

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук,
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Шакировой Ольги Григорьевны**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 03 октября 2018 года № 14

О присуждении *Шакировой Ольге Григорьевне*, гражданину Российской Федерации ученой степени доктора химических наук.

Диссертация *«Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства»* в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 27 июня 2018 г., протокол № 13 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель Шакирова Ольга Григорьевна, 1975 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Синтез и физико-химическое исследование комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолами, обладающих спиновым переходом и термохромизмом» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия защитила в 2002 году, в диссертационном совете Д 003.051.01 на базе ИНХ СО РАН (решение от 19.06.2002г. № 288; диплом КТ № 080307 от 11.10.2002);

ученое звание доцента по кафедре химии и химической технологии присвоено в 2004 году Министерством образования РФ (решение от 20.10.2004г. № 688-д; аттестат ДЦ 030978);

работает в должности профессора, заведующего кафедрой технологии переработки нефти и полимеров ФГБОУ ВО «Комсомольский-на-Амуре государственный университет» (КНАГУ); имеет 20-летний стаж педагогической деятельности и ежегодно является руководителем НИР студентов и выпускных квалификационных работ бакалавров по направлению 18.03.01 – химическая технология.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук выполнена в КНАГУ и ИНХ СО РАН в период с 2002 по 2018 годы.

Научный консультант – Лавренова Людмила Георгиевна, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений ИХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

– *Черкасова Татьяна Григорьевна*, гражданин России, доктор химических наук, профессор, директор Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева» (КузГТУ), г. Кемерово;

– *Третьяков Евгений Викторович*, гражданин России, доктор химических наук, зам. директора по науке, заведующий лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН), г. Новосибирск;

– *Щербаков Игорь Николаевич*, гражданин России, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (ЮФУ), г. Ростов-на-Дону;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (КНИТУ), г. Казань, в своем **положительном заключении**, утверждённом ректором КНИТУ, чл.-к. АН РТ, д.т.н. Юшко Сергеем Владимировичем и подписанном д.х.н., профессором кафедры физической и коллоидной химии Князевым Андреем Александровичем и д.х.н., профессором Галяметдиновым Юрием Геннадиевичем заведующим кафедрой физической и коллоидной химии КНИТУ, указала, что:

«... работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям. В ней изложены новые научные результаты и теоретические положения о феномене спин-кроссовера, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области химии магнитно-активных координационных соединений. Работа также полностью отвечает требованиям п. 13 и п. 14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ. Соискатель Шакирова Ольга Григорьевна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия».

Отзыв на диссертацию и автореферат Шакировой О.Г. заслушан и утвержден на расширенном заседании кафедры физической и коллоидной химии КНИТУ (протокол № 2 от 14.09.2018 г).

По теме диссертации соискатель имеет 39 работ, опубликованных в рецензируемых научных журналах, из них 30 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 9 – в зарубежных рецензируемых журналах; все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий

объём опубликованных работ составляет 321 стр. (20 печ. л.), более ста тезисов докладов опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов; получено 3 патента на изобретения.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and tris(pyrazol-1-yl)methanes // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013. No. 5-6. P. 670-682.

2. Шакирова О.Г., Лавренова Л.Г., Богомяков А.С., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. Синтез и магнитные свойства комплексов клозо-боратов железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном // *Журн. неорг. химии.* 2015. Т. 60, № 7, С. 869-873.

3. Shvachko Yu.N., Starichenko D.V., Korolyov A.V., Yagubskii E.B., Kotov A.I., Buravov L.I., Lyssenko K.A., Zverev V.N., Simonov S.V., Zorina L.V., Shakirova O.G., Lavrenova L.G. The conducting spin-crossover compound combining Fe(II) cation complex with TCNQ in a fractional reduction state // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55. P. 9121-9130.

4. Shakirova O.G., Kuratieva N.V., Lavrenova L.G., Protsenko A.N., Tkachenko I.A., Petkevich S.K., Potkin V.I. Syntheses, structures and properties of magnetically active copper(II) compounds with 3-amino-5-(4-methylphenyl) isoxazole // *Polyhedron.* 2018. V. 146. P. 121-128.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 9 отзывов. Все отзывы положительные, 6 – с замечаниями, 3 – без замечаний. Отзывы поступили от *чл.-к. РАН, д.х.н. Антипина И.С.* заведующего лабораторией химии каликсаренов и *д.х.н., доцента Соловьевой С.Е.* в.н.с. этой лаборатории Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФГБУН «ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань); от *к.х.н., доцента Бурлова А.С.* заведующего отделом химии координационных соединений и *д.х.н. Ураева А.И.* г.н.с. этого отдела НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет (ЮФУ)» (г. Ростов-на-Дону); от *чл.-к. НАН Беларуси, д.х.н. Поткина В.И.* заведующего отделом Органической химии ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси» (г. Минск); от *д.т.н. Юдакова А.А.* заведующего Инженерно-технологическим центром и *к.т.н. Буравлева И.Ю.* н.с. этого центра ФГБУН «Институт химии ДВО РАН» (ИХ ДВО РАН) (г. Владивосток); от *д.х.н. Старикова А.Г.* г.н.с. НИИ физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет (ЮФУ)» (г. Ростов-на-Дону); от *д.х.н., профессора Воробьевой Т.Н.* профессора кафедры неорганической химии Белорусского государственного университета (БГУ) (г. Минск); от *к.х.н. Григорьева Ю.В.* заведующего лабораторией химии конденсированных сред и *к.х.н. Войтеховича С.В.* в.н.с. этой лаборатории НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета (БГУ), соответственно (г. Минск); от *д.х.н. Фурсовой Е.Ю.* в.н.с. лаборатории многоспиновых координационных соединений ФГБУН

Института «Международный томографический центр» СО РАН(г. Новосибирск); от *д.ф.-м.н., профессора Овчинникова И.В.* заведующего лабораторией молекулярной радиоспектроскопии Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского ФГБУН «ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук» (г. Казань).

