

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Рюш Ирины Олеговны**

«Координационные соединения переходных металлов со спейсированными пиридилтриазолами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

**Актуальность работы.** Диссертационная работа посвящена весьма важной и актуальной теме синтеза новых координационных соединений. Незамещенные азолы являются традиционными матрицами для синтеза металлоорганических полимеров и широко используются в кристаллической инженерии. Большинство из комплексов представляют собой труднорастворимые поликристаллические образцы с относительно простым и предсказуемым химическим составом, но объективных данных о кристаллическом строении таких полимеров крайне мало. Отчасти решить проблему растворимости позволяет сшивка спейсерной группой двух и более азольных фрагментов. Наиболее перспективными являются производные азолов, содержащие пиридилные заместители. Дальнейшие исследования пиридилазолов позволили получить новый перспективный класс органических лигандов, представляющих собой два и более пиридилазольных фрагмента, связанных спейсерной группой, в роли которой могут выступать алифатические цепочки, ароматические и гетероциклические кольца, а также мостики иной природы. Координационные соединения лигандов с чисто алифатическим спейсером ограничиваются биспиридилпиразолами с моно- и триметиленовыми мостиками. Наиболее результативным оказался подход, предусматривавший использование диметилензамещенных ароматических спейсеров, которые позволили получить координационные соединения высокой ядерности. Координационная химия других классов спейсированных пиридилазолов описана на единичных примерах, что требует расширения числа объектов такого типа и использования системного подхода к исследованию особенностей координации, связанных с исследованием роли спейсера и иных факторов на способы координации. Таким образом, остается открытым вопрос создания необходимых условий для целенаправленного синтеза полиядерных соединений. Критический анализ литературных данных позволил сформулировать цель и задачи настоящей работы.

**Целью работы** является исследование возможности использования спейсерного подхода как метода управления строением и свойствами координационных соединений Ni(II), Co(II), Fe(II) и Cu(II) со спейсированными пиридилтриазолами.

Для достижения поставленной цели были разработаны и реализованы на практике рациональные пути синтеза координационных соединений спейсированных 2-пиридил-1,2,4- триазолов, установлены состав и строение комплексов на основе бис-5-(пиридин - 2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)алканов с катионами Ni(II), Co(II), Fe(II) и Cu(II), исследованы оптические и магнитные свойства полученных комплексов, установить корреляции «структура – свойства».

**Научная новизна** работы несомненна и состоит в том, что автором впервые были:

- разработаны условия 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), получены и охарактеризованы по

данным РСА, ТГ, ИК- и масс-спектрологии 29 новых координационных соединений, установлены факторы, определяющие особенности структурной координационной химии спейсерированных пиридилтризолов, установлено существенное влияние координационной гибкости лигандов, а также условий реакции (противоионы и значение pH) на полученные структуры;

- 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 новый трехядерный гетерометалльный комплекс  $[Cu_3(OH)Na_2(L')_6](ClO_4)$  с ранее не описанной структурой, где L'- биспиридилтриазолат-анион, обнаружено, что при реакции с  $Cu(ClO_4)_2$  в щелочных условиях происходит перегруппировка 1,2-бис((пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол-3-ил)этана в 3,5-бис (пиридин-2-ил) -1,2,4-триазол;

- впервые проанализированы магнитные свойства полиядерных координационных соединений на основе спейсерированных пиридилтризолов и показана возможность реализации обменных взаимодействий через полиметиленовый мостик.

**Практическая значимость** диссертационной работы состоит в том, что в работе развиты теоретические представления о влиянии длины алкильного мостика между пиридилтриазольными фрагментами, соотношения реагентов, природы металла и противоиона на структуры полученных комплексов. Изучены магнитные свойства геликатных комплексов, крайне редко встречающихся в литературе. 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 ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

**Диссертация изложена** на 152 страницах, состоит из введения, 3 глав, выводов, содержит 89 рисунков, 4 таблицы и список литературы (112 наименований). Структура диссертации соответствует требованиям ВАК к кандидатским диссертациям.

