

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Рогачёва Александра Валерьевича

«Моно- и полиядерные сульфидные комплексы ванадия, ниобия и тантала с N- и S-донорными лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Исследования в области синтеза, строения и физико-химических свойств серосодержащих комплексных соединений металлов представляет собой интерес, поскольку комплексы, и в том числе кластеры, могут проявлять каталитические свойства. Устойчивость кластерных систем типа $[M_2S_4]$ ($M = V, Nb$) по отношению к кислороду и гидролизу позволяет рассматривать их в качестве аналогов ферментов в процессах присоединения водорода к различным соединениям. Следует отметить, что такие соединения могут быть перспективны для разработки топливных элементов, основанных на процессах фотохимического разложения воды. Серосодержащие соединения ванадия, ниобия и тантала представляют интерес в качестве катализаторов внутримолекулярного превращения органических лигандов, оптически активных систем и др. С одной стороны существуют интригующие предпосылки полезного использования таких комплексных и кластерных соединений, с другой стороны химия данного класса соединений представляется малоизученной областью неорганической химии. В связи с этим представленная работа, посвященная исследованию химии и физико-химических свойств моно- и полиядерных сульфидных комплексов ванадия, ниобия и тантала представляет собой *актуальную* задачу современной неорганической химии.

Диссертационная работа Рогачева А.В. написана по традиционному плану, она изложена на 156 страницах и состоит из введения, 3 глав, выводов, заключения, списка цитируемой литературы (183 наименования). Диссертация включает 13 таблиц и 109 рисунков.

Во *введении* сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *главе 1* тщательно и интересно изложены литературные данные о синтетических подходах к синтезу халькогенидных полиядерных комплексах и кластерах металлов V группы. Автор разделил известные соединения металлов по

ядерности, от би- до гексаядерных, и лаконично представил имеющуюся информацию об их синтезе, строении и химическим свойствам. Здесь же представлена подглава об амидных комплексах тантала с S-донорными лигандами. Приведенный литературный обзор охватывает широкий круг известных соединений и позволяет оценить актуальность и потенциальную значимость исследований, проведенных в работе Рогачева А.В. Хотелось бы отметить, что эта глава, подкрепленная более новыми результатами, в том числе полученными и опубликованными диссертантом с соавторами, могла бы быть представлена в виде обзора в одном из научных журналов.

В главе 2 автор приводит основные результаты по синтезу полученных в работе соединений и их физико-химических исследований.

В главе 3 диссертации в первую очередь излагаются выбранные синтетические подходы целевых координационных соединений, а так же описание их строения, результатов электрохимических, оптических и каталитических экспериментов, предполагаемых механизмов наблюдаемых реакций.

Заключительная часть работы представлена *выводами* на основе полученных результатов и обобщающим заключением.

Диссертационное исследование выполнено на весьма высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В работе использован широкий спектр современных методов исследований. Из полученных результатов хотелось особенно отметить следующее:

Разработаны методики синтеза более 20 кластеров ниобия с ядром $[\text{Nb}_2\text{S}_4]^{4+}$ с дитиокислотами и N-донорными гетероциклическими лигандами. На основе полученных данных по комплексообразованию $[\text{Nb}_2\text{S}_4]^{4+}$ с N-донорами показано, что их стехиометрия зависит от конформационной подвижности азотсодержащих фрагментов в лигандах и стерических факторов, способствующих или препятствующих образованию комплексных соединений.

В исследование взаимодействия галогенидных и халькогенидных кластеров молибдена, вольфрама, ниобия и тантала с ионной жидкостью EMImAlBr_4 показано, что полимерные структуры могут быть претерпевать деструкцию с образованием дискретных соединений.

Разработан эффективный метод синтеза тетратиованадатов щелочных металлов, которые могут быть удобными исходными для сульфидных кластеров ванадия.

Получен первый пример кубанового кластера тантала, образующийся в результате восстановления $Ta(NMe_2)_5$ дифенилфосфином в присутствии серы.

Существенных замечаний к работе нет, однако есть ряд комментариев и вопросов, которые носят исключительно рекомендательный характер и не снижают общее хорошее впечатление от исследования.

