

Отзыв на автореферат

диссертации Рогачева Александра Валерьевича «Моно- и полиядерные сульфидные комплексы ванадия, ниobia и тантала с N- и S-донорными лигандами», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Высокий интерес к кластерам, содержащим в своем составе ядро $\{M_2(\mu-S_2)_2\}$, обусловлен схожестью их строения со строением активных центров бактериальных гидрогеназ, а также каталитически активных сульфидно-мостиковых димолибденовых комплексов. Особенно в этом плане интересны кластеры таких металлов как ванадий, ниобий и тантал. Однако большинство методов получения комплексов $\{M_2S_4\}$ ($M = Nb, V$) не имеют общего характера и не позволяют проводить целенаправленный синтез соединений заданного состава, а комплексы тантала, содержащие ядро $\{Ta_2S_4\}$, не известны.

В связи с этим диссертационное исследование А.В. Рогачева, посвященное разработке методов синтеза и изучению химических, физико-химических и каталитических свойств моно- и полиядерных сульфидных комплексов ванадия, ниobia и тантала, следует признать актуальным.

Автором детально разработаны методики синтеза новых сульфидных кластеров ниobia, содержащих общий структурный элемент – ядро $\{Nb_2S_4\}^{4+}$. Показано, что наиболее общим методом синтеза таких соединений является замена роданитных лигандов в кластере $[Nb_2S_4(NCS)_8]^{4+}$. Найдено, что степень замещения лигандов NCS^- в продуктах реакции определяется природой вводимых лигандов. Изучены реакции сульфидирования соединений $V^V(VO(OPr)_3$ с Me_6Si_2S) и $Ta^V(Ta(NMe_2)_5$ и $TaPz_5CS_2$). Показано, что реакции протекают по разным механизмам в зависимости от условий их проведения и приводят к различным продуктам, при этом реакции комплексов тантала с CS_2 протекают без восстановления. Обнаружены необычные перегруппировки лигандного окружения в координационной сфере атома Та. В случае реакции диметиламида комплекса с CS_2 в толуоле образуется комплекс $[Ta(CH_2NCH_3)(^{me}dtc)_3]$, содержащий необычный хелатный лиганд $CH_3NCH_2^{2-}$. Взаимодействие 3,5-диметилпиразолатного комплекса тантала с CS_2 приводит к сборке *tris*(пиразолил)метантиолатного лиганда Pz_3CS^- . Наконец, при реакции комплекса $Ta(NMe_2)_5$ с дифенилfosфином получен четырехъядерный кластерный комплекс тантала $[Ta_4S_4(S_2PPh_2)_6]$.

Важной частью работы является изучение спектроскопических, оптических, термических и фотокаталитических свойств полученных комплексов $\{Nb_2S_4\}$. В ходе этих исследований также были впервые получены данные ЯМР спектроскопии на ядрах ^{93}Nb кластерных соединений ниobia.

По автореферату имеются следующие замечания:

1. Не приведены способы выделения комплексов из реакционных смесей, кроме комплексов II-V;
2. Не указаны условия проведения электрохимических измерений для кластера тантала $[Ta(^{me}dtc)_4]Cl$;
3. В таблице 3 в спектрах ЯМР для соединения VII приводятся два химических сдвига $^{93}Nb(-610$ и -220 м.д.). При этом природа столь сильной неэквивалентности атомов Nb в тексте автореферата не обсуждается.

Сделанные замечания не снижают впечатления от работы, как интересного и оригинального исследования, выполненного на высоком экспериментальном уровне.

Материалы диссертационной работы достаточно полно изложены в семи статьях в рецензируемых журналах и апробированы на 6 российских и международных конференциях.

Диссертационная работа Рогачева Александра Валерьевича «Моно- и полиядерные сульфидные комплексы ванадия, ниобия и тантала с N- и S-донорными лигандами» отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям и ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Рубайло Анатолий Иосифович,
профессор, доктор химических наук
Заведующий лабораторией молекулярной спектроскопии и анализа
Институт химии и химической технологии СО РАН
Адрес: 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24
Телефон: (391) 205-19-50
Факс: (391) 249-41-08
E-mail: chem@icct.ru
Веб-сайт: http://www.icct.ru/



Верпекин Виктор Васильевич,
кандидат химических наук, младший научный сотрудник
лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа
Институт химии и химической технологии СО РАН
Адрес: 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 24
Телефон: (391) 205-19-50
Факс: (391) 249-41-08
E-mail: chem@icct.ru
Веб-сайт: http://www.icct.ru/



Подписи А.И. Рубайло и В.В. Верпекина удостоверяю:
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН
к.х.н.

Е.А. Шор



Е.А.Шор-