

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ ПО
ДИССЕРТАЦИИ ПРОНИНА АЛЕКСЕЯ СЕРГЕЕВИЧА НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 02 марта 2022 года № 5

О присуждении Пронину Алексею Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Новые тетраэдрические цианидные кластерные комплексы рения» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки) принята к защите 07.12.2021 г. (протокол заседания № 18) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Пронин Алексей Сергеевич, 26 марта 1995 года рождения, в 2018 году окончил ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2018 г. по настоящий момент Пронин Алексей Сергеевич обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, Миронов Юрий Владимирович, работает в ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника Лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов.

Официальные оппоненты:

Шевельков Андрей Владимирович, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», заведующий кафедрой неорганической химии;

Фокин Сергей Викторович, кандидат химических наук, ФГБУН «Институт Международный томографический центр СО РАН», г. Новосибирск, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», г. Москва в своем положительном отзыве, подписанном Ивановым Владимиром Константиновичем, доктором химических наук, членом-

корреспондентом РАН, директором института, составленным Торубаевым Юрием Валентиновичем, доктором химических наук, профессором РАН указала, что диссертационная работа А.С. Пронина на тему «Новые тетраэдрические цианидные кластерные комплексы рения», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным научно-квалификационным исследованием, которое по актуальности, объему экспериментального материала, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Пронин Алексей Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию обсужден и одобрен на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол № 10 от 20 декабря 2021 г.).

Соискатель имеет 30 опубликованных работ, в том числе 26 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 9 статей. Все журналы входят в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science, Scopus. Общий объем опубликованных работ составляет 72 стр. (4.5 печ. л.), личный вклад автора – 3,6 печ. л. Недостоверные сведения об опубликованных автором диссертации работах отсутствуют.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Пронин А.С., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Одностадийный синтез тетраэдрических халькоцианидных кластерных комплексов рения $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-Q})_4\}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) исходя из ReI_3 // Изв. АН, Сер. хим. – 2019. – № 4. – С. 777-781.

2. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Kozlova S.G., Novozhilov I.N., Mironov Y.V. PO_2^{3-} and AsO^{3-} : New Pnictogenide Ligands in the Highly Charged Re_4 Cluster Anions $[\{\text{Re}_4(\text{PO})_3(\text{PO}_2)\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$, $[\{\text{Re}_4\text{As}_2(\text{AsO})_2\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ and $[\{\text{Re}_4(\text{AsO})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58, No. 11. – P. 7368-7373.

3. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. Tetrahedral Rhenium Cluster Complexes with Mixed-Ligand Cores $\{\text{Re}_4\text{As}_3\text{Q}\}^{5+}$ (Q = S, Se) and $\{\text{Re}_4\text{As}_2\text{S}_2\}^{6+}$ // J. Clust. Sci. – 2019. – V. 30, No. 5. – P. 1253-1257.

4. Pronin A.S., Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Kozlova S.G., Yanshole V.V., Mironov Y.V. The $\{\text{Re}_4\}$ Tetrahedral Cyanometalate Cluster Anion $[\{\text{Re}_4(\mu_3\text{-CCN})_4\}(\text{CN})_{12}]^{8-}$ with Inner $(\mu_3\text{-CCN})^{3-}$ Ligands and Its Features in Coordination of Cu^{2+} Cations // Inorg. Chem. – 2020. – V. 59, No. 14. – P. 9710-9717.

5. Pronin A.S., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. Inorganic Ligands Sb^{3-} and Bi^{3-} : Synthesis and Crystal Structures of Complexes with Mixed-Ligand Cluster Cores $\{Re_4Se_3Sb\}^{7+}$ and $\{Re_4Se_3Bi\}^{7+}$ // Inorg. Chem. – 2021. – V. 60, No. 7. – P. 4371-4374.

6. Пронин А.С., Брылев К.А., Ströbele M., Meyer H.-J., Миронов Ю.В. Синтез и строение тетраэдрического кластерного комплекса рения с ядром $\{Re_4(PO)_4\}^{4+}$ // Журн. структ. химии. – 2021. – Т. 62, № 7. – С. 1157 – 1163.

