

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук **Голомолзиной Ирины Владимировны** «Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Комиссия диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН в составе: председателя – доктора химических наук **Артемьева Александра Викторовича**, членов комиссии – доктора химических наук, профессора РАН **Дыбцева Данила Николаевича** и доктора химических наук, доцента **Потапова Андрея Сергеевича** в соответствии с п. 31 Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденного приказом Минобрнауки России от 10 ноября 2017 г. № 1093 (в ред. от 07.06.2021 г.), на основании ознакомления с диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук **Голомолзиной Ирины Владимировны** и состоявшегося обсуждения приняла **следующее заключение:**

1. Соискатель ученой степени кандидата химических наук соответствует требованиям п.п. 2-4 Положения о присуждении ученых степеней (утв. Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.02.2013 г. № 842 в ред. от 20.03.2021 г.), необходимым для допуска его диссертации к защите.
2. Диссертация на тему «Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений» в полной мере соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки), к защите по которой представлена работа.
3. Основные положения и выводы диссертационного исследования отражены в 3 статьях, опубликованных Голомолзиной Ириной Владимировной в российских и международных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и индексируемых в международных информационно-библиографических системах Web of Science и Scopus, а также в тезисах 8 докладов на российских и зарубежных научных конференциях. Представленные соискателем сведения об опубликованных им работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации, достоверны.
4. Оригинальность текста диссертации составляет не менее 80 % от общего объема текста; цитирование оформлено корректно по всему тексту; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора либо источник заимствования, не обнаружено; научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, но без ссылок на соавторов, не выявлено. Текст диссертации, представленной в диссертационный совет, идентичен тексту диссертации, размещенной на официальном сайте ИНХ СО РАН.
5. В диссертационной работе были разработаны методики синтеза 19 новых гетероспиновых координационных соединений молекулярного или цепочечно-полимерного строения на основе гексафторацетилацетонатов металлов первого переходного ряда $M(\text{hfac})_2$ ($M = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}$) и нитроксильных производных пиразола и имидазола. Показано, что удлинение межмолекулярных контактов $O \cdots O$ между соседними нитроксильными группами в кристаллической упаковке комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{5\text{lm}})_2]$ ($\text{L}^{5\text{lm}} - 4,4,5,5\text{-тетраметил-2-(1-этилимидазол-5-ил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил}$) является критичным для проявления хемомеханической активности и приводит к ее исчезновению. Установлено, что гетероспиновый комплекс $\alpha\text{-}[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{lm}}]_{\infty}$, при температуре ниже 75 К претерпевает необратимый фазовый переход в $\beta\text{-}[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{lm}}]$, что сопровождается изменением цвета кристаллов и значительным уменьшением величины эффективного магнитного момента.

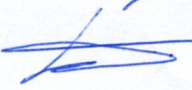
Данный, ранее неизвестный эффект, был назван «спиновый переход как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе». Получено новое семейство комплексов на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ и ациклических нитроксидов – 1-*R*-5-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)пиразолами (L^{R}) ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, i\text{-Pr}$). Показано, что для данного семейства гетероспиновых соединений характерно проявление стереохимической лабильности, приводящей к образованию полиморфных модификаций, переход между которыми на макроуровне может выражаться в самопроизвольных или инициируемых внешним воздействием механических эффектах и/или смене цвета. В ходе проведенного исследования впервые было зарегистрировано протекание химической реакции в монокристалле $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$, которая приводит к образованию монокристалла $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{n\text{-Pr}})^*]_{\infty}$ полимерно-цепочечного строения, с диамагнитным лигандом 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-оном ($\text{L}^{n\text{-Pr}*}$), являющимся продуктом превращения $\text{L}^{n\text{-Pr}}$. Установлено, что замена ациклических нитроксильных радикалов (L^{R}) на диамагнитные структурные аналоги – 2,2-диметил-1-(1-*R*-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-оны (PL^{R} , $\text{R} = \text{Et}, n\text{-Pr}$) в результате проведения реакции с $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ приводит к образованию комплексов ($[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{PL}^{\text{Et}}]_{\infty}$, $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$ и $[(\text{Cu}(\text{hfac})_2)_3(\text{PL}^{n\text{-Pr}})_2]$), для которых не наблюдается трансформаций монокристалл-в-монокристалл. Было показано, что для комплексов $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ с исследованными ациклическими нитроксильными радикалами ($[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$, $[\text{Zn}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_2$, $[\text{Mn}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$) полиморфные превращения не характерны. Результаты диссертационной работы вносят важный вклад в синтетическую химию координационных соединений, а также могут быть полезны специалистам, занимающимся разработкой фармацевтических препаратов, красителей, высокоэнергетических материалов и сенсоров.

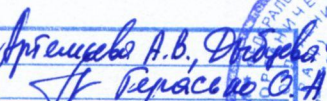
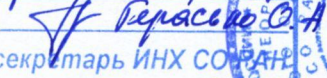
Комиссия рекомендует:

1. Принять к защите на диссертационном совете 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук **Голомолзиной Ирины Владимировны** «Синтез гетероспиновых комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с нитроксидами и особенности их фазовых превращений».
2. Утвердить официальными оппонентами:
 - **Шестопалова Михаила Александровича**, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией биоактивных неорганических соединений ФГБУН Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН), г. Новосибирск.
 - **Николаевского Станислава Александровича**, кандидата химических наук, научного сотрудника ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», г. Москва
3. Утвердить в качестве ведущей организации **ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»**, г. Нижний-Новгород.


д.х.н. **Артемяев Александр Викторович**

д.х.н., профессор РАН **Дыбцев Данил Николаевич**


д.х.н., доцент **Потапов Андрей Сергеевич**

Подпись 
заверяю 
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
" 11 " 10 2022

