

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

МИХАЙЛОВА Артема Александровича

### **«СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С N-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ»,**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Рутений является достаточно необычным элементом, способным в своих соединениях принимать до 10 различных степеней окисления, что определяет богатую химию окислительно-восстановительных превращений с его участием и, как следствие, огромный потенциал по применению соединений этого элемента в катализе. Важной особенностью рутения является также его способность образовывать устойчивые к различным химическим превращениям нитрозильные комплексы. Наиболее характерной для них является группировка  $(\text{RuNO})^{3+}$ , которая может быть разрушена только в очень жестких условиях или с применением сильных нуклеофильных агентов. Данное обстоятельство определяет необходимость изучения химии нитрозильных комплексов как перспективных интермедиатов, позволяющих селективно выделять соединения рутения из платиновых руд и отработанного ядерного топлива. Другим важным обстоятельством, привлекающим внимание к соединениям данного типа, является обнаруженная высокая биологическая активность как свободной, так и связанной молекулы окиси азота, которая определяет функционирование целого ряда процессов в живых организмах. Это, в совокупности с доказанной биологической активностью низкотоксичных соединений рутения, превращает нитрозильные комплексы этого металла в очень интересные объекты для возможного медицинского применения. Кроме того, комплексы рутения с группировкой Ru-NO демонстрируют фоточувствительность, что позволяет их занести в список агентов фотодинамической терапии. Ну и наконец, нельзя не отметить другое активно развивающееся в настоящее время научное направление. Динамически прогрессирующие в современной электронике процессы миниатюризации требуют переход к различным устройствам на молекулярном уровне. Нитрозокомплексы рутения способны к обратимому фотоиндуцированному переходу в долгоживущее метастабильное состояние в кристалле. Таким образом, фоторегулируемая бистабильность предоставляет новые возможности для синтеза гибридных материалов, способных изменять свои функциональные свойства, такие как магнетизм, оптофизические характеристики или электропроводимость под управлением внешнего оптического

воздействия. Всё вышеперечисленное определяет безусловную актуальность поставленных в диссертационной работе Михайлова А.А. задач.

**Целью** настоящей работы явилось получение новых нитрозильных комплексов рутения с N-донорными лигандами для исследования фотохимических превращений комплексов в кристаллическом состоянии и растворах.

Диссертация изложена на 106 страницах машинописного текста и состоит из списка условных обозначений и сокращений, введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 132 ссылки на публикации отечественных и зарубежных авторов. Работа включает 22 таблицы и 44 рисунка.

В **первой главе** приведён анализ литературных данных о процессах фотоизомеризации нитрозильного лиганда в координационных соединениях переходных металлов. Обсуждается механизм процесса, проблемы структуры, заселенности и термической стабильности метастабильных состояний, фотохимия нитрозо- и нитрокомплексов в растворах. Описаны имеющиеся в литературе сведения по синтезу и реакционной способности нитрозорутениевых производных в реакциях с нитрит-анионом и N-донорными лигандами. **Вторая глава** содержит данные об объектах и методах исследования, приводятся синтетические методики, результаты химического и физико-химического анализа нитрозильных производных рутения и продуктов их фотохимических превращений.

**Научная новизна** рассматриваемой диссертации раскрывается в выводах, полученных по результатам исследований, описанных в третьей главе работы.

**Глава 3** содержит два больших раздела. Первый посвящен получению и характеристике нитрозильных комплексов рутения. В рамках этого раздела описано подробное исследование реакций комплексного дианиона  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  с сульфаминовой кислотой и пиридином в различных мольных соотношениях в растворах методом спектроскопии  $^{15}\text{N}$  ЯМР. Это послужило основой для разработки оптимальных условий для синтеза новых нитрозильных производных рутения. Как результат были получены и охарактеризованы новые соединения данного класса, в том числе комплексы, содержащие фторид-анион в транс-положении к нитрозильной группе. Последние являются наиболее перспективными с точки зрения наблюдения метастабильных состояний при фотохимических превращениях. Во втором разделе, посвященном фотохимическим свойствам нитрозокомплексов рутения, установлены основные закономерности механизма фотоизомеризации нитрозогруппы из стабильного состояния в первое метастабильное. Проведен ряд уникальных экспериментов, в которых методом фотокристаллографии определены структуры нитрозокомплексов в основном и двух метастабильных состояниях на примере 5 полученных нитрозокомплексов рутения. Совокупность данных структурных и спектроскопических

исследований позволила установить заселенности метастабильных состояний для 10 изученных комплексов рутения. Количественно определены кинетические параметры термического перехода между метастабильными состояниями. Экспериментально доказано продолжительное время жизни первого метастабильного состояния для комплексов с транс-координатой ON-Ru-F. Проведены исследования процессов фотолиза соединения  $[\text{RuNOPy}_2(\text{NO}_2)_2\text{OH}]$ , на основании которых предложен возможный механизм его превращения.