1. В тексте диссертации автор игнорирует факт существования абзацев, что несколько затрудняет прочтение.
2. На странице 8 допущена ошибка в слове «одной» (однйо). На странице 75, последний абзац ошибка в слове «отфильтровывали» (отфильтровывли).
3. На странице 9 ошибка в слове «трехъядерных» (трехядернных), аналогичная ошибка на странице 11 в слове «четырёхъядерного» (четырёхядерного). Дополнительно к этому рекомендую использовать классическую аббревиатуру ядерности комплексных соединений: тетра-, пента-, гексаядерные.
4. Представленный на рисунке 11 (стр. 19) комплекс $\{V_4Ni\}$ не процитирован в тексте.
5. По тексту в целом пропущены ссылки на следующие рисунки 18, 19, 21, 26, 28, 29, 31, 33-36, 38, 39, 44, 48-50, 53, 56-60, 63-65, 69, 70, 72-75, 80, 81, 86-89, 93-95, 97-99, 103, 104.
6. На рисунке 43 (стр.42) молекула $MeCN$ имеет необычную отличную от линейной геометрию, что не соотносится с ее реальным строением.
7. В формуле соединения $[Ta^{IV}(Set)_2(MeS)_2Cl_6]$ (стр.49, абз. 2, строка 2) скорее всего допущена ошибка, поскольку это биядерный кластер
8. Подобная описка, возможно, имеет место при написании формулы комплекса $[Ta_2S(d^i ppp)_2H_4Cl_2]$ (стр. 52, абз. 2, строка 6) - вместо одной мостиковой серы должно быть две.
9. По тексту информативного литературного обзора не хватает обобщения известных данных.
10. В экспериментальной части, в методиках получения (2.2.1–2.2.4) не приведены выходы реакции.
11. Рисунки 88 и 87 представлены в тексте в обратном порядке.

12. Ссылка на рисунок 91 (стр. 103) неверна, необходимо было привести ссылку на рисунок 92. Аналогично с ошибочной ссылкой на рисунок 105 (стр. 133) вместо 106.

13. Пропущены ссылки на таблицы 7 и 8.

14. Автором изучено влияния конформационной подвижности и стерических факторов на стехиометрию биядерных комплексов ниобия с ядром $[\text{Nb}_2\text{S}_4]^{4+}$ с гетероциклическими лигандами. Проводились ли сопутствующие исследования с аналогичными алифатическими диаминами?

15. В работе не приведены детали экспериментальной работы по изучению свойств оптического ограничения мощности. Хотелось бы уточнить, в каком виде исследовались образцы (растворы или тонкие пленки)? Если в растворах, то какие есть требования к исследуемому веществу? Если на пленках, какой диапазон толщин пленки предпочтителен для такого рода исследований?

16. Непонятен тот факт, что автор совсем не уделил внимания магнитным свойствам синтезированных комплексных соединений ванадия(III). Магнитные характеристики комплексов ванадия(III) активно исследовались в работах G. Christou и его коллег, и они выявили реализацию как антиферро-, так и ферромагнитных обменных взаимодействий через тиолатные лиганды между парамагнитными ионами ванадия в би-, трехъядерных комплексах. Так же следует учитывать, что методы измерения магнитной восприимчивости и спектроскопии ЭПР являются удобными способами идентификации спинового состояния ионов металлов и наличия обменных взаимодействий между ними, что является необходимым при паспортизации получаемых соединений.

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общей оценки работы и не вызывает сомнений в высоком уровне квалификации автора.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания в Московском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом университете, Новосибирском государственному университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и других учреждениях.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 7 статьях в отечественных

и зарубежных изданиях рекомендованных и определенных перечнем ВАК и 6 тезисах докладов научных конференций. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов. По актуальности, новизне и значимости полученных результатов, уровню решения научной задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа А.В. Рогачёва отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.9-14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор Рогачёв Александр Валерьевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник
Лаборатории химии координационных
полиядерных соединений Института общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
доктор химических наук
Кискин Михаил Александрович

119991, Москва, Ленинский просп., 31
Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: mkiskin@igic.ras.ru

Кискин М.А. _____

« 7 » мая 2015 г.

Подпись М.А. Кискина заверяю.

