

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 России
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Воробьева Василия Андреевича**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 7 июня 2017 года № 4

О присуждении *Воробьеву Василию Андреевичу*, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Синтез, физико-химические свойства и метастабильные состояния нитрозоамминокомплексов рутения*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите *5 апреля 2017 г.*, протокол № 2 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), (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3), действующим на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк.

Соискатель Воробьев Василий Андреевич, 1990 года рождения, в 2012 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский национальный исследовательский университет (НГУ) по специальности - химия. В период подготовки диссертации с апреля 2014г. по июнь 2016г. Воробьев Василий Андреевич обучался в очной аспирантуре НГУ. Диссертация подготовлена в лаборатории химии редких платиновых металлов в ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Емельянов Вячеслав Алексеевич работает в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН в должности ведущего научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Мустафина Асия Рафаэлевна*, гражданка Российской Федерации, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории «Физико-химия супрамолекулярных систем» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань;

– *Белоусов Олег Владиславович*, гражданин Российской Федерации, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гидрметаллургических 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”;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН (**ИПХФ**), г. Черноголовка, Московская обл., в своем **положительном заключении**, утверждённом заместителем директора ИПХФ РАН д.х.н., профессором Бадамшиной Эльмирой Рашатовной и подписанном д.х.н., главным научным сотрудником лаборатории молекулярных проводников и магнетиков ИПХФ РАН, профессором Ягубским Эдуардом Борисовичем, указала, что: «...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 завершённая 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.

Соискатель имеет 8 опубликованных статей, в том числе по теме диссертации 4 статьи, опубликованные в зарубежных рецензируемых научных журналах; все издания входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объём опубликованных по теме диссертации работ составляет 48 стр. (5.15 усл. печ. л.), 12 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций; публикаций в электронных научных изданиях нет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Vorobyev V.A., Kostin G.A., Kuratieva N.V., Emelyanov V.A. Two Oxygen-Coordinated Metastable Ru–ON States for Ruthenium Mononitrosyl Complex // *Inorg. Chem.* –2016. – V. 55. – N. 18. – P. 9158-9161.

2. Vorobyev V.A., Emelyanov V.A., Valuev I.A., Baidina I.A. Nitrosyl cis-dichlorodiammine ruthenium complex with bridging H_3O_2^- ligand // *Inorg. Chem. Commun.* – 2017. – V. 76. – P. 40-43.

3. Vorobyev V.A., Emelyanov V.A., Plusnina O.A., Makarov E.M., Baidina I. A., Smolentsev A.I., Tkachev S.V., Asanova T.I. Triamine fac and mer coordination for nitrosyl ruthenium complexes: synthesis and characterization of $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]\text{Cl}$. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – V. 2017. – N. 5. – P. 971-978.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, 7 – с замечаниями, 1 – без замечаний. Отзывы поступили от: *д.х.н., профессора Беляева А.Н.*, заведующего кафедрой неорганической химии и *к.х.н. Ерёмкина А.В.*, доцента кафедры общей химии факультета веществ и материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (г. Санкт-Петербург); *к.х.н. Мулагалева*

Р.Ф., старшего научного сотрудника, *к.т.н. Ильяшевича В.Д.*, ведущего научного сотрудника и *к.т.н. Вязового О.Н.*, руководителя направления научно-технического центра открытого акционерного общества «Красцветмет» (г. Красноярск); *к.х.н. Ельцова И.В.*, доцента кафедры общей химии Новосибирского государственного университета (г. Новосибирск); *к.х.н. Архангельской О.В.*, доцента кафедры общей химии и *к.х.н. Лебедевой О.К.*, доцента кафедры общей химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (г. Москва); *д.х.н. Печенюк С.И.*, главного научного сотрудника Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (г. Апатиты); *к.т.н. Рюмина А.И.*, старшего научного сотрудника Института цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета (г. Красноярск); *к.т.н. Ушерова А.И.*, доцента кафедры физики института Естествознания и Стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Магнитогорского государственного технического университета (г. Магнитогорск); *к.х.н. Фесик Е.В.*, старшего научного сотрудника научно-образовательного центра ГДИ Самарского университета (г. Самара).

Большинство замечаний к автореферату связано с ограниченностью объема автореферата и носят уточняющий и пожелательный характер; выражена заинтересованность в результатах дальнейших исследований процесса амминирования гексанитрокомплекса. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа В.А. Воробьева 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, а её автор В.А. Воробьев 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 и физической химии: синтеза, выделения и характеристики комплексных соединений, а также теоретических и физико-химических методах анализа. Важен и значим вклад ведущей организации в области материаловедения: дизайна полифункциональных материалов, в частности, фотоактивных материалов, создаваемых на основе нитрозосоединений. Перечисленные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данных областях исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- разработаны методы синтеза 10 новых соединений нитрозорутения, являющихся перспективными предшественниками полифункциональных фотоактивных материалов;

