

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Д.А. Кузнецова “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

Диссертация Д.А. Кузнецова посвящена систематическому изучению синтеза, строения и реакционной способности полиядерных гомо- и гетерометаллических метоксидных комплексов молибдена в различных степенях окисления. Актуальность темы определяется той большой ролью, которую играют подобные метоксидные молибденовые кластеры в функционировании открытых Шиловым с сотр. замечательных молибден-содержащих азотфиксирующих систем, способных катализировать восстановление азота амальгамой натрия в протонных средах в мягких условиях. Одна из таких систем, превращающая азот под давлением в гидразин под действием Na/Hg при 20°C, включала комбинацию пентахлорида молибдена и соли магния в щелочном метанольном растворе. Еще большая активность в азотфиксации наблюдалась при введении в данную систему добавок лецитина и фосфинов. Следует, однако, отметить, что несмотря на то, что со времени открытия этих систем прошло уже много лет, вопрос о характере протекающих в них процессов в отсутствие N₂ и природе активных азотфиксирующих частиц остается по-прежнему открытым. С учетом сказанного диссертация Д.А. Кузнецова, в которой подробно изучены реакции соединений молибдена с метанолом в кислой и щелочной средах в отсутствие и присутствии солей магния, является весьма актуальной и вызывает большой интерес.

Основное содержание диссертации изложено в главах 3–5. В первой из этих глав приведены результаты, полученные Д.А. Кузнецовым при изучении метанолиза MoCl₅ в кислой и щелочной средах. Для изменения величины рН в проводимой реакции автором использовались метилаты натрия, калия и магния и гидроксиды натрия и калия. И при этом выяснилось, что природа получающихся продуктов метанолиза сильно зависит от кислотности (щелочности) среды, а также от характера используемого основания. Так, было обнаружено, что в кислой среде всегда получают лишь гомометаллические метоксиды молибдена(V) различной ядерности, в то время как в щелочной среде процесс приводит к образованию гетерометаллических кластерных метоксидов, содержащих атомы щелочного металла в молекуле кластера наряду с атомами молибдена. Особенно интересны в структурном отношении синтезированные автором полимерные гетерометаллические калий-молибденовые оксометоксидные кластеры 7–9, содержащие димерные

Mo₂-фрагменты в цепи, а также гомометаллический восьмиядерный оксометоксидный молибденовый комплекс **4**, выделенный из продуктов взаимодействия MoCl₅ с метанолом и KOH в слабокислой среде (KOH/MoCl₅ = 4.9). Важно отметить, что если в этой реакции вместо KOH использовать метилаты калия или натрия, то, в зависимости от кислотности среды (при pH < 7), образуются моно- или биядерные метоксиды молибдена(V), а не вышеуказанный восьмиядерный кластер **4**. Увеличение щелочности среды, например, при переходе от соотношения CH₃OK/MoCl₅ = 5.5 : 1 к соотношению 6.5 : 1, также приводит к изменению характера получающегося продукта, а именно, при таком соотношении вместо **7** образуется комплекс **8**, содержащий μ²-оксо мостик. Для комплекса **7** удалось провести прецизионное рентгеноструктурное исследование, которое выявило критическую точку (3,-1) на линии Mo···Mo, что свидетельствует об аттрактивном взаимодействии этих атомов. Полученный результат представляет собой первое экспериментальное доказательство наличия связи Mo–Mo в димолибденовом кластере, что является несомненным достижением.

Интересные результаты были получены Д.А. Кузнецовым при исследовании совместного метанолиза MoCl₅ и соединений магния в кислой и щелочной средах. При оценке этой части работы, составляющей содержание главы 4, следует прежде всего отметить высокую квалификацию автора, которому при изучении продуктов взаимодействия MoCl₅ с Mg(OCH₃)₂ и CH₃ONa в метаноле в слабощелочной среде удалось выделить шесть гетерометаллических молибден-магниевых оксометоксидных кластеров (**11**·2CH₃OH, **11–15**) и установить их строение. Еще два молибден-магниевых комплекса (**16** и **17**) были получены и структурно охарактеризованы при использовании Д.А. Кузнецовым ретросинтетического подхода к рациональному синтезу такого типа гетерометаллических кластеров. Из описанных в этом разделе диссертации соединений своей необычностью выделяется комплекс **14**, анионная часть которого представляет собой молибден-магниевое полиоксометаллатное производное, имеющее форму кольца. В работе установлено также, что если совместный метанолиз MoCl₅ и соли магния проводить в кислой среде, то внедрение катионов магния в образующийся молибденовый кластер не происходит, т.е. в этом случае наблюдается та же картина, что и при метанолизе MoCl₅ под действием гидроксидов или метоксидов щелочных металлов в кислом растворе в отсутствие Mg²⁺, когда ионы щелочных металлов не входят в конечный молибденовый комплекс. Полученные В.А. Кузнецовым данные по влиянию pH среды на характер продуктов совместного метанолиза солей молибдена (V) и магния объясняют наблюдавшееся ранее Шиловым с сотр. образование молибден-магниевых оксометоксидных кластеров в найденных ими молибден-магниевых азотфиксирующих системах.

