

“УТВЕРЖДАЮ”

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Института Физической Химии
и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Академик РАН А.Ю. Цивадзе



“12” мая 2015 г.

Отзыв

ведущей организации 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

Поиск новых устойчивых металлокластерных фрагментов различного строения представляет важную задачу координационной химии, поскольку, изменяя природу как самих кластеров, так и связывающих их фрагментов, можно тонко настраивать физико-химические свойства новых координационных и металлорганических соединений. Это в свою очередь позволяет получать материалы, обладающие уникальными свойствами.

Диссертационная работа Рогачева Александра Валерьевича посвящена поиску новых подходов к синтезу и исследованию реакционной способности сульфидных моно- и полиядерных комплексов ванадия, ниобия и тантала и, таким образом, выполнена в рамках решения центральной проблемы координационной химии – выявление закономерностей связи строения и свойств новых соединений с природой металлов-комплексообразователей и лигандов. Выбор объектов исследования обусловлен с одной стороны актуальностью исследования кластерного ядра $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$, как аналога активного центра бактериальных гидрогеназ и каталитически активных сульфидно-мостиковых димолибденовых комплексов, а с другой - поиском новых фотосенсибилизаторов для каталитического разложения воды. До постановки данной работы в литературе имелись лишь ограниченные сведения по синтезу целевых соединений ванадия и ниобия, примеры сульфидных комплексов тантала

состава $\{Ta_2S_4\}$ не были описаны. В связи с вышесказанным, диссертационная работа Рогачева А.В., посвященная поиску синтетических подходов к получению фундаментально и практически значимых координационных соединений безусловно актуальна.

Научная новизна данного исследования характеризуется следующими основными моментами: автором разработан высокоэффективный методологический подход к получению целевых соединений, основанный на тщательном анализе литературных данных и знании основных закономерностей протекания реакций в халькогенидных кластерах переходных металлов. Разработанный подход позволил выделить в индивидуальном виде и охарактеризовать строение 34 новых соединений, структура 19-ти из которых установлена методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. В результате проведенных экспериментов найдены условия получения кластерных комплексов ниобия с гетеро-циклическими N-донорными лигандами, лигандами – производными 1,1-дитиоокислот, а также смешаннолигандных комплексов на их основе. Разработан высокоэффективный способ получения тетратиованадатов щелочных металлов. В результате исследования взаимодействия пропилата оксованадия(V) с гексаметилдисилтианом в присутствии бидентатных лигандов, найдено, что состав продуктов определяется природой лигандов. Впервые показана возможность использования ионных жидкостей для перевода полимерных кластерных халькогенидов металлов 5-й, 6-й групп в комплексы низкой ядерности.

Детально изучены синтетические особенности химии соединений тантала с источниками сульфид-иона – сероуглеродом и молекулярной серой. Установлено, что реакция *пентакис*(диметиламида) тантала с сероуглеродом принципиально зависит от наличия дополнительных редокс-агентов. Введение в данную реакцию дифенилфосфина и серы приводит к образованию сульфидного кубанового кластера тантала $[Ta_4S_4(S_2PPh_2)_6]$, являющегося первым примером в ряду сульфидных комплексов тантала. В результате поиска синтетических подходов найдены примеры новых интересных реакций, а именно реакции циклометаллирования с образованием трехчленного металлоцикла со связью Ta–C и реакция расщепления связи C=S в сероуглероде с образованием в координационной сфере тантала нового лиганда скорпионатного типа – *трис*(пиразолил)метантиолата.

Структура диссертационной работы является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Обзор литературы занимает половину диссертационной работы и посвящен подробнейшему обсуждению синтеза, строения и реакционной способности полиядерных координационных соединений пятой группы Периодической таблицы с различными типами лигандов и представляет собой систематически проанализированный массив литературных данных (183 ссылки) по 2015 год включительно. Обсуждение результатов состоит из четырех разделов, посвященных химии координационных соединений ниобия, ванадия и тантала, отдельный раздел посвящен реакциям неорганических кластерных полимеров с ионными жидкостями, включая модельные соединения молибдена и вольфрама. Экспериментальная часть содержит достаточно подробное описание методик синтезов и методов исследования полученных соединений. В выводах четко сформулированы полученные Рогачевым А.В. результаты.

Необходимо отметить комплексный подход автора к вопросам идентификации полученных комплексов. Для доказательства строения, состава и чистоты полученных соединений использованы рентгеноструктурный анализ, элементный анализ (CHN), ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия, электронная спектроскопия, спектроскопия ЯМР в растворе на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{93}Nb , масс-спектрометрия с ионизацией распылением в электрическом поле (ESI-MS), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, циклическая вольтамперометрия. Строение 19 координационных соединений доказано методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, для некоторых соединений осуществлен рентгенофазовый анализ и термогравиметрия. Приведенный комплексный, подробный анализ строения целевых координационных соединений различными методами обуславливает достоверность всех полученных результатов.

