

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН по докторской диссертации Шакировой Ольги Григорьевны «Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства»

Комиссия диссертационного совета Д 003.051.01 (по химическим наукам) на базе ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя — профессора РАН, доктора химических наук **Соколова Максима Наильевича** и членов комиссии — профессора РАН, доктора физ.-мат. наук **Федина Матвея Владимировича** и доктора химических наук **Миронова Юрия Владимировича** в соответствии с п. 25 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 13 января 2014 г. № 7, на основании ознакомления с докторской диссертацией **Шакировой Ольги Григорьевны** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение:**

1. Соискатель ученой степени доктора химических наук соответствует требованиям пп. 2-4 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утв. Постановлением Правительства России от 24.02.2013 г. №842), необходимым для допуска его диссертации к защите.

2. Диссертация на тему «Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства» в полной мере соответствует специальности 02.00.01 – «неорганическая химия», к защите по которой представлена работа.

3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 39 статьях, опубликованных **Шакировой Ольгой Григорьевной** в рецензируемых журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК, и более ста тезисах докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях, получено 3 патента на изобретение. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.

4. Оригинальность содержания диссертации составляет более 90 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, без ссылок на соавторов, не выявлено.

5. Разработаны методики синтеза 108 новых соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами: производными 1,2,4-триазола, пиазола, пиридина, изоксазола, тетразола, бензимидазола. По результатам исследования представительных рядов октаэдрических комплексов железа(II) с азотсодержащими гетероциклами получены приоритетные данные о кристаллической и молекулярной

структуре, реакционной способности, спектральных и магнитных свойствах. В Кембриджскую базу структурных данных внесены результаты РСА для 25 монокристаллов.

По разработанным методикам синтеза получены комплексы железа(II) с 1,2,4-триазолом, 4-амино-1,2,4-триазолом, 4,4'-бис-1,2,4-триазолом, 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом, трис(пиразол-1-ил)метаном, 2-(2-трет-бутилтетразол-5-ил)пиридином. Получены серии гетерометаллических фаз железа(II), кобальта(II) и кадмия(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом переменного состава $Fe_{1-x}M_xL_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$ (где $M = Co, Cd$).

Синтезированы нейтральные и катионные комплексы $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Cu(II)$ с различными производными метил-, иодо-, карбокси- и метоксикарбонилпиразола, а также комплексы $Cu(II)$ с новыми производными изоксазола и 2-(пиридил-2)-бензимидазола. Получены двойные комплексы, в которых ионы $Co(II)$ и $Cu(II)$ образуют катионные октаэдрические (узел MN_6) и анионные тетраэдрические (узел $M(Hal)_4$) полиэдры.

Проведено детальное исследование взаимосвязи состав-строение-свойство синтезированных соединений современными физико-химическими методами: ЭА, РСА, РФА, статической магнитной восприимчивости, электронной (СДО), ИК- и мессбауэровской спектроскопии, термогравиметрии и калориметрии, ЯМР, ЭПР и кондуктометрии.

Систематическое исследование магнитных свойств показало, что полученные серии новых координационных соединений железа(II) обладают свойствами спин-кроссовера (СКО) ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ и термохромизмом (наблюдается ясно различимое изменение цвета розовый (пурпурный) \leftrightarrow белый). Изучено влияние природы лиганда и аниона, наличия кристаллизационных молекул растворителя на характер спин-кроссовера и термохромизм. Гетеролигандные комплексы и фазы переменного состава также обладают свойством СКО ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ и термохромизмом. Найдены корреляции между температурой спин-кроссовера (T_c) и степенью замещения вторым лигандом в гетеролигандных комплексах; степенью разбавления вторым металлом в гетерометаллических фазах; степенью искажения координационного полиэдра в комплексах железа(II) с трис(пиразол-ил)метаном. Таким образом, стал доступен представительный ряд соединений, обладающих свойствами СКО в широком диапазоне температур прямого перехода $T_c \uparrow$: $T_c \uparrow \in [140-450]$ К.

Проведена оценка силы поля лигандов 1,2,4-триазолов и трис(пиразол-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 в величину ΔS_{tr} колебательной составляющей.

Изучение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ синтезированных комплексов $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Cu(II)$ выявило наличие обменных взаимодействий между парамагнитными ионами. В зависимости от состава и структуры соединения эти взаимодействия проявляют либо антиферромагнитный, либо ферромагнитный характер.

Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН докторскую 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».
2. Утвердить официальными оппонентами:
 - доктора химических наук, профессора, директора Института химических и нефтегазовых технологий Черкасову Татьяну Григорьевну ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева» (КузГТУ), г. Кемерово;
 - доктора химических наук, зам. директора по науке, зав. лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций Третьякова Евгения Викторовича ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск;
 - доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой физической и коллоидной химии Щербакова Игоря Николаевича ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (ЮФУ), г. Ростов-на-Дону.
3. Утвердить в качестве *ведущей организации* ФГБУН Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ), г. Казань.

д. х. н., проф. РАН Соколов Максим Наильевич

д. ф.-м. н., проф. РАН Федин Матвей Владимирович

д. х. н. Миронов Юрий Владимирович

Подпись Соколов М.И., Черкасова Т.Г.
заверяю Щербакова И.Н.
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
"22" 06 2018 г.



М.В. Ферин
заверяю.
Ученый секретарь МТЦ СО РАН
Г.В. Романенко
22.06.2018