

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Рогачева Александра Валерьевича «Моно- и полиядерные сульфидные комплексы ванадия, ниобия и тантала с п- и s-донорными лигандами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.01 – Неорганическая химия.

Диссертационная работа Рогачева Александра Валерьевича посвящена разработке новых подходов к синтезу сульфидных моно- и полиядерных комплексов ванадия, ниобия и тантала, исследованию их реакционной способности, а также некоторых свойств (оптических, электрохимических, каталитической активности). Интерес к данным соединениям, и прежде всего, к комплексам, содержащим устойчивое кластерное ядро $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$ ($M - V, Nb$), обусловлен тем, что их можно использовать как удобные модельные системы для изучения работы некоторых ферментов, кроме того возможность получения на их основе разнообразных разнолигандных комплексов с настраиваемыми свойствами делает их перспективными для разработки катализаторов фоторазложения воды и других применений. Таким образом, актуальность представленной работы не вызывает сомнений.

Следует отметить, что методы синтеза комплексов, содержащих кластерное ядро $\{M_2S_4\}$, разработаны недостаточно. Более того, несмотря на то, что рассматриваемые элементы относятся к одной и той же пятой группе (подгруппе ванадия), требуется разработка индивидуальных подходов для получения сходных по строению производных каждого элемента.

Несмотря на сложность поставленных задач, можно констатировать, что диссертант успешно с ними справился. Им выполнено фундаментальное исследование в области синтетической и структурной неорганической химии биядерных сульфидных кластеров, а также моноядерных серосодержащих комплексов ванадия, ниобия и тантала. Разработаны новые синтетические подходы, с помощью которых было получено 34 новых комплекса, 19 из которых охарактеризованы структурно. Для установления и подтверждения качественного и количественного состава полученных соединений применялись методы элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, масс-спектрометрии с ионизацией распылением в электрическом поле, ИК и УФ – спектроскопии, а также ЯМР. Для некоторых полученных комплексов были определены термические свойства, электрохимические (методом ЦВА), оптические, выполнены квантово-химические расчеты, проведено изучение каталитической активности в реакции фотовосстановления воды.

В ходе выполнения работы автором была продемонстрирована перспективность применения ряда новых синтетических подходов, в частности, изучено взаимодействие моноядерных комплексов ванадия с гексаметилдисилтианом, взаимодействие пентакис(диметиламида) тантала с сероуглеродом в различных

условиях, изучено взаимодействие кластерных халькогалогенидных полимеров с ионными жидкостями. Их использование позволило автору получить новые соединения с интересным строением и свойствами и в ряде случаев обосновать механизм происходящих химических превращений.

Использование в работе комплекса современных физико-химических методов анализа для установления состава и характеристики свойств полученных соединений обеспечивают достоверность и надежность полученных результатов.

К наиболее значимым достижениям диссертанта следует отнести разработку методов синтеза гомо- и гетеролигандных кластерных комплексов ниобия, что создает основу для получения материалов с заданными каталитическими (гомо- и гетерогенный катализ), оптическими (нелинейная оптика) и фотохимическими свойствами; разработку способа получения дисульфида ниобия при умеренных температурах путем разложения тиоксантогенатных комплексов; создание новой методики синтеза треугольных кластеров молибдена и вольфрама из полимерных фаз в ионной жидкости, что позволяет существенно упростить получение комплексов с ядром $\{M_3Q_7\}^{4+}$; разработку удобной методики получения тиванадатов натрия и калия, что значительно облегчает синтетическую работу при исследовании различных сульфидных комплексов ванадия.

По материалу, представленному в автореферате, можно сделать ряд вопросов и замечаний.

1. Данные, приводимые в автореферате, не позволяют в полной мере составить представление о чистоте и однофазности полученных образцов. Так, например, неясно, насколько хорошо совпадали данные количественного анализа с предполагаемым составом образца, кроме того, состав монокристаллов, установленный методом РСА, не исключает того, что основная часть образца может иметь другой состав и структуру. В связи с этим, непонятно, почему автор не использует метод рентгенофазового анализа.
2. Во многих случаях реакции, протекающие в ходе синтеза комплексов, описанных в автореферате, а также реакции, протекающие с их участием, весьма нетривиальны, однако в автореферате схемы реакций почти не приводятся. В частности, интересно было бы обсудить схему синтеза соединения $AlNbBr_8$.
3. Ряд биядерных кластерных комплексов, полученных в работе, были впервые исследованы методом ЯМР на ядрах ^{93}Nb (табл. 3 стр.11). Автор приводит таблицу с полученными результатами, однако эти данные в автореферате никак не обсуждаются.

Сделанные замечания не влияют на высокую оценку данной работы, которая отличается очень сложной и интересной синтетической частью, в которой автор продемонстрировал разнообразие составов и структур моно- и полиядерных сульфидных комплексов ванадия, ниобия и тантала с *n*- и *s*-донорными лигандами, разработал ряд новых подходов к их синтезу и показал их реакционную способность.

Материалы диссертационной работы в полной мере представлены в научных трудах автора, доложены на конференциях. Считаю, что по уровню поставленных и решенных задач представленная работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, а ее автор, Рогачев Александр Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

15.05.2015

Доктор химических наук по специальности 02.00.01,
ведущий научный сотрудник кафедры
неорганической химии Химического факультета
МГУ им. М.В. Ломоносова,



Игорь Викторович Морозов

119991, Россия, Москва, Ленинские горы,
д.1 корп.3 МГУ имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, кафедра неорганической
химии, к. 448, тел. +7(495)939-2870