Необходимо особо отметить, что большинство описанных в работе соединений ванадия и тантала экстремально чувствительны к кислороду и влаге воздуха, поэтому работа выполнялась в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха, с использованием стандартной техники Шленка в атмосфере сухого аргона. Хотелось бы также отметить, что синтетическую работу дополняют исследования полученных соединений как оптических ограничителей, фотосенсибилизаторов

каталитического разложения воды. В работе предложен способ получения аморфного дисульфида ниобия при термодеструкции тиоксантогенатных комплексов. Интересна заслуживает и часть работы, посвященная ЯМР исследованию. Так, в случае координации четырех бидентатных лигандов к ядру $\{Nb_2S_4\}^{4+}$ методом ЯМР спектроскопии изучена геометрическая изомерия комплексов в растворе. В работе впервые осуществлены попытки проведения ЯМР на ядре ^{93}Nb и показана принципиальная возможность использования этого метода для качественного анализа строения кластерных соединений ниобия.

Выполнено сложное, логически обоснованное исследование, в ходе проведения которого диссертант показал себя высокопрофессиональным химиком, способным ставить и решать сложные научные задачи.

Принципиальных замечаний по работе нет. Однако необходимо обозначить некоторые вопросы и пожелания, возникшие при ознакомлении с работой:

- Задачи исследования стоило бы сформулировать в более общем виде, например, задача 2 и 3 указывают конкретные реагенты для получения целевых соединений, хотя в диссертационной работе изучены гораздо более широкие диапазоны реагентов.

- При приведении рентгеноструктурных данных, автор не приводит значения погрешностей, что не всегда делает корректным сравнение данных РСА. Так как данные РСА являются ключевыми для обсуждения геометрического и электронного строения комплексов, было бы полезным сделать к работе приложение, содержащее подробные кристаллографические данные.

- Для ряда комплексов отсутствуют выходы целевых соединений. Так для алкилксантогенатных $[Nb_2S_4(S_2COR)_4]$ комплексов в обсуждении результатов идет речь об удовлетворительных выходах, а в экспериментальной части цифры отсутствуют. Как можно объяснить тот факт, что для ряда комплексов применялась хроматографическая очистка, а в большинстве случаев просто перекристаллизация?

- В работе обсуждается возможность использования полученных комплексов ниобия с гетероциклическими лигандами в качестве гетерогенных фотокаллизаторов расщепления воды с выделением водорода. При этом комплексы сорбировали на диоксиде титана. Каким образом были охарактеризованы гибридные материалы? Как

доказывали в каком виде и в какой концентрации исследуемые соединения сорбировались на оксиде титана?

- В работе получена серия гетеролептических комплексов ниобия с N- и S-донорными лигандами, однако из-за низкой растворимости в стандартных органических растворителях их монокристаллы вырастить не удалось, а строение было доказано лишь методом масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией. Однако известно, что этот метод не является количественным. Осуществлялись ли попытки использования ЯМР-спектроскопии для установления строения этого комплекса?

- На стр. 89 автор приводит таблицу полос колебания связей серосодержащих лигандов в ИК спектрах комплексов ниобия с S-донорными лигандами. Положение этих колебаний сдвигается при изменении природы лигандов, что обусловлено изменением прочности соответствующих связей. Полезно было бы внести в работу обсуждение этих данных.

- В диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения, но при этом их количество минимально. Так, например, на стр. 46 ошибочно указан 1797 год (ссылка 81), в комплексе $(Et_4N)Nb_2S_4(NCS)_8$ пропущена 4 (стр. 71), в описании сигналов ПМР следует указывать относительную интегральную интенсивность, стр. 106 напечатана 2 раза и тд.

Замечания носят частный характер и не влияют на общее прекрасное впечатление о работе.

Полученные при выполнении работы основные результаты прошли широкую апробацию как в научной печати (опубликовано 7 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, из которых 3 – за рубежом), так и в материалах российских и международных конференций (6 тезисов докладов). Автореферат диссертации полностью отражает содержание проведенного исследования.

Полученные результаты можно рекомендовать для использования в научных центрах, работающих в области координационной химии кластерных систем: Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Российский химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Казанский

Государственный университет, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (г. Казань), Санкт-Петербургский Государственный Университет, Новосибирский Государственный Университет, Государственный химико-технологический Университет (г. Иваново), Российский Университет Дружбы народов (г. Москва), Ростовский Государственный Университет.

Резюмируя вышеизложенное, следует заключить, что диссертационная работа Рогачева А.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, при выполнении которой разработаны фундаментальные закономерности, имеющее существенное значение для развития теории реакционной способности и строения моно- и полиядерных кластеров переходных металлов 5 группы Периодической таблицы. Работа выполнена на высоком уровне, по актуальности поставленной задачи, новизне и достоверности полученных результатов полностью соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013, а автор работы – Рогачев Александр Валерьевич – заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 62 от 12 мая 2015 г.).

Отзыв составлен:

Главным научным сотрудником лаб.
Новых Физико-Химических Проблем
Института Физической Химии и
Электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, д.х.н., проф.

Юлия Горбунова

Юлией Германовной Горбуновой

119071, Москва, Ленинский проспект 31,
E-mail: yulia@igic.ras.ru
Тел. +74959554874

Подпись руки Горбуновой Ю.Г. удостоверяю.

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



И.Г. Варшавская