Значительное место в диссертации уделено также исследованию метанолиза соединений низковалентного молибдена, метоксидные производные которых, содержащие магний, по-видимому, и ответственны за фиксацию азота вышеуказанными системами. В ходе этого исследования, результаты которого изложены в главе 5, автор синтезировал биядерный хлоридметоксидный комплекс $[\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ (**19**) взаимодействием $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ с метанолом и при попытках перекристаллизации этого соединения из ТГФ и CH_3OH наблюдал необычные реакции его окислительно-восстановительного диспропорционирования. В результате диспропорционирования образовывались биядерные комплексы **20** и **21** (при использовании ТГФ) и тетраядерный метоксидный комплекс **22** (при использовании CH_3OH), содержащий уникальный плоский ромбический Mo_4 -фрагмент. Все эти данные вносят существенный вклад в координационную химию алкоксидов молибдена.

Глава 5 содержит также небольшой раздел, в котором приведены результаты испытаний ряда синтезированных автором метоксидных комплексов молибдена в восстановлении азота амальгамой натрия. Результаты экспериментов показали, что некоторые из испытанных комплексов действительно способны превращать азот в гидразин в мягких условиях. Однако по своей активности в этом процессе они пока намного уступают вышеуказанным молибден-магниевым азотфиксирующим системам, открытым Шиловым с сотр.

В экспериментальном отношении работа выполнена на хорошем уровне с привлечением широкого арсенала современных физико-химических методов исследования. Строение девятнадцати синтезированных автором молибденовых комплексов установлено рентгеноструктурным анализом. Высокая чувствительность систем, изученных в работе, к кислороду и/или влаге воздуха потребовали от автора экспериментального мастерства, тонкого владения техникой работы в инертной атмосфере. Литературный обзор, посвященный рассмотрению известных в настоящее время каталитических азотфиксирующих систем, а также синтезу, строению и свойствам алкоксидных и оксоалкоксидных комплексов молибдена и вольфрама, достаточно полно отражает современное состояние этих актуальных областей химии и читается с интересом. Все это свидетельствует о Д.А. Кузнецове как о сложившемся исследователе.

По работе можно сделать следующие замечания:

- 1) При исследовании метанолиза $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (см. главу 5) автору стоило бы провести хотя бы несколько экспериментов по изучению этой реакции в щелочной среде и по совместному метанолизу $[\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ с соединением магния в щелочном растворе. В отсутствие таких экспериментов эта часть диссертации выглядит несколько незавершённой.

2) В разделе 5.2. при обсуждении активности комплексов **4**, **16** и **22** в восстановлении азота амальгамой натрия автор пишет, что перед проведением опытов по азотфиксации эти комплексы обрабатывались избытком соли магния и далее восстанавливались в метаноле амальгамой европия. Однако в экспериментальной части диссертации (раздел 2.4) ничего об этом не говорится. Кроме того, для приведённых в разделе 5.2. выходов гидразина не указано время, за которое эти выходы достигнуты. Остался без комментариев также вопрос о том, зачем к Mo-Mg комплексу **16** добавлялось дополнительное количество Mg^{2+} .

3) Некоторые места диссертации написаны недостаточно чётко, что затрудняет её чтение. Например, на стр. 95 говорится, что образование гетерометаллических Mo-Mg комплексов происходит только в щелочной среде, а уже через несколько строчек на этой же странице написано, что такие комплексы образуются в среде, близкой к нейтральной. И остаётся не вполне ясным, на чём же автор всё-таки хочет сделать акцент, говоря о влиянии величины pH на ход реакции.

4) В диссертации содержатся также опечатки и неточности, а такие выражения и слова, как, например, «при рефлюксе» (стр. 30 и 33), «изомеризм» (стр. 40) и «сопропорционирование» (стр. 35), ничего, кроме удивления, не вызывают.

Сделанные замечания носят, однако, частный характер и не снижают общего хорошего впечатления от проделанной работы. Д.А. Кузнецов выполнил большое и интересное исследование, имеющее важное значение для химии алкоксидных кластеров молибдена и выяснения их роли в фиксации азота молибденсодержащими системами в мягких условиях в протонных средах. Считаю, что эта работа по своей актуальности, научной и практической значимости достигнутых результатов удовлетворяет требованиям пункта 7 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" ВАК РФ, утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, а ее автор, Д.А. Кузнецов заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

Зав. лаб. металлокомплексной активации малых молекул ФБГУН Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской Академии Наук, д.х.н., проф. *Шур* В.Б. Шур

24.02.2015

Москва, 119991, ул. Вавилова, 28;
e-mail: vbshur@ineos.ac.ru;
тел. 8-499-135-50-24

ПОДПИСЬ
УДОСТОВЕРЯЮ
ОТДЕЛ КАДРОВ ИНЭОС РАН



В.Б. Шур