Большинство *замечаний к автореферату* имеют уточняющий и рекомендательный характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа О.Г. Шакировой **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к докторским диссертациям, а её автор О.Г. Шакирова заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и ведущей организации в области синтеза и исследования физико-химических свойств неорганических и координационных соединений. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *развита* синтетическая химия координационных соединений *3d*-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами;
- *разработаны* методики синтеза 108 новых координационных соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами: производными 1,2,4-триазола, пиразола, пиридина, изоксазола, тетразола, бензимидазола.
- *внесен* существенный вклад в изучение феномена спин-кроссовера в комплексах железа(II) и характера обменных взаимодействий между парамагнитными ионами кобальта(II), никеля(II) и меди(II);
- *показано*, что спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в синтезированных соединениях железа(II) сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый/малиновый \leftrightarrow белый);
- *найденны* 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 в зависимости от внешнесферного аниона, в результате чего стал доступен представительный ряд соединений, обладающих спин-кроссовером в широком диапазоне температур прямого перехода от 140 до 450К.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- *получены* фундаментальные знания о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, электронном строении, спектральных и магнитных свойствах, а также реакционной способности большого числа новых координационных соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с азотсодержащи-

ми гетероциклическими лигандами: производными 1,2,4-триазола, пиразола, пиридина, изоксазола, тетразола, бензимидазола.

– *впервые* проведена систематическая оценка силы поля лигандов и сделаны выводы о возможности предсказания существования спин-кроссовера в перспективных комплексах железа(II);

– *проведен* расчет вклада колебательной составляющей в изменение энтропии при спин-кроссовере и *показан* её наибольший вклад в величину ΔS_{ir} .

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- полученные в работе результаты *расширяют* области применения магнитно-активных комплексов в химии и биологии;

- результаты, занесенные в Кембриджскую базу структурных данных по 25 монокристаллам, а также данные о магнитных свойствах полученных координационных соединений, *используются* как справочные материалы;

- синтезированные соединения *могут найти практическое применение* в электромеханическом преобразователе (патент 2472242 от 24.10.2011), термохромном лакокрасочном материале (патент 2602893 от 13.10.2015) и ретарданте роста растений (патент 2582354 от 01.04.2016);

- результаты работы *применяются* в образовательном процессе ФГБОУ ВО «КнАГУ» для ознакомления студентов с новыми классами веществ и *могут быть востребованы* в научно-исследовательской практике организаций, занимающихся синтезом и физико-химическими исследованиями координационных соединений, а также в учебной практике других ВУЗов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

в работе использовались современные физико-химические методы для установления состава, строения и физико-химических свойств комплексов 3d-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами, включая методы элементного анализа (CHNS; анализ на металл методами атомно-абсорбционной спектроскопии и комплексонометрии), рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы, вакуумную адиабатическую калориметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию, термогравиметрический анализ, электронную (спектры диффузного отражения (СДО)), инфракрасную (ИК) и мессбауэровскую спектроскопию. Важной частью работы являлось изучение магнитных свойств соединений методом статической магнитной восприимчивости;

воспроизводимые результаты получены на большом количестве образцов и не противоречат общепринятым закономерностям строения, свойств и реакционной способности изучаемых классов координационных соединений;

корректность математических моделей, использованных для расчета термодинамических параметров, подтверждена экспериментом;

проведена апробация работы на научных конференциях различного уровня, включая специализированные международные; результаты работы перед публикацией успешно прошли рецензирование в тематических научных журналах.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: автором были определены и сформулированы цель и задачи работы, а также пути их решения. Разработка методик синтеза соединений, выращивание монокристаллов для РСА, подготовка образцов для физико-химических исследований были выполнены автором лично в лабораториях КнАГУ, ИНХ СО РАН, ДВФУ, ИХ ДВО РАН. Часть экспериментальной работы выполнена автором в группе профессора Ф. Гютлиха в Университете И. Гутенберга (г. Майнц, Германия). Интерпретация данных химического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, магнетохимических измерений, ИК- и СДО-спектроскопии проведена соискателем самостоятельно или совместно с коллегами. Автор участвовала в обсуждении полученных результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы совместно с научным консультантом г.н.с. ИНХ СО РАН д.х.н., профессором Л.Г. Лавреновой и другими соавторами.


Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании *03 октября 2018 г., протокол №14*, пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена крупная научная проблема – выявлены фундаментальные закономерности, определяющие реализацию спин-кроссовера в комплексах железа(II), а также проведено детальное исследование физико-химических свойств широкого круга комплексов 3d-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами, что имеет существенное значение для разработки новых материалов на их основе и вносит вклад в современную неорганическую химию и материаловедение; принято решение присудить *Шакировой Ольге Григорьевне* ученую степень доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 28 (двадцать восемь) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 27 (двадцать семь), против присуждения учёной степени – 1 (один), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель д.
чл.-к. РАН, д.х.н

Ученый секретарь
д.ф.-м.н.
03.10.2018 г.


Федин Владимир Петрович
ета


Надолинный Владимир Акимович