

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

**Шакировой Ольги Григорьевны**

«Магнитно-активные координационные соединения

Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N, O-гетероциклическими лигандами:

синтез, структура, свойства»,

представленную на соискание ученой степени доктора химических наук

по специальности 02.00.01-неорганическая химия

Диссертационная работа посвящена разработке подходов направленного синтеза и исследованию магнитно-активных координационных соединений *3d*-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами.

### **Актуальность темы**

Координационные соединения *3d*-металлов с азотсодержащими лигандами, обладающие выраженной магнитной активностью, а также молекулярной бистабильностью, являются основой для их применения в различных сенсорах, материалах для устройств систем записи и хранения информации. Расширяются области практического применения соединений, в которых СКО сопровождается термохромизмом. К такому классу веществ относятся комплексы железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, имеющие октаэдрическое строение координационного полиэдра и узел FeN<sub>6</sub>. Специфические обменные взаимодействия между парамагнитными центрами антиферро- или ферромагнитного характера, знак которых зависит от состава комплекса и кристаллической структуры соединения, проявляются в координационных соединениях кобальта(II), никеля(II) и меди(II). Комплексы Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) играют важную роль в функционировании биоорганизмов, используются в качестве добавок-сокатализаторов полимеризации, активаторов роста растений и ретардантов. Поэтому изучение процессов комплексообразования *3d*-металлов с N,O-

гетероциклическими лигандами. и исследование свойств координационных соединений является актуальной задачей.

### **Структура работы.**

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы, содержащего 514 наименований. Исследования проводились в рамках гранта GZ: 436 RUS 17/130/05 (под рук. проф. Ф. Гютлиха, Университет И. Гутенберга); Государственных контрактов в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 № 02.740.11.0628 (под рук. д.х.н., проф. Л.Г. Лавреновой, ИНХ СО РАН) и № 14.740.11.0952 (под рук. д.х.н., академика РАН В.И. Сергиенко, ДВФУ); грантов РФФИ № 05-03-32420а, РФФИ/БРФФИ № 14-03-90006 Бел\_а и 16-53-00020 Бел\_а (под рук. д.х.н., проф. Л.Г. Лавреновой). Работа Шакировой О.Г. в качестве руководителя проектов была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант № 12-03-98502-р\_восток\_а (2012-2015 гг), и Министерством образования и науки РФ, государственное задание № 3770 (2015-2016 гг).

Во **введении** обоснована актуальность, поставлены цель и задачи работы, указаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации содержит обзор теоретических и экспериментальных литературных данных, обосновывается актуальность тематики, определяется проблематика работы, предлагаются пути ее решения.

**Вторая глава** включает три раздела. В первом описаны исходные материалы. Вторым раздел описывает методики идентификации и исследования соединений. В третьем разделе приведены данные о методах синтеза октаэдрических комплексов железа(II) 4-R-1,2,4-триазолами (R=H, NH<sub>2</sub>, 2-пу, 4-трз) и *трис*(3,5-R<sub>2</sub>-пиразол-1-ил)метанами (R=H, CH<sub>3</sub>). Разработаны методики синтеза **21** соединения с 4-R-1,2,4-триазолами и **42** – с *трис*(3,5-R<sub>2</sub>-пиразол-1-ил)метанами; **9** гетеролигандных комплексов

$\text{Fe}(\text{Htrz})_{3x}(\text{NH}_2\text{trz})_{3-3x}\text{A}_n\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; **11** гетерометаллических фаз  $\text{Fe}_1$ - $\text{M}_x(\text{Rtrz})_3(\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Cd}$ ;  $m = 1-3$ ); **25** комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазола, пиразола, пиридина в нейтральных и кислых средах.

**В третьей главе** приведены экспериментальные результаты: стратегия синтеза, интерпретация особенностей строения соединений на основе данных РСА, РФА, электронной (СДО), ИК-, мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Описаны структуры и свойства новых комплексов железа(II), обладающих спин-кроссовером и термохромизмом. Проведены оценка силы поля лигандов 1,2,4-триазолов и *трис*(пиразол-1-ил)метанов, расчет колебательной составляющей изменения энтропии при СКО, установлена связь между степенью отклонения от идеального октаэдра координационного полиэдра  $\text{FeN}_6$  и температурой спин-кроссовера. Обсуждаются данные, полученные для магнитно-активных комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) и возможности практического использования новых соединений.

Полученные при выполнении исследования результаты обобщены в **основных результатах и выводах**.

**Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.**

Диссертант выносит на защиту четыре положения, которые с достаточной убедительностью обоснованы данными представленного в работе направленного синтеза новых координационных соединений, комплексом результатов исследований, полученных различными физико-химическими методами и их критическим анализом.

**Обоснованность и достоверность** научных положений, результатов и выводов обусловлена применением современных физико-химических методов исследования, а также большим объемом экспериментального материала и критическим обсуждением полученных результатов.

**Апробация.** Основные результаты работы докладывались на более чем 25 конференциях разного уровня в период с 2001 по 2017 гг.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 39 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, из них 9 в зарубежных и 30 в российских рецензируемых журналах, в том числе 30 входят в базу научного цитирования Web of Science, а также более ста тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях; получены 3 патента на изобретение.

**Автореферат** соответствует диссертации и в полной мере отражает ее содержание.

**Научная и практическая значимость работы** заключается:

- в получении фундаментальной информации о методах синтеза и получении 108 новых соединений 3d-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами, кристаллической и молекулярной структуре, магнитных свойствах представительных рядов этих соединений, которая может быть использована в магнитобиологии, в новой технологии транскраниальной магнитной стимуляции когнитивных процессов, в ядерно-магнитном управлении биохимическими процессами;

- внесенные в Кембриджскую базу структурных данных результаты РСА для 25 монокристаллов, а также характеристики магнитных свойств полученных координационных соединений могут быть использованы как справочные материалы;

- в возможности применения соединений железа(II), обладающих СКО  ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$  и термохромизмом, в качестве материалов для устройств молекулярной электроники, систем записи и хранения информации, термохромных индикаторов и меток, температурно-чувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии и т.д.

Синтезированные соединения использованы в создании электромеханического преобразователя, термохромного лакокрасочного

материала и ретарданта роста растений. Получены три патента на эти изобретения.

Результаты работы подтверждены актом о внедрении в образовательный процесс ФГБОУ ВО «КнАГУ».

### **Оценка новизны и достоверности результатов**

В качестве новых научных результатов диссертантом выдвинуты следующие положения:

- разработка методик синтеза и получение 108 новых соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с N,O-гетероциклическими лигандами В Кембриджскую базу структурных данных внесены результаты РСА для 25 монокристаллов. Впервые в структуру комплексов железа(II), обладающих СКО, введен ряд крупных внешнесферных анионов: карбораны, *клозо*-бораты, октаэдрические шестиядерные кластеры, каликс[4]арены, анион-радикалы, комплексные анионы;

- обнаружение специфических взаимосвязей между составом, строением и свойствами в синтезированных соединениях;

- систематическое магнетохимическое исследование методом статической магнитной восприимчивости, которое показало, что полученные серии новых координационных соединений железа(II) обладают спин-кроссовером и термохромизмом. Установлено влияние различных факторов на температуру и резкость спин-кроссовера и термохромизм, синтезирован представительный ряд соединений, обладающих СКО.

Проведена систематическая оценка силы поля лигандов 1,2,4-триазолов и *трис*(пиразол-1-ил)метанов и сделаны выводы о возможности реализации СКО в синтезированных комплексах железа(II). Проведен расчет изменения энтропии при спин-кроссовере и показан наибольший вклад колебательной составляющей.

Изучение зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  комплексов Co(II), Ni(II) и Cu(II) выявило наличие антиферро- или ферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными ионами.

Обоснованность новизны и доказательность изложенных результатов считаю достаточно убедительными.

**Личный вклад автора** заключался в формулировке цели и задачи работы, а также пути их решения. Часть экспериментальной работы выполнена соискателем в группе профессора Филиппа Гютлиха (Университет И. Гутенберга, г. Майнц, Германия). Разработка методик синтеза соединений, выращивание монокристаллов для РСА, подготовка образцов для физико-химических исследований были выполнены автором лично в лабораториях КНАГУ, ДВФУ, ИНХ СО РАН, ИХ ДВО РАН. Интерпретация экспериментальных данных, их обсуждение, формулировка выводов и подготовка публикаций по теме диссертационной работы проведены соискателем самостоятельно или совместно с коллегами.

Диссертационная работа соответствует формуле специальности 02.00.01-неорганическая химия в части «Объектами исследований являются ...координационные соединения с неорганическими, органическими и биолигандами и материалы на их основе»

#### **Основные замечания по работе**

1. Считает ли автор, что при дегидратации комплексов железа(II) сохраняется основная структура комплекса? Не приводит ли вакуумирование к частичной возгонке комплекса?
2. Для всех ли комплексов возможно удаление кристаллизационной воды без их термолиза?
3. Есть ли данные статической магнитной восприимчивости для монокристаллического и поликристаллического образца одинакового состава, насколько они совпадают?
4. В комплексах железа(II) с фотоактивными анионами автором не обнаружена фотолюминесценция. Известны примеры, когда для крупных монокристаллов фотолюминесценция наблюдалась, в отличие от мелкокристаллической твердой фазы. Автору следовало бы привести размеры кристаллов исследуемых образцов.

5. Чем представленные комплексы, обладающие спин-кроссовером, принципиально отличаются от достаточно многочисленных известных?
6. Чем объяснить наблюдаемое влияние (или его отсутствие) молекул кристаллизационной воды на температуру и характер спин-кроссовера?

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общее положительное впечатление о работе. Диссертация Шакировой О.Г. представляет законченную работу, которая вносит вклад в неорганическую химию, в частности, в химию координационных соединений переходных металлов. Разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, результаты работы могут быть использованы в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся синтезом и физико-химическими исследованиями координационных соединений: ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), ИНХ СО РАН (г. Новосибирск), ИОФХ КНЦ РАН (г. Казань), ИК СО РАН (г. Новосибирск), МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва), НГУ (г. Новосибирск), СПбГУ (г. Санкт-Петербург), СФУ (г. Красноярск).

### **Заключение**

Анализ результатов диссертационной работы О.Г. Шакировой «Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства» позволяет сделать заключение о том, что работа полностью отвечает требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям. В ней изложены научные результаты, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области химии магнитно-активных координационных соединений.

Все защищаемые положения достаточно полно отражены в публикациях автора и в достаточной степени апробированы.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Шакировой О. Г. соответствует критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней, а соискатель Шакирова Ольга Григорьевна заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Черкасова Татьяна Григорьевна, д.х.н., профессор,  
директор института химических и нефтегазовых технологий  
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический  
университет имени Т.Ф. Горбачева»  
650000, Кемерово, ул. Весенняя, 28, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru



Подпись Черкасовой Т.Г. достоверно.  
Ученый секрет

