

ОТЗЫВ

на автореферат диссертационной работы Голомолзиной Ирины Владимировны «Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксильными и особенности их фазовых превращений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Нитроксильные (НР) и нитронилнитроксильные (ННР) радикалы привлекают внимание исследователей, в первую очередь, как объекты для создания новых магнитоактивных материалов, как сами по себе, так и в составе гетероспиновых координационных соединений (КС) переходных металлов. Относительно недавнее открытие эффекта дышащих кристаллов для нитроксильных комплексов меди (II) ещё больше подогрело интерес к этим объектам и подтолкнуло к более детальному изучению фазовых переходов для них. В связи с необходимостью дальнейшего изучения этого класса соединений, диссертационная работа Ирины Владимировны посвящена разработке методов синтеза новых устойчивых нитроксильных радикалов и их структурных диамагнитных аналогов, а также получению гетероспиновых координационных соединений и исследованию их физико-химических свойств для выявления особенностей присущих им фазовых превращений. Данная работа, безусловно, находится в тренде современных исследований и её актуальность и научная значимость не вызывает сомнения.

В автореферате Ирины Владимировны описаны полученные ею НР и их диамагнитные аналоги, а основная часть посвящена комплексам меди (II) с соответствующими НР и подробному изучению их магнитных свойств и фазовых переходов. В том числе, заметную роль в этой работе играет рентгеноструктурный анализ переходов SC-SC (single-crystal-to-single-crystal) и выявление соответствующих корреляций с магнетохимическими данными. Особо стоит отметить выявленную необратимую твердофазную химическую трансформацию в полимерно-цепочечном комплексе $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_x$, в лиганде которого происходит миграция атома кислорода от нитроксильной группы в гетероцикл с образованием 5-(*tert*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-она ($\text{L}^{*n-\text{Pr}}$) с изменением координации лиганда. Но в процессе прочтения автореферата Ирины Владимировны появились некоторые замечания:

1) В первую очередь, в тексте работы большое внимание уделено описанию данных магнетохимических измерений и цветовым переходам между кристаллами разных фаз. Однако, описание строения комплексных соединений, их упаковки или хотя бы параметров элементарной ячейки для большинства соединений в тексте опущено. Поэтому, по каким критериям, кроме цвета и магнитных свойств, различаются, например, фазы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}]_2\text{-I}$ и II остаётся интригой для читателя, которая должна раскрыться только при прочтении полного текста диссертации.

2) Для комплексов меди с лигандами L^R ($R = Et, Pr$) получены фазы как молекулярного строения $[Cu(hfac)_2L^R]_2$, так и полимерно-цепочечного $[Cu(hfac)_2L^R]_n$. В одном случае при нагревании происходит фазовый переход из полимерной формы в молекулярную, а в другом случае, наоборот, из молекулярной в полимерную. Однако анализ и объяснение такого эффекта не приводится.

3) На диамагнитные аналоги НР и их комплексы с медью, а также комплексы с цинком и марганцем в работе выделен только один маленький абзац. В данном случае явно не хватает более детального сравнительного анализа.

Высказанные замечания не носят принципиального характера. А результаты, описанные Ириной Владимировной, являются новыми, интересными и имеют важное фундаментальное и прикладное значение и вносят существенный вклад в развитие данной тематики, что подтверждается тремя публикациями по материалам диссертации и апробацией на ряде российских и международных конференций.

Диссертационная работа «Синтез гетеростриновых комплексов $Cu(II)$ с нитроксилами и особенности их фазовых превращений» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426), а ее автор, Голомолзина Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Афонин Михаил Юрьевич
Кандидат химических наук
с.н.с. лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений



01 12 22

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)
630090, Россия, г.Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3
Тел. 8(383) 316 58 31,
Электронная почта: afonin@niic.nsc.ru

Подпись Афонина М.Ю. заверяю
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
д.х.н.

Дата 01 12 22



О.А. Герасько