

ОТЗЫВ

на автореферат кандидатской диссертации Кузнецова Дениса Александровича “Полиядерные метоксидные комплексы молибдена в различных степенях окисления – компоненты каталитических азотфиксирующих систем: синтез, строение, реакционная способность” (02.00.01 – неорганическая химия)

Полиядерные комплексы переходных металлов являются компонентами различных ферментативных и искусственных каталитических систем. Это обусловлено наличием у данного класса соединений возможности изменения электронного состояния без изменения геометрии кластера, что существенно облегчает протекание многоэлектронных реакций в таких системах. В частности, катализируемое кластерными метоксидными комплексами молибдена восстановление диазота является одним из наиболее интересных примеров таких процессов, причем эти системы обладают непревзойденной каталитической активностью. Однако строение метоксидных комплексов молибдена – компонентов данных систем – практически не исследовано, что не позволяет описать молекулярный механизм активации диазота. Более того, сами метоксиды молибдена остаются слабо изученным классом соединений: описано лишь небольшое количество структур данного типа, а набор синтетических подходов весьма ограничен. Поэтому работа Д.А. Кузнецова в этой области является, безусловно, важной и актуальной.

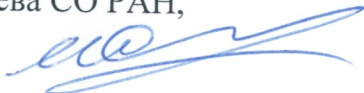
Проведено систематическое исследование реакции метанолиза пентахлорида молибдена в присутствии различных оснований (метоксид, гидроксид, карбонат), показана возможность реализации редкой реакции деалкилирования мостиковых метоксидных групп. Найдены принципиальные условия получения гетерометаллических (молибден-магний) алкоксидных комплексов. Реализован оригинальный подход к синтезу алкоксидных кластеров, основанный на редокс-реакциях копропорционирования соединений низко- и высоковалентного молибдена, что позволило получить или оптимизировать методики получения ряда смешанновалентных кластеров. Безусловно, сильной стороной работы является использование ретросинтетического подхода к анализу структурных закономерностей, а также к синтезу гетерометаллических оксоалкоксидов. Этот подход широко используется в многостадийном синтезе сложных органических молекул, но практически не применяется для направленного, рационального синтеза сложных, полиядерных, координационных соединений. Можно только приветствовать применение такого подхода в работе Д.А. Кузнецова. Найдено, что реакция восстановления некоторых охарактеризованных алкоксидных комплексов молибдена приводит к получению соединений, активных в реакции восстановления диазота амальгамой натрия. В теоретическом плане важно проведение прецизионного дифрактометрического эксперимента с последующим анализом распределения электронной плотности для комплекса $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{OCH}_3)_7]^-$, давшее прямое экспериментальное доказательство наличия связи Mo-Mo в димерном молибденовом комплексе. Эти исследования важны, поскольку в общем случае однозначный вывод о наличии или отсутствии связи металл-металл трудно сделать

лишь на основе формальных соображений (подсчет числа электронов) или даже на основе измерений расстояния между атомами металла и магнитных свойств. Автореферат написан строгим научным языком и полностью передает суть проделанной работы. Вместе с тем хотелось бы сделать несколько замечаний:

1. Из текста реферата остается неясным, в какой реакции и из какой среды получено соединение **2**.
2. Вывод о наличии в соединении **20** двух атомов молибдена в различных степенях окисления сделан лишь на основе несимметричного распределения лигандов при металлоцентрах. В принципе, это один из видов изомерии и может реализоваться даже при сохранении эквивалентности атомов металла с точки зрения степени окисления. На мой взгляд, наличие Mo(III) и Mo(V) также должно проявиться а) в неэквивалентности расстояний Mo-C1 и, что более важно, в б) существенном удлинении расстояния между атомами молибдена вследствие исчезновения связи Mo-Mo. В противном случае обобществление электронов между Mo(III) (донор) и Mo(V) (акцептор) даст ситуацию, формально отвечающую наличию двух атомов Mo(IV). К сожалению, эти данные в тексте (с. 18) не приводятся и не обсуждаются.

Эти замечания несколько не влияют на высокую оценку работы. Чтение реферата даже подвигло рецензента на собственные размышления о возможности таких исследований в химии низковалентных алкоксидных комплексов других 4d и 5d переходных металлов. По объему, уровню новизны, степени обобщений и выводам диссертационная работа отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Кузнецов Денис Александрович, является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории
кластерных и супрамолекулярных соединений
ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН,
д.х.н., профессор



Соколов Максим Наильевич

Адрес организации:
Проспект Академика Лаврентьева, 3,
Новосибирск, 630090

Телефон: 8 (383) 316 58 45
e-mail: caesar@niic.nsc.ru



Подпись *Соколов М.И.*
заверяю _____
Ученый секретарь ИИХ СО РАН
"28" *сентября* 2015 г.