

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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 Ларичевой Ю.А. посвящена исследованию способов получения, кристаллической и молекулярной структуры, электронного строения, окислительно-восстановительных и каталитических свойств комплексов трех- и четырехъядерных сульфидных кластеров Mo и W с гетероциклическими дииминами. Данный класс соединений был получен автором впервые, ряд синтезированных соединений показал интересные (фото)кatalитические и кинетические свойства. В этой связи тема представленной диссертации является несомненно актуальной.

В автореферате отражены все главы диссертации: обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение. Приведены выводы, заключение, список публикаций по теме диссертации, включающий 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, а также список сокращений и условных обозначений.

В работе Ларичевой Ю.А. разработаны методики синтеза тринадцати новых соединений с кластерным ядром $\{M_3S_4\}^{4+}$ ($M = Mo, W$) и шести новых соединений с ядром $\{M_3S_4M'\}^{4+}$ ($M' = Cu^I, Ni^0, Pd^0$), содержащих гетероциклические диимины из предшественников, содержащих тиомочевину в качестве уходящего лиганда. Полученный подход можно рассматривать как универсальный для синтеза подобного рода соединений. Получены гибридные комплексы $[Mo_3S_4Cl_3(L)_3PdC_{60}]^+$ и $[{[Mo_3S_4Cl_3(L)_3Pd]}_2C_{60}]^{2+}$, содержащие координированный к палладию фуллерен C_{60} – первый пример координации халькогенидных кластеров к фуллерену. Установлено, что координированные диимины в полученных комплексах участвуют в процессах восстановления вместе с металлокластером. Обнаружена высокая каталитическая активность комплексов $[Mo_3S_4Cl_3(dbypy)_3]^+$ и $[Mo_3S_4Cl_3(dnbypy)_3]^+$ в реакциях восстановления нитробензола с образованием анилина. Для комплекса $[Mo_3S_4Cl_3(dbypy)_3]^+$, нанесенного на частицы TiO_2 , продемонстрирована каталитическая активность в реакции выделения водорода из воды под действием видимого света, сопоставимая с известными литературными аналогами. Изучена кинетика взаимодействия синтезированных соединений с алкинами, галогенидами, тиоцианатом, Cu^+ и сделан ряд интересных выводов о механизме протекающих процессов.

По представленному автореферату можно сделать следующие замечания:

- Представленные в автореферате кинетические данные воспринимались бы лучше, если вместо пространного словесного описания наблюдаемых кинетических изменений были

ИНХ СО РАН
вх. № 15325-322
от
28.11.16

приведены уравнения реакций, из которых бы ясно следовало, почему все рассмотренные процессы можно трактовать в рамках псевдопервого порядка.

2. Хотелось бы видеть в тексте короткое пояснение, с чем связано появление индукционного периода на кривых накопления водорода на рис. 7 (стр. 15).

3. В подписях к рис. 10 и 11 не указаны времена, на которых наблюдаются представленные спектральные изменения и в какую сторону меняются спектры поглощения.

Следует отметить, что сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, выполненную на высоком экспериментальном уровне с привлечением целого ряда физико-химических методов (рентгеноструктурные методы, элементный и термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия поглощения, спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия) и квантово-химических расчетов. Все интерпретации и выводы в работе сделаны квалифицированно и их обоснованность не вызывает сомнений. Автореферат хорошо структурирован и достаточно легко читается.

На основании результатов, изложенных в автореферате, можно заключить, что представленная диссертационная работа полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, в редакции с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 г. №335 «О внесении изменений в положение о присуждении ученых степеней»), а ее автор, Ларичева Ю.А., заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного учреждения
науки Института химической кинетики и горения им. В.В.
Воеводского Сибирского отделения Российской академии
наук

18 ноября 2016 г.

Поздняков Иван
Павлович



Даю согласие на обработку моих персональных данных.

Сведения о лице, представившем отзыв:

Поздняков Иван Павлович,

Кандидат химических наук, специальность 01.04.17 – химическая физика, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук

Адрес: 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3, ИХКГ СО РАН

Тел.: +7(383)333-23-85, 8-913-776-09-01;

Факс: +7(383)330-73-50

Эл. почта: pozdnyak@kinetics.nsc.ru

