

“УТВЕРЖДАЮ”



“11” мая 2017 г.

**Отзыв ведущей организации**  
**Федерального государственного бюджетного учреждения науки**  
**Института проблем химической физики РАН**  
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

Диссертационная работа Воробьева В.А. посвящена синтезу, идентификации и физико-химическому исследованию фотохромных нитрозоамминокомплексов рутения(II). Фотохромные моонитрозильные комплексы переходных металлов представляют большой интерес как в плане фундаментальной науки, так и их возможных практических приложений. Фундаментальные исследования в основном направлены на выяснение природы метастабильных состояний в нитрозильных комплексах и на установление взаимосвязей между строением этих комплексов и их фотохромными свойствами, что важно для направленного синтеза нитрозильных комплексов с долгоживущими метастабильными состояниями и высокой заселенностью этих состояний. Среди приложений нитрозильных комплексов можно выделить два направления, которые обсуждаются в литературе. Одно из них обусловлено биологической активностью этих комплексов, которая связана с участием свободной и координированной частицы NO во многих физиологических процессах. В этом плане нитрозокомплексы рутения, которые обладают высокой устойчивостью и малой токсичностью, привлекают значительное внимание в качестве предшественников новых NO-препаратов. Другое направление применения связано с фотохромными свойствами моонитрозильных комплексов. В этом плане их используют в качестве молекулярных строительных блоков для создания полифункциональных соединений, сочетающих в одной кристаллической решетке фотохромизм с другими физическими свойствами, в частности с такими как магнетизм или проводимость. В таких соединениях свойствами одной подсистемы можно управлять путем воздействуя на другую внешними факторами, в частности светом. В литературе уже известны полифункциональные соединения, сочетающие мономолекулярный магнетизм и фотохромизм, связанный с катионными моонитрозильными комплексами рутения. Благодаря специфическим фотохромным свойствам моонитрозильные комплексы привлекают внимание как объекты для оптических информационных технологий. Были созданы высоко-плотные оптические диски ( $10^{14}$  бит/см<sup>2</sup>) на основе нитропруссиды натрия (анионный нитрозильный комплекс железа(II),  $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ ). Однако эти диски не имеют перспектив в плане их практического применения, так как долгоживущие метастабильные состояния в нитропруссиде существуют только при низких температурах (~180 K). В этом отношении катионные нитрозильные комплексы рутения являются более привлекательными объектами для оптических компьютеров, так как метастабильные состояния в некоторых из них сохраняются вплоть до 273 K. Учитывая всё выше

сказанное, цель диссертации В.А. Воробьева – детектирование метастабильных состояний в известных нитрозоамминокомплексах рутения, разработка эффективных методов синтеза новых аминокомплексов нитрозорутения, обладающих перспективной фотохимической активностью, а также установление корреляций между структурами полученных комплексов и их фотохромными свойствами – представляется актуальной и современной.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов и списка литературы (118 наименований). Работа изложена на 133 страницах, содержит 44 рисунка и 19 таблиц. Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой части литературного обзора автор останавливается на открытии в 1977 г. фотохромных свойств нитропруссид натрия, которое дало мощный толчок развитию работ по синтезу и исследованию моонитрозильных комплексов переходных металлов. Обсуждены условия образования, характеристики и природа метастабильных состояний в солях нитропруссид-аниона. Рассмотрены также некоторые литературные данные по нитрозильным комплексам рутения. Сделан вывод, что нитрозоамминокомплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды или аммиака в транс-положении к нитрозогруппе, показывают одни из наиболее высоких температур распада метастабильных состояний. Обращено внимание на возможное депротонирование аквакомплексов, что требует изучения их кислотности. Эти исследования были развиты в работе. Во второй части литературного обзора проанализированы методы синтеза аминокомплексов нитрозорутения. Сделан вывод, что в литературе отсутствуют эффективные способы синтеза комплексов, содержащих менее четырех координированных молекул аммиака. В то же время такие комплексы могут оказаться перспективными в плане фотоизомеризации. Это синтетическое направление было развито в работе.

Во второй главе описаны методики синтеза и идентификации комплексов рутения, а также методы исследования фотохромных свойств полученных соединений. Был задействован большой набор методов: ИКС, XAFS, ТГА, ЭА, РФА, РСА, ЯМР, ДСК. Достоверность представленных результатов не вызывает сомнений, так как результаты подтверждались совокупностью всех этих методов.

