

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ ГОЛОМОЛЗИНОЙ ИРИНЫ ВЛАДИМИРОВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 14 декабря 2022 года № 22

О присуждении Голомолзиной Ирине Владимировне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 12.10.2022 г (протокол заседания № 17) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г № 105/нк.

Соискатель Голомолзина Ирина Владимировна, 17 июня 1993 года рождения, в 2016 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории многоспиновых координационных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск (МТЦ СО РАН), Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – кандидат химических наук Толстикова Святослава Евгеньевна, старший научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН

Официальные оппоненты:

Шестопалов Михаил Александрович, доктор химических наук, заведующий Лабораторией биоактивных неорганических соединений, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск;

Николаевский Станислав Александрович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук», г. Нижний Новгород в своем положительном отзыве, составленном доктором химических наук Скатовой Александрой Анатольевной и подписанным директором института, доктором химических наук, академиком РАН Федюшкиным Игорем Леонидовичем, указала, что диссертационная работа И.В. Голомолзиной на тему «Синтез гетероспиновых комплексов

Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным трудом, который по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Голомолзина Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 16 от 24 ноября 2022 года).

Соискатель имеет 17 опубликованных работ, в том числе 11 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 статьи. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science, Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 39 стр. (4,8 печ. л.), личный вклад автора – 3,2 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют

Наиболее значимые работы по теме диссертации.

1 Сагдеев Р.З., Толстиков С.Е., Фокин С.В., **Обшарова (Голомолзина) И.В.**, Туманов С.В., Вебер С.Л., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Федин М.В., Третьяков Е.В., Халкпроу М., Овчаренко В.И. Синтез и исследование комплекса Cu II с нитроксилом — аналога «прыгающих» кристаллов // Изв. АН. Серия химическая. — 2017 — № 2. — С. 222–230.

2. Tolstikov S., **Golomolzina I.**, Fokin S. V., Bogomyakov A., Morozov V., Tumanov S., Minakova O., Veber S., Fedin M.V., Gromilov S.A., Romanenko G.V., Ovcharenko V. Spin Transition Resulting from the Generation of a New Polymorph in the Metastable Phase // Cryst. Growth Des. — 2021. — V 21 — P 260–269.

3. **Golomolzina I.**, Tolstikov S., Letyagin G., Romanenko G., Bogomyakov A.S., Akyeva A.Ya., Syroeshkin M.A., Egorov M.P., Morozov V., Ovcharenko V. Cu(hfac)₂ Complexes with Acyclic Nitroxide Prone to Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation and Showing Mechanical Activity// Cryst. Growth Des. — 2022. — V 22. — P 6148–6167

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **семь** отзывов. Все отзывы положительные, шесть – с замечаниями. Отзывы поступили от **к.х.н. Ямбулатова Дмитрия Сергеевича**, научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, ФГУБН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, **д.х.н., доцента Костина Геннадия Александровича**, главного научного сотрудника Лаборатории химии редких платиновых металлов ФГУБН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, **к.х.н. Афонина Михаила Юрьевича**, старшего научного сотрудника Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений, ФГУБН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, **д.х.н. Постникова Павла Сергеевича**, профессора Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий и **к.х.н. Петунина Павла Васильевича**, доцента Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», **к.х.н. Мажукина Дмитрия Геннадьевича**, старшего научного сотрудника Лаборатории магнитного резонанса биомолекулярных систем, ФГУБН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, **к.х.н. Крылова Игоря Борисовича**,

старшего научного сотрудника Лаборатории исследования гомолитических реакций (№13), ФГУБН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, **к.ф.-м.н., доцента Стася Дмитрия Владимировича**, старшего научного сотрудника Лаборатории быстропротекающих процессов, ФГУБН Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН.

Замечания к автореферату носят уточняющий и рекомендательный характер, не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и выводов. В основном они относятся к терминологии и формулировкам отдельных фраз, полноте представления в автореферате экспериментальных данных и полученных результатов. Рекомендуется провести дополнительные исследования полученных соединений методом дифференциальной сканирующей калориметрии и изучить поведение комплексов в растворе методом масс-спектропии, что может дать важную информацию о свойствах комплексов. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Голомолзиной Ирины Владимировны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью данных экспертов в области неорганической химии, в частности, координационной химии и исследования многоспиновых и координационных соединений, что подтверждается наличием у оппонентов и сотрудников ведущей организации публикаций по данной тематике в профильных журналах.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны методики синтеза шести новых органических парамагнетиков и двух диамагнитных структурных аналогов ациклических нитроксидов: имидазол-замещенных 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов $L^{(4-5)lm}$, *трет*-бутилнитроксидов ряда пиразола L^R ($R = Me, Et, n-Pr, i-Pr$) и пивалоилпиразолов PL^R ($R = Et, n-Pr$), а также 19 новых координационных соединений на основе гексафторацетилацетонатов металлов первого переходного ряда $M(hfac)_2$ ($M = Cu(II), Zn(II), Mn(II)$) с данными соединениями;