На диссертацию и автореферат диссертации поступили пять отзывов. Все отзывы положительные, три – с замечаниями. Отзывы поступили от: **д.х.н., доцента Мустафиной Асии Рафаэлевны**, главного научного сотрудника, заведующей Лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН ФИЦ «Казанский научный центр РАН», **д.х.н., профессора Головнева Николая Николаевича**, профессора кафедры физической и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», **д.х.н., профессора Кирика Сергея Дмитриевича**, профессора кафедры физической и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», **д.х.н., профессора РАН Пискунова Александра Владимировича**, заместителя директора по научной работе ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН», **к.х.н. Николаевского Станислава Александровича**, старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН». *Замечания к автореферату* носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. В основном они относятся к терминологии, способам представления экспериментальных данных и интерпретации полученных результатов. Рекомендуют дополнить экспериментальные данные квантово-химическими расчетами и провести исследование парамагнитных соединений методом ЭПР, что позволит оценить природу парамагнитных центров. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Пронина Алексея Сергеевича **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической химии, подтверждается наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики получения новых четырех-, семи-, восьми- и двенадцатиядерных комплексов рения;

предложены методики получения новых четырехъядерных гетерометаллических рений-молибденовых и рений-вольфрамовых кластерных комплексов;

установлена их кристаллическая структура методом РСА монокристаллов;

разработаны методики модификации внутренних лигандов в тетраэдрических комплексах рения с элементами 15 группы;

исследованы электрохимические свойства новых кластерных комплексов, определены потенциалы окислительно-восстановительных переходов;

исследованы магнитные свойства четырехъядерных гетерометаллических и семиядерных комплексов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

показано, что использование триодида рения в качестве исходного соединения и цианида калия в качестве реакционной среды открывает широкие возможности для получения различных кластерных фаз;

установлены корреляции между условиями синтеза, строением и физико-химическими свойствами новых кластерных соединений рения, полученных исходя из ReI_3 ;

получены данные о строении и кристаллических структурах, стабильности, окислительно-восстановительных и магнитных свойствах новых кластерных комплексов рения;

показана возможность проведения различных реакций модификации внутреннего лигандного окружения без разрушения кластерного ядра;

установлено существование нового класса высоковалентных кластеров, в которых металлоостов связан с мостиковыми лигандами на основе пниктогенов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны методы синтеза при повышенной температуре в системах с участием твердых фаз, что послужило основой для синтеза как гомоядерных, так и гетероядерных кластеров с целым набором внутренних лигандов, многие из которых ранее не исследовались;

установлено, что частичное замещение атомов рения в кластерных ядрах $\{\text{Re}_4\text{Q}_4\}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) на атомы молибдена или вольфрама практически не изменяет геометрию кластерного ядра, но значительно меняет его физико-химические свойства, благодаря чему, становится возможной «настройка» желаемых физико-химических свойств путем варьирования соотношения атомов металла в кластерном ядре;

впервые получены семиядерные $[\{\text{Re}_3\text{Se}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_3\text{MSe}_4(\text{CN})_9\}]^{8-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) и $[\{\text{Re}_3\text{Q}_4(\text{CN})_9\}\{\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_9\}]^{7-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), восьмиядерный $[\{\text{Re}_8\text{Se}_8(\mu\text{-O})_3\}(\text{CN})_{18}]^{8-}$ и двенадцатиядерный $[\{\text{Re}_{12}\text{S}_{14}\}(\text{CN})_{27}]^{9-}$ кластерные комплексы рения. Тот факт, что такие типы кластеров являются уникальными и ранее не были описаны не только для рения, но и для других переходных металлов, открывает широкие возможности для их дальнейшего тщательного исследования.

Оценка достоверности результатов исследования выявила: экспериментальные данные получены комплексом современных физико-химических методов анализа, согласуются между собой и воспроизводимы, эксперименты спланированы и проведены на высоком методическом уровне. Публикации в рецензируемых журналах, в том числе в ведущих международных изданиях, показывают признание достоверности полученных результатов научным сообществом.

Личный вклад соискателя состоит в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, выполнении экспериментальных исследований и обработке полученных данных, обсуждении результатов работы и формулировке выводов. Получение всех указанных в экспериментальной части соединений и выращивание монокристаллов для РСА, запись электронных спектров поглощения, регистрация порошковых дифрактограмм и их анализ были выполнены диссертантом. Расшифровка и уточнение данных РСА, а также исследование полученных образцов методом ЦВА проводились при участии соискателя. Подготовка статей и тезисов докладов осуществлялась совместно с научным руководителем и соавторами работ.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: для некоторых соединений имеется неопределенность в химических формулах, неясен источник кислорода в синтезе рениевых кластеров.

Соискатель Пронин А.С. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и пояснил, что формулы соединений приведены по данным РСА, а в ряде случаев – по данным масс-спектрометрии, поскольку выделение продуктов происходит на воздухе, происходит окисление первоначально образовавшихся веществ.

На заседании 02 марта 2022 г., протокол № 5, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное разработке методов получения цианидных кластерных комплексов рения исходя из ReI_3 , а также изучению свойств полученных соединений, которое является важной научной задачей и существенно расширило знание о химии кластерных комплексов рения, присудить Пронину Алексею Сергеевичу ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 25 (двадцати пяти), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН



Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент
02 марта 2022 г.



Потапов Андрей Сергеевич

