

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе Рюш Ирины Олеговны
на тему:

«КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01– неорганическая химия.

Диссертационная работа Рюш Ирины Олеговны посвящена синтезу комплексов переходных металлов со спейсерируемыми лигандами. То есть с лигандами, в которых два (или более) одинаковых полифункциональных фрагмента соединены мостиковой группировкой. Одним из главных признаков лигандов, использованных в данной работе, является неизменность строения полифункционального хелатирующего фрагмента и регулируемая длина полиметиленового мостикового фрагмента, в котором количество метиленовых групп спейсера может изменяться от 0 до 4. Следует отметить, что даже для относительно немногочисленных известных случаев, когда два одинаковых хелатирующих или более сложных фрагмента, связаны непосредственно друг с другом, наблюдается образование комплексов совершенно иного строения, чем в случаях лиганда, построенного на основе только одного фрагмента. При этом появление «простейшего» алифатического спейсера дает, как правило, несколько типов разных комплексов по мере возрастания его длины. Это хорошо иллюстрируется даже в ряду таких простых соединений как монокарбоновые кислоты и «спейсерируемые» производные: щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая кислота и т. д. Изучение объектов, подобных тем, что синтезированы и исследованы в данной работе очень полезно для широкого круга специалистов. Полученные результаты показывают перспективы, которые, как правило, отсутствуют в работах с использованием «обычных» лигандов. Поэтому **актуальность** диссертационной работы Ирины Олеговны Рюш не вызывает сомнений как с точки зрения важности синтеза подобных спейсерируемых лигандов, так и с точки зрения синтеза координационных соединений на их основе.

Научная новизна работы заключается в разработке методик синтеза координационных соединений бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ила) и бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)алканов с солями никеля(II), кобальта(II), железа(II) и меди(II). Автором получены и охарактеризованы 29 новых координационных соединений. Установлены факторы, определяющие особенности строения комплексов со спейсерируемыми пиридилтриазолами. Впервые при исследовании реакции нитрата

никеля с лигандом, содержащим один метиленовый спейсер между 2-пиридилтриазольными фрагментами, получен восьмиядерный комплекс. Взаимодействием 1,2-бис (5-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этана с перхлоратом меди(II) в щелочной среде, был синтезирован гетерометаллический натрий-медный комплекс, нового структурного типа. Проанализированы магнитные свойства полиядерных координационных соединений на основе спейсированных пиридилтриазолов и показана возможность реализации обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик.

Практическая значимость результатов заключается в разработке эффективных методик синтеза новых координационных соединений, в установлении влияния длины алкильного мостика между пиридилтриазольными фрагментами, соотношения реагентов, природы металла и противоиона на структуры полученных комплексов. Результаты работы могут быть использованы при синтезе новых координационных соединений с заданной ядерностью. Материалы диссертации используются при чтении лекций дисциплин "Строение молекул" и "Координационная химия" основной профессиональной образовательной программы 04.03.01 Химия на факультете биологии и химии Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

Диссертация изложена на 150 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, содержит 89 рисунков, 4 таблицы и список литературы (112 наименований). Основное содержание работы изложено в 4 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК. Основные положения работы представлены на 4 конференциях всероссийского и международного уровней.

Автору в полной мере удалось продемонстрировать главную идею исследования. Обсуждение полученных результатов начинается с комплексов на основе димеризованного лиганда без мостиковой группировки. Далее по мере увеличения мостикового алкильного фрагмента ситуация развивается очень динамично. Появление метиленового спейсера приводит к появлению новых структурных типов полиядерных комплексов. Переход к этиленовому мостиковому фрагменту приводит к формированию моноядерных комплексов. Дальнейшее увеличение длины спейсера снова приводит к формированию полиядерных структур с новыми особенностями. Лиганды, использованные для синтеза координационных соединений переходных металлов, могут быть координированы в нейтральной или анионной форме. Это, естественно приводит к образованию различных соединений. Структурное разнообразие полученных соединений было бы гораздо интереснее, если бы в работе в большей степени использовались соли

слабых кислот. Это в какой-то степени иллюстрирует комплекс с оксалатным анионом. Но это скорее возможность, которую пока не использовали, чем повод для замечания.

