

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук (**ИНХ СО РАН**), ФАНО России
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Артюховой Натальи Андреевны**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 21 декабря 2016 года № 17

О присуждении *Артюховой Наталье Андреевне*, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Синтез и физико-химическое исследование спироциклических нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда и комплексов $Cu(hfac)_2$ с ними*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите *12 октября 2016 г., протокол № 11*, диссертационным советом Д 003.051.01 на базе ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН) (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012г. № 105/нк).

Соискатель *Артюхова Наталья Андреевна*, 1991 года рождения, на момент защиты диссертации работает в лаборатории многоспиновых координационных соединений Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» (**МТЦ СО РАН**) в должности младшего научного сотрудника. В период подготовки диссертации с сентября 2013 г. по декабрь 2016 г. обучалась в очной аспирантуре МТЦ СО РАН. В 2013 году соискатель окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский национальный исследовательский университет (**НГУ**) по специальности – химия.

Диссертация выполнена в лаборатории многоспиновых координационных соединений в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель – академик *Овчаренко Виктор Иванович* работает в должности директора МТЦ СО РАН.

Официальные оппоненты:

– *Артемов Александр Викторович*, гражданин России, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории неопределенных гетероатомных

соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск;

– *Бурдуков Алексей Борисович*, гражданин России, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск дали **положительные отзывы** о диссертации.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) в своем **положительном заключении**, утвержденном директором ИОНХ РАН чл.-к. РАН Ивановым Владимиром Константиновичем и составленном д.х.н., профессором РАН старшим научным сотрудником лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН Кискиным Михаилом Александровичем и к.х.н. научным сотрудником этой же лаборатории Николаевским Станиславом Александровичем, и указала, что «...диссертация Н.А. Артюховой является полностью законченным научным трудом». Отзыв о диссертационной работе Артюховой Н.А. обсужден и одобрен на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол № 4 от 29 ноября 2016 г).

По теме диссертации соискатель имеет 3 опубликованные работы: из них 1 статья в российском рецензируемом журнале, входящем в перечень ВАК РФ и 2 статьи в международном журнале, все публикации входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 23 стр. (1,4 печ. л.), 17 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и семинаров.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. **Артюхова Н.А., Марюнина К.Ю., Фокин С.В., Третьяков Е.В., Романенко Г.В., Полушкин А.В., Богомяков А.С., Сагдеев Р.З., Овчаренко В.И** Спироциклические производные нитронилнитроксилов в дизайне гетероспиновых комплексов Cu^{II} , проявляющих спиновые переходы // *Изв. АН. Сер. химич.* – 2013. – № 10 – С. 2132-2140.

2. **Tolstikov S.E., Artiukhova N.A., Romanenko G.V., Bogomyakov A.S., Zueva E.M., Barskaya I.Yu., Fedin M.V., Maryunina K.Yu., Tretyakov E.V., Sagdeev R.Z., Ovcharenko V.I.** Heterospin complex showing spin transition at room temperature // *Polyhedron.* – 2015. – V. 100. – P. 132-138.

3. **N. A. Artiukhova, G. V. Romanenko, A. S. Bogomyakov, I. Yu. Barskaya, S. L. Veber, M. V. Fedin, K. Yu. Maryunina, K. Inoue and V. I. Ovcharenko** $\text{Cu}(\text{II})$

complex with nitronyl nitroxide whose paramagnetism is suppressed by temperature decrease and/or pressure increase // J. Mater. Chem. C. – 2016. – V. 4. – P. 11157-11163.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 12 отзывов. Все отзывы положительные, 7 отзывов – с замечаниями. Отзывы поступили: от *д.х.н. Бубнова М.П.* ведущего научного сотрудника лаборатории химии элементоорганических соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН; от *д.х.н., профессора РАН Поддельского А.И.*, ведущего научного сотрудника лаборатории химии элементоорганических соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН; от *к.х.н. Куропатова В.А.*, старшего научного сотрудника лаборатории химии элементоорганических соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН; от *д.х.н. Старикова А.Г.*, ведущего научного сотрудника отдела физической органической химии Южного научного центра РАН; от *д.х.н, доцента Розенцвейга И.Б.*, исполняющего обязанности заместителя директора ФГБУН Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН; от *д.х.н. Доброхотовой Ж.В.*, главного научного сотрудника ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН; от *к.ф.-м.н. Миронова В.С.* ведущего научного сотрудника лаборатории рентгеноструктурного анализа ФГБУН Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН; от *чл.-к. РАН, профессора Кукушкина В.Ю.*, зав. кафедры физической органической химии Института химии СПбГУ и *к.х.н. Цховребова А.Г.*, старшего научного сотрудника Института химии СПбГУ; от *к.х.н. Корчагина Д.В.*, старшего научного сотрудника ФГБУН Института проблем химической физики РАН и *д.х.н. Чапышева С.В.*, главного научного сотрудника ФГБУН Института проблем химической физики РАН; от *к.х.н., доцента Мажукина Д.Г.*, зав. лабораторией промежуточных продуктов ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН; от *д.х.н., профессора, чл.-к. НАН Украины Павлищука В.В.*, зам. директора по научной работе Института физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины; от *д.х.н. Колотилова С.В.*, зав. отдела пористых веществ и материалов Института физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины.

