

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА  
на диссертацию Мартыновой Светланы Анатольевны  
**«СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ С Pt, Ir, Os, Re, Cu»**

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия

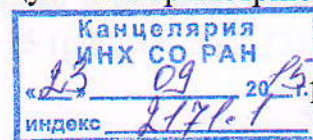
Диссертация состоит из введения, обзора литературы (часть 1: гл. 1-2), экспериментальной части (часть 2: гл. 1-2), результатов и их обсуждения (часть 3, гл. 1-3), выводов, заключения и списка цитируемой литературы (137 наименований). Диссертация изложена на 141 странице, содержит 81 рисунок, 23 таблицы и приложение на 11 страницах.

Диссертация Мартыновой Светланы Анатольевны посвящена разработке и оптимизации методик синтеза двойных комплексных солей (ДКС), содержащих Ru и Pt, Ir, Os, Re, Cu, изучению их термического поведения и характеристике конечных продуктов термоллиза в инертной и восстановительной атмосферах. Работа является весьма актуальной для направленного синтеза новых биметаллических рутений-содержащих каталитических систем заданного состава и их дальнейшего практического применения.

В подробном и хорошо структурированном обзоре литературы приведены данные о биметаллических системах на основе рутения (часть 1, глава 1) и показано, что некоторые системы изучены явно недостаточно, а данные для других систем противоречивы. Во второй главе обзора литературы (часть 1, глава 2) рассмотрены механохимические, физические, физико-химические, и различные химические методы получения биметаллических частиц и порошков. На основании анализа литературных данных автором осуществлен выбор метода синтеза – термическое разложение ДКС – и сформулированы следующие задачи:

- синтез и характеристика новых комплексных соединений - предшественников биметаллических порошков Ru-Pt, Ru-Ir, Ru-Os, Ru-Re, Ru-Cu;
- постадийное изучение их термического разложения в атмосферах гелия и водорода;
- характеристика полученных продуктов методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Для достижения поставленных задач С.А. Мартынова использовала набор современных химических и физико-химических методов исследования (часть 2, глава 1): химический анализ на сумму металлов, СНН анализ, атомно-абсорбционную спектроскопию, ИК-спектроскопию, рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию,





дифференциальный термический анализ с масс-спектрометрическим анализом состава газообразных продуктов.

В результате работы были улучшены методики синтеза комплексов  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  - исходных соединений для синтеза ДКС. Разработаны методики, синтезированы и охарактеризованы 13 новых ДКС, структуры 8 соединений впервые определены методом РСА и 5 соединений охарактеризованы методом рентгеновской дифрактометрии поликристаллов. Изучены термические превращения 13 ДКС в атмосферах гелия и водорода, в том числе и с привлечением *in situ* РФА и ИК-спектроскопии, что позволило установить промежуточные продукты разложения и предложить постадийные механизмы разложения ДКС. Показано, что термическое разложение может сопровождаться обменом лигандов между металлоцентрами и/или полимеризацией с образованием рентгеноаморфных интермедиатов.

Большое внимание в работе уделено характеристике конечных продуктов термического разложения ДКС. Показано, что в результате разложения могут быть получены как однофазные, так и двухфазные биметаллические системы, причем восстановительная атмосфера способствует получению двухфазных, а инертная – однофазных образцов. Впервые показана принципиальная возможность синтеза метастабильных рутений-содержащих твердых растворов с относительно высоким содержанием меди (до 23%), определены условия формирования и температурные границы существования таких метастабильных фаз. Полученные соединения являются перспективными для создания новых каталитических систем.

Хотя основной целью работы было исследование разложения ДКС в восстановительной и инертной атмосфере, тот факт, что продукт термолиза  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$  в окислительной атмосфере обладает высокой каталитической активностью в реакции окисления СО, несомненно представляет практический интерес.

В целом, диссертация С.А. Мартыновой является законченным исследованием, позволившим существенно продвинуться в области синтеза рутений-содержащих ДКС и их конверсии в биметаллические системы заданного состава. Работа хорошо оформлена и оставляет приятное впечатление. Сформулированные выводы являются достоверными. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

При чтении диссертации у оппонента возникли три вопроса и несколько замечаний.

Вопросы:

- 1) При представлении масс-спектрометрических данных, в большинстве спектров автор приписывает  $\text{NH}_3$  сигнал с  $m/z$  17. Однако в ряде случаев,  $\text{NH}_3$  приписывается сигнал  $m/z$  16 (рис. 63) и даже  $m/z$  15 (рис. 36, рис. 72).