Третья глава состоит из семи частей. Первая часть этой главы посвящена детектированию метастабильных состояний методом ИК-спектроскопии в 11 известных нитрозильных комплексах рутения, которые специально для этого были синтезированы. Во всех этих комплексах зафиксированы новые полосы поглощения в ИК спектрах образцов после их предварительного облучения светом с длиной волны 443 нм при температуре жидкого азота. Показано, что эти полосы связаны с образованием метастабильного состояния (MS1), которое сопровождается изомеризацией NO-группы. Установлено, что между волновыми числами валентных колебаний изонитрозогруппы в состоянии MS1 и волновыми числами колебаний нитрозогруппы в основном состоянии существует линейная зависимость. Таким образом, можно оценивать волновые числа валентных колебаний метастабильных состояний в новых нитрозокомплексах рутения, основываясь на данных ИК-спектроскопии их стабильных состояний. В частях 2-5 представлены результаты, относящиеся к синтезу и идентификации новых нитрозоамминокомплексов рутения. Была сформулирована стратегия синтеза комплексов, содержащих транс-координату ON-Ru-NH<sub>3</sub>, которая основана на использовании в качестве исходного соединения хорошо растворимой натриевой соли гексанитрокомплекса  $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ , синтез которого был значительно улучшен. Планировалось, что реакция этого комплекса с аммиаком будет приводить к частичному

замещению нитрогрупп на аммиак с образованием граневого изомера  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3(\text{NO})_3]$ , который, в свою очередь, должен был превращаться в нитрозокомплексы типа  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{X}_2]^+$  с различными ацидолигандами (X) в реакциях с кислотами. Следует отметить, что выбранная стратегия синтеза себя полностью оправдала. В результате были синтезированы 9 новых анионных и нейтральных нитрозоамминокомплексов рутения, содержащих различные ацидолиганды (Cl, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH). Комплексы были надежно идентифицированы, в том числе с помощью рентгеноструктурного анализа. Следует отметить широкое и успешное использование в работе метода ЯМР на ядрах <sup>14</sup>N. В частности с помощью этого метода автору удалось разобраться в сложных превращениях гран-тринитротриамминрутената в водных растворах.

Шестая часть главы 3 посвящена изучению влияния кристаллической упаковки нитрозокомплексов рутения на стабильность и заселенность метастабильных состояний. В качестве объектов исследования были выбраны комплексы, в структурах которых присутствуют кристаллографически независимые молекулы комплексов. В случае цис-гидроксодинитродиамиинитрозорутения фотоизомеризация была изучена методами ИК-спектроскопии, ДСК и рентгеноструктурного анализа. После облучения монокристалла комплекса в дифрактометре при 100 К удалось определить некоторые структурные параметры метастабильных состояний и их заселенности, которые оказались разными для двух кристаллографически неэквивалентных молекул комплекса. Анализ рентгеноструктурных данных показал, что это различие в заселенностях определяется величинами объемов свободных полостей вокруг нитрозогрупп в кристаллической решетке, наличие которых необходимо для изомеризации нитрозогруппы. Если заселенность зависит от кристаллического окружения нитрозогруппы, то по данным ИК-спектроскопии и ДСК устойчивость метастабильных состояний оказалась одинакова для обеих неэквивалентных молекул комплекса в твердой фазе. Аналогичный результат был получен и для другого нитрозокомплекса, хлорида гран-дихлоротриамминитрозорутения, который также содержит две структурно неэквивалентные молекулы в кристаллической решетке. В отличие от этих двух комплексов, в случае транс-гидроксодинитродиамиинитрозорутения устойчивость метастабильных состояний, определенные методами ДСК и изотермической ИК-спектроскопией, оказались различными для двух кристаллографически неэквивалентных метастабильных состояний.

