

« УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор

Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения

высшего образования

«Московский технологический университет»

д.х.н., профессор



Н.И. Прокопов

сентября 2017 года

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Андрея Васильевича Ермолаева на тему «Химия октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Диссертация изложена на 179 страницах, содержит 111 рисунков и 2 таблицы. Библиографический список насчитывает 158 наименований.

Актуальность темы. Работы школы В.Е. Федорова в области синтеза и исследования кластерных комплексов рения составляют самостоятельную нишу в химии кластеров, признаны отечественными и мировыми научными сообществами. А.В. Ермолаев и его руководитель д.х.н. Юрий Владимирович Миронов воспитанники этой школы. Рассматриваемая диссертация, цель которой может быть сформулирована как создание методов направленного синтеза новых октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксикомплексов рения, открывает новую страницу в химии кластеров рения. Автор справедливо указывает, что наличие в них двух типов лигандов с различной функциональностью открывает новые возможности в направленном неорганическом синтезе: использование процессов лигандного обмена и применение этих комплексов в качестве «строительных блоков» для целенаправленного синтеза полимерных координационных соединений с катионными комплексами переходных

металлов. Указанные соображения определяют несомненную актуальность темы диссертации.

Собственно экспериментальными исследованиями предпослан большой по объему (56 страниц) аналитический обзор, свидетельствующий о глубокой фундаментальной подготовке Андрея Васильевича и его владении на профессиональном уровне химией халькогенидных кластеров рения.

Научная новизна состоит в том, что:

1. При отработке методик синтеза $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) 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, что показано на примере синтеза нового молекулярного кластерного комплекса *транс*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(3,5\text{-Me}_2\text{PzH})_4(\text{CN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($3,5\text{-Me}_2\text{PzH} = 3,5\text{-диметилпиразол}$).

2. 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 трубке.

3. 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 $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}(\text{bpy})\}_2\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot \text{bpy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-бипиридил}$), включающий катионный фрагмент $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\mu\text{-CN})\text{Cu}^{\text{I}}(\text{bpy})\}^{2+}$, содержащий медь в разных степенях окисления. В соединениях $[\{\text{Ag}(\text{bpy})\}\{\text{Ag}_4(\text{bpy})_4(\mu\text{-CN})\}\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}]$ и $[\{\text{Ag}(\mu\text{-dpe})\}_4\{\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6\}] \cdot \text{dpe} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{dpe} = 1,2\text{-ди(4-пиридил)этилен}$) 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 фотолюминесценцию, 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.

А.В. Ермолаевым получено 34 новых соединения, для которых получены структурные данные. Это несомненно существенный вклад в неорганическую химию. Обсуждение результатов выполнено на современном уровне и будет полезно исследователям, работающим в химии кластеров рения.

Особо следует подчеркнуть высокое экспериментальное мастерство А.В. Ермолаева в части получения монокристаллов.

Теоретическая и практическая значимость. Разработка методик синтеза координационных соединений на основе октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения, полученная в ходе работы информация о кристаллическом строении синтезированных соединений, исследование их свойств является вкладом в фундаментальную координационную химию. Кристаллографические данные для впервые полученных в рамках настоящего исследования восемнадцати соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и являются общедоступными.

Результаты работы А.В. Ермолаева рекомендуются для использования в МГУ имени М.В. Ломоносова (химический факультет и факультет наук о материалах), РХТУ имени Д.В. Менделеева, УПИ, ИОНХ имени Н.С. Курнакова (РАН), институт физической химии и электрохимии РАН, МИРЭА (ИТХТ имени М.В. Ломоносова).

Недостатки и замечания по диссертации. По диссертации имеются вопросы, замечания и пожелания, которые не затрагивают существа работы и не влияют на ее положительную оценку.

1. Интерпретация данных DTG дана в форме, которая существенно затрудняет восприятие:

1.1. Ни в одном случае (с.91, с.93, с.114, с.139) не приведены схемы стадийности процессов термического разложения.

1.2. Не подтвержден состав продуктов термолиза на отдельных его этапах.

1.3. На с.114, с.139 говорится о «разложении кластерного ядра». Каковы продукты разложения не указано.

2. При синтезе комплекса (1) указано, что необходим 27 кратный избыток цианида калия. Не поясняется, как появилась величина избытка. Что будет, если избыток составит 26,5 раза?

3. В выводах (вывод 4) указано, что «уменьшение температуры удаления молекул воды.....можно объяснить изменением силы водородных связей». С этим трудно не согласиться, но никаких количественных характеристик не дано. В работе (В.В.Москва –

Соровский образовательный журнал №2, 1999) указаны, величины сильных, слабых практически отсутствующих водородных связей (кДж/моль).

4. При описании методов синтеза комплексов ни в одном случае не приведены схемы установок, ампул и т.д. Это важно, ибо воспроизвести процессы без этого проблематично.

5. По мнению автора отзыва, следовало бы запатентовать ряд методов синтеза.

Указанные замечания и пожелания не касаются существа работы, скорее подчеркивают ее достоинства.

Заключение по диссертационной работе.

Рассмотрение результатов исследований А.В. Ермолаева, а также автореферата и материалов, опубликованных в научных изданиях, приводит к заключению, что автором выполнена качественная научная работа на хорошем методическом уровне. Диссертация А.В. Ермолаева является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача создания методов направленного синтеза новых октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксикомплексов рения. Основные научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, аргументированы и обоснованы фактическим материалом. Автореферат соответствует основному содержанию диссертации. В опубликованных работах с достаточной полнотой отражены все результаты, приведенные в обсуждаемой диссертации.

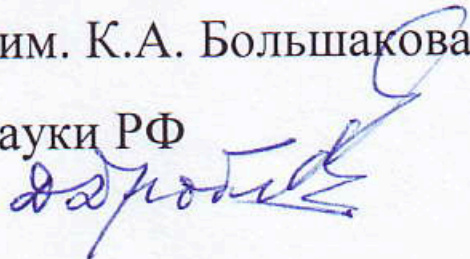
Диссертация А.В. Ермолаева «Химия октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения» по тематике поставленных в ней задач, методам их решений и полученным результатам соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (п.1,2,3,4).

Работа полностью отвечает требованиям п. 9- 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842(с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Андрей Васильевич Ермолаев заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры (научном коллоквиуме кафедры) химии и технологии редких и рассеянных элементов и наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова (протокол № от 21 сентября 2017 г.).

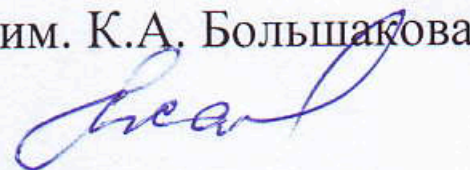
Отзыв составлен:

Профессором кафедры химии и технологии
редких и рассеянных элементов, наноразмерных
и композиционных материалов им. К.А. Большакова
д.х.н., Заслуженным деятелем науки РФ



Дмитрием Васильевичем Дроботом

Ученым секретарем кафедры химии и технологии
редких и рассеянных элементов, наноразмерных
и композиционных материалов им. К.А. Большакова
к.х.н., доцентом



Еленой Иосифовной Лысаковой

Почтовый адрес: 119571, пр. Вернадского, 86, г. Москва,

ФГБОУВО Московский технологический университет МИТХТ

e-mail: dvdrobot@mail.ru

телефон: +7(495)246-05-55 * 258

Подписи Д.В. Дробота и Е.И. Лысаковой заверяю

Зам. Директора Института тонких
Химических технологий им. М.В. Ломоносова



/А.М. Погорелый /