



УТВЕРЖДАЮ:
Директор МТЦ СО РАН
д.ф.-м.н. М.В. Федин

30 августа 2022 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук

о диссертации Голомолзиной Ирины Владимировны «Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.

Диссертация выполнена в лаборатории многоспиновых координационных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук. В период подготовки диссертации соискатель работал в данной лаборатории в должности лаборанта (с сентября 2014 г. по декабрь 2018 г.), младшего научного сотрудника (с января 2019 г. по настоящее время).

Научный руководитель – кандидат химических наук, Толстикова Святослав Евгеньевич, основное место работы: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, должность: с.н.с. лаборатории многоспиновых координационных соединений.

На заседании Ученого совета присутствовали: 38 сотрудников института и приглашенных, в том числе 10 докторов наук (академик Сагдеев Р.З., академик Овчаренко В.И., чл.-корр. Тулупов А.А., д.ф.-м.н. Федин М.В., д.х.н. Романенко Г.В., д.х.н. Центалович Ю.П., д.ф.-м.н. Лукзен Н.Н., д.ф.-м.н. Морозов В.А., д.ф.-м.н. Юрковская А.В., д.х.н. Артемьев А. В. - рецензент), 17 кандидата наук (к.х.н. Яньшолле Л.В., к.ф.-м.н. Вебер С.Л., к.х.н. Богомяков А.С., к.х.н. Кирютин А.С., к.х.н. Марюнина К.Ю., к.ф.-м.н. Яньшолле В.В., к.х.н. Фишман Н.Н., к.ф.-м.н. Жуков И.В., к.ф.-м.н. Летягин Г.А., к.х.н. Толстикова С.Е.,

к.х.н. Кузнецова О.В., к.х.н. Фокин С.В., к.х.н. Артюхова Н.А., к.х.н. Сковпин И.В., к.х.н. Чуканов Н.В., к.х.н. Буруева Д.Б.).

Вопросы задавали: академик Сагдеев Р.З. (Есть примеры в литературе аналогичных систем «Прыгающих кристаллов», полученных в других лабораториях?); **д.х.н. Центалович Ю.П.** (Нет ли противоречия и нарушения закона Аррениуса, что энергетический барьер между α - и β -[Cu(hfac)₂L^{5Im}] формами при понижении температуры уменьшается, хотя казалось, что должно быть наоборот?); **д.ф-м.н. Федин М.В.** (Можно ли при смешивании парамагнитных и диамагнитных лигандов влиять на фазовые превращения, возможно ли это технически? Интересно и перспективно проводить дальнейшие исследования в данной области изучения?); **к.х.н. Сальников О.Г.** (Прокомментировать подробно процесс восстановления на «Прыгающих» кристаллах?); **д.х.н. Артемьев А. В.** (Рассказать более подробно про химическую реакцию, что является движущей силой, предположить вариант протекания реакции, в котором происходит деароматизация?)

По итогам обсуждения представленной работы принято следующее заключение:

Актуальность работы

Химия гетероспиновых координационных соединений (КС) переходных металлов с органическими парамагнетиками относится к числу активно развивающихся направлений современной химии. Получены новые типы магнитоактивных соединений, насыщенных органическими компонентами, что придает им низкую плотность, эластичность, биосовместимость, растворимость в органических растворителях. Среди стабильных радикалов, используемых в качестве парамагнитных органических лигандов в гетероспиновых КС, наиболее представительными группами являются семихинолятные, вердазильные и нитроксильные радикалы (НР) как кинетически наиболее устойчивые. НР находят широкое применение, активно используются для органической спинтроники, создания спиновых датчиков, переключателей, устройств памяти.

Среди гетероспиновых соединений на основе КС переходных металлов с НР известны ферро- и ферримагнетики, комплексы, проявляющие подобные спиновым переходам эффекты, соединения, способные выполнять функцию переключателей и актуаторов, «дышащие кристаллы», природе которых присущи single-crystal-to-single-crystal (SC-SC) фазовые переходы, кристаллы, проявляющие механическую активность, соединения, способные выполнять функцию высоко чувствительных сенсоров на включенные молекулы растворителя или малые внутримолекулярные смещения, или/и внешнее гидростатическое давление. Это обуславливает актуальность изучения особенностей фазовых превращений в комплексах переходных металлов с НР, что особенно

важно в тех случаях, когда в круг исследования включаются достаточно мало изученные органические парамагнетики такие, например, как на основе ациклических НР, которым в настоящей работе уделено значительное внимание.

Научная новизна и практическая значимость проведенных исследований

Разработаны методики синтеза 8 новых органических лигандов: 1-этилимидазол-4(5)-ил замещенные ННР; 1-алкилпиразол-5-ил замещенные *трет*-бутилнитроксильные радикалы; 2,2-диметил-1-(1-алкил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-оны.