Очень интересные возможности показывает синтез гетерометаллического натрий-медного комплекса. Вероятно, использование гетерометаллических исходных соединений было бы очень полезно для получения подобных продуктов. Еще одним подходом к синтезу гетерометаллических комплексов могла бы быть возможно реакция между однотипными комплексами меди и какого-то из других выбранных диссертантом переходных металлов. «Прототипом» гетерометаллического комплекса является смешанновалентный комплекс, в котором сочетаются атомы кобальта (+2) и (+3). Подобного типа соединения можно было попытаться выделить, действуя солями железа(+3) или хрома(+3) на полученные комплексы двухвалентных металлов.

Синтез комплекса с мостиковым оксалатным анионом, возможно, показывает на то, что оксалаты могли бы быть интересными исходными продуктами для продолжения исследований диссертанта.

Обычно хорошая диссертация читается с интересом, и при этом возникают различные идеи, которые можно было бы сформулировать как замечания по поводу некоторых упущений диссертанта. Однако в таком случае следует помнить, что у автора были свои планы и многие перспективы развития исследований становятся видны только тогда, когда работа уже выполнена. Поэтому в качестве рекомендаций можно высказать ряд соображений, которые не являются замечаниями, поскольку появление новых перспектив продолжений говорит только в пользу данной работы. Очень интересные результаты могут быть получены при использовании в качестве исходных продуктов комплексов с координированными N-донорными лигандами, такими как пиридин, триэтиламин, этилендиамин и даже 2,2'-дипиридил. Используемые в данной работе лиганды несомненно перспективны для синтеза гетерометаллических соединений, поэтому их тоже можно было использовать в качестве исходных продуктов. Не менее интересны реакции переметаллирования полученных комплексов.

В целом работа производит очень хорошее впечатление, очевидна и научная новизна полученных результатов и хорошо видна перспективность развития исследований по нескольким направлениям.

При чтении работы возникло несколько замечаний:

1. При сообщении о факте установления строения какого-либо нового соединения диссертант неоднократно начинает это с указания о наличии данных методов, для которых требуется интерпретация и зачастую достаточно непростое обоснование правильности сделанных выводов. Однако далее сообщается, что строение комплекса было установлено

методом РСА. С этого надо и начинать описание строения полученного нового соединения. При этом даже наличие каких-либо противоречивых данных других методов не может послужить основанием для сомнений в верности результатов рентгеноструктурного исследования.

2. Условия получения гетерометаллического натрий-медного комплекса говорят о важности депротонирования N-донорного лиганда. Это, однако, осуществлялось диссертантом не всегда. Особенно интересно это было бы использовать депротонирующие агенты для систем, где были получены только комплексы с нейтральными лигандами.

3. Совершенно непонятно, почему диссертант отказалась от нумерации соединений в автореферате. В диссертации приводятся сведения о строении комплекса **5**, но почему-то рисунок этой структуры отсутствует. Комплексы **11** и **12** хорошо представлены в диссертации, но почему-то в автореферате этот материал урезан сверх меры.

4. Очень интересное гетерометаллическое натрий-медное соединение представлено малоинформативным бледным (в прямом смысле) рисунком.

5. В автореферате и диссертации есть небольшое количество опечаток. Так на схеме, где приведены использованные лиганды, у соединения, открывающего этот ряд, вместо пиридинового заместителя фенильный.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы и в значительной мере являются пожеланиями.

Автореферат диссертации отражает содержание диссертации. Представленные в работе результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах. Публикации автора демонстрируют его хороший профессиональный уровень.

Результаты могут быть использованы в ФГБУН Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ФГБУН Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ФГБУН Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ФГБУН Международном Томографическом центре СО РАН, ФГБУН Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования

неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов.

По актуальности поставленных задач, объему проведенных исследований, а также по новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Рюш Ирины Олеговны полностью соответствует требованиям п.9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01– неорганическая химия.

Официальный оппонент
главный научный сотрудник лаборатории
химии координационных полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор



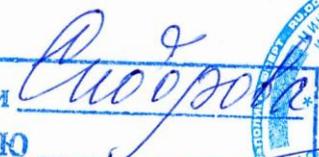
Сидоров Алексей Анатольевич

19991, Москва, Ленинский просп., 31

28 сентября 2020 г.

Тел.: 8 (495) 952-07-87; e-mail: sidorov@igic.ras.ru

Я согласен на обработку моих персональных данных.

Подпись руки 
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН

