

УТВЕРЖДАЮ:
Проректор по научной и
исследовательской деятельности
ФГАОУ ВО



«Южный федеральный
университет»,
д. х. н., доцент
А. В. Метелица
10 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» на
диссертационную работу Рюш Ирины Олеговны
**«КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ
ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ»**, представленную на соискание ученой
степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 –
неорганическая химия

Актуальность темы диссертации

Полиядерные координационные соединения с органическими лигандами привлекают интерес в различных сферах современной химии и материаловедения, так как благодаря предорганизованному полидентатным лигандом регулярному расположению ионов 3d-металлов в органической матрице они являются потенциальными носителями интересных и востребованных каталитических, фотофизических, магнитных и прочих свойств. Современные синтетические подходы, развитые в органической химии, дают возможность проводить тонкую пространственную и электронную «настройку» матрицы, позволяя направленно изменять целевое свойство материала в широких пределах. Формирование полиядерных соединений при участии соединений, содержащих идентичные хелатофорные фрагменты, разделенные гибкими метиленовыми мостиками (согласно авторской номенклатуре, «спейсерами»), открывает широкие возможности варьирования ядерности, молекулярной и кристаллической структуры, а, следовательно, и свойств получаемых соединений.

В связи с этим, развитие представлений о корреляциях «структура лиганда» – «ядерность и строