

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Воробьева Василия Андреевича «Синтез, физико-химические свойства и метастабильные состояния нитрозоамминокомплексов рутения», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 –неорганическая химия

Диссертационная работа Воробьева В. А. посвящена решению проблем создания нитрозоамминокомплексов рутения с повышенной стабильностью метастабильных состояний, обусловленных фото-изомеризацией связи Ru-NO. Актуальность данной темы обусловлена огромной важностью для науки и техники молекул, способных к изомеризации под воздействием облучения определенной длины волны, поскольку такие молекулы уже хорошо зарекомендовали себя как строительные блоки для создания так называемых «устройств» и «машин» на молекулярном, супрамолекулярном и наноровнях. Нитрозокомплексы рутения представляют большой потенциал для создания таких переключаемых систем. Существенной проблемой, препятствующей широкому использованию фото-изомеризации связи Ru-NO в создании переключаемых систем является короткое время жизни метастабильных состояний нитрозокомплексов рутения. Это вынуждает исследователей переходить к низким (около 200 К) температурам для регистрации соответствующих метастабильных состояний. Без выявления корреляции между структурой комплексов и временем жизни их метастабильного состояния невозможно решение данной проблемы. Однако, как справедливо отмечает автор: «современное состояние дел в области систематических исследований фотохимии нитрозокомплексов рутения можно рассматривать как стадию накопления эмпирического материала». Таким образом, выбранная автором и его руководителем стратегия, включающая в себя синтез ряда нитрозоамминокомплексов рутения, отличающихся по структуре и в то же время содержащих в своем составе близкие по химической природе лиганды, их детальную структурную характеристику и выявление корреляции типа структура-свойство со стабильностью их фото-индуцированных изомеров, является актуальной и адекватной поставленной цели.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что комплексы рутения, в которых нитрозо-группа находится в транс-положении по отношению к молекуле аммиака или воды, характеризуются наибольшими температурами распада метастабильного состояния. В рамках литературного обзора автор также отмечает трудности синтеза нитрозоамминокомплексов рутения. В частности, отмечается легкость депротонирования

координированной молекулы воды, приводящего к образованию соответствующих гидросокомплексов. Нежелательность этого процесса по литературным данным связана с уменьшением температуры распада метастабильного состояния при переходе от аква- к гидроксо-комплексам.

В рамках выбранной стратегии автор выбирает определенные базовые комплексы, модификация которых может привести его к желаемым структурам. Очень логично и последовательно автор описывает тактику поиска оптимальных синтетических подходов в главе «Результаты и обсуждения». В качестве базового комплекса выбран гексанитрорутенат с последующим лигандным обменом нитро-групп на молекулы аммиака. Судя по описанным в работе результатам выбор данного комплекса обусловлен его относительной лабильностью, что позволяет реализовать дальнейший лигандный обмен для получения тринитротриамминрутената. К сожалению, автор не обсуждает проблему инертности и лабильности комплексов в рамках синтетической стратегии и тактики, хотя, на мой взгляд, обсуждение данной проблемы могло бы обосновать выбор базовых комплексов рутения. Тем не менее, логично и обоснованно автор предлагает эффективный способ получения нитрозо-комплексов рутения, имеющих искомую структуру, а именно содержащих нитрозо-группу и молекулу аммиака в транс положении.

Особого внимания и даже похвалы заслуживает структурная характеристика синтезированных комплексов. В частности, комплексы охарактеризованы по данным ЯМР спектроскопии в растворе, позволяющей в том числе отличать внутрисферные и внешнесферные лиганды. Данные РСА позволили не только детализировать структуру комплекса, выявить межкомплексные водородные связи, но и выявить неэквивалентность внешнесферного окружения комплексов, связанных в общую кристаллическую решетку. При отсутствии монокристалла (для комплекса $os-[RuNO(NH_3)_2Cl_2]Cl$) авторы доказывают структуру на основе XAFS. Анализ ИК-спектров комплексов подтверждает их структуру и детализирует полосы, обусловленные колебаниями нитрозо-групп.

При обсуждении синтетических данных автор ожидаемо сталкивается с проблемой депротонизации молекул воды в первой координационной сфере рутения. Однако, в некоторых случаях депротонизация молекулы воды становится тактическим приемом для выделения нужного изомера с последующей протонизацией гидроксо-группы. Автором на основе множества (до 17 титрований) рН-метрических титрований определены константы депротонизации внутрисферных молекул воды. Замечательно, что определенные ступенчатые константы депротонизации три-аква нитрозильного комплекса были подтверждены константами, полученными для аналогичного диаква-комплекса. Более того, приведенные потенциометрические результаты позволили автору предложить

простую методику мониторинга лигандного обмена внутрисферной молекулы воды на хлорид-анион при нагревании водных растворов соответствующих комплексов. На основании полученного соотношения моноаква- к диаква-комплексам автор вычисляет константу равновесия, при этом изображая реакцию замещения молекулы воды на хлорид как неравновесную (стр. 90). В этой связи, следовало бы обсудить литературные или свои собственные данные, указывающие на установление равновесия в обсуждаемой системе.

Самая лучшая и интересная часть работы посвящена мониторингу фото-изомеризации нитрозо-комплексов методами РСА, ИК спектроскопии и ДСК. Автор представляет результаты великолепно выполненного технически сложного эксперимента, позволяющего оценивать как заселенность основного и метастабильного состояний, так и время жизни метастабильного состояния. Важно отметить прекрасное соответствие между закономерностями, полученными по данным перечисленных методов, а также корреляцию этих данных с прямым мониторингом фото-изомеризации по данным монокристалльного РСА. Анализируя времена жизни метастабильного состояния синтезированных нитрозокомплексов, автор отмечает, что самыми долгоживущими в метастабильном состоянии являются комплексы, в которых нитрозо-группа находится на транс-координате с молекулой воды. Однако, судя по данным таблицы включение гидроксигруппы в первую координационную сферу (на примере комплекса $\text{cis-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{H}_{1.5}\text{O}]_2\text{Cl}$) не приводит к дестабилизации метастабильного состояния, что анонсировалось в литературном обзоре. Жаль, что в работе отсутствует обсуждение данного факта.

Заслуживает внимания отмеченная автором закономерность по различной заселенности метастабильных состояний для структурно идентичных комплексов, находящихся в неэквивалентном внешнесферном окружении. При этом, не удастся обнаружить различий в скорости их возвращения в основное состояние. При анализе РСА-данных синтезированных комплексов автор дифференцировал их по силе межмолекулярного связывания. Жаль, что в работе нет попыток корреляции различных заселенностей с внешнесферными взаимодействиями комплексов, поскольку очевидно, что именно эти взаимодействия ответственны за различные заселенности. Этот вопрос заслуживает более пристального обсуждения еще и по другим причинам. Выявленные закономерности свидетельствуют о том, что скорость перехода из основного в метастабильное состояние более чувствительна к внешнесферному окружению комплекса, чем его релаксация в основное состояние. В то же время, по литературным данным есть зависимость между температурой распада метастабильного состояния и способом кристаллической упаковки, определяющей внешнесферное окружение комплекса.

Фундаментально и практически значимым результатом является корреляция между частотами валентных колебаний нитрозогрупп в основном и метастабильном состояниях. Однако, автор не обосновывает выбор длины волны облучения 443 нм. Несомненно, что эта величина коррелирует с длиной волны определенного электронного перехода, скорее всего переноса заряда металл-лиганд, типичного для комплексов рутения.

Диссертационная работа изложена на 133 страницах, состоит из трех глав, список литературы насчитывает 118 наименований. Литературный обзор вполне адекватно целям работы раскрывает достижения и нерешенные проблемы в синтезе нитрозокомплексов рутения, показывает уже выявленные корреляции между структурой комплексов и устойчивостью их метастабильных состояний. На мой взгляд, такой литературный обзор недостаточен для такой сложной работы, и должен включать также данные по кинетике и спектроскопии электронного поглощения нитрозокомплексов рутения. Однако, указанное замечание не затрагивает существа работы и не умаляет ее высокого уровня.

Описание объектов исследования, методик синтеза комплексов и физико-химических измерений (Глава 2) позволяют сделать вывод об адекватности использованных автором методик для достижения поставленной цели, что свидетельствует о достоверности полученных автором результатов. Использованный автором ряд физико-химических методов также адекватен поставленным задачам, что подтверждается их успешным решением.

Данная работа представляет собой завершенное научное исследование, логично и понятно описанное и хорошо оформленное. Автореферат диссертации адекватно отражает ее содержание. Результаты работы полностью опубликованы в четырех статьях в высокорейтинговых международных изданиях, рекомендованных ВАК. Наличие двенадцати тезисов докладов свидетельствует о хорошей апробации работы на всероссийских и международных конференциях.

По актуальности темы, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п.9 "Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842" (в ред. Постановления правительства от 21.04.2016 № 335) и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи по разработке оптимальных методик синтеза нитрозокомплексов рутения, способных к фото-

индуцируемой изомеризации при облучении в определенных условиях, по выявлению корреляции между структурой комплексов на молекулярном и супрамолекулярном уровнях и их переходом в метастабильное состояние, а также по кинетике распада последнего. Решение указанной задачи вносит существенный вклад в неорганическую химию, соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Воробьев Василий Андреевич заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Мустафина Асия Рафаэлевна, доктор химических наук, доцент,
заведующий лабораторией «Физико-химия супрамолекулярных систем»
ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского
научного центра Российской академии наук
420088, Казань, ул. Арбузова, 8,
Тел.: 8432734573, E-mail : asiyamust@mail.ru

Мустафина

