

УТВЕРЖДАЮ  
Временно исполняющий обязанности  
директора Федерального бюджетного  
учреждения науки Института общей и  
неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук  
В.К. Иванов  
«15» сентября 2015 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Мартыновой Светланы Анатольевны «Синтез и исследование соединений-предшественников металлических рутений-содержащих систем с Pt, Ir, Os, Re, Cu», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

02.00.01 – неорганическая химия и  
02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа Мартыновой Светланы Анатольевны посвящена синтезу бикомплексных солей с целью использования их для получения дисперсных металлических материалов при термическом разложении в различных условиях. Такой подход обеспечивает высокую однородность получаемых продуктов. Протекание термического разложения в относительно мягких условиях позволяет получать сплавы и твердые растворы на основе металлов, имеющих очень большую разницу в температуре плавления и кипения. Низкая температура разложения позволяет избежать потерь более летучих компонентов, неизбежных при высоких температурах. Даже при получении смеси индивидуальных металлов или оксидов можно получать однородные продукты, используя технологии порошковой металлургии и технологии получения керамики. На начальных стадиях термического разложения бикомплексных соединений достаточно часто представляется возможность получить новые гетерометаллические соединения, синтез и исследование которых относится к актуальным задачам координационной и элементарорганической химии. Таким образом, можно сразу отметить несомненную **актуальность** представленной к защите работы, даже указав только на небольшую часть решенных автором задач.

**Научная новизна** работы подтверждается получением большого количества новых бикомплексных соединений и твердых растворов на их основе. Детальное исследование процессов термоллиза в различных атмосферах позволило получить автору большое количество новой информации, которая использована и в данной работе и, несомненно,

будет полезна при интерпретации результатов других авторов. Семь опубликованных статей по результатам диссертации убедительно иллюстрируют научную новизну диссертации.

**Практическая значимость** работы несомненна, она следует из постановки задачи, подтверждается полученными результатами. Следует отметить, что получение каких-то сложных по составу материалов (например, ВТСП) практически всегда связано с получением однородных исходных продуктов, чему уделено большое внимание в данной работе. Но получение практически важных материалов часто связано с поиском нестехиометрических составов. В данной работе найдены условия получения различных твердых растворов, что, конечно же, связано с ориентацией диссертанта на получение практически важных результатов.

Постановка задач для выполнения имеющего высокую актуальность исследования, получение результатов, вносящих вклад в фундаментальную науку, знание практических задач и умение их решать говорят о хорошем профессиональном уровне диссертанта.

Диссертационная работа Мартыновой С.А. изложена на 141 странице, включает в себя 81 рисунок, 23 таблицы, приложение на 11 листах. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, выводов, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 137 наименований.

В литературном обзоре приведены интересные примеры получения наноразмерных устройств и наноструктурированных и ультрадисперсных материалов, содержащих рутений и другие платиновые металлы, указаны области их применения и преимущества по сравнению с другими материалами. Эти результаты убедительно подтверждают актуальность диссертационной работы, показывают широкий кругозор автора. В значительно большей степени с непосредственными задачами автора связан анализ диаграмм состояния, в которых одним из компонентов является рутений. Эти результаты показывают обоснованность и продуманность возможностей, которые могли быть использованы при получении металлических материалов из соединений, синтезированных в работе.

В экспериментальной части приведены методики синтеза исходных соединений, описаны режимы их термического разложения. Указаны использованные в работе методы исследований и приборы, на которых проводились эти исследования. Следует отметить четкое изложение синтетических методик.

В разделе, посвященном обсуждению результатов, проводится анализ полученных результатов. Автор пытается, и в целом это ему чаще удается, объяснить причины наблюдаемых явлений. Диссертант ясно излагает свои идеи; выводы, сделанные по ходу обсуждения, вполне обоснованны и убедительны. Текст сопровождается хорошо продуманными иллюстрациями, схемами и таблицами. Это делает понимание материала удобным и позволяет проанализировать выводы и обобщения автора. Бикомплексные соединения получены автором из доступных неорганических исходных соединений. Однако, поскольку способы синтеза достаточно просты и универсальны, ничто не мешает использовать комплексы с органическими аминами и обеспечить способность бикомплексных соединений растворяться не только в воде. Также не представляется проблематичным переход от хлоридных и бромидных к иодидным комплексам. Варьирование галогенидных лигандов может оказаться одним из факторов, заметно влияющих на морфологию получаемых дисперсных продуктов и температуру разложения соединений. Это говорит о возможности модификации методик синтеза для решения других задач, что, безусловно, является их достоинством. Следует отметить очень интересные результаты, полученные при синтезе метастабильных рутений-медных твердых растворов. Это, пожалуй, наиболее убедительный пример уникальных возможностей использования бикомплексных соединений для синтеза метастабильных твердых растворов. Кроме констатации факта образования этих метастабильных рутений-

медных твердых растворов автор предложил методику выделения их из реакционной смеси в чистом виде, показаны и условия разложения твердого раствора при отжиге или химическом окислении меди.

