

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Замниус Екатерины Анатольевны

«Координационные соединения меди(II) с ацилдигидразонами аминокислот», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Разработка методов синтеза комплексов металлов с заданными свойствами является актуальным направлением в рамках современных задач неорганической химии по получению функциональных материалов. Синтез и исследование строения и физико-химических свойств магнитоактивных комплексов на основе парамагнитных ионов металлов и корреляции «структура-свойство» на основе полученных данных позволяют прогнозировать дальнейшие исследования по получению молекулярных магнетиков, в которых могут проявляться антиферро- или ферромагнитные обменные взаимодействия, переходы в магнитоупорядоченное состояние, петля гистерезиса. В настоящей работе проведены исследования по синтезу комплексов меди(II) на основе ацилдигидразонов аминокислот. Выбор объектов исследования определен малым количеством данных по соединениям с такими органическими лигандами, широкими возможностями модификации функциональных фрагментов (донорных групп, ответственных за связывание с ионами металлов и мостиковых фрагментов, определяющих расстояние и силу обменных взаимодействий между ионами металлов) органических лигандов. В связи с этим представленная работа, посвященная синтезу и исследованию особенностей строения и физико-химических свойств биядерных координационных соединений меди(II) с ацилдигидразонами аминокислот представляет собой *актуальную задачу* современной неорганической химии.

Диссертационная работа Замниус Е.А. написана по традиционному плану, она изложена на 126 страницах и состоит из введения, 5 глав, выводов, списка цитируемой литературы (110 наименования) и включает 12 таблиц и 54 рисунка.

Во *введении* сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы.

В *главе 1* изложены литературные данные о подходах к синтезу полиядерных комплексов на основе гидразонов дикарбоновых кислот и ионов переходных металлов. Автор уделил особое внимание строению и магнитным характеристикам комплексов, описанных в литературе. Приведенный литературный обзор охватывает широкий круг известных соединений и позволяет оценить актуальность и потенциальную значимость исследований, проведенных в работе Замниус Е.А.

В *главе 2* автор приводит основные результаты по синтезу полученных в работе соединений и их физико-химических исследований.

В *главе 3* диссертации излагаются используемые синтетические подходы целевых координационных соединений, описание их строения, результатов ЭПР и магнетохимических исследований.

Заключительная часть работы представлена *выводами* на основе полученных результатов и обобщающим заключением.

Диссертационное исследование выполнено на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Из полученных результатов следует особенно отметить следующие:

Синтезированы и изучены спейсерированные биядерные комплексы, содержащие катионы меди(II), связанные двумя алифатическими мостиками. Для спейсерированных комплексов меди(II) с ацилгидразонами алифатических дикарбоновых кислот обнаружено образование димерных или полимерных ассоциатов за счет дополнительных взаимодействий между ионами меди и атомами кислорода фенолятных фрагментов лигандов соседних молекул комплекса.

Показано, что в ЭПР спектрах растворов исследуемых биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, указывающая на реализацию слабых спин-спиновых обменных взаимодействий между ионами металлов, расстояния между которыми составляют 6 – 10 Å.

Показано, что биядерные комплексы меди(II) с диацилгидразонами иминодиуксусной кислоты могут быть использованы в качестве исходных для направленного синтеза линейных трехметалльных соединений.

Существенных замечаний к работе нет, однако есть ряд комментариев и вопросов, которые носят исключительно рекомендательный характер и не снижают общее хорошее впечатление от исследования.

1. Страница 6. Наверное, автор ошибся говоря, что между парамагнитными центрами могут реализовываться «корпоративные» эффекты, скорее всего кооперативные, т.е. совместные, объединенные.
2. Часто по тексту встречается орфографическая ошибка в слове четырёхъядерный (четырёхядерный) (стр. 16, 30). Дополнительно к этому рекомендую использовать классическую аббревиатуру ядерности комплексных соединений: тетра-, окта-, эннеаядерные и др. Еще одна ошибка - в слове «антиферромагнитный» (антифферромагнитный) (стр. 28).
3. Следует придерживаться принципов описания строения комплексных соединений: атомы металла не координированы донорными атомами лигандов, а наоборот, они координируют лиганды (стр. 23).
4. В тексте встречаются несколько неудачных выражений:  
 «ядерный остов» (стр. 23), вместо него можно было бы использовать «металлоостов»;  
 «полости сеток» (стр. 28), которое лучше всего было бы заменить на «полости между сетками»;  
 «быстрый рост» в контексте изменения магнитного момента;  
 словосочетание «гетеротриядерные» (вывод 6), которое можно было бы заменить на «трехметалльные»
5. Так же присутствуют ошибки технического плана:  
 Ошибка в обозначении знака обменного интеграла с ферромагнитным типом:  
 $-J = 7.2 \text{ см}^{-1}$  (стр. 28).  
 На странице 85 вместо  $\chi$  приведена ссылка на значение  $\chi T$ .
6. На странице 36 при подведении итогов литературного обзора автором предположено, что использование гидразонов позволит получать новые полядерные кластеры, несмотря на то, что ни одного кластера в литературном обзоре и полученных результатах не представлено. Следует различать понятия кластера и комплекса, которые отличаются наличием или отсутствием связи металл-металл.
7. Насколько эффективны обмены между ионами меди(II) в димерных фрагментах  $\text{Cu}_2\text{O}_2$  через орбитали  $d_z^2$ ? Возможны ли в таких случаях

взаимодействия между электронами по типу дипольного взаимодействия и каков их вклад?

8. Пытался ли автор повысить растворимость соединений **10** и **12** за счет введения анионов  $\text{PF}_6$ ,  $\text{NO}_3$  и других?
9. В силу присутствия в составе соединения двух типов ионов металлов следует пересчитать магнитные свойства **20** по причине отличия  $g$ -факторов для меди(II) и никеля(II).

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают общей оценки работы и не вызывают сомнений в высоком уровне квалификации автора.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания в Московском государственном университете, Санкт-Петербургском государственном технологическом университете, Новосибирском государственному университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и других учреждениях.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 7 статьях в научных журналах, 5 из которых опубликованы в изданиях, рекомендованных и определенных перечнем ВАК и в 4 тезисах докладов научных конференций. Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов. По актуальности, новизне и значимости полученных результатов, уровню решения научной задачи, практической значимости полученных результатов диссертационная работа Е.А. Замниус отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” (Постановление Правительства Российской

Федерации от 24.09.2013 г. № 842), а ее автор Замниус Екатерина Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,  
старший научный сотрудник  
Лаборатории химии координационных  
полиядерных соединений Института общей  
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук,  
доктор химических наук  
Кискин Михаил Александрович

119991, Москва, Ленинский просп., 31  
Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: [mkiskin@igic.ras.ru](mailto:mkiskin@igic.ras.ru)

Кискин М.А. \_\_\_\_\_

«30» октября 2015 г.

**Подпись М.А. Кискина заверяю.**

