №4 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (г. Москва); *к.х.н. Апарцина Е.К.*, научного сотрудника лаборатории химии РНК Института химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск).

Большинство замечаний к автореферату относятся к используемой терминологии, наличию опечаток и носят уточняющий характер по вопросам кинетических и каталитических экспериментов; высказывается заинтересованность в результатах дальнейших исследований. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Ю.А. Ларичевой по своей актуальности, новизне, научной и практической значимости **полностью соответствует** квалификационным требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор Ю.А. Ларичева заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области координационной химии: синтеза, выделения и характеристики комплексных соединений, использования инструментальных и теоретических методов. Важен и значим вклад ведущей организации в область координационной химии. Данные компетенции подтверждаются наличием высокорейтинговых публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *показана* способность кластеров $\{M_3S_4\}^{4+}$ ($M = Mo, W$) координировать гетероциклические диимины; *синтезированы и детально охарактеризованы* 13 новых соединений с кластерным ядром $\{M_3S_4\}^{4+}$ ($M = Mo, W$) и 6 новых соединений с ядром $\{M_3S_4M'\}^{4+}$ ($M' = Cu^I, Ni^0, Pd^0$), содержащих производные бипиридина (**bpy**) и фенантролина (**phen**) (**dmbpy** = 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин, **dbbpy** = 4,4'-ди-*трет*-бутил-2,2'-бипиридин и **dnbpy** = 4,4'-ди-нонил-2,2'-бипиридин);

- *показано*, что новые комплексы $[Mo_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 4H_2O$ и $[W_3S_4(tu)_8(H_2O)]Cl_4 \cdot 2H_2O$ являются удобными исходными соединениями для синтеза дииминовых комплексов из-за высокой лабильности терминальных лигандов (тиомочевины), растворимости этих комплексов в органических растворителях и отсутствия конкурирующих процессов гидролиза;

- *установлено*, что комплексы $[M_3S_4Cl_3L_3]A$ ($M = Mo, W$; $L = phen, bpy, dnbpy, dbbpy$; $A = Cl^-, PF_6^-$), полученные в данной работе, способны к обратимому одно- или двухэлектронному восстановлению при умеренных потенциалах; *установлено*, что восстановление имеет как металл-, так и лиганд-центрированную природу;

- *установлено*, что при взаимодействии комплексов $[Mo_3S_4Cl_3L_3]^+$ ($L = dnbpy, dbbpy$) с комплексом Pd^0 и фуллереном C_{60} происходит координация последнего с образованием $[Mo_3S_4Cl_3(L)_3PdC_{60}]^+$ и $[\{Mo_3S_4Cl_3(L)_3Pd\}_2C_{60}]^{2+}$, а сами комплексы являются первыми примерами координации фуллерена к халькогенидным кластерам;

- *найдена* высокая каталитическая активность комплексов $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$ и $[Mo_3S_4Cl_3(dnbpy)_3]^+$ в реакции восстановления нитробензола с образованием анилина; *установлено*, что наночастицы TiO_2 , модифицированные комплексом $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]Cl$, проявляют фотокаталитическую активность в реакции выделения водорода из воды;

- *получены* кинетические данные для взаимодействия $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]PF_6$ с различными алкинами; *показано*, что реакции, независимо от природы алкина, протекают в одну кинетическую стадию с образованием дитиолоновых комплексов $[Mo_3S_2(S_2C_2R_2)Cl_3(dbbpy)_3]^+$; *найденно*, что вольфрамовый аналог не взаимодействует с алкинами в этих же условиях по термодинамическим причинам.

- *получена* информация о кинетике образования комплекса $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3]^+$ из $[Cu^I(CH_3CN)_4]^+$ и $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$; *показано*, что реакция протекает на порядок быстрее, чем реакция аква-комплекса $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ с Cu^+ .

- *получены* данные о кинетике процессов взаимодействия соединения $[Mo_3S_4(CuCl)Cl_3(dbbpy)_3][CuCl_2]$ с галогенид-ионами и SCN^- ; *показано*, что взаимодействие приводит к отщеплению меди от кластера и образованию трехъядерного комплекса $[Mo_3S_4Cl_3(dbbpy)_3]^+$, а присутствие аниона $[CuCl_2]^-$ необходимо для протекания реакции; *предложены* два варианта возможного механизма этих реакций.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- *разработаны* методики синтеза новых соединений с кластерными ядрами $\{M_3S_4\}^{4+}$ ($M = Mo, W$) и $\{M_3S_4M'\}^{4+}$ ($M' = Cu^I, Ni^0, Pd^0$), содержащих гетероциклические

диимины; *получены* гибридные комплексы $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{PdC}_{60}]^+$ и $[\{\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{L})_3\text{Pd}\}_2\text{C}_{60}]^{2+}$, содержащие координированный к палладию фуллерен C_{60} – первые примеры координации халькогенидных кластеров к фуллерену;

- *установлено*, что дииминовые гетероциклические лиганды в полученных комплексах вместе с металлокластером участвуют в процессах восстановления.

- *обнаружено*, что комплекс $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ взаимодействует с алкинами по механизму [3+2]-циклоприсоединения с образованием продуктов состава $[\text{Mo}_3\text{S}_2(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ с координированным дитиолоновым фрагментом $\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2$;

- кинетические данные, *полученные* для реакции образования комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$ являются *важными*, поскольку кинетика образования кубановых кластеров, за исключением единственной работы, ранее не изучалась.

- *найдена* необычная реакционная способность соединения $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCl})\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3][\text{CuCl}_2]$ по отношению к галогенид-ионам и SCN^- , связанная с элиминированием фрагмента CuCl от кластера и образованием $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dbbpy})_3]^+$.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- *получена* новая информация о способах получения, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, окислительно-восстановительных, каталитических свойствах и реакционной способности комплексов трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими дииминами;

- *показано*, что разработанная методика синтеза дииминовых комплексов молибдена и вольфрама из лабильных комплексов с тиомочевинной $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{tu})_8(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$ носит универсальный характер и может быть распространена на получение комплексов с широким набором других лигандов;

- *полученные* данные о каталитической активности представительных дииминовых комплексов в процессах фоторазложения воды и восстановления нитробензола можно *использовать* при разработке новых эффективных каталитических систем;

- кристаллические структуры соединений, полученные в данной работе, *депонированы* в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и *доступны* для мировой научной общественности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ по получению и выделению новых координационных соединений, выращиванию их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа (РСА) и приготовлению образцов для аналитических процедур диссертантом использовались общепринятые синтетические подходы и техники; для достоверной характеристики полученных соединений и изучения физико-химических свойств использовался комплекс независимых физико-химических методов, калибровка которых производилась на сертифицированных стандартах или родственных объектах с известными свойствами;

идея базируется на обобщенных химических знаниях о комплексах переходных металлов и природе исследуемых лигандов (бипиридина, фенантролина и их аналогов), а также отсутствии примеров координации этих лигандов к халькогенидным кластерам $\{\text{M}_3\text{Q}_4\}$ и $\{\text{M}_3\text{Q}_4\text{M}'\}$;

для обоснованного описания полученных результатов *проведен тщательный анализ* описанных в литературе современных данных и их *сравнение* с полученными диссертантом данными о синтезе, функциональных свойствах и реакционной способности кластеров разной нуклеарности и состава, а также материалов на их основе;

проведена апробация работы на 9-ти научных конференциях различного уровня, включая специализированные международные; результаты работы успешно прошли рецензирование и опубликованы в тематических научных журналах высокого уровня.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: автором выполнена вся синтетическая часть работы (разработка синтетических методик и выращивание кристаллов для РСА); запись электронных спектров поглощения, подготовка образцов для аналитических процедур и квантовохимические расчеты также проводились диссертантом; анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором; интерпретация полученных аналитических данных, обсуждение экспериментальных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами; помимо этого, диссертант представляла работу на многочисленных конференциях, где удостоилась наград и дипломов.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *14 декабря 2016 г., протокол №15*, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную в области синтетической и координационной химии трёх- и четырёхъядерных сульфидных кластеров молибдена и вольфрама, позволившую существенно продвинуться в области направленного синтеза таких соединений и представляющую несомненный интерес в связи с разработкой новых материалов и катализаторов различных процессов и развитием фундаментальной химической науки и технологии в целом; принято решение присудить Ларичевой Юлии Анатольевне ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 (двадцать шесть) человек, из них 8 (восемь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 24 (двадцать четыре), против присуждения учёной степени – 1 (один), недействительных бюллетеней – 1 (один).

Зам. председателя диссертационного совета
д.х.н., профессор

Корнев Сергей Васильевич

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.

Надолинный Владимир Акимович

14.12.2016г.