- *установлено*, что взаимодействие *цис*-нитроамминокомплексов рутения с кислотами приводит к образованию нитрозоамминокомплексов, содержащих координированную молекулу аммиака в *транс*-положении к нитрозогруппе;
- *определены* константы кислотности координированных молекул воды в ряде акваамминокомплексов нитрозорутения в водных растворах;
- *установлено* образование метастабильного состояния MS1 у всех 23 исследованных методом ИК-спектроскопии нитрозокомплексов рутения при их облучении светом длиной волны 443 нм при температуре жидкого азота;
- *найдена* корреляция частоты валентных колебаний NO-группы в метастабильном состоянии MS1 с той же частотой в основном состоянии GS, которая оказалась близка к линейной;
- *установлено*, что заселенность метастабильного Ru-ON состояния зависит не только от состава комплексной частицы, но и от ее геометрических характеристик.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- *получена* новая информация о влиянии условий проведения процессов синтеза на выход, состав и строение образующихся комплексов нитрозорутения с перспективным набором лигандов для образования наиболее долгоживущих метастабильных состояний;
- *проведена* интерпретация спектров ЯМР ^{14}N ряда комплексов рутения в системах, содержащих граневые триамминокомплексы; *получены* данные о величинах химических сдвигов для молекулы аммиака, координированной в *транс*-положении к нитрозогруппе;
- *разработан* подход к синтезу амминокомплексов нитрозорутения, содержащих *транс*-координату ON-Ru-NH₃; *показана* применимость данного синтетического подхода для получения динитро-, динитрато- и дихлоротриамминокомплексов граневого строения;
- *проведена* достоверная оценка термодинамических параметров кислотно-основных равновесий для аквакомплексов, которые образуются при акватации хлоро- и нитратокомплексов нитрозорутения;
- *разработаны* методы синтеза 4 новых нитрозоамминокомплексов рутения, содержащих координированные молекулы воды или гидроксид-анион
- *получена* новая информация о метастабильных формах нитрозорутения, образующихся в результате фотохимического процесса изомеризации; о влиянии условий проведения процессов синтеза на выход, состав и строение образующихся комплексов нитрозорутения с перспективным набором лигандов для образования наиболее долгоживущих метастабильных состояний;
- *показано* наличие зависимости между частотами валентных колебаний нитрозогрупп в основном и метастабильном состояниях нитрозокомплексов рутения;
- на примере вещества, содержащего два кристаллографически независимых комплекса, *показано*, что заселенность метастабильного Ru-ON состояния зависит не только от состава комплексной частицы, но и от ее геометрических характеристик.

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

- *накоплены* новые сведения о химических сдвигах сигналов нитрозокомплексов рутения в спектрах ^{14}N ЯМР, что можно *использовать* для идентификации комплексных форм рутения в сложных по составу растворах;

- *предложен* эффективный метод получения изомеров амминокомплексов нитрозорутения с *транс*-координатой ON-Ru-NH_3 , который можно *использовать* для синтеза нитрозокомплексов с различными лигандами в *транс*-положении к нитрозогруппе;

- *установлена* корреляция между частотами валентных колебаний нитрозогрупп в основном и метастабильном состояниях нитрозокомплексов рутения, что позволяет оценивать частоту колебаний в метастабильном состоянии таких комплексов без проведения дополнительных экспериментов;

- *получена* новая информация о кислотно-основных свойствах аквакомплексов нитрозорутения, позволяющая прогнозировать поведение этих комплексов в процессах синтеза полифункциональных фотомагнитных материалов на их основе;

- *показано*, что наиболее долгоживущие метастабильные состояния в условиях проведенных экспериментов образуют нитрозокомплексы рутения, содержащие координированные молекулы воды, что можно *использовать* при создании устойчивых фотоактивных материалов;

- кристаллические структуры соединений, полученные в данной работе, *депонированы* в базу данных неорганических кристаллических структур (ICSD) 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 (РСА) и приготовлению образцов для аналитических процедур диссертантом использовались общепринятые синтетические подходы; 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;

диссертация базируется на обобщенных химических знаниях о координационной химии переходных металлов, эффекте *транс*-влияния и природе исследуемых лигандов (нитрит- и нитрат- и хлорид-анионов, молекул аммиака и воды);

для обоснованного описания полученных результатов *проведен тщательный анализ* описанных в литературе современных данных и их *сравнение* с полученными диссертантом данными о синтезе, свойствах основных и метастабильных состояний полученных комплексов и устойчивости метастабильных состояний;

проведена апробация работы на 12 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 выполнена вся синтетическая часть работы (разработка синтетических методик и выращивание кристаллов для РСА); запись ИК-спектров при разных температурах и подготовка образцов для аналитических процедур также проводились диссертантом; анализ литературных данных по теме диссертации выполнен автором; интерпретация полученных аналитических данных, обсуждение экспериментальных результатов и подготовка материалов для публикаций проводилась совместно с научным руководителем и соавторами; помимо этого диссертант представлял работу на многочисленных конференциях.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 7 июня 2017 г., протокол №4, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную в области синтетической и координационной химии нитрозокомплексов рутения, позволившую существенно продвинуться в области направленного синтеза таких соединений и понимании свойств метастабильных состояний данных комплексов, принято решение присудить Воробьеву Василию Андреевичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 26 (двадцати шести) человек, из них 8 (восемь) 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 – 26 (двадцать шесть), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

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



Федин Владимир Петрович

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

Надолинный Владимир Акимович

07.06.2017г.