

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Шакировой Ольги Григорьевны «Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия

Важнейшей фундаментальной задачей современной химии является установление корреляций «структура-свойство» с последующей выработкой основ рационального молекулярного и супрамолекулярного дизайна соединений и материалов с определенными (поли)функциональными свойствами. Для координационных соединений 3d-металлов с неспаренными электронами безусловный интерес представляют магнитные, оптические свойства и процессы, связанные с их изменениями под внешним воздействием, что позволяет использовать эти соединения и материалы на их основе в качестве разнообразных датчиков, переключателей, материалов для устройств элементов памяти, спинтроники и прочих устройств. Спин-кроссовер (СКО), как процесс, связанный с изменением спинового состояния вещества под внешним воздействием (изменение температуры, давления, облучение и проч.), сопряженный с изменением цвета (термохромизм), мольного объема, кристаллической структуры и других свойств, несомненно относится к таковым. Значительный интерес научного сообщества к исследованиям в данной области можно проследить по числу ответов на запрос «spin crossover» в реферативной БД Scopus. За последние 20 лет число публикуемых работ выросло с примерно 200 в год до более чем 400 в год, причем, наблюдается устойчивая тенденция к дальнейшему росту. Россия уверенно входит в десятку стран по количеству работ в области исследования СКО (8-е место в мире) за счет безусловно преобладающего вклада работ Сибирской школы координационной химии. Таким образом, поиск новых классов магнетоактивных соединений, разработка методов их синтеза, определение характера влияния различных аспектов молекулярного и кристаллического строения веществ на характеристики СКО является **актуальным** направлением развития современной координационной химии.

Диссертационная работа Шакировой Ольги Григорьевны посвящена изучению фундаментальных основ получения координационных соединений 3d-металлов с N-гетероциклическими лигандами, претерпевающих СКО, проявляющих термохромизм и магнетоактивные свойства, в том числе гетерометаллических и смешаннолигандных соединений данных классов,

определению взаимосвязи между составом, молекулярным, надмолекулярным строением и свойствами полученных соединений, в связи с чем диссертационная работа полностью соответствует паспорту специальности ВАК 02.00.01 – неорганическая химия.

Для определения строения и свойств полученных соединений автором использован широкий набор физико-химических методов исследования – рентгено-структурный анализ (РСА), рентгено-фазовый анализ (РФА), рентгеновская спектроскопия поглощения (ХАС), электронная (спектры диффузного отражения, СДО), ИК-, ¹Н ЯМР- и мессбауэровская спектроскопия, метод статической магнитной восприимчивости, термогравиметрия и калориметрия. Для 25 веществ получены монокристаллические образцы и проведено прямое определение молекулярной и кристаллической структуры методом РСА. Сочетание современных методов исследования позволило успешно решить проблему описания свойств и идентификации строения полученных соединений, что обеспечивает **достоверность** полученных экспериментальных данных и, в сочетании с высоким теоретическим уровнем анализа и обобщения материала, продемонстрированного автором, создает надежную основу для **обоснованности** сделанных выводов и выявленных корреляций «структура-свойство». Это заключение поддерживается и широкой апробацией основных результатов диссертации, которые представлялись на более чем 25 национальных и международных конференциях.

Рукопись диссертационной работы изложена на 321 странице машинописного текста, включает 213 рисунков и 61 таблицу, состоит из списка используемых сокращений, введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы, насчитывающего 514 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во введении раскрывается актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, степень достоверности и апробация работы, теоретическая значимость и области практического применения полученных результатов и сформулированы положения, выносимые на публичную защиту.

Первая глава представляет собой объемный обзор научной литературы (цитируется 405 первоисточников), посвященный современному состоянию исследований эффекта СКО в координационных соединениях Fe(II) с производными 1,2,4-триазола (*taz*), *трис*(пиразол-1-ил)метана (*tpm*), тетразола и изоксазола и методам синтеза и исследованию свойств магнето-активных соединений Co(II), Ni(II), Cu(II) с N- и N,O-

гетероциклическими лигандами, описаны примеры прикладного использования комплексов, способных претерпевать СКО, в различных материалах и устройствах. Литобзор достаточно полон, отражает новые достижения в этой области и объективно их освещает. В заключении главы на основании проведенного анализа автором сформулированы основные направления научного поиска и выбора объектов диссертационного исследования.

Вторая глава является экспериментальной частью, в которой описаны используемые реагенты, изложены разработанные методики синтеза, результаты определения элементного состава полученных соединений и описаны физико-химические методы исследования состава, строения и свойств соединений, использованные автором в диссертационном исследовании.

