

ОТЗЫВ

официального оппонента Фурсовой Елены Юрьевны

на диссертацию Ермолаева Андрея Васильевича

«ХИМИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ЦИАНОГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность избранной диссертантом темы. Соискатель, Ермолаев Андрей Васильевич, справедливо отмечает, что октаэдрические халькоцианидные кластерные комплексы рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ (Q = S, Se, Te) являются объектами систематических исследований. Такие кластерные комплексы уникальны и ценны во многих отношениях. И поскольку соискатель, в первую очередь, делает упор на синтез, они ценны как исходные синтезические блоки! Ведь используя такие блоки можно целенаправленно выйти и на желаемые линейные структуры, или слоистые структуры, или каркасные. Учитывая то, что число связывающих мостиковых фрагментов может быть более чем разнообразным, т.е. практически безграничным (!), то с формальной точки зрения может быть безграничным разнообразие получаемых соединений. Поскольку вы можете варьировать длину мостика, то можно регулировать и расстояние в твердой фазе между вашими гексаэдрическими блоками наноразмеров. Однако не все так просто. Во-первых, вы должны понимать типичные упаковки, типичные (и опять-таки крайне разнообразные) для данного 6-ядерного кластера с определенным типом лиганда. И, во-вторых, чтобы увидеть эти упаковки, надо разработать экспериментальные приемы (иногда достаточно ювелирные), позволяющие получать сложные полимерные соединения в виде качественных монокристаллов, а не в виде мелкодисперсных твердых фаз. На все это накладывається и то обстоятельство, что кластерное ядро может изменять степень окисления как единое целое со всеми вытекающими отсюда последствиями.

Полезно и то, что автор обращает внимание на отсутствие острого цитотоксического эффекта октаэдрических халькогенидных кластерных гидроксокомплексов рения, что потенциально открывает дорогу и для решения биологических и медицинских задач.

Таким образом, указанные объекты открывают огромные горизонты и просторы для творческой работы, почему автор и приступил вполне обоснованно к систематическому исследованию этих соединений, изучению и анализу условий синтеза и строения обширной группы соединений. Нет ни малейшего сомнения в том, что по самой сути и по результатам это исследование фундаментального характера в области синтетической химии и детального анализа структуры кластерных комплексов рения обсуждаемого типа. Прделанная Ермолаевым Андреем Васильевичем работа, несомненно, актуальна и может

послужить развитию перспективного научного направления – химия октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения.

Степень обоснованности выводов, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна. Химия октаэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения интенсивно развивается с середины 90-х годов прошлого столетия в ряде научных центрах мира (Россия, США, Франция, Южная Корея, Япония). На данный момент имеются сведения о синтезе, строении и свойствах большого числа соединений на основе таких кластерных комплексов рения и катионных комплексов переходных металлов. Как оппонент я обязана отметить высокое качество, информативность и продуманность сделанного автором литературного обзора. Правда он не заканчивается выделенным разделом «Постановка задачи исследования», хотя из логики изложения литобзора, понятна и вполне обоснована его заключительная фраза «Таким образом, после рассмотрения имеющихся литературных данных, нами было принято решение о проведении исследования этой новой группы октаэдрических кластерных комплексов рения, а именно, смешаннолигандных кластерных цианогидроксикомплексов рения». (стр. 70 диссертации).

Основная часть диссертационной работы Ермолаева А. В. также содержательна и наполнена впечатляющим количеством интересных и оригинальных результатов. Так, *впервые показано*, что при отработке методик синтеза $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q = S, Se) был получен *новый октаэдрический халькогенидный кластерный цианогидроксикомплекс рения* $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, имеющий заданную геометрию (*транс*-изомерная форма). В полученном кластерном комплексном анионе CN^- -лиганды устойчивы к замещению, в то время как OH^- -лиганды могут замещаться на другие лиганды, что было показано на примере синтеза нового молекулярного кластерного комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показано, что подобно другим цианометаллатам, возможно формирование координационных полимеров через устойчивые к замещению CN^- -лиганды. В рамках проведенных исследований разработаны методики синтеза 12 новых соединений с участием комплексных катионов меди (II) и никеля (II), заключающиеся в простом смешении растворов или диффузии растворов в тонкой пробирке. Впервые для октаэдрических кластерных комплексов рения синтезированы и охарактеризованы 19 новых соединений с участием комплексных катионов меди (I) и серебра (I). В частности, получен молекулярный кластерный комплекс $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, включающий смешанновалентный катионный фрагмент $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$. В соединениях $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$, $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Q = S, Se) обнаружены взаимодействия $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$, являющиеся структурообразующими в металл-органических

координационных соединениях. Соединения, содержащие катионы Ag^+ , являются первыми примерами координационных полимеров на основе анионных октаэдрических кластерных халькоцианидных комплексов рения и катионов переходных металлов, которые проявляют фотолуминесценцию, присущую ионным и молекулярным соединениям с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$. Кроме этого, соединения $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$ характеризуются самыми долгими временами жизни эмиссии среди тех, которые сообщаются для порошковых образцов любых люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов рения.

Данная работа относится к области синтетической, координационной и структурной химии октаэдрических кластерных комплексов рения. Основной частью работы является синтез новых координационных соединений, получение их монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, подтверждение состава комплексом физико-химических методов. Для достоверной характеристики полученных соединений в работе использовались РСА, РФА, элементный анализ на содержание легких элементов.

Я бы специально отметила ту часть работы, о которой обычно не говорят много, а то и вообще не обсуждают. Это раздел «Экспериментальная часть» (стр. 71-88 диссертации). В автореферате эта часть практически не представлена. А она базовая, ключевая для экспериментатора. Так вот эта часть прописана соискателем, с моей точки зрения, *идеально*. Все предельно четко – от исходных реагентов, прописей синтетических процедур до детального описания физических характеристик. Поэтому автор вполне обоснованно пишет, обсуждая степень достоверности результатов исследования, что она «основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов, а также непротиворечивости исследованиям других авторов (стр. 7 автореферата, стр. 11 диссертации).

Диссертационная работа Ермолаева А. В., содержательна и наполнена впечатляющим количеством интересных и оригинальных результатов, которые изложены последовательно и детально. Это позволяет мне перейти к обсуждению основных выводов из работы.

Вывод 1. «Разработана методика синтеза с достаточно высоким выходом (63 %) нового октаэдрического кластерного халькогенидного цианогидроксокомплекса рения $\text{Cs}_{2.67}\text{K}_{1.33}[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, основанная на реакции замещения OH^- -лигандов в *транс*-позициях октаэдрического кластерного комплекса $\text{K}_4[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{OH})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на CN^- -лиганды в водном растворе». *Это вывод базового характера*. Разработан процесс, позволяющий всем исследователям надежно выходить на данный *транс*-дицианидный кластер.

И вот второй вывод: «Показана лабильность ОН-лигандов в комплексе $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, которые можно заместить органическими молекулами. Синтезирован нейтральный молекулярный кластерный комплекс *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что является дополнительным подтверждением состава и геометрии исходного кластерного комплекса», который не просто подтверждает первый вывод, а показывает, как можно в химию данного соединения рения, ввести всю мощь *гетероциклической органической химии*.

Вывод 5 «Обнаружено, что в отличии от цианидных кластерных комплексов рения в случае $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит координация атомов меди к атомам серы кластерного ядра, а не через CN^- -лиганды» *ценен тем*, что обращает внимание исследователей на то, что не следует забывать и о кластерном ядре. Атом металла может координировать не только цианидные фрагменты, а и атомы серы кластерного ядра.

Поскольку полученные данные и характеристики стали фактической основой сформулированных в диссертации выводов, их обоснованность и достоверность не подлежит каким-либо сомнениям.

Здесь сразу же остановлюсь на замечаниях. Особой нужды в них нет, однако оппонент должен сделать замечания, хотя бы по формальным требованиям.

1) По выводу 3: автор пишет «...происходит координация меди к атомам серы ...». Подобные выражения о том, что атом металла к чему-то координируется, часто встречаются в тексте. На самом деле «координирует», т.е. располагает в определенной позиции в своем окружении, металл. Металл координирует лиганд (донорный атом лиганда), а не наоборот.

2) В тексте диссертации, автореферата и в выводе 2 фигурирует 3,5- диметилпиразол... Да, это доступный гетероциклический продукт, но не понятно почему именно он был выбран из безграничного круга азотсодержащих гетероциклических соединений.

3) Обсуждая ещё в литературном обзоре кластер $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ автор упоминает об эффекте Яна-Теллера. Действительно, этот эффект присущ Re^{3+} , и он, естественно, переходит во все синтезированные автором соединения. Однако, несмотря на огромный массив полученных структурных данных, в главе 3 диссертации (стр. 89–151) эффект Яна-Теллера можно сказать практически не обсуждается.

Соответствие диссертации формальным требованиям. Общий объем диссертации составляет 179 страниц и более 10 страниц приложения; она имеет традиционную структуру: за введением следует литературный обзор, экспериментальная часть, затем обсуждение полученных результатов, выводы и список цитируемой литературы (158 ссылок на первоисточники). Основной материал диссертации опубликованы в 8-и статьях и 15 тезисов докладов на конференциях российского и международного уровня. Автореферат и приведенные публикации адекватно отражают содержание диссертации.

Итоговая оценка. Квалификационная работа А. В. Ермолаева является примером добротной и красивой синтетической работы; к ней в полной мере применимы такие понятия, как «искусство синтеза» и «стратегия синтеза». Основная цель, поставленная Андреем Васильевичем в диссертационном исследовании, полностью достигнута. Диссертационная работа А.В. Ермолаева «Химия октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения» соответствует специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация «Химия октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения» является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, ЕРМОЛАЕВ АНДРЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ, заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук,
доктор химических наук



Фурсова Елена Юрьевна

Почтовый адрес: 630090, ул. Институтская, За. 1, Новосибирск, ФГБУН Институт
«Международный томографический центр» СО РАН

Телефон: +7(383)330-81-14

e-mail: fursova@tomo.nsc.ru



15.09.2017 Сек