Замечания к автореферату сформулированы по терминологии, используемой автором. Замечаний к выводам и защищаемым положениям нет. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Н.А. Артюховой **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор – Н.А. Артюхова – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области координационной химии и исследования многоспиновых и координационных соединений, значимым вкладом ведущей организации в области получения органических лигандов, что подтверждается наличием публикаций оппонентов и ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– *разработаны* методики синтеза 9 новых спироциклопентил-замещенных нитронилнитроксильных радикалов (ННР) 2-имидазолинового ряда с гетероциклическими заместителями (производными имидазола, пиразола и пиридина), а также 16 гетероспиновых комплексных соединений (КС) $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с этими ННР;

– для всех твердых фаз соединений *определена* молекулярная и кристаллическая структура (для 9 соединений при нескольких значениях температуры) и изучены магнитные свойства в интервале 2–300К;

– *показано*, что имидазол-содержащий ННР обладает кинетической устойчивостью в водном растворе, в том числе в присутствии в растворе аскорбиновой кислоты, что делает перспективным использование данного соединения в качестве контрастного агента для магнитно-резонансной томографии (МРТ) живых организмов;

– *установлено*, что взаимодействие бис(гексафторацетилацетонато) меди (II) ($\text{Cu}(\text{hfac})_2$) с 2-(1-R-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксилами приводит к образованию цепочечно-полимерных КС с мостиковыми молекулами нитроксила, которые координированы к атому Cu атомом O группы NO и атомом N пиразольного фрагмента;

– *найденно*, что цепочечно-полимерный комплекс $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 2-(1-этилпиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом способен претерпевать термически индуцируемый спиновый переход. Обнаружена высокая чувствительность параметров данного спинового перехода к гидростатическому давлению, что служит благоприятным фактором для использования как данного соединения, так и других гетероспиновых КС Cu(II) с ННР в качестве датчиков давления;

– *продемонстрировано*, что ряд КС $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с 4R-пиридин-3-ил замещенными ННР 2-имидазолинового ряда, отличающимися заместителем в 4-ом положении пиридинового цикла (H, Me, Et), способен претерпевать спиновые переходы. Показано, что изменение окружения 14-членного металлоцикла, содержащего обменно-связанные парамагнитные центры, может служить инструментом управляемого воздействия на температуру спинового перехода.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

расширен круг магнитоактивных гетероспиновых КС, входящих в базу данных по разработке методов управляемого химического воздействия на физические характеристики спиновых переходов в гетероспиновых системах;

для гетероспинового комплекса Cu(II) с ННР обнаружена аномально высокая чувствительность параметров спинового перехода к внешнему давлению;

полученные данные могут быть использованы при разработке теории фазовых переходов в гетероспиновых системах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что: методики получения новых органических парамагнетиков и КС Cu(hfac)₂ с ними носят общий характер, и могут быть полезны исследователям, работающим в области дизайна гетероспиновых соединений; найденные магнитно-структурные корреляции позволяют в перспективе прогнозировать целенаправленный синтез гетероспиновых КС с заранее заданными магнитными свойствами.

Обнаруженная при исследовании комплекса Cu(hfac)₂ с 2-(1-этилпиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидом высокая чувствительность параметров спинового перехода к гидростатическому давлению демонстрирует принципиальную возможность использования гетероспиновых КС переходных металлов с НР в качестве датчиков давления.

Синтезированный спин-меченый имидазол обладает высокой кинетической устойчивостью в воде, в том числе при нагревании, что делает возможным его применение в качестве органического контрастного агента для МРТ.

Результаты рентгеноструктурного исследования новых ННР и гетероспиновых КС вошли в активно используемую научной общественностью Кембриджскую базу структурных данных (CCDC) и могут быть полезны другим исследователям.

Достоверность и надежность результатов исследования Достоверность представленных результатов основывается на высоком уровне проведения исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью различных физико-химических методов (элементный анализ, РСА, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопия, метод статической магнитной восприимчивости). Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в научных журналах и автор многократно обсуждала их на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области молекулярного магнетизма.

Личный вклад соискателя состоит в том, что: весь объем экспериментальных данных по разработке методик синтеза новых соединений,

подбору оптимальных условий для роста качественных монокристаллов,

идентификации новых соединений, подготовке образцов для физико-химической характеристики выполнен лично соискателем. Автор участвовала также в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировке выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Диссертационный совет Д 003.051.01 на заседании 21 декабря 2016 г., протокол №17 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, т.е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержатся решения задач, имеющих существенное значение в области химии координационных соединений и принял решение присудить *Артюховой Наталье Андреевне* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 28 (двадцати восьми) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав диссертационного совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 28 (двадцать восемь), против присуждения учёной степени – 0 (нет), недействительных (бланков) – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН

Ученый секретарь
д.ф.-м.н.
21.12.2016 г.



Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь

Надолинный Владимир Акимович