Третья глава посвящена изложению полученных экспериментальных результатов и их обсуждению. Автором сформулированы общие принципы синтеза целевых соединений, на основании которых синтезированы 108 новых координационных соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с N-содержащими гетероциклическими лигандами: производными *taz*, 4-амино-1,2,4-триазола (*ataz*), *tpm*, пиразола, пиридина, изоксазола, тетразола, бензимидазола.

Впервые в структуру комплексов железа(II), обладающих спин-кроссовером ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^3T_2$, введен ряд многоатомных объемных (в классификации автора «нетривиальных») анионов. Весьма интересными представляются полученные ряды комплексов Fe(II) на основе *tpm* с такими противоионами, как карбораны, клозо-бораты, октаэдрические шестиядерные кластеры Re, Mo, W, некоторые комплексные анионы - соединения Fe(II), Eu(III).

Изучено влияние образования полимерных смешаннолигандных комплексов железа(II) с *taz* и *ataz* состава $Fe(taz)_xL(ataz)_{3(1-x)}An \cdot nH_2O$, содержащих нитрат- и гексафторосиликат-ионы в качестве внешнесферных анионов на характеристики СКО, установлен экстремальный характер зависимости температуры спинового перехода (T_c) от соотношения солигандов x для $An=NO_3^-$ и линейный характер – для $An=SiF_6^{2-}$.

Получены серии гетерометаллических комплексов типа Fe(II)-M(II) ($M=Co, Cd$) с *taz* и *ataz* переменного состава $Fe_{1-x}M_xL_3(NO_3)_2 \cdot mH_2O$ для которых установлена связь степени гетерометаллирования на характеристики СКО.

Весьма интересны и перспективны для дальнейшего исследований полученные комплексные соли $[\text{Fe}(\text{tpm})_2]^{2+}$ с анион-радикалами на основе TCNQ и бис(1,3-дитиа-2-тион-4,5-дитиолато)никелата(II) как переключаемые электропроводные материалы, для которых зарегистрировано взаимовлияние спинового состояния катионного комплекса и электропроводности.

Методом ^1H ЯМР спектроскопии в растворе, ИК и РСА в твердом теле зарегистрировано образование соединений типа «гость-хозяин» между катионным комплексом железа(II) на основе *tpm* и анионами семейства каликс[4]аренов. По сравнению с исходным комплексом $\text{Fe}(\text{tpm})_2\text{SiF}_6$ температура перехода в высокоспиновое состояние полученных соединений возрастает более чем на 100 К, что, как справедливо заключает автор, обусловлено дополнительной стабилизацией комплекса в HS состоянии (меньшего по объему) в полости хозяина. Так же отмечается и увеличение термической стабильности комплексов.

По совокупности проведенных исследований автором сформулированы эмпирические ряды зависимости температуры СКО для комплексов Fe(II) на основе *taz*, *ataz* и *tpm* от природы внешнесферного аниона. К сожалению, не удалось найти количественную корреляцию свойств аниона и Tc, но, скорее всего, это и не представляется возможным в связи с многофакторностью этого влияния, связанного, в том числе, и с особенностями кристаллической структуры соединений и специфическими взаимодействиями катион-анион.

Проведена оценка силы поля лигандов – производных 4-R-*taz*, *tpm* и осуществлена оценка энтропийного вклада в процесс изменения спинового состояния.

Следует отметить, что кроме важной фундаментальной информации о методах синтеза, молекулярной и кристаллической структуре представительных рядов координационных соединений 3d-металлов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами автором так же предложены способы прикладного применения синтезированных соединений. Два приложения напрямую связаны с целевыми для данного диссертационного исследования свойствами - способностью соединений к термическому СКО и термохромизму - защищены патентами на изобретения электромеханического преобразователя и термохромного лакокрасочного покрытия, соответственно. В дополнение, предложено использование ряда комплексов в качестве регуляторов роста растений - ретардантов (патент) и биологически активных веществ (предварительные исследования).

Как и любая объемная работа, диссертация не лишена ряда недостатков, которые сформулированы ниже в виде ряда вопросов и замечаний:

- Проверяться ли воспроизводимость состава и свойств образцов смешаннолигандных и гетерометаллических полимерных комплексов в предложенных условиях синтеза?
- Как определялась величина погрешности при экспериментальном расчете состава гетеролигандных комплексов $Fe(taz)_x(ataz)_{3(1-x)}An \cdot nH_2O$ (x) для разных методов? Заявленная (абсолютная?) погрешность $\pm 0,1$ при значении величины $x = 0,1, 0,2$ составляет 100% - 50% величины, что представляется сильно завышенным.
- Рис. 1 не соответствует энергетической диаграмме уровней;
- Стр. 17: Промежуточно-спиновое состояние (триплетный терм), безусловно, не является смесью состояний со спиновой мультиплетностью 1 и 5;
- В литературном обзоре не вполне понятно включение в раздел 1.3.4 (Гетерометаллические фазы на основе комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами) обсуждение свойств соединений, не содержащих 1,2,4-триазольного фрагмента (литературные ссылки 158-164); в раздел 1.4 (Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с *tris*(пиразол-1-ил)метаном) – включены соединения 2,6-ди(пиразол-1-ил)пиридина (ссылки 200-201); подраздел 1.4.4 так же не включены комплексы заявленного в названии раздела лиганда, вероятно, этот подраздел надо было сделать отдельным разделом.
- Сокращения *trta*, *xbin* (стр. 68), *her*, *od* (стр. 71) не расшифрованы ни в тексте работы, ни в списке используемых сокращений.
- Не обеспечена унификация обозначения магнитного момента, в тексте и на рисунках встречаются разные варианты: $\mu_{эф}$, $\mu_{эфф}$, $\mu_{эф}$, $\mu_{эф}$.
- Широко используемое обозначение $\chi(T)$ нельзя признать удачным, так как речь идет, видимо, о произведении магнитной восприимчивости при температуре T на температуру - $\chi(T) \cdot T$;
- Автор иногда использует нестрогую («сленговую») терминологию, которую можно понять, но которой следует, по возможности, избегать в научно-квалификационной работе: «Лиганд ... пришлили...» (стр. 60), «...п-укладка...» (стр.68), «...неплоские колебания водорода...» (стр.199), «кривые зависимости...» (стр.188), «...нетривиальные анионы...» (многократно); «...скорпионатный комплекс...» (видимо, комплекс со скорпионатным лигандом) (стр. 62)», «...водородные контакты...» (стр.239) и некоторые другие.
- Ряд пунктов, а именно, 1-3 и 9 из раздела ВЫВОДЫ таковыми формально не являются и вполне могли бы быть перенесены в раздел 3.14 «Основные

результаты...». И наоборот, в сжатом виде часть раздела 3.14 необходимо было сформулировать в виде выводов. Например, о влиянии гетерометаллирования и получения разнолигандных комплексов на характеристики СКО.

Сделанные замечания никоим образом не влияют на общую высокую оценку представленной диссертации и не ставят под сомнение достоверность полученных результатов. В дополнение следует отметить весьма внушительный список исследователей и организаций, которым автор выражает благодарность за сотрудничество при проведении данного исследования, что прекрасно характеризует способности автора, связанные с планированием, организацией и координацией значительного научного проекта, в том числе, и между исследовательскими группами.

Полученные в рамках работы результаты могут быть рекомендованы для использования в научно-исследовательской работе организаций, занимающихся синтезом и физико-химическими исследованиями координационных соединений 3d-металлов с органическими лигандами (ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ИНХ СО РАН и других), а также в учебной практике ВУЗов при разработке соответствующих лекционных курсов.

Рецензируемая диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 и является научно-квалификационной работой, в которой получен и систематизирован значительный объем экспериментального материала по синтезу и исследованию магнитных и оптических свойств координационных соединений 3d-металлов, сформулированы важные эмпирические закономерности влияния состава, молекулярного и кристаллического строения соединений на характеристики спинового перехода в комплексах Fe(II), что в совокупности можно квалифицировать как новое научное достижение и крупное обобщение в области неорганической химии металлокомплексов с органическими лигандами.

Результаты диссертации очень хорошо освещены в научной печати: при обсуждении результатов процитированы 32 статьи (9 из которых вышли в авторитетных зарубежных журналах с весьма высокими импакт-факторами, причем одна из которых – микрообзор в журнале *European Journal of Inorganic Chemistry*) и 3 патента на изобретения с участием автора. В этих публикациях, без сомнения, отражено основное содержание рассматриваемой квалификационной работы.

Автор диссертационной работы Шакирова Ольга Григорьевна является высококвалифицированным исследователем, способным самостоятельно

формулировать и на высочайшем уровне решать разнообразные задачи в области современной неорганической, координационной химии, а также систематизировать и глубоко обобщать полученные при этом данные, в связи с чем однозначно заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

Официальный оппонент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора В.А. Когана, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет", доктор химических наук (специальность 02.00.04 - физическая химия), доцент

Щербаков Игорь Николаевич

14.09.2018

Почтовый адрес: 344090 г. Ростов-на-Дону,

Ул. Зорге, 7, химический факультет ЮФУ,

Электронный адрес: shcherbakov@sfedu.ru

Телефон: +7(918)547-5778

Настоящую подпись
удостоверяю
Ученый секретарь Совета
Южного федерального университета
Мирошников О.С.