для всех кристаллических твердых фаз соединений **определена** молекулярная и кристаллическая структура, **исследованы** магнитные свойства в широком температурном диапазоне (2-320 K);

показано, что взаимодействие $Cu(hfac)_2$ с L^{5lm} приводит к образованию комплекса $[Cu(hfac)_2(L^{5lm})_2]$, аналогичного по строению «прыгающим» кристаллам $[Cu(hfac)_2(L^{10})_2]$ с метил-замещенным нитроксидом;

впервые для 2-имидазолин-3-оксид-1-оксидов ряда имидазола **получен** цепочно-полимерный комплекс $[Cu(hfac)_2(L^{5lm})]_{\infty}$,

обнаружен ранее неизвестный для медь-нитроксильных соединений эффект, представляющий собой спиновый переход, как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе;

экспериментально подтверждены фазовые превращения в комплексах $Cu(hfac)_2$ с *трет*-бутилнитроксидами L^R ($R = Et, n-Pr$);

доказано протекание химической реакции *in situ* в монокристалле комплекса $[Cu(hfac)_2L^{n-Pr}]_{\infty}$, приводящей к образованию нового координационного полимера $[Cu(hfac)_2(L^{*n-Pr})]_{\infty}$ с диамагнитным 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-оном (L^{*n-Pr}), являющимся продуктом превращения L^{n-Pr} ;

установлено, что благоприятными условиями для реализации стереохимической жесткости комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ациклическими нитроксилами и присущих им множественных фазовых трансформаций служат одновременное присутствие в твердой фазе как иона $\text{Cu}(\text{II})$, так и ациклического нитроксила, координированного радикальным фрагментом.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

получены фундаментальные знания о методах синтеза новых органических лигандов, координационных соединений, их кристаллических структурах и физико-химических свойствах;

установлены условия возникновения стереохимической жесткости комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ациклическими нитроксилами и *сделан вывод* о необходимости одновременного присутствия в твердой фазе как иона $\text{Cu}(\text{II})$, так и ациклического нитроксила, координированного радикальным фрагментом;

исследованы фазовые превращения комплексов, представляющие ценную информацию для разработки теории фазовых переходов в гетероспиновых системах.

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

разработаны методики синтеза новых парамагнитных и диамагнитных органических лигандов и координационных соединений $\text{M}(\text{hfac})_2$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}$) с ними, которые носят общий характер, что дает возможность их использования исследователям, работающим в области дизайна молекулярных магнетиков;

получены данные о магнитно-структурных корреляциях, потенциально позволяющие прогнозировать направленный синтез гетероспиновых координационных соединений с заданными магнитными свойствами;

выявлены особенности фазовых превращений монокристалл-монокристалл, которые могут быть полезны в разработке фармацевтических продуктов, красителей и высокоэнергетических материалов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила высокий экспериментальный и теоретический уровень исследования, что подтверждается воспроизводимостью и согласованностью результатов, полученных с использованием различных высокочувствительных современных физико-химических методов исследования. Результаты работы многократно обсуждались на российских и международных конференциях, опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах, что свидетельствует о значимости и признании полученных данных мировым научным сообществом.

Личный вклад соискателя заключается в выполнении всего объема синтетической части работы, включающей разработку методик синтеза новых соединений, их получение и выделение, подбор условий для роста монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, подготовку образцов для физико-химических исследований и интерпретации их результатов. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, разработке плана исследований, обсуждении результатов работы, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертации.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: в работе не обсуждается род наблюдаемых фазовых переходов, в исследованиях не использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Соискатель Голомолзина И.В. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что наблюдаемые фазовые переходы являются переходами первого рода; исследуемые соединения являются малоустойчивыми, поэтому применение метода ДСК затруднительно.

На заседании 14 декабря 2022 г., протокол № 22, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу комплексов гексафторацетилацетонатов металлов первого переходного ряда (Cu(II), Zn(II) и Mn(II)) с нитроксильными производными пиразола и имидазола и изучению их фазовых и химических превращений, вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в область химии координационных соединений, в частности, в область молекулярного магнетизма, результаты которого могут быть использованы для целенаправленного получения новых материалов для создания спиновых датчиков, переключателей, устройств памяти, присудить Голомолзиной И.В. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 24 (двадцати четырех) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 24 (двадцать четыре), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
д.х.н., чл.-корр. РАН

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

14 декабря 2022 г

Подпись

ЗАВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИИХ СО РАН

« 14 »

ФЕДИНА В. П.

ПОТАПОВА А. С.

О. А. ГЕРАСЬКО

2022

