

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Рогачева 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

Серосодержащие кластерные комплексы привлекают пристальное внимание исследователей из различных областей химии не только в качестве эффективных каталитических систем различных химических процессов, но и благодаря возможности их применения в качестве прекурсоров при создании новых полиядерных комплексов и координационных полимеров с уникальным заданным строением. К настоящему моменту наиболее изученными являются сульфидные кластеры молибдена, рения, железа и платиновых металлов, в то время как химия кластеров металлов подгруппы ванадия изучена гораздо менее интенсивно. Вероятно, это связано с высокой оксофильностью металлов V группы, что затрудняет координацию халькогендонорных лигандов и делает комплексы этих металлов неустойчивыми к окислению и гидролизу на воздухе. Вместе с тем, серосодержащие кластерные комплексы ванадия, ниобия и тантала представляют интерес в качестве модельных систем для изучения работы бактериальных гидрогеназ и понимания процессов, происходящих в активном центре ферментов, поскольку строение кластерного ядра $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$ и активного центра фермента гидрогеназы бактерий рода *Clostridium* $\{Fe_2S_2\}$ очень схожи. Кроме того, введение различных лигандов на периферию комплексов с остовом $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$ ($M = V, Nb$) позволит не только настраивать электронные свойства образующих комплексов, но и придаст им уникальные практически полезные свойства. Стоит отметить, что к настоящему моменту методики синтеза комплексов, содержащих кластерное ядро $\{M_2S_4\}$ ($M = V, Nb$), разработаны недостаточно полно. Зачастую они являются многостадийными и реализуются в жестких условиях с невысокими выходами.

В связи с этим, диссертационная работа А.В. Рогачева, посвященная разработке новых подходов к синтезу сульфидных моно- и полиядерных

комплексов ванадия, ниобия и тантала, а также изучению их реакционной способности является актуальной и значимой.

Диссертационная работа А.В. Рогачева написана по традиционному плану, она изложена на 156 страницах машинописного текста, включает 109 рисунков и 13 таблиц. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы (183 наименования).

Во введении раскрыта актуальность темы, определены цели и основные задачи исследования, сформулирована научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Обзор литературных данных, изложенный на 59 страницах, посвящен синтезу, молекулярному строению и химическом поведению халькогенидных полиядерных и кластерных комплексов металлов пятой группы с нуклеарностью от двух до шести и представляет основные тенденции в данной области. Приведенный литературный обзор четко позволяет оценить новизну и потенциальную значимость исследований, проведенных в работе А.В. Рогачева.

В экспериментальной части диссертации, изложенной на 16 страницах, в первую очередь представлены основные методы исследований полученных соединений, их методики синтеза и результаты физико-химических исследований. Всего различными методами идентифицировано 34 новых соединения, строение 19 из них доказано методом рентгеноструктурного анализа.

Обсуждение результатов изложено на 48 страницах. В этой главе автор приводит основные результаты по синтезу и дает структурное описание полученных соединений, описание результатов электрохимических, термогравиметрических, оптических и каталитических экспериментов, а также предполагаемых механизмов происходящих процессов.

Заключительная часть работы представлена выводами на основе полученных результатов.

Исследование, проводимое в рамках диссертационной работы, выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. В работе использован

широкий спектр современных методов исследований. Из полученных результатов хотелось бы особенно отметить следующее:

1. Получен ряд новых комплексов $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}^{4+}$ с производными дитиокислот и гетероциклическими лигандами ряда α -замещенных пиридинов, а также разнолигандных комплексов на их основе. Показана потенциальная возможность использования комплексов с остовом $\{\text{Nb}_2\text{S}_4\}$ в качестве катализаторов в реакции фотовосстановления воды, а также перспективных широкополосных оптических ограничителей. Кроме того, впервые именно в данной работе были исследованы биядерные кластерные комплексы ниобия методом спектроскопии ЯМР на ядрах ^{93}Nb .
2. Предложен подход для перевода полимерных кластерных халькогенидов в дискретные молекулы, который основан на обработке соответствующих полимеров ионной жидкостью EMImAlBr_4 в достаточно мягких условиях.
3. Для получения широкой гаммы комплексов ванадия был предложен подход, основанный на реакции восстановительного сульфидирования комплексов ванадия (V) гексаметилдисилтианом ($\text{Me}_6\text{Si}_2\text{S}$). Данная реакция позволяет получать ранее не доступные тетрагидрованадаты натрия и калия в мягких условиях и с высокими выходами.
4. Установлено, что реакция $\text{Ta}(\text{NMe}_2)_5$ с сероуглеродом не сопровождается восстановлением тантала, а в зависимости от условий приводит к образованию различных тиокарбаматных комплексов тантала (V) различного состава. Так, при проведении реакции в толуоле был выделен комплекс, в котором реализуется редкий пример устойчивой связи Ta-C.
5. Было обнаружено, что обработка сероуглеродом 3,5-диметилпиразолатного комплекса тантала приводит к образованию в координационной сфере тантала нового лигана – *трис*(пиразолил)метантиолата. Наличие двух не координированных атомов азота в полученном комплексе представляет интерес для получения на его основе новых гетероядерных комплексов.
6. Впервые получен сульфидномостиковый кластерный комплекс

