

Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Голомолзиной Ирины Владимировны «Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертационная работа Голомолзиной Ирины Владимировны посвящена синтезу координационных соединений Cu(II) на основе нитроксильных радикалов функционализированных заместителями различной электронной природы и степени пространственной разветвлённости, детальному исследованию их структурных трансформаций и магнитных свойств. Хорошо известно, что стабильные свободные нитроксильные радикалы (НР) являются одними из наиболее многообещающих кандидатов в направленном дизайне молекулярных магнетиков. Это обстоятельство обуславливает перспективность использования таких соединений в качестве парамагнитных лигандов в современной координационной химии с целью создания новых молекулярных систем, обладающих магнитной бистабильностью. Важно отметить, что комплексные соединения Cu(II) с НР, будучи стереохимически нежесткими молекулами, очень часто проявляют структурную динамику по типу фазовых переходов «монокристалл – монокристалл». Такая динамика предопределяет не только спиновые переходы, но и твердофазные реакции, инициируемые различными внешними воздействиями. Считается, что способность управлять магнитными характеристиками комплексов Cu(II) на основе НР, посредством внешних физических воздействий на их структуру, закладывает фундаментальную основу для применения этих соединений в качестве сенсоров и актуаторов. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в получении результатов систематического исследования комплексов Cu(II) и некоторых других металлов на основе впервые синтезированных НР. Полученные результаты позволили обнаружить новое твердофазное превращение парамагнитного НР в диамагнитный кетон, протекающее в монокристалле при нагревании. Проведён анализ факторов, способствующих реализации фазовых превращений в комплексах гексафторацетилацетоната меди(II) с НР, содержащими ациклические заместители.

Теоретическая и практическая значимость.

Результаты диссертационного исследования И.В. Голомолзиной вносят

важный вклад в развитие химии координационных соединений, т.к. расширяют теоретические представления о динамических процессах в координационной сфере металла. Координационные соединения, обладающие динамикой структуры и магнитных свойств, представляют как фундаментальный, так и практический интерес. Они имеют шанс стать основой сенсоров и актуаторов.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, и 80 рисунков, список литературы включает 135 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, структурирует методологию и методы исследования, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации и источниках финансирования.

В **литературном обзоре** обобщён и систематизирован представительный набор данных по комплексам меди(II) (а в ряде случаев и некоторых других переходных металлов) с нитроксильными радикалами. Отдельные разделы посвящены координационным соединениям с пиридил-, пиразолил- и имидазолилзамещёнными НР, а также комплексам ациклических нитроксильных радикалов. Особое внимание в литературном обзоре уделено стереохимически нежёстким системам, демонстрирующим фазовые переходы по типу «монокристалл-монокристалл», и их магнитному поведению. Литературный обзор завершается постановкой задачи исследования.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе, а также общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы и общей технике эксперимента. Методики проведения всех экспериментов по синтезу лигандных систем и комплексных соединений описаны достаточно подробно. Возможность их воспроизведения по этим методикам не вызывает сомнений. Все соединения надёжно охарактеризованы комплексом физических методов исследования (элементный анализ, ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C (для диамагнитных соединений), масс-спектрометрия высокого разрешения, ИК спектроскопия).

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из пяти разделов, каждый из которых делится на несколько подразделов. Два раздела (3.1 и 3.3) посвящены обсуждению подходов к синтезу циклических и ациклических нитроксильных радикалов, исследованию их строения, магнитного поведения и электрохимических характеристик. Один раздел (3.5) посвящён стратегии синтеза диамагнитных аналогов ациклических НР и детальному обсуждению результатов исследования координационных соединений Cu(II) на их основе. В остальных разделах (3.2 и 3.4) обобщаются результаты по синтезу, исследованию строения и структурных трансформаций, а также магнитных свойств гетероспиновых комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с циклическими и ациклическими нитроксильными радикалами. Следует отметить, что в подразделе 3.4.5 с целью выявления факторов, благоприятствующих стереохимической нежесткости, дополнительно рассмотрены гетероспиновые комплексы гексафторацетилацетонатов Zn(II) и Mn(II). Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физических методов исследования. Отдельно необходимо отметить высокое качество и информативность графического материала, приведённого в автореферате и диссертационной работе.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы И.В. Голомолзиной не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза лигандных систем и координационных соединений, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания, комментарии и вопросы**:

1. В тексте диссертации имеются технические погрешности, затрудняющие восприятие материала:
 - Ссылка [60] на с. 13 диссертации использована в неподходящем контексте. В этой небольшой статье, являющейся рецензией на известную книгу по магнетохимии, нет ни одного упоминания о

гетероспиновых соединениях.

- В экспериментальной части работы неоднократно встречается словосочетание «ледяной *n*-гексан». Температура плавления *n*-гексана составляет -95°C . По-видимому, имеется в виду *n*-гексан, предварительно охлаждённый в стандартной морозильной камере приблизительно до -18°C .
 - В экспериментальной части не указано как проводился элементный анализ на фтор, при этом результаты анализа приведены.
2. В методиках синтеза нескольких комплексных соединений (например с. 61–63 диссертации) автор указывает, что лиганд прибавлялся к раствору гексафторацетилацетоната меди(II) или цинка(II) порциями по 100 мкл. Чем обусловлена такая необходимость?
 3. В синтетической части работы преимущественно используются только два типа соотношений металл : лиганд = 1 : 1 и 1 : 2. Тестировались ли другие соотношения?
 4. В разделе 3.2.2 диссертации (с. 73–76) имеются логические нестыковки. В частности, на с. 73 сказано, что наблюдаемые в структуре комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{Im}})]_2$ низкотемпературные изменения структурных параметров согласуются с обычным термическим сжатием монокристалла. В то же время из таблицы 4 (с. 74 диссертации) видно, что при охлаждении от 95К до 30К происходит увеличение численных значений всех длин связей и углов, приведённых в этой таблице. Такая динамика, на мой взгляд, не согласуется со сжатием монокристалла. Помимо этого, в конце раздела автор пишет: «Таким образом, показано, что при охлаждении кристаллов биядерного $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_2$ антиферромагнитный обмен между неспаренными электронами групп $>\text{N}\cdot\text{O}$ соседних молекул приводит к полному спариванию спинов нитроксилов при $T \sim 40\text{--}50\text{ K}$ ». Однако, никаких данных о типе упаковки и межмолекулярных расстояниях в кристалле обсуждаемого соединения автор не приводит.
 5. В некоторых случаях экспериментальные кривые зависимостей эффективного магнитного момента от температуры дополнены сплошными линиями, являющимися результатом теоретической аппроксимации экспериментальных данных. При этом в работе практически нет информации о том, как были получены эти кривые. Было бы желательно привести эту информацию хотя бы в приложениях к диссертационной работе. Следовало указать в каких случаях и по каким причинам теоретическая аппроксимация экспериментальных данных не проводилась

или не была успешной.

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация И.В. Голомолзиной является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора в достаточной мере отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Южном федеральном университете, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. – Неорганическая химия и её паспорту в пунктах 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По материалам диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 3 статьи в журналах «Известия Академии Наук. Серия химическая» (1 статья) и «Crystal Growth & Design» (2 статьи), соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Голомолзиной Ирины Владимировны «Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого

постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 (в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Никола́евский Станислав Александрович



17.11.2022 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: 8(495)775-65-75 (доб. 4-02); E-mail: sanikol@igic.ras.ru

Подпись руки к.х.н. С.А. Николаевского заверяю.

Зав. протокольным отделом ИОНХ РАН

Зименкова Мария Владимировна

