

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института неорганической химии имени А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук, ФАНО

ПО ДИССЕРТАЦИИ **Ермолаева Андрея Васильевича**

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 11 октября 2017 года № 8

О присуждении *Ермолаеву Андрею Васильевичу*, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Химия октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксикомплексов рения*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите *7 июня 2017 г.*, протокол № 4 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), ФАНО (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель Ермолаев Андрей Васильевич, 1985 года рождения, работает в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов в должности инженера 1-ой категории. С 2009 по 2012 – обучение в очной аспирантуре ИНХ СО РАН. В 2009 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии», квалификация – инженер.

Диссертация выполнена в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – доктор химических наук Миронов Юрий Владимирович работает в лаборатории синтеза кластерных соединений и материалов ИНХ СО РАН в должности заведующего лабораторией.

Официальные оппоненты:

– *Фурсова Елена Юрьевна*, гражданка России, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

– *Головнев Николай Николаевич*, гражданин России, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и неорганической химии ФГАОУ ВПО Сибирского федерального университета Института цветных металлов и материаловедения, г. Красноярск; дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» Институт тонких химических технологий, г. Москва, в своем **положительном заключении**, утверждённом первым проректором ФГБОУ ВО «Московского технологического университета» д.х.н., профессором Прокоповым Николаем Ивановичем, подписанном д.х.н., профессором кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова (ХТРРЭиНКМ) Дроботом Дмитрием Васильевичем указала, что: «...автором выполнена качественная научная работа на хорошем методическом уровне. Диссертация А.В. Ермолаева является завершённой 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 ... ее автор Андрей Васильевич Ермолаев заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

...Отзыв о диссертационной работе Ермолаева А.В. заслушан и утвержден на заседании кафедры (научном коллоквиуме кафедры) химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова ФГБОУ ВО «Московского технологического университета» Института тонких химических технологий, протокол №2 от 21 сентября 2017 года.»

Соискатель имеет 10 опубликованных статей, в том числе по теме диссертации 8 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах, из них 5 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 3 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объём опубликованных работ составляет 56 стр. (6.468 усл. печ. л.), 15 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; публикаций в электронных научных изданиях нет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Mironov Y.V. Hydrogen bonding in two ionic complexes built from rhenium(III) chalcocyanohydroxo cluster anions and

tris(ethylenediamine)nickel(II) cations, $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ni}(\text{en})_3]_2[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ // *J. Molec. Struct.* – 2012. – V. 1014. – P. 57-62.

2. Mironov Y.V., Brylev K.A., Smolentsev A.I., Ermolaev A.V., Kitamura N., Fedorov V.E. New mixed-ligand cyanohydroxo octahedral cluster complex *trans*- $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, its luminescence properties and chemical reactivity // *RSC Adv.* – 2014. – V. 4. – P. 60808-60815.

3. Ermolaev A.V., Smolentsev A.I., Mironov Y.V. Use of $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) cluster anions and Cu(I) cationic complexes with 2,2'-bipyridine for the construction of new cyano-bridged coordination compounds // *Polyhedron.* – 2015. – V. 102. – P. 417-423.

4. Ермолаев А.В., Смоленцев А.И., Миронов Ю.В. Синтез и физико-химические исследования соединений на основе катионов $[\text{Ni}(\text{Dien})(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{Trien})(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ и октаэдрического кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ // *Коорд. химия.* – 2016. – Т. 42. № 11. – С. 730-736.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 7 отзывов. Все отзывы положительные, 3 – с замечаниями, 4 – без замечаний. Отзывы поступили от: *д.х.н., профессора Шевелькова Андрея Владимировича*, заведующего кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВПО «Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова» (г. Москва); *к.х.н., Ефремовой Ольги Александровны*, лектора по неорганической химии Университета Халла (Великобритания); *д.х.н., доц. Мустафиной Асии Рафаэлевны*, заведующей лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем ФГБУН Института органической и физической химии им. А.Е.Арбузова Казанского научного центра РАН (г. Казань); *д.х.н., профессора Кискина Михаила Александровича*, ведущего научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва); *д.х.н., профессора Кирика Сергея Дмитриевича*, профессора кафедры физической и неорганической химии ФГАОУ ВПО Сибирского федерального университета (г. Красноярск); *д.х.н. Бурмакиной Галины Вениаминовны*, главного научного сотрудника лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФГБНУ ФИЦ Красноярского Научного Центра СО РАН (г. Красноярск); *к.х.н. Харьковской Людмилы Борисовны*, старшего научного сотрудника ИОНХ НАН Украины; *к.х.н. Янко Олега Георгиевича*, старшего научного сотрудника ИОНХ НАН Украины.

Большинство замечаний к автореферату относятся к используемой терминологии и носят уточняющий и пожелательный характер; выражена заинтересованность в результатах дальнейших исследований. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа А.В. Ермолаева по своей

актуальности, новизне, научной и практической значимости **полностью соответствует** требованиям п.9. «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 №842 (с изменениями и дополнениями), а её автор А.В. Ермолаев заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области координационной химии и физико-химических методах анализа. Важен и значим вклад ведущей организации в области материаловедения: синтеза материалов на основе редких и цветных металлов. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *получен* новый октаэдрический халькогенидный кластерный цианогидроксиокомплекс рения $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, имеющий заданную геометрию (*транс*-изомер), изучено замещение гидроксогрупп в нем;

- *разработаны* методики синтеза 12 новых соединений с участием комплексных катионов меди(II) и никеля(II);

- *разработаны* методики синтеза 19 новых соединений с участием комплексных катионов меди(I) и серебра(I) (впервые для октаэдрических кластерных комплексов рения);

- методами рентгеноструктурного анализа, рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, элементного анализа, электронной спектроскопии поглощения, термогравиметрического анализа и люминесцентной спектроскопии *получены* данные по составу, строению и свойствам синтезированных соединений.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- *разработаны* методики синтеза новых соединений с кластерными анионами $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_2(\text{OH})_4]^{4-}$, $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4-}$ (Q=S, Se) содержащих одновременно лабильные к замещению OH^- -лиганды и CN^- -лиганды, через которые возможно образование полимерных соединений;

- *получены* первые примеры полимерных координационных соединений октаэдрических кластерных комплексов рения, содержащие координированный катион Ag^+ .

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

- *получена* новая информация о способах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре октаэдрических халькогенидных кластерных цианогидроксиокомплексов рения и их соединений с комплексами меди(II), никеля(II), меди(I), серебра(I);

- *получены* данные о люминесцентных свойствах синтезированных соединений, содержащих катионы Ag^+ , которые проявляют фотолюминесценцию, присущую ионным и молекулярным соединениям с кластерными ядрами $\{\text{Re}_6\text{Q}_8\}^{2+}$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$), 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 известны для порошковых образцов любых люминесцентных октаэдрических кластерных комплексов рения;

- кристаллические структуры соединений, полученные в данной работе, *депонированы* в Кембриджский банк структурных данных (CCDC) и *доступны* для мировой научной общественности.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

для экспериментальных работ по получению и выделению новых координационных соединений, выращиванию их монокристаллов для рентгеноструктурного анализа и приготовлению образцов для аналитических процедур диссертантом использовались общепринятые синтетические подходы и техники; для достоверной характеристики полученных соединений и изучения физико-химических свойств использовался комплекс независимых физико-химических методов, калибровка которых производилась на сертифицированных стандартах или родственных объектах с известными свойствами;

идея базируется на обобщенных химических знаниях о комплексах переходных металлов и природе исследуемых лигандов (CN^- , OH^- , 3,5- Me_2PzH , en, bpy, dpe);

для обоснованного описания полученных результатов *проведен тщательный анализ* описанных в литературе данных и их *сравнение* с полученными диссертантом данными о синтезе, свойствах и реакционной способности октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения;

проведена апробация работы на 15 научных конференциях различного уровня, включая специализированные международные; результаты работы успешно прошли рецензирование в тематических научных журналах высокого уровня.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: автором выполнен синтез всех соединений, указанных в экспериментальной части, получены монокристаллы, пригодные для изучения структуры методом рентгеноструктурного анализа, проведена съемка и интерпретация электронных спектров поглощения и данных рентгенофазового анализа. Дифракционные исследования монокристаллов, а также анализ полученных данных проводились при непосредственном участии диссертанта. Обзор и анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором. Обсуждение и интерпретация полученных результатов, написание научных статей проводились совместно с соавторами работ и научным руководителем, диссертант представлял работу на многочисленных конференциях.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 11 октября 2017 г., протокол №8, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена задача создания методов направленного синтеза новых октаэдрических кластерных халькогенидных цианогидроксикомплексов рения и исследование их реакционной способности, что позволило существенно продвинуться в области направленного синтеза таких соединений; принято решение присудить *Ермолаеву Андрею Васильевичу* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 (двадцати четырех) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 23 (двадцать три), против присуждения учёной степени – 1 (один), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

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


Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.


Надолинный Владимир Акимович

11.10.2017 г.