Синтезированы 19 новых гетероспиновых КС Cu(II), Zn(II), Mn(II); для всех кристаллических твердых фаз определена кристаллическая и молекулярная структура (для 6 соединений при разной температуре) и исследованы магнитные свойства в широком температурном диапазоне (2–320 К).

При изучении магнитных свойств КС α -[Cu(hfac)₂L^{5lm}]_∞ обнаружен ранее неизвестный эффект, который был назван «спиновый переход как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе».

Разработаны методики синтеза КС Cu(hfac)₂ с ациклическими нитроксилами 1-*R*-5-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)пиразолами (L^R) (R = Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr), стереохимическая нежесткость которых приводит в зависимости от условий проведения реакции к широкому разнообразию фаз, в которых могут реализовываться SC–SC превращения, в том числе и при комнатной температуре.

Показано, что полиморфные превращения не характерны для комплексов других металлов I-переходного ряда (Mn(II), Zn(II)) с исследованными ациклическими НР.

Установлено, что взаимодействие PL^{Et} (2,2-диметил-1-(1-этил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-он) и PL^{*n*-Pr} (2,2-диметил-1-(1-*n*-пропил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-он) – диамагнитных структурных аналогов соответствующих НР – с Cu(hfac)₂ приводит к образованию комплексов, для которых SC–SC переходы не наблюдаются.

В ходе проведенного исследования был обнаружен ранее неизвестный химический процесс: монокристалл [Cu(hfac)₂L^{*n*-Pr}]_∞ при T=303 К претерпевает самопроизвольное необратимое твердофазное превращение в полимерно-цепочечный комплекс [Cu(hfac)₂L^{*n*-Pr*}]_∞, в котором L^{*n*-Pr*} – продукт трансформации радикала, включающей окисление L^{*n*-Pr} и миграцию атома O_{NO} на гетероцикл, приводящую к образованию 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-она (L^{*n*-Pr*}) с изменением координации лиганда ионом Cu(II).

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов обеспечена высоким уровнем проведения исследований, согласованности экспериментальных данных с результатами высокочувствительных

физико-химических методов исследования. Корректность данных также подтверждается их воспроизводимостью. Результаты работы автор многократно обсуждала на отечественных и международных конференциях, а также они были опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах, что говорит об информативности, значимости и признании научным мировым сообществом полученных данных.

Теоретическая и практическая значимость работы

В ходе исследования были разработаны методики синтеза парамагнитных, диамагнитных органических лигандов и КС $M(hfac)_2$ ($M = Cu(II), Zn(II), Mn(II)$) с ними, которые носят общий характер, что дает возможность их использования исследователям, работающим в области дизайна молекулярных магнетиков.

Исследованные особенности превращений монокристалл-монокристалл могут послужить полезной информацией для специалистов, занимающихся разработкой фармацевтических продуктов, производством качественных продуктов питания, красителей и высокоэнергетических материалов.

Обнаруженная химическая реакция может оказаться полезной информацией при анализе каталитических трансформаций органических субстратов и понимании механизмов радикальных процессов, протекающих в живых организмах.

Полученные в ходе диссертационной работы данные по кристаллическим структурам новых соединений, депонированы в Кембриджской базе структурных данных и находятся в свободном доступе.

Личный вклад соискателя

Весь объем синтетической части работы, включающий разработку методик синтеза новых соединений, их получение, подбор условий для роста качественных монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, подготовку экспериментальных образцов для физико-химических измерений, интерпретацию результатов выполнен лично диссертантом. Автор принимал непосредственное участие в постановке задачи, разработке плана исследований, обработке полученных данных и обсуждении результатов работы, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертации.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем ученой степени

Основные материалы диссертационной работы достаточно полно изложены в 3 научных статьях в рецензируемых научных изданиях и 8 тезисах докладов на международных и всероссийских научных конференциях.

Все статьи опубликованы в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, и в изданиях, индексируемых в базе данных Web of Science:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Сагдеев Р.З., Толстиков С.Е., Фокин С.В., Обшарова И.В., Туманов С.В., Вебер С.Л., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Федин М.В., Третьяков Е.В., Халккроу 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., Bogomyakov A., Morozov V., Tumanov S., Minakova O., Veber S., Fedin M., Gromilov S., Romanenko G., 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., Akyeva A., Syroeshkin M., Egorov M., 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., doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00741.

