

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по научной работе

**ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»**

д.х.н., проф. Сырбу С.А.

“ 09 ” февраля 2015 г.

### ОТЗЫВ

**ведущей организации ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» на диссертационную работу Кузнецова Дениса Александровича «Полиядерные метоксидные комплексы молибдена в различных степенях окисления – компоненты каталитических азотфиксирующих систем: синтез, строение, реакционная способность», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия**

Диссертационная работа Кузнецова Д.А. посвящена изучению строения и физико-химических свойств полиядерных алкоксидных комплексов молибдена и разработке подходов к их синтезу. Интерес к соединениям данного класса обусловлен тем, что кластерные комплексы переходных металлов являются ключевыми компонентами многих биологических и синтетических каталитических систем, отвечающих за протекание разнообразных редокс-трансформаций. Одно из самых интересных приложений исследуемых соединений – возможность использования их в качестве катализаторов восстановления азота в небиологических системах, обладающих непревзойденной на сегодняшний день каталитической активностью в отношении восстановления  $N_2$  до аммиака и гидразина в мягких условиях (комнатная температура, атмосферное давление). Более того, полиядерная организация активного центра и сходство кинетических закономерностей восстановления субстратов в исследуемых модельных системах с наблюдаемыми закономерностями для активного центра нитрогеназы

позволяют считать эти системы наиболее совершенными биомиметическими моделями азотфиксирующего фермента. Исследование модельных систем, затруднительное в случае более сложного фермента, позволило бы визуализировать химические акты, проходящие в активном центре нитрогеназы, а также дало бы инструмент для создания систем и технологий, эффективно трансформирующих молекулярный азот в ценные азотсодержащие продукты. Это и обусловило постановку задач диссертационного исследования.

Автором сформулирована следующая **цель работы**: “систематическое исследование строения и реакционной способности полиядерных гомо- и гетерометаллических метоксидных комплексов молибдена; исследование химизма процессов, протекающих в ходе многостадийной процедуры получения каталитически активных протонных азотфиксирующих систем; разработка эффективных синтетических подходов, позволяющих осуществлять направленный синтез алкоксидных кластеров молибдена с желаемыми структурными свойствами; исследование физико-химических и редокс-свойств полученных соединений”. Кроме того, описан детальный план проводимых исследований, который дополнительно раскрывает оригинальность и **новизну** полученных результатов и их **практическую ценность**. Действительно, химия алкоксидных соединений молибдена, в особенности легких метоксидных гомологов, развита недостаточно полно, число синтетических подходов ограничено. Автором же, помимо того, что значительно расширен список структурно охарактеризованных соединений данного класса, в ряде случаев предложены неожиданные и оригинальные подходы к синтезу такого рода комплексов (ретросинтез, реакция сопропорционирования). В продолжение **практической** составляющей мотивации работы необходимо упомянуть также, что список приложений исследуемых соединений не ограничивается лишь участием их в реакции азотфиксации: гетерометаллические алкоксидные соединения известны как удобные прекурсоры для получения пленок двойных оксидов CVD и золь-гель методами.

Диссертация изложена на 151 странице машинописного текста и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, 3 главы,

посвященные описанию и обсуждению полученных результатов, выводы и список процитированной литературы (242 наименования). Диссертация содержит 69 рисунков и 2 таблицы.

Во введении обоснована актуальность предпринятого исследования, сформулированы цели и конкретные задачи, приведен подробный план работы, обоснованы новизна и практическая ценность результатов.

Первая глава представляет собой литературный обзор, разбитый автором на две концептуальные части. Первая часть нацелена на ознакомление читателя как с современным состоянием дел в области активации и восстановления молекулярного азота, так и историей развития данного направления химии, начиная с основополагающих работ Вольпина и Шураи. Особое внимание уделено автором описанию протонных азотфиксирующих систем, разработанных в лаборатории Шилова и их “химической эволюции”. Проанализированы основные достижения авторов в области катализа восстановления азота, а также сформулированы основные пробелы, на устранение которых была направлена диссертационная работа.

Вторая часть литературного обзора посвящена описанию структурных особенностей и подходов к синтезу алкоксидных комплексов переходных металлов с акцентом на соединениях молибдена. Приведенный обзор дает довольно полную и системную информацию о характерных для (оксо-)алкоксидов молибдена структурных типах, зависимости строения и свойств соединений от степени окисления металла и наличия гетероатома.

В целом, приведенный Кузнецовым Д.А. анализ демонстрирует хорошее знание автором литературы и подтверждает актуальность предпринятого исследования и обосновывает ценность полученных результатов.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методик и синтетических процедур. Следует отметить, что все полученные соединения неустойчивы к действию кислорода и воды, поэтому все манипуляции с ними проводились в строго инертной атмосфере. Экспериментальная работа проведена на высоком современном уровне, полученные соединения

охарактеризованы как структурно, так и, в большинстве случаев, широким набором физико-химических методов.

В третьей главе приведены результаты исследования реакции метанолиза  $\text{MoCl}_5$  в присутствии различных оснований – первого этапа описанной в литературе процедуры приготовления каталитических азотфиксирующих систем. В рамках поставленных задач автором был получен ряд результатов, интересных с фундаментальной точки зрения. Так, был продемонстрирован необычный маршрут протекания реакции негидролитического dealкилирования метоксидных групп, приводящий к образованию  $(\mu_2\text{-оксо})\text{-бис-}(\mu_2\text{-метоксо-})$  и  $\text{бис-}(\mu_2\text{-оксо-})$  соединений. Было показано, что pH среды и тип основания (как катиона, так и аниона) в реакции метанолиза  $\text{MoCl}_5$  в присутствии основания определяют строение образующихся комплексов  $\text{Mo(V)}$ . Найдено, что принципиальным условием образования гетерометаллических соединений в условиях метанолиза  $\text{MoCl}_5$  является pH среды: образование биметаллических (Na-Mo, K-Mo) алкоксидов наблюдается только в щелочных средах. Интерес вызывает также проведенное исследование распределения электронной плотности в кристалле одного из полученных комплексов в рамках QTAIM, наглядно доказывавшее наличие связи металл-металл в димерном  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-Mo}^{\text{V}}$  фрагменте исследуемого кластера.

Четвертая глава содержит результаты исследования метанолиза  $\text{MoCl}_5$  в присутствии соединений магния – реакции, приводящей к получению сложных биметаллических комплексов, являющихся высоковалентными предшественниками каталитически активных кластерных соединений. Первым шагом было разделение данной смеси и структурная характеристика выделенных продуктов, что являлось крайне непростой задачей, так как в итоге из исследуемого реакционного раствора удалось выделить 6 различных биметаллических комплексов. Помимо того, что автору удалось установить строение всех этих соединений, анализ их структур с позиций ретросинтетического анализа привел автора к мысли, что все они могут быть сходным образом синтезированы путем одностадийной реакции между правильно подобранными простыми “синтонами”. Такой подход является

широко используемой стратегией в синтезе сложных органических молекул, для металлокомплексов же он применен впервые. Данный подход был успешно реализован на примере синтеза двух Mg-Mo соединений.

Пятая глава состоит из двух подразделов. В первом описаны синтезы и строение новых кластерных соединений молибдена, содержащих металл в низкой степени окисления (+3, +4). Обнаружена интересная реакция диспорпорционирования комплекса Mo(IV), результатом которой стало образование нового тетраядерного кластера  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ , обладающего уникальным в химии соединений молибдена планарным ромбическим ядром. Из-за сходства данного соединения и тетрамерного фрагмента высоковалентных Mg-Mo предшественников активных комплексов, описанных в четвертой главе диссертации, кластер  $[\text{Mo}_4\text{Cl}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_6(\text{CH}_3\text{OH})_4]$  рассматривался как потенциальный участник каталитической реакции и был исследован автором более подробно. Кроме того, автором был разработан альтернативный подход к синтезу данного комплекса, основанный на редокс взаимодействии простых соединений  $\text{Mo}^{+3}$  и  $\text{Mo}^{+5}$ .

Завершающей частью работы стало исследование активности некоторых полученных соединений молибдена как катализаторов восстановления азота в растворе в мягких условиях. Было показано, что синтезированные комплексы действительно могут считаться предшественниками активных в катализе кластеров, что убедительно доказывает плодотворность предложенного автором подхода к исследованию строения активных соединений и механизма катализа с их участием.

Выводы полностью соответствуют поставленным задачам.

По работе могут быть сделаны некоторые замечания, носящие, однако, непринципиальный характер:

1. Исследованию каталитической активности полученных соединений и продуктов их восстановления в реакции азотфиксации уделено мало внимания. Не ясно, чем был обусловлен выбор соединений **4** и **16** для проведения этой реакции.

2. Ряд новых соединений, синтез которых описан в экспериментальной части, охарактеризован не полно: нет данных о выходе и чистоте получаемого продукта.

3. Происхождение оксо-групп комментируется лишь для соединений 8, 9 и 21. Из текста не ясно, следует ли наличие кислородных лигандов в остальных соединениях объяснить упоминаемой в тексте негидролитической реакцией, либо следует учитывать возможное наличие воды в системе.

4. Не рассматривается возможность реакции фонового электролита  $(C_4H_9)_4NPF_6$ , используемого в ходе электрохимических измерений, с исследуемым комплексом 19 (замещение Cl/F).

Указанные недостатки не снижают общего положительного впечатления о диссертационной работе. Диссертация Кузнецова Д.А. представляет собой завершенное, выполненное на высоком современном уровне исследование. В ходе работы впервые было установлено строения широкого ряда новых полиядерных алкоксидных комплексов молибдена, исследована их реакционная способность и физико-химические свойства. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

Материалы диссертации представлены в 3 статьях в международных научных журналах, а также в 10 тезисах российских и международных научных конференций. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы научными группами Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, химических факультетов Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и Новосибирского государственного университета, Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и другими ведущими научными коллективами, занимающимися исследованием химии кластерных соединений и металлокомплексным катализом. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют большое значение для развития химии алкоксидных соединений переходных металлов и активации молекулярного азота. Содержание и название диссертации соответствует критериям,

установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (п. 9), предъявляемым к кандидатской диссертации, и ее автор, Кузнецов Д.А., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры неорганической химии ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» 06 февраля 2015 года, протокол № 4.

Заведующий кафедрой  
неорганической химии ФГБОУ ВПО  
«Ивановский государственный химико-  
технологический университет»,  
доктор химических наук, профессор

Захаров А.Г.

Доцент кафедры неорганической химии  
ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»,  
кандидат химических наук, доцент

Румянцев Е.В.