

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Ермолаева Андрея Васильевича
«Химия октаэдрических халькогенидных кластерных
цианогидрохсокомплексов рения», представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Кластерные соединения различной нуклеарности являются важными прекурсорами для получения новых функциональных материалов с полезными каталитическими, люминесцентными и сорбционными свойствами. В этом отношении халькогенидные кластерные комплексы рения, имеющие уникальные структуры, электронные, фотофизические и окислительно-восстановительные свойства представляют теоретический и практический интерес. Поэтому синтез таких соединений, изучение их структуры и свойств является актуальным.

Диссертация А.В. Ермолаева относится к области синтетической и структурной химии мало изученных октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидрохсокомплексов рения. Она изложена на 179 страницах, содержит 111 рисунков и 2 таблицы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, описания полученных результатов и их обсуждения, 7 выводов, списка цитируемой литературы (158 наименований) и 3 приложений.

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертационной работы, рассмотрена степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования, выделены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту. Отмечено, что автором синтезировано более 30 новых соединений, установлена их структура и изучены физико-химические свойства.

Первая глава (литературный обзор) преимущественно посвящена синтезу и строению соединений, содержащих шестиядерные октаэдрические кластерные анионы рения с общей формулой $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{L}_6]^n$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$; $\text{L} = \text{CN}^-$ и/или OH^-). Она занимает 70 страниц диссертации. Вначале (раздел 1.1) рассмотрена структура, электронное строение окислительно-восстановительные свойства однородных халькоцианидных комплексов $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Раздел 1.2. этой главы занимает 40 страниц и содержит данные о синтезе и строении халькоцианидных кластерных комплексов рения, содержащих в своем составе свободные или ковалентно связанные положительно заряженные аква-, аммино- и аминоккомплексы переходных d- и f-элементов. В нем квалифицировано и логично сопоставлены межатомные расстояния, проанализированы упаковка структуры и водородные связи в соединениях. В разделе 1.3. кратко охарактеризованы способы получения и структура комплексов, содержащих анион $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{OH})_6]^{4-}$ и некоторые соединения полученные из него. В конце литературного обзора приведены немногочисленные данные по составу октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения, так к началу настоящей работы были синтезированы только комплексы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Предположено, что лабильность гидроксо-групп и способность кластерных цианид-ионов к образованию мостиковых связей с другими металлами открывают новые возможности в синтезе соединений различной размерности с полезными функциональными свойствами.

В экспериментальной части (*глава 2*) последовательно и в необходимом объеме описаны реактивы, оборудование, методы исследования и методики синтеза 34 соединений. Выбор диссертантом в качестве прекурсоров соединений, содержащих октаэдрические кластерные анионы $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) и $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, представляется достаточно обоснованным как из-за их способности быстро обменивать свои гидроксид-ионы на другие лиганды с сохранением кластерной структуры ядра, так и возможности образовывать CN-мостиковые полимеры.

Достоверность результатов по установлению состава и строения веществ подтверждается использованием при их изучении современных методов исследования (РСА, РФА, ИКС, элементного анализа, ЭСП, термогравиметрии и люминесценции), которые взаимно дополняют друг друга и согласуются между собой. Диссертант проявил себя как квалифицированный синтетик, успешно использующий различные методики кристаллизации новых веществ, в частности, гидротермального синтеза и «наслаивания одного раствора на другой».

Последовательность представления материала в **главе 3** (Результаты и обсуждение) является не традиционной. Так при характеристике комплексов рения с Cu(II) и Ni(II) , а также Cu(I) и Ag(I) вначале обсуждаются их структуры и только потом особенности методик получения. Термогравиметрические измерения и данные элементного анализа использованы для установления гидратного состава соединений. При анализе структуры рассмотрены координационное окружение ионов Cu(I,II) , Ni(II) и Ag(I) , упаковка кристаллической решетки, водородные связи и π - π -взаимодействие. Установлено разнообразие в строении соединений, которое объясняется тем, что кластерные анионы либо не связаны с ионами металлов, либо координированы к ним через атомы азота мостиковых цианид-ионов, либо связаны с ионами металлов слабыми взаимодействиями с помощью атома серы, как в соединении под номером **3**. Полученные в работе данные по кристаллическим структурам могут использоваться в научно-исследовательской работе и служить справочным материалом. Заслуживают внимания данные по фотолюминесценции комплексов серебра(I). Обсуждение результатов этой главы проведено на высоком научном уровне. Особенно впечатляет большой объем новой информации по синтезу и структуре соединений.

В приложении 1 в общепринятой при публикации в научных журналах табличной форме даны основные кристаллографические характеристики синтезированных веществ и параметры монокристалльного эксперимента.

Диссертационная работа А.В. Ермолаева отличается существенной **новизной**: автору удалось получить и затем структурно охарактеризовать большое количество новых комплексов, что является существенным вкладом в синтетическую и структурную химию координационных соединений. Кроме того, она приносит новые фундаментальные знания в кристаллохимию кластерных комплексов. Выводы диссертации хорошо обоснованы, достоверны и содержат новые научные данные. **Практическая значимость** работы состоит в разработке методов синтеза, установлении строения и химических свойств шестиядерных халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения.

Данная работа представляет собой **завершенное научное исследование**, логично и грамотно описанное и хорошо оформленное. Ее результаты достаточно полно представлены в 8 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и 15 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях. Содержание публикаций и автореферата полностью соответствует теме диссертации.

Замечания по работе

1. Литературный обзор перегружен информацией о методиках синтеза большого числа соединений, что затрудняет восприятие. Было бы лучше представить материал в виде сводной таблицы с указанием условий синтеза каждого соединения, а отличительные особенности его проведения привести в тексте.
2. Неясно, синтез каждого соединения проводился всего один раз? Если нет, то какова его воспроизводимость?
3. В экспериментальной части порошковая дифрактометрия приведена как один из методов исследования, однако ее использование в тексте диссертации практически не рассматривается. Возникает вопрос, использован ли в работе этот метод для подтверждения идентичности фазового состава монокристаллов и поликристаллов? Если да, то это

следовало отметить.

4. В тексте лучше было не разделять пробелом название элемента и его степень окисления, например надо записывать Cu(II), а не Cu (II).

Однако сделанные замечания не могут существенно повлиять на общую высокую оценку данной диссертационной работы.

По актуальности темы, научной новизне и практической значимости диссертация ««Химия октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения» соответствует критериям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением правительства РФ № 842 от 24.09.2013, и является научно-квалификационной работой в которой содержится решение задачи по синтезу, определению структуры и изучению свойств 34 новых октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения. Решение этой задачи вносит существенный вклад в развитие неорганической химии, а её автор, ЕРМОЛАЕВ АНДРЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Головнев Николай Николаевич, доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры физической и неорганической химии
Института цветных металлов и материаловедения
ФГБОУ ВПО Сибирского федерального университета

Почтовый адрес:, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79, Сибирский
федеральный университет. E-mail: ngolovnev@sfu-kras.ru, служ. телефон
83912062108.



ФГБОУ ВО-СФУ
дпись Головнев заверяю
альник общего отдела
В 03 20 17