тантала с кубановым ядром путем восстановления $Ta(NMe_2)_5$ дифенилфосфином и последующей обработкой избытком элементарной серы.

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

1. Отсутствие нумерации соединений существенно затрудняет прочтение работы.
2. В экспериментальной части, при оформлении методик для веществ, синтезируемых в одинаковых условиях, обычно оформляют типовую методику. Так в п. **2.2.2, 2.2.3, 2.2.4, 2.2.7, 2.2.8** и некоторых других не приведены количества исходных реагентов. Кроме того, в большинстве случаев (п. **2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4** и некоторые другие) отсутствуют выходы продуктов, хотя для некоторых соединений, в главе обсуждения результатов и в автореферате, указано что они не высоки, но цифры не приводятся.
3. На странице 73 п. **2.2.5 Получение $Na_4[Nb_2S_4(CS_3)_4]$** «Взвесь 1 г (770 мкмоль) $(Et_4N)_4[Nb_2S_4(NCS)_8]$ в 15 мл 12 М HCl упаривали на плитке до слегка влажного остатка, который экстрагировали 30 мл этанола». Почему изначально не брали меньшее количество соляной кислоты, например, 1 мл?
4. Было ли проведено исследование влияния растворителя при замещении роданидных лигандов на N-донорные бидентантные лиганды? Вероятно, можно подобрать растворитель и увеличить их степень диссоциации и тем самым способствовать координации бидентантных лигандов.
5. На странице 14 перечислены четыре реагента, а молярные соотношения указаны для пяти «...VCl₃, Na₂edt, S₈ и NEt₄Br в молярных соотношениях 1:2:5:2:1...».
6. На странице 16 рисунок 6 не соответствует комплексу $[Cr'_3V_2Cl(\mu-S)_2]$, на странице 52 рисунок 57 не соответствует комплексу $[Ta_2S(d^i\text{ppp})_2H_4Cl_2]$.
7. На странице 24 режет слух «Реакция «вырезания» кластерного

фрагмента...» лучше использовать «Извлечение кластерного фрагмента...».

Однако имеющиеся в диссертационной работе недочеты ни в коей мере не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы А.В. Рогачева «Моно- и полиядерные сульфидные комплексы ванадия, ниобия и тантала с N- и S-донорными лигандами». Диссертация хорошо написана, выполнена на высоком экспериментальном уровне с привлечением широкого круга физико-химических методов (спектроскопия ЯМР ^1H , ^{31}P , ^{13}C , ^{93}Nb , рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, циклическая вольтамперометрия, ИК-, УФ-спектроскопия, термогравиметрический и элементный анализ), что определяет достоверность полученных результатов. Публикации по теме диссертации отражают ее основное содержание. Автореферат полностью соответствует диссертации. Диссертационная работа А.В. Рогачева является актуальным, законченным научным исследованием, полностью соответствующим требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия», а ее автор – Рогачев Александр Валерьевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент,
старший научный сотрудник
Технологической лаборатории Института органической и
физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук,
кандидат химических наук
Безкишко Илья Александрович

420088, Казань, ул. Академика Арбузова, 8
Тел.: 8 (843) 273-93-44; e-mail: bezkishko@iopc.ru

Безкишко И.А. 
« 15 » *май* 2015 г.



Подпись *И.А. Безкишко*
ЗАВЕРЯЮ 5
Начальник отдела ДИО *И.А. Безкишко*
« 15 » *май* 20 15 г.