**Во введении** сформулирована актуальность работы, определены цели и задачи исследования, изложены научная новизна, практическая значимость полученных результатов и основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** работы обобщены способы координации, а также особенности самосборки полиядерных координационных соединений на основе спейсерированных азолов.

**Во второй главе** описаны методики синтеза и идентификации лигандов, синтез координационных соединений 3d-металлов со спейсерированными бис(пиридилтриазолил)алканами. Проведено описание экспериментальных методов исследования синтезированных соединений, которые включали: элементный анализ, инфракрасную спектроскопию, термогравиметрический анализ, электронную спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, спектроскопию ядерного магнитного резонанса, ЭПР-спектроскопию, магнетохимические измерения, спектроскопию возбуждения и люминесценции.

В третьей главе представлены результаты исследования координационных соединений на основе биспиридинтриазолилалканов, которые отличаются длиной полиметиленового спейсера. В ходе работы анализировалось влияние длины мостиковой группы на способы координации триазолов и особенности строения комплексов на их основе. Кроме этого для каждого из членов гомологического ряда лигандов исследовались особенности комплексообразования с катионами Ni(II), Co(II), Fe(II) и Cu(II) при различных соотношениях компонентов, различных противоионов и различном pH.

**Достоверность результатов исследования** подтверждается значительным объемом экспериментальных исследований. В работе использовали современные физико-химические методы анализа. Все основные положения, сформулированные в работе, экспериментально обоснованы.

В целом диссертационная работа производит впечатление цельной квалифицированной работы, выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне. Диссертационная работа оформлена в соответствии с требованиями ВАК, написана грамотным языком, аккуратно оформлена.

**По работе можно сделать следующие замечания:**

1. Синтезированные комплексы характеризуются достаточно сложным сольватным составом, между тем термогравиметрический анализ выполнен не для всех комплексов. С чем это связано и как устанавливался сольватный состав для отдельных комплексов, для которых ТГ не выполнялся?

2. Основное внимание в работе уделено комплексам с молекулярной формой лигандов. При этом кислотный характер триазольного кольца позволяет ожидать выделение комплексов с анионной формой при увеличении pH. Проводились ли подобные исследования в ходе выполнения диссертационной работы?

3. Молекулярное и кристаллическое строение большинства синтезированных комплексов установлены по данным РСА. Подтверждалась ли фазовая чистота комплексов перед магнетохимическими исследованиями?

4. В работе для интерпретации данных магнетохимии используются достаточно сложные гамильтонианы, при этом не приводятся уравнения аппроксимации данных магнетохимии. Каким образом проводилась интерпретация магнетохимических данных?

5. При выборе переходных металлов автор ограничилась только четырьмя ионами. Чем был обусловлен выбор?

Высказанные выше замечания носят не принципиальный характер и не влияют на общую положительную оценку данной диссертационной работы. Достоверность и новизна научных положений и выводов сомнений не вызывает. Основные выводы диссертанта убедительно подтверждены результатами, полученными в лабораторных исследованиях.

Законченность и полноту исследования подтверждают наличие 8 научных работ по теме диссертации, среди них 4 статей в рецензируемых журналах, в том числе 4 статьи в изданиях, включенных в перечень ВАК. Результаты работы неоднократно докладывались на российских конференциях.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация И.О. Рюш является самостоятельной и законченной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности научных работников 02.00.01 – «Неорганическая химия», в части «Фундаментальные основы получения объектов

исследования неорганической химии и материалов на их основе»; «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами»; « Химическая связь и строение неорганических соединений».

Таким образом, представленная диссертация по актуальности, новизне, практической значимости соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, **Рюш Ирина Олеговна**, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Старший научный сотрудник отдела биогеохимии моря Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Морской гидрофизический институт Российской академии наук», кандидат химических наук, доцент

Илларион Игоревич Довгий

299011, г. Севастополь, ул. Капитанская, 2

Тел: +7 978 032 37 69

E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Подпись к.х.н., доцента Довгого И.И. удостоверяю  
Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Морской гидрофизический институт Российской академии наук», кандидат физико-математических наук



Д.В. Алексеев

«21» 09 2020 г.