**Научная и практическая значимость** диссертационной работы представляются весьма оригинальными и сомнений не вызывают. Они заключается в разработанных методиках синтеза серии новых нитрозокомплексов рутения, в том числе позволяющих генерировать долгоживущие метастабильные состояния, установленных закономерностях определяющих их фотохимические превращения, полученных данных спектральных и структурных исследований новых соединений.

**Достоверность** полученных в работе результатов определяется исчерпывающим набором физико-химических методов исследования, которые были использованы автором при выполнении работы.

Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в высокорейтинговых научных журналах, доложены на представительных конференциях и хорошо известны научной общественности.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Основные результаты исследований получены и обобщены лично автором диссертации под руководством руководителя.

Диссертация Михайлова А.А. является научно-квалификационной работой, которая, на основании выполненных автором исследований, внесла значимый вклад в развитие исследований, связанных с химией нитрозильных комплексов металлов, в том числе с работами, посвященными фотохимическим превращениям данного класса соединений. Получены уникальные данные по спектроскопии и строению метастабильных состояний нитрозильного лиганда в производных рутения, что позволяет классифицировать данную диссертационную работу как научное достижение в области неорганической химии.

**По работе есть ряд замечаний и предложений, которые не снижают общее хорошее впечатление от исследования:**

1) Хотелось бы рекомендовать автору быть более внимательным к иллюстрированию диссертации схемами реакций. В ряде случаев он избегает написания уравнений реакций,

которые бы позволили более наглядно продемонстрировать происходящие превращения. Целый ряд реакций, что совершенное не привычно, располагается непосредственно в тексте, при этом правая и левая часть разделены знаком равно для всех типов реакций.

2) Элементный анализ для соединения **6** имеет достаточно существенное расхождение с расчетными данными. Разница по углероду составляет 1,3%. Необходимо объяснение.

3) Схема превращения, представленная на рис 1. автореферата (стр. 9) несколько отличается от Схемы 7 диссертации (стр. 38). Последняя содержит дополнительное превращение соединения **A** в **B** под действием нитрата бария, что несколько запутывает читателя.

4) Для соединения **2** в ацетонитриле получен спектр  $^{15}\text{N}$  ЯМР, который содержит три сигнала, отвечающих атомам азота нитрозо, терминальной и мостиковой нитритным группам. Не понятно куда при этом исчез сигнал от атома азота пиколина.

5) Электронные спектры поглощения комплексов в диссертации приведены в координатах «Поглощение» vs «Длина волны». Хотелось бы уточнить, какая величина понимается в данном случае под «поглощением»? Оптическая плотность? Тогда встает вопрос, почему нулевая линия спектра (рис. 31) находится на уровне 0.6 и выше. С чем связано тот факт, что авторы ограничились измерениями поглощения в диапазоне ниже 900 нм? Дело в том, что превращение MS1 в MS2 может вызываться излучением в ближней ИК-области с длиной волны 800 – 1200 нм, что подразумевает наличие там полос поглощения.

6) Спектр ЭПР продукта фотолиза продукта «**A**» (раздел 3.8, оно же соединение **4** в предыдущих разделах) по словам автора «содержит три g-фактора». Выражение некорректное – правильно было написать, что анизотропный спектр ЭПР обладает орторомбической симметрией и наблюдается три компоненты g-тензора. Кроме этого, не понятно, для чего надо было приводить параметры спектра, полученные в ходе квантово-химических расчетов. Значения расчетных величин сильно отличаются от наблюдаемых в ходе эксперимента, а не «слегка», как заверяет диссертант.

7) Диссертация оформлена достаточно аккуратно и написана в хорошем стиле. В то же время автору не удалось избежать ряда неточностей в выражениях, стилистических ошибок и опечаток.

Замечания к работе принципиального характера не имеют и не влияют на общую положительную оценку.

Считаю, что Михайлов А.А. проявил себя квалифицированным исследователем, хорошо владеющим как методами химического синтеза, так и современными методами исследования, включая спектральный, структурный анализ и квантово-химические расчеты, со-

вокупность которых позволяет получать достоверную информацию о составе, молекулярном, электронном строении и физико-химических характеристиках неорганических соединений.

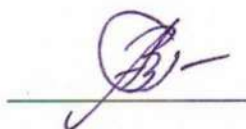
Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пункте 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Можно заключить, что диссертация **Михайлова А.А. «Синтез и фотохимические превращения нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами»** удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в “Положении о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденном Правительством Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее автор, **Михайлов Артем Александрович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **02.00.01 – неорганическая химия**.

Официальный оппонент,  
заместитель директора по научной работе  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,  
доктор химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений),  
профессор РАН,  
Пискунов Александр Владимирович

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49  
Тел.: 8 (831) 462-77-09; E-mail: [pial@iomc.ras.ru](mailto:pial@iomc.ras.ru)

А.В. Пискунов



«23» марта 2020 г.

**Подпись А.В. Пискунова заверяю:**

Ученый секретарь ИМХ РАН,  
кандидат химических наук



  
К.Г. Шальнова