Материалы диссертационной работы представлены в конференциях:

1. Обшарова И.В. Комплексы меди (II) с N- этилимидазолил-замещенным нитронилнитроксилом // Тез. докл. 53 Международная научная студенческая конференция, апрель 11-17 ,2015, Новосибирск — С. 124.
2. Обшарова И.В., Толстиков С.Е, Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Богомяков А.С., Фокин С.В., Овчаренко В.И. Синтез, строение и магнитные свойства новых комплексов меди(II) с N-этилимидазолил-замещенным нитронилнитроксилом //Тез. докл. Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2015, октябрь 5-9 ,2015, Бердск — С. 72.
3. Obsharova I.V., Tolstikov S.E., Fokin S.V., Tretyakov E.V., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I. Cu(II) complexes with N- ethylimidazolyl-substituted nitronyl nitroxide // Book of abstracts. VII International conference «High – spin molecules and molecular magnets». X Russian-Japanese workshop «Open shell compounds and molecular spin devices», September 19-23, 2016, Novosibirsk — P. 75.
4. Голомолзина И.В. Фазовые переходы в комплексах Cu(hfac)₂ с пиразол-5-ил-замещенными трет-бутилнитроксилами // Тез. докл. 59 Международная научная студенческая конференция, апрель 12-23, 2021, Новосибирск — С.58.
5. Голомолзина И.В. Фазовые переходы в комплексах Cu(hfac)₂ с пиразол-5-ил-замещенными трет-бутилнитроксилами // Тез. докл. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия», апрель 12-23, 2021, Москва — С.451.

6. Golomolzhina I.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Letyagin G.A., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I. INTRICATE TRANSFORMATIONS OF HETEROSPIN COMPLEXES // Book of abstracts international conference "HIGH-SPIN MOLECULES AND MOLECULAR MAGNETS", XIV Russian-Japanese workshop "OPEN SHELL COMPOUNDS AND MOLECULAR SPIN DEVICES« //August 16-20, 2021, Nizhny Novgorod-Novosibirsk — P. 45.
7. Golomolzhina I.V., Tolstikov S.E., Romanenko G.V., Letyagin G.A., Bogomyakov A.S., Ovcharenko V.I. SOPHISTICATED TRANSFORMATIONS OF HETEROSPIN COMPLEX // Book of abstracts International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021» // September 06-10, 2021, St Petersburg — P. 223.
8. Голомолзина И. В., Толстиков С.Е., Романенко Г.В., Летьягин Г.А., Богомяков А.С., Овчаренко В.И. ТРАНСФОРМАЦИИ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ // Всероссийская конференция «Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты» // декабрь 13-14, 2021, Москва — С. 25.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации И. В. Голомолзиной. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание работы.

Ценность научных работ соискателя заключается в получении фундаментальных знаний о новых фазовых превращений медь-нитроксильных систем. Высокую значимость научных работ подтверждает факт опубликования материалов в журналах, признанных научным сообществом, а также представление результатов работ в качестве устных докладов на конференциях.

Соответствие содержания диссертации избранной специальности

Диссертационная работа Голомолзиной Ирины Владимировны является существенным вкладом в развитие функционально-ориентированного синтеза в области молекулярного магнетизма. Диссертационная работа соответствует п. 1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 3 «Химическая связь и строение неорганических соединений», п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 1.4.1. – неорганическая химия (химические науки).

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации является сложившимся исследователем, способным развивать отдельные научные направления, ставить и решать научные задачи. Научные положения и выводы работы, выполненные Голомолзиной Ириной Владимировной не вызывают сомнений.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

В обсуждении работы выступили: рецензент д.х.н. **Артемьев А.В.**, научный руководитель д.х.н. **Толстикова С.Е.**, академик **Овчаренко В.И.**, академик **Сагдеев Р.З.**

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Голомолзиной Ирины Владимировны является важным вкладом в развитие области молекулярного магнетизма, выполнена на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. В ходе работы получены новые гетероспиновые соединения, демонстрирующие фазовые превращения. Диссертационная работа содержит достаточно большой объем материала, посвященный синтезу, как лигандам, так и гетероспиновым соединениям, а также описанию структур и магнитных свойств. Диссертация хорошо структурирована с четкой логикой изложения материала.

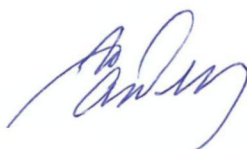
В качестве замечания высказано пожелание скорректировать выводы.

Диссертация «**Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений**» Голомолзиной Ирины Владимировны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

Присутствовало на заседании – 13 членов ученого совета из 18. Результаты голосования: «за» – 13 чел., «против» – нет, «воздержалось» – нет, протокол № 9 от 30 августа 2022 г.

Председатель
Академик РАН



/ Р.З. Сагдеев /

Ученый секретарь
МТЦ СО РАН



/ Л.В. Янышолё /