На рис. 63 приведены два сигнала:  $\text{NH}_3(m/z=16)$  и  $\text{NH}_3(m/z=17)$ . Каким ионам отвечают сигналы с  $m/z$  16 и 15? Как установлено происхождение этих ионов?

На рис. 69 (стр. 113) и рис. 72 (стр. 116) приводятся данные для  $\text{N}_2(m/z=14)$  и  $\text{N}_2/\text{CO}(m/z=28)$ . Отвечает ли сигнал  $m/z=14$  иону  $\text{N}^+$  или это сигнал иона  $\text{N}_2^{2+}$ ? Возможно ли исключить, что это сигнал иона  $\text{CO}^{2+}$ ? Заключение автора о том, что наличие ионов с  $m/z=28$  и  $m/z=14$  свидетельствует о выделении  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  с преобладанием последнего, неочевидно и требует комментария.

- 2) На стр. 68 автор отмечает, что «межатомные расстояния внутри координационных полиэдров практически не отличаются от характеристик  $[\text{M}^1(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и  $\text{K}_2[\text{M}^2\text{Cl}_6]$  и от соответствующих расстояний в других солях, содержащих такие же комплексные ионы (табл. 9)». Однако, анализ длин связей  $\text{M}-\text{Cl}$  в табл. 9 показывает, что если для  $\text{M}^2=\text{Re}, \text{Pt}$  разница действительно невелика, то в случае  $\text{M}^2=\text{Os}, \text{Ir}$  наблюдается заметное (порядка 0.1-0.15 Å) сокращение длин связей  $\text{M}^2-\text{Cl}$  в ДКС по сравнению с  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  и  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ . Если автор считает различие в 0.1 Å несущественным, то каков критерий значимости отличия длин связей? Если различие в 0.1 Å существенно, то в чем причина разного структурного поведения комплексов  $\text{Os}, \text{Ir}$  и комплексов  $\text{Re}, \text{Pt}$ ?
- 3) На стр. 40 в обзоре литературы приводятся несколько противоречивые утверждения: «Частицы получились со сравнительно узким распределением по размеру (менее 100 нм)» и ниже «Частицы получают с довольно широким диапазоном распределения по размерам (от 10 до 100 нм и более)». Хотя цитируются две разные работы, все же, по мнению автора, диапазон в 100 нм является узким или широким?

#### Замечания.

- 1) В табл. 14 не приведены погрешности определения величины  $V/Z$ , что затрудняет анализ обнаруженных тенденций (наличие небольшого положительного отклонения от правила Ретгерса, стр. 90).
- 2) По мнению оппонента, утверждение автора на стр. 26 диссертации «К тому же некоторые системы были изучены только одним-двумя исследователями, что также вызывает вопросы об их достоверности» не совсем корректно. Речь скорее идет не о достоверности, а о воспроизводимости результатов.
- 3) В обзоре литературы (стр. 36) было бы полезно пояснить различие между частицами «ядро-оболочка» и «квази-ядро-оболочка».
- 4) На стр. 67, рис. 26 пунктиром показаны расстояния  $\text{Br}\dots\text{Cl}$  и  $\text{N}\dots\text{Br}$ , а не  $\text{Br}\dots\text{Br}$  и  $\text{N}\dots\text{Cl}$ , как указано в подписи к рисунку.



- 5) В качестве замечания следует отметить наличие небольшого числа стилистических ошибок и опечаток (например, «Чернаевская» конференция, стр. 129).

Указанные замечания носят непринципиальный характер и не снижают положительное впечатление от диссертации С.А. Мартыновой. Поставленные задачи полностью выполнены, положения, выносимые на защиту, подкреплены экспериментальными данными и научно обоснованы. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Работа представляет несомненную научную ценность. Сформулированные цели и задачи, объекты исследования, изложение и обсуждение полученных результатов соответствуют специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия. Результаты, отражающие содержание диссертации, опубликованы в 7 статьях в журналах из списка ВАК и 10 тезисов докладов. Работа удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., а ее автор Мартынова Светлана Анатольевна несомненно заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

Тимошкин Алексей Юрьевич

Кандидат химических наук,

Доцент Кафедры общей и неорганической химии Института химии

Санкт-Петербургского государственного университета

198504 Санкт-Петербург,

Петродворец, Университетский пр. 26

раб. тел: (812) 428 4071, моб. тел. +7 911 0848064

E-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

ПОДПИСЬ РУКИ  
ЗАВЕРЯЮ НА ИМЕНИ  
ОТДЕЛА  
Н.И. МАРТЫНОВА

*А.Ю. Тимошкин*

*11.09.2015*

Настоящий отзыв составлен на 4<sup>х</sup> страницах.