

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, МИНОБРНАУКИ России  
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Михайлова Артема Александровича**  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 13 мая 2020 года № 9

О присуждении *Михайлову Артему Александровичу*, гражданину Российской Федерации ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Синтез и фотохимические превращения нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 25 декабря 2019 г., протокол № 23 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки РФ (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель Михайлов Артем Александрович, 1992 года рождения, в 2016 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ) по специальности – химия. С 2016 года по настоящий момент соискатель является аспирантом НГУ и работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН.

*Научный руководитель* – доктор химических наук, доцент Костин Геннадий Александрович работает в ИНХ СО РАН в должности главного научного сотрудника лаборатории химии редких платиновых металлов.

*Официальные оппоненты:*

– *Пискунов Александр Владимирович*, гражданин России, доктор химических наук, профессор РАН, заместитель директора по научной работе ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, г. Нижний Новгород;

– *Федунов Роман Геннадиевич*, гражданин России, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории фотохимии ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск  
дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, в своем **положительном заключении**, утверждённом директором ФИЦ КазНЦ РАН, академиком РАН, д.х.н., профессором О.Г. Синяшиным и подписанном д.х.н., доцентом, заведующей лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем ФИЦ КазНЦ РАН Мустафиной Асией Рафаэлевной указала, что «...В диссертационной работе А.А. Михайлова содержится решение актуальных фундаментальных задач, имеющих существенное значение в области неорганической химии и химии функциональных материалов. По актуальности темы, научной новизне, практической значимости научно-квалификационная работа Михайлова Артема Александровича соответствует критериям пп.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», ...предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук и является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение ряда задач, вносящих существенный вклад в неорганическую химию. Работа заслуживает самой высокой оценки, а ее автор Михайлов Артем Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертацию Михайлова Артема Александровича обсужден и одобрен на заседании семинара ИОФХ им. А.Е. Арбузова (протокол №2 от 12 марта 2020г.)».

По теме диссертации соискатель имеет 8 работ в зарубежных рецензируемых журналах. Все журналы входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 83 стр. (5,18 печ.л.), 6 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. **Kostin G.A., Borodin A.O., Mikhailov A.A., Kuratieva N.V., Kolesov B.A., Pishchur D.P., Woike T. and Schaniel D. Photocrystallographic, Spectroscopic, and Calorimetric Analysis of Light-Induced Linkage NO Isomers in [RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(pyridine)<sub>2</sub>OH] // Eur. J. Inorg. Chem., 2015, V 29, P. 4905-4913.**
2. **Mikhailov A.A., Vorobyev V.A., Nadoliny V.A., Patrushev Y.V., Yudina Y.S., Kostin G.A. Primary and secondary photochemical transformations of biologically active precursor - Nitro-Nitrosyl ruthenium complex. // J. Photochem. Photobiol., A, 2019, V. 373, P. 37-44.**
3. **Mikhailov A., Wenger E., Kostin G. and Schaniel D. Room-temperature photogeneration of nitrosyl linkage isomers in ruthenium nitrosyl complexes // Chem.: Eur. J., 2019, V. 25, N. 31, P. 7569-7574.**

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 3 отзыва. Все отзывы положительные, 3 – с замечаниями. Отзывы поступили от: *к.х.н., доцента Белоусова Олега Владиславовича* старшего научного сотрудника 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» (г. Красноярск); *к.ф.-м.н. Глебова Евгения Михайловича* старшего научного сотрудника лаборатории фотохимии ФГБУН Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск); *к.х.н. Захарова Бориса Александровича* старшего научного сотрудника лаборатории перспективных синхротронных методов исследования ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (г. Новосибирск).

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа А.А. Михайлова **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор А.А. Михайлов 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 синтеза координационных соединений и фотохимии в близких системах. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данных областях исследований.*

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

– синтезированы и охарактеризованы РСА и физико-химическими методами 12 новых комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами; для синтеза комплексов вида *цис*-[RuNOL<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH] разработана простая синтетическая методика, позволяющая получать эти комплексы с высокими выходами (до 90%).

– установлены закономерности механизма фотоизомеризации нитрозогруппы из стабильного состояния (GS) в первое метастабильное (MS1);

– методами фотокристаллографии определены структуры 5 нитрозокомплексов рутения в основном и метастабильных состояниях;

– на основании анализа структурных и спектроскопических данных определены заселенности метастабильных состояний для 10 нитрозокомплексов рутения;

– определены кинетические параметры термического перехода метастабильных состояний в основное – энергии активации и предэкспоненциальные множители для 7 нитрозокомплексов рутения;

– установлены закономерности получения MS1 состояния нитрозогруппы комплексов нитрозорутения при комнатной температуре на примерах комплексов с *транс*-координатой ON-Ru-F. Показано что фотоизомеризация нитрозогруппы из Ru-NO в Ru-ON протекает по схеме GS→MS2→MS1 с участием двух фотонов;

– исследованы процессы первичного и вторичного фотолиза в растворах, и на основании полученных спектроскопических данных предложен механизм превращений комплекса *цис*- [RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]. Показано, что первичный фотолиз

*цис*-[RuNOPy<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH] приводит к образованию свободного NO и парамагнитного комплекса Ru<sup>III</sup>, который далее восстанавливается до комплекса Ru<sup>II</sup>. Основная стадия фотолиза сопровождается более медленными реакциями протонирования гидроксогрупп, замещения нитролигандов, нитро-нитритной изомеризации и фотоэлиминирования пиридина.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- *показано* влияние природы *транс*-лиганда к нитрозогруппе на термическую стабильность первого метастабильного состояния;
- *установлен* механизм связевой фотоизомеризации нитрозолиганда.

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

- *определены* пути превращений нитронитрозокомплексов рутения в растворах в кислых средах и при фотовозбуждении, что может быть использовано при анализе взаимодействий нитрозокомплексов металлов с биологическими системами.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:**

Достоверность *подтверждается* использованием современных методов исследования, для изучения свойств полученных соединений использовался комплекс независимых современных физико-химических методов (рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, ИК-, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях), полученные данные не противоречат и дополняют друг друга, а также согласуются с опубликованными ранее для подобных систем;

*проведена* апробация работы на 6 научных конференциях различного уровня, включая международные, по тематике исследования; результаты работы успешно прошли рецензирование в высокоуровневых зарубежных научных журналах.

**Личный вклад автора состоит в том, что:** весь объём исследований по разработке методик синтеза полученных комплексов нитрозорутения с N-донорными лигандами, выращиванию монокристаллов полученных нитрозокомплексов для проведения рентгеноструктурного анализа, получение и расшифровка данных инфракрасной, ультрафиолетовой-видимой-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также интерпретация полученных спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах <sup>15</sup>N, данных элементного анализа и проведение квантово-химических расчетов выполнены автором. Автор участвовал в разработке плана исследований, анализе структурных и спектроскопических данных, обсуждении результатов и подготовке публикаций по теме диссертации совместно с соавторами и научным руководителем.

Диссертационный совет Д 003.051.01. на заседании 13 мая 2020 г., протокол № 9 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», которая вносит существенный вклад в область фотохимических превращений и синтеза нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами. На основании вышеизложенного диссертационным

