

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации **Кузнецова Дениса Александровича** «Полиядерные метоксидные комплексы молибдена в различных степенях окисления – компоненты каталитических азотфиксирующих систем: синтез, строение, реакционная способность», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертационная работа Кузнецова Д.А. посвящена детальной характеристике продуктов метанолиза хлоридов молибдена в различных средах, представляющих собой молекулярные предшественники катализаторов фиксации азота в мягких условиях. В работе изучены механизмы реакций замещения галогенидных, прежде всего, хлоридных лигандов под действием спиртов при различной температуре, в присутствии различных оснований (алкоксидов, гидроксидов, карбонатов) и катионов лития, натрия, калия и магния в различных соотношениях к молибденовым центрам в изучаемых комплексах. Нужно отметить, что работа Кузнецова Д.А. является первым по-настоящему систематическим исследованием в данной области. Автором разработаны весьма эффективные методики синтеза, выделения и кристаллизации продуктов реакций. Нужно отметить, что все полученные в работе соединения обладают колоссальной чувствительностью к влаге и кислороду и сам факт, что автор успешно выделил и охарактеризовал 24 индивидуальных соединений этого класса характеризуют его как блестящего химика-синтетика международного уровня. Все полученные соединения изучены и охарактеризованы с применением широкого спектра современных физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ, ЯМР, электроспрей масс-спектрометрию (с контролем изотопного распределения с помощью теоретических расчетов), ИК и электронную спектроскопию, а для ключевых соединений также циклическую вольт-амперометрию, характеристику

каталитических свойств и теоретические расчеты, проясняющие природу химической связи и позволяющие сделать ее видимой с использованием карт электронной плотности. Проведенное Кузнецовым Д.А. исследование вносит значительный вклад в понимание химии процессов, связанных с фиксацией азота, и в целом химии кластерных алкоксидов и (оксо)алкоксохлоридов металлов. Его актуальность, значимость и качество выполнения не вызывают сомнения.

Диссертация Кузнецова Д.А. построена по классическому образцу. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, и списка цитируемой литературы (242 ссылки). Общий объем диссертации составил 151 страницу, она иллюстрирована 69 рисунками. Во введении автором обоснована актуальность работы, выбор объектов исследования, сформулированы ее цели, а также предложена стратегия исследования на пути к их достижению. Обзор литературы начинается с анализа систем, проявляющих активность в фиксации азота, от первых экспериментальных работ в системах Вольпина-Шура, через детальные исследования моноядерных комплексов молибдена, вольфрама и железа в кислых средах в работах Чатта, Шрока, Нишибаяши и др., и завершая обсуждением протонных азотофиксирующих систем. Особое внимание в обсуждении литературы уделено идентификации способности алкоксидных многоядерных кластеров к восстановлению азота в мягких условиях в щелочных средах, позволившее определить цели данной работы. Обзор литературы включает в себя также весьма подробное описание и анализ методов синтеза, структур и химических свойств гомо- и гетерометаллических алкоколятов металлов. Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментальной работы соискателя по синтезу полученных соединений и их характеристике спектроскопическими методами. Приведенные методики имеют большое практическое значение для дальнейшего развития методов получения катализаторов фиксации азота и в целом для развития химии алкоколятов металлов. Третья глава работы посвящена обсуждению результатов изучения метанолиза пентахлорида молибдена в присутствии различных основных агентов. Показаны причины образования и устойчивости различных алкокси- и оксоалкоксогоалогенидов, а также биметаллических алкоксосомплексов молибдена(V) со щелочными металлами, литием, натрием и калием. Проведен тщательный анализ

электронного строения анионов оксоалкоксомолибдатов на примере калиевого производного, для которого была получена карта электронной плотности с высоким разрешением. Впервые были получены прямые экспериментальные доказательства образования ординарной сигма-связи Mo-Mo в кластерах данного типа. Четвертая глава посвящена обсуждению результатов совместного метанолиза хлоридов молибдена и магния. Получено значительное число новых соединений с интересными структурами, проясняющими природу предполагаемого каталитического центра в реакциях восстановления азота. Для увеличения выходов перспективных соединений разработаны инновативные методики с использованием ретросинтетического подхода. Пятая глава посвящена обсуждению результатов направленного синтеза низковалентных комплексов молибдена, изучению их окислительно-восстановительных превращений и тестированию их каталитической активности в фиксации азота в протолитических средах в мягких условиях. Обнаружен новый для молибдена тип восстановленного кластерного ядра, родственной по строению фрагментам, обнаруженным ранее в гетерометаллических кластерах молибдена и магния.

Полученные результаты имеют большое теоретическое и практическое значение. Работа поражает своей масштабностью, систематическими подходами и оригинальными синтетическими решениями, представившими новые доказательства для более глубокого понимания кинетики и механизмов процессов восстановления молекулярного азота. Несмотря на общее высокое качество выполнения работы, по диссертации имеются замечания.

1. Гидролиз алкоколятов металлов водой в обзоре литературы описан с устаревших позиций как реакция нуклеофильного замещения в комплексе катиона металла. Алкоколяты металлов в спиртовых растворах являются, очевидно, сильными основаниями (содержат сопряженное основание спирта как кислоты), в то время как вода в спиртовых растворах является достаточно сильной кислотой. Гидролиз, таким образом, представляет собой просто протолитическую реакцию.
2. Различие в составе продуктов метанолиза в присутствии алкоксид-ионов, OSn_3^- , по сравнению с гидроксидом, OH^- , объяснено заменой нуклеофила. Очевидной причиной образования оксокомплексов в присутствии OH^-

ОТЗЫВ

является, однако, взаимодействие гидроксида с выделяющимся хлороводородом с образованием воды и ее участие в реакциях гидролиза алкоголятов.

3. В обсуждении механизма образования дополнительных оксо-лигандов в сильно основной среде, автор пытается использовать стереохимию образующегося аниона как аргумент в пользу того или иного молекулярного процесса. Стереохимия высоковалентных алкокси-комплексов переходных металлов диктуется обычно энергиями связи в образующемся комплексе и эффектами упаковки. Энергетические барьеры для изменения конфигурации обычно очень низки (порядка 10 кДж/моль) и в результате эти комплексы не несут в себе стереохимической памяти о своих превращениях.

Все замечания носят частный характер и не затрагивают выносимых на защиту положений.

В целом, актуальность, новизна, объем материала, достоверность результатов и качество их обсуждения не оставляют сомнения в том, что представленная Кузнецовым Д.А. работа соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям ("Положение о порядке присуждения ученых степеней", утвержденное постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а ее содержание соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия. По материалам диссертационной работы опубликовано 3 статьи (и еще одна принята в печать) и тезисы 10 докладов. Текст автореферата полностью соответствует материалам диссертации. Следует заключить, что Кузнецова Дениса Александрович заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,
Профессор неорганической химии
Директор Института Химии и Биотехнологии
Государственного Сельскохозяйственного
Университета Швеции



В.Г. Кесслер