

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Н.А. Артюховой «Синтез и физико-химическое исследование спироциклических нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда и комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с ними», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук

(специальность 02.00.01 – неорганическая химия)

Диссертационная работа Н.А. Артюховой включает в себя разделы, которые можно отнести к органической химии (синтез нитронилнитроксильных радикалов), химии координационных соединений (синтез разнолигандных комплексов бис(гексафторацетилацетонато)меди(II) со стабильными радикалами), а также элементы физико-химических исследований полученных соединений. Затронутые в работе разделы химии весьма обширны и имеют достаточно продолжительную историю; комплексы типа  $\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{NNR})$  прошли путь от модельных объектов для магнетохимии до молекулярных магнетиков и веществ, демонстрирующих нетривиальные фазовые переходы, зачастую сопряженные с термохромизмом. Как продемонстрировано в рецензируемой работе, возможности органической химии в синтезе нитронилнитроксильных радикалов далеко не исчерпаны, что и позволило ставить задачи по синтезу новых координационных соединений. На наш взгляд, такого рода исследования обладают чертами новизны и актуальности.

Диссертационная работа изложена на 129 страницах (112 ссылок, 107 рисунков, 11 таблиц) и имеет традиционную структуру. Она начинается с введения, в котором постулируется актуальность темы, научная новизна, формулируются цели работы и положения, выносимые на защиту. Затем следует достаточно компактный литературный обзор (41 стр., 90 ссылок), в котором, главным образом, рассматриваются литературные данные по синтезу некоторых нитронилнитроксильных радикалов, координационных соединениях бис(гексафторацетилацетонато)меди(II) с нитронилнитроксильными радикалами, а также дается краткая сводка по перспективам применения нитроксильных радикалов в ЯМР-томографии (ЭПР-томография не рассматривается). В целом, литературный обзор позволяет составить представление о состоянии данной области химии и позиционировать место рецензируемого исследования, хотя, на наш взгляд, требует определенного знакомства читателя с предметом.

Далее следует собственно экспериментальная часть (13 стр.), в которой приводятся методики синтеза новых спироциклических нитронилнитроксильных радикалов, их комплексов с гексафторацетилацетонатом меди(II), их некоторые характеристики, а также

дается сводка использованных физико-химических методов. Можно отметить, что использованный набор методов достаточно хорошо соответствует объектам и целям исследования.

Наконец, страницы 70-112 занимает глава «Результаты и обсуждение». Достаточно неожиданно, она начинается с раздела, посвященного исследованию физико-химических свойств одного из радикалов, и только затем следует обсуждение синтеза (и свойств) собственно радикалов и их комплексов. Эта глава может быть поделена на две больших части: пиразол-замещенные радикалы и их комплексы, и пиридил-производные и их комплексы.

Из результатов первой части можно отметить синтез комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$  «голова-хвост», обладающего резко выраженным неклассическим спиновым переходом (отслеженным методами магнетохимии и ИК-спектроскопии), сопровождаемым термохромизмом (коричневый $\leftrightarrow$ синий). Укажем также, что параметры спинового перехода для указанного соединения оказались чувствительны к приложению умеренного (в пределах 500 бар) внешнего давления.

Во втором разделе, на наш взгляд, представляет интерес синтез комплекса  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с  $\text{L}^{\text{Py}}$  стехиометрии 4:2, в котором цикл  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  дополнительно декорирован двумя экзоциклическими фрагментами  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ . Это соединение тоже демонстрирует резко выраженный неклассический спиновый переход, сопровождаемый термохромным переходом красный $\leftrightarrow$ зеленый.

Для оппонента очевидно, что диссертация содержит достаточный для квалификационной работы объем новых результатов, интересных как с точки зрения химика-синтетика, так и в части физико-химических свойств полученных соединений. Вместе с тем, нельзя не отметить, что изложение материала страдает значительным количеством недостатков, от опечаток и неточностей до ошибок. Ниже перечислены наиболее существенные, на наш взгляд, замечания.

1. Среди положений, выносимых на защиту, значится «разработка методик выращивания ННР и гетероспиновых КС в виде монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа». Никаких новых «методик» оппонентом обнаружено не было, примененные приемы тривиальны и давно известны.
2. В тексте диссертации (в т.ч. вывод 5) неоднократно упоминается возможность применения одного из синтезированных комплексов в качестве датчика давления. Однако, никаких соображений о способе считывания показаний такого гипотетического датчика не приводится.

3. На странице 23 литературного обзора данные о разделении оптических изомеров с помощью ВЭЖХ-хроматографии. Это, очевидно, невозможно без использования хирального сорбента, о чем нет никаких указаний.
4. Перечень очевидных ошибок: а) «сокращение межмолекулярных расстояний от 2.39 до 2.46» (с. 44); «ферромагнитный характер ... (рис. 57 с)» (с. 50). – из рисунка очевидно, что взаимодействия носят антиферромагнитный характер; «Рис. 60. Схема восстановления НР» (с. 53) – на схеме изображено диспропорционирование; «давление 5 тонн» (с. 59) – давление не измеряется в тоннах; «Фактически, с момента возникновения химии стабильных свободных радикалов предпринимались многократные попытки их использования в качестве контрастных средств» (с. 70) – очевидно, автор диссертации не слишком знаком с историей вопроса. Первые стабильные свободные радикалы органической природы были описаны на рубеже XIX-XX веков, до открытия магнитного резонанса пройдет еще почти полвека; «с сильным ферромагнитным обменом» (с. 105) – величина в  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  определенно таковым не является.
5. При обсуждении структурной динамики сольватов комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyMe}}]_2$  для молекул типа В группа N-O указана как экваториальная на с. 107, и как аксиальная на с. 109.
6. Для радикала  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  на с. 111 указан магнитный момент 1.63 МБ. Это значение плохо согласуется с теорией, так как, принимая молекулярный вес примесей близким к таковому для радикала, чистота продукта не лучше 90%. Контролировалась ли она независимо?
7. «Было установлено, что ИК-спектры соединения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_\infty$  для монокристалла и таблеточного образца близки, что позволяло дальнейшие эксперименты проводить на монокристаллических образцах» (с. 85). Поскольку речь идет о фазовых переходах, принципиально важен фазовый состав образца. Судя по данным, приведенным в экспериментальной части, ИК-спектры регистрировались в области внутримолекулярных колебаний. Таким образом, они мало информативны касательно фазового состава поликристаллического и монокристаллического образцов. Следует отметить, что метод порошковой дифрактометрии, незаменимый в случае реализации разных фаз в одной системе, автором практически не применялся.
8. Непонятна причина появления ссылки 104 – в цитируемой статье описывается миссия марсохода Spirit. Внимательно изучив эту публикацию, оппонент не сумел обнаружить какую-либо связь с содержанием диссертационной работы.
9. Оппоненту, к сожалению, не удалось оценить основное содержание раздела 3.1 и связанного с ним вывода 3. В этом разделе главным образом обсуждается кинетика

восстановления одного из нитронилнитроксильных радикалов аскорбиновой кислотой, но

отсутствует кинетическая схема процессов. Приведенное значение константы скорости  $760 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  не больше, как написано в диссертации, а меньше значений констант скорости двух последовательных ступеней восстановления радикала, приведенных в цитируемой литературе (ссылка 100).

Несмотря на приведенные замечания, диссертационная работа Н.А. Артюховой заслуживает положительной оценки. Результаты, в целом, достоверны, а сделанные выводы – в большинстве своем обоснованы. Работа удовлетворительно апробирована (2 статьи в журналах, входящих в список ВАК, доклады на 13 конференциях). Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия. Автореферат полностью отражает основные результаты диссертационной работы и обосновывает выводы защищаемых положений.

Диссертация удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.

Соискатель Н.А. Артюхова заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений  
ИНХ СО РАН

к.х.н.

2 декабря 2016 г.

А.Б. Бурдуков

Почтовый адрес: 630090 Новосибирск, пр-т Лаврентьева 3, ИНХ СО РАН

Тел. +7(383)316-51-43

Электронная почта: [lsc@niic.nsc.ru](mailto:lsc@niic.nsc.ru)

Подпись \_\_\_\_\_  
завещаю \_\_\_\_\_  
Ученый секретарь ИНХ СО РАН  
" 02 " 12 / 2016 г.