Основные результаты, полученные автором и имеющие принципиальную научную новизну и практическую значимость, заключаются в следующем:

- Впервые синтезировано и охарактеризовано набором физико-химических методов 13 новых рутений-содержащих ДКС и 4 твердых раствора на их основе. Для 8 новых рутениевых соединений, содержащих платиновые (Pt, Ir, Os) и другие переходные (Re, Cu) металлы, строение установлено методом рентгеноструктурного анализа:  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{MCl}_6]\text{Cl}_2$  (M = Ir, Pt, Re, Os, соединения изоструктурны),  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtBr}_6]$ ,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Методом рентгеновской дифрактометрии поликристаллов определены параметры кристаллической ячейки для пяти новых соединений: изоструктурный ряд состава  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  (M = Ir, Pt, Re, Os) и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrBr}_6]$ .
- Изучен термолиз 13 комплексных соединений в атмосферах гелия и водорода. Установлены промежуточные продукты термолиза и предложен постадийный механизм процесса на основании данных РФА и ИК-спектроскопии (ИК), в том числе с привлечением *in situ* этих методов, химического анализа, термогравиметрии (ТГ), дифференциального-термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии выделяющихся газов (МС-ЕГА)
- Исследованы конечные продукты термолиза в различных атмосферах (восстановительной, инертной и окислительной) синтезированных в данной работе комплексных соединений-предшественников, представляющие собой металлические наноразмерные фазы (в восстановительной или инертной атмосфере, как правило, образуются металлические твердые растворы, а в окислительной – оксиды металлов).
- Получена информация, необходимая для контролируемого (размер, состав) синтеза наноразмерных биметаллических частиц путем термодеструкции комплексных соединений в различных атмосферах, а также информация о составе промежуточных продуктов разложения и стадиях, через которые протекает термодеструкция.
- Разработан способ получения пересыщенных метастабильных твердых растворов  $\text{Ru}_x\text{Cu}_{1-x}$ .

К диссертации возникло некоторое количество замечаний:

1. Диссертант показал, что используя различные соотношения изоструктурных катионов можно получать твердые растворы нестехиометрического состава. Почему для этой задачи не использовалась анионная составляющая соединений, то есть не задавались различные соотношения гексахлорметаллатных анионов?
2. Автор приписывает полимерное строение некоторым промежуточным продуктам термолиза. Известны ли соединения такого состава? Состав этих соединений (« $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{PtCl}_7]$ ») вполне допускает то, что это гетерометаллические биядерные комплексы, в которых атомы металлов имеют октаэдрическое окружение и связаны двумя хлоридными мостиками.
3. Для получения метастабильных твердых растворов диссертантом использованы только оксалатные комплексы меди. Остается непонятным, может ли быть увеличена концентрация меди за счет использования другого анионного медного комплекса, имеет ли этот фактор значение?

4. Метастабильные рутений-медные твердые растворы получались при большом избытке меди, относительно требуемого ее количества. Возможно, выделение избыточной меди приводило к формированию сильно дефектной фазы твердого раствора и сказывалось на его химической устойчивости. Логично было бы использовать и какие-то другие комплексы меди и попытаться получить бикомплексное соединение с соотношением Ru:Cu, равным 2:1 и 3:1.

Сделанные замечания не снижают высокой оценки диссертационной работы, а скорее свидетельствуют об очень четком и грамотном изложении материала, который хорошо воспринимается и не оставляет читателя равнодушным, и являются в большей мере пожеланиями, которые помогли бы автору в его дальнейшей работе.

Автореферат диссертации отражает содержание работы. Выводы по выполненной работе отражают основные достижения диссертанта. Основные результаты автором опубликованы.

Диссертационная работа Мартыновой С.А. может быть рекомендована для использования в следующих организациях: Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ) РАН (г. Москва), Институте металлорганической химии им. Г.А. Разуваева (ИМХ) РАН (г. Нижний Новгород), Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского (ИОХ) РАН (г. Москва), Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова (ИНЭОС) РАН (г. Москва), Институте неорганической химии им. А.В. Николаева (ИНХ) СО РАН (г. Новосибирск), Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова (ИОФХ) РАН (г. Казань), Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова и Казанском (Приволжском) федеральном университете.

Автором решен целый ряд нетривиальных научных задач, связанных с получением гетрометаллических систем и исследованием поведения полученных соединений при термическом разложении в различных условиях. Научная новизна и достоверность полученных результатов соответствуют требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

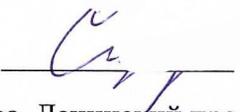
Диссертация соответствует паспорту специальности **02.00.01 – неорганическая химия** в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов. и **02.00.04 – физическая химия** в пунктах: 1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов. 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции. 11. Физико-химические основы процессов химической технологии.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Мартыновой Светланы Анатольевны полностью соответствует требованиям п.9-14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а автор заслуживает присуждения ей ученой степени

кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия и 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсуждены на заседании Ученого совета ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (протокол № 4 от 3 сентября 2015 г.)

Главный научный сотрудник лаборатории  
Химии координационных полиядерных соединений  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
доктор химических наук, профессор

Сидоров А.А. 

119991, Москва, Ленинский просп., 31

Тел.: 8 (495) 955-48-17;

e-mail: [sidorov@igic.ras.ru](mailto:sidorov@igic.ras.ru)

«15» сентября 2015 г.