

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Воробьева Василия Андреевича “Синтез, физико-химические свойства и метастабильные состояния нитрозоамминокомплексов рутения”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Металлы платиновой группы дают весомый вклад в богатство и экономическую стабильность страны. Помимо своей валютной стоимости они нашли и находят все большее практическое применение в самых разных областях благодаря набору уникальных характеристик. Особое место в ряду благородных металлов занимает рутений и его соединения. Уникальность этого элемента обусловлена его способностью образовывать большое количество комплексных соединений с различными лигандами. При этом рутений может находиться в самых разных степенях окисления (в диапазоне от 0 и до +8). Большой интерес исследователей вызывают комплексные соединения, содержащие устойчивый линейный фрагмент Ru-N-O с суммарным зарядом +3. Наличие необычных физико-химических свойств нитрозокомплексов рутения делает их весьма востребованными в перспективных наукоёмких технологиях, например, медицине и молекулярной электронике. В связи с этим разработка прогнозируемых методов синтеза новых нитрозоамминокомплексов рутения, исследование их свойств и получение с их помощью новых функциональных материалов являются важными задачами, а тема исследования Воробьева Василия Андреевича – несомненно, актуальной.

В представленной работе проведен глубокий, тщательно выверенный обзор современного состояния дел по проблематике диссертации, а именно, описанию известных метастабильных состояний нитрозокомплексов переходных металлов, главным образом, нитрозосоединениям рутения. Детально рассмотрены имеющиеся на сегодняшний день методы синтеза

амминокомплексов нитрозорутения. Убедительно показано, что в настоящее время метастабильные состояния исследованы только для узкого круга нитрозокомплексов рутения.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием диссертантом комплекса современных физико-химических методов, а именно элементного, рентгенофазового, рентгено-структурного и термического анализа; дифференциальной сканирующей калориметрии; ИК, ЯМР и XAFS спектроскопии. При этом результаты, полученные независимыми методами, взаимно дополняют друг друга и хорошо согласуются с известными данными других исследователей. Все вышесказанное свидетельствует о правильной организации и планировании экспериментов.

Следует отметить логичность и стройность изложения достаточно большого объема информации.

Автором убедительно обоснована необходимость разработки методов синтеза граневых изомеров триамминокомплексов нитрозорутения с различными ацидолигандами с использованием в качестве прекурсора комплексного соединения $\text{Na}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Известный способ синтеза этого соединения позволяет получать его с выходом целевого продукта 60%, тогда как В.А. Воробьев довел значение этого показателя до 85%.

В результате проведенных исследований автором получен новый класс нитрозосоединений рутения, содержащих *транс*-координату $\text{H}_3\text{N-Ru-NO}$. Предложенный подход позволяет получать такие вещества с высокими выходами и с различными ацидолигандами. Это открывает широкие возможности для синтеза новых комплексных соединений нитрозорутения.

Автором установлено, что при облучении охлажденных образцов нитрозокомплексов рутения излучением с $\lambda = 443$ нм происходит образование метастабильного состояния. В работе впервые обнаружена взаимосвязь между частотами валентных колебаний нитрозогрупп в основном (GM) и

метастабильном состоянии (MS1), которая близка к линейной: $\nu(\text{NO})_{\text{GS}} - \nu(\text{NO})_{\text{MS1}} = 129(6)$.

В работе показано, что доля частиц в метастабильном состоянии зависит не только от состава комплексной частицы, но и от её геометрических характеристик. Экспериментально обнаружено, что в ряду исследуемых автором соединений наиболее долгоживущие метастабильные состояния имеют *транс*-нитрозоаквакомплексы рутения

Автором синтезировано 10 новых амминокомплексов нитрозорутения соединений, 6 из которых содержат *транс*-координату ON-Ru-NH₃.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы (118 источников). Работа изложена на 133 страницах, содержит 44 рисунка и 19 таблиц.

По представляемой к защите диссертации имеются следующие вопросы и замечания:

1. К сожалению, в работе отсутствуют сведения о квалификации используемых реагентов (кроме треххлористого рутения и дистиллированной воды).
2. При описании синтеза встречаются не до конца понятные моменты, например, автором указывается процедура фильтрования: в ряде случаев (7 синтезов) при пониженном давлении (кстати, как оно создавалось?), в одном случае подчеркнуто “при обычном давлении” и в остальных без указания. Несет ли этот факт какую-то смысловую нагрузку и указанные различия могут сказываться на основных параметрах синтезируемых соединений?
3. В диссертации на стр. 77 имеется следующая фраза “Мы снизили концентрацию соляной кислоты до 6 М (это позволило поднять температуру раствора до 109°C) и увеличили время нагревания до пяти часов, в результате чего нам удалось получить целевой комплекс с выходом 89%”. Пробовали ли проводить синтез при более высоких температурах (например, в автоклавных условиях)?

4. Есть ли проблемы, связанные с коррозией используемой аппаратуры (в особенности в случае термических методов анализа) при исследовании веществ, содержащих в сольватной оболочке агрессивные кислоты (азотная, соляная)?
5. Судя по представленным ТГ (рис. 6., рис. 7. и рис. 17), рутений в результате проведенного термолиза находится в виде RuO_2 . Чем можно объяснить более глубокий распад дигидрата хлорида транс-дихлороаквадиамминнитрозорутения (рис. 24.) и в какой форме при этом находится рутений?
6. По данным ДСК автором определены кинетические параметры реакции термической фотоизомеризации $\text{MS1} \rightarrow \text{GS}$ и проведена оценка порядка реакции. Как автору видятся схемы реакции термической фотоизомеризации второго, третьего порядка, автокаталитической и последовательной реакций?
7. По тексту диссертации указаны интервалы статистической погрешности, однако не сказано, какой математический инструмент использовался при обработке экспериментальных данных.

Отмеченные замечания являются несущественными, носят частный характер и несколько не снижают общей положительной оценки рассматриваемой диссертационной работы.

Полученные автором результаты являются достоверными и не вызывают сомнений, а заключения и выводы обоснованы. Защищаемые положения не противоречат известным достижениям фундаментальных и прикладных научных дисциплин.

Диссертационная работа написана хорошим, лаконичным языком и оформлена в соответствии с предъявляемыми требованиями.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Основные материалы диссертации широко освещены в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, отвечающих профилю искомой специальности – неорганическая химия. Четыре статьи опубликованы в изданиях “Перечня

ведущих периодических изданий ВАК”, в том числе Inorg. Chem (IF=4,8); Inorg. Chem. Commun. (IF=1,76); Eur. J. Inorg. Chem. (IF=2,7). Работа широко апробирована на многочисленных (12) тематических международных конференциях.

Диссертация отвечает всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842, а её автор, Воробьев Василий Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент – Белоусов Олег Владиславович
Старший научный сотрудник лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", канд. хим.наук, доцент

660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.24

Р.т. (391)2051929

e-mail: ov_bel@icct.ru

17.05.2017

[Redacted text]

[Redacted text]

[Redacted text]

[Redacted text]