В последнем седьмом разделе главы 3 представлены результаты исследования метастабильных состояний в 23 нитрозокомплексах рутения методом инфракрасной спектроскопии. Эти соединения включали как известные комплексы, так и новые, впервые синтезированные диссертантом. После облучения светом при температуре жидкого азота все исследованные комплексы показали новые полосы поглощения, связанные с образованием метастабильных состояний MS1. Анализ положения этих полос в спектрах подтвердил на более обширной выборке соединений линейную зависимость между валентными колебаниями нитрозогруппы в основном и метастабильном состояниях. Используя экспресс-метод оценки устойчивости метастабильного состояния, диссертант определил «время жизни» метастабильных состояний для всех 23 исследованных комплексов. Было обнаружено, что наиболее долгоживущими метастабильными состояниями обладают нитрозокомплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды в транс-положении к нитрозогруппе. Время жизни MS1 для этих комплексов заметно выше, чем для комплекса  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который имеет одну из самых высоких температур распада MS1 (261 К). Этот результат важен для дальнейшего направленного синтеза нитрозокомплексов рутения с комнатными температурами распада метастабильных соединений.

По диссертации есть несколько замечаний, которые в основном относятся к литературному обзору:

1. Раздел литературного обзора, относящийся к нитрозильным комплексам рутения, написан поверхностно. Он занимает всего 2 страницы. Автор ограничился представлением таблицы, в которую включил некоторые нитрозильные комплексы рутения без детального их обсуждения. В этой таблице почему-то совсем не представлены катионные нитрозокомплексы рутения, содержащие в качестве лиганда пиридин и другие ароматические амины, которые обладают рекордными значениями заселенности метастабильных состояний и активно исследуются в последнее время.
2. Диссертант синтезировал нейтральные, катионные и анионные нитрозокомплексы рутения. Казалось, что автор должен был бы обсудить, в частности, в литературном обзоре влияние зарядового состояния этих комплексов на особенности образования в них метастабильных состояний. Однако этого не было сделано. В то же время известно, что катионные нитрозильные комплексы рутения, в отличие от анионных нитрозильных комплексов металлов, показывают только одно метастабильное состояние (MS1) при облучении светом с длиной волны 350-540 нм.
3. Исследование устойчивости и заселенности метастабильных состояний в трех нитрозильных комплексах рутения, содержащих в кристаллической решетке две кристаллографически неэквивалентные молекулы комплекса, показало, что в двух из этих соединений термическая стабильность метастабильных состояний, связанных с каждой из этих молекул, различна, тогда как заселенность этих состояний одинакова. В то же время в случае третьего комплекса и термическая стабильность и заселенность отличаются для двух метастабильных состояний. Диссертант констатирует эти различия в фотоизомеризации комплексов, но не пытается их как-то объяснить.
4. В диссертации приведены кинетические кривые динамики изменения валентного колебания нитрозогруппы при постоянных температурах. Однако в экспериментальной части диссертации нет описания этих экспериментов.
5. В диссертации констатируется, что экспресс-метод исследования метастабильных состояний, использованный в работе, позволяет определить наличие метастабильных состояний и оценить их заселенность и термическую устойчивость. Однако заселенности метастабильных состояний представлены фактически только для одного из полученных комплексов.

Высказанные замечания не имеют принципиального характера и не влияют на общую оценку работы. Диссертация В.А. Воробьева представляет собой достаточно полное и глубокое научное исследование, проведенное на высоком уровне. Работа диссертанта имеет хорошие перспективы для дальнейшего развития в плане синтетического поиска новых фотохромных мононитрозильных комплексов рутения с высокой устойчивостью метастабильных состояний. Определяющий личный вклад автора на всех этапах выполнения работы не вызывает сомнений. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Работа хорошо апробирована. Материалы диссертации изложены в четырех статьях в рецензируемых научных журналах, которые входят в индексируемую международную систему цитирования Web of Science и имеют высокий импакт-фактор. По материалам диссертации сделан ряд докладов на представительных российских и международных конференциях.

Таким образом, диссертационная работа Воробьева Василия Андреевича "Синтез, физико-химические свойства и метастабильные состояния нитрозоаминокомплексов рутения" соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия и удовлетворяет всем требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в

редакции от 30.07.2014 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, а ее автор В.А. Воробьев несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертационной работе обсужден и одобрен на семинаре отдела строения вещества ИПХФ РАН 20.04.2017., протокол №77.

Отзыв составил:

Главный научный сотрудник лаборатории молекулярных проводников и магнетиков ИПХФ РАН

доктор химических наук,

профессор

Ягубский Э.Б.

142432 Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, пр-т академика Семенова, д. 1

Телефон: +7 (49652) 2-19-30, +7 (49652) 2-11-85

Адрес электронной почты: [www.icp.ac.ru](http://www.icp.ac.ru); [yagubski@icp.ac.ru](mailto:yagubski@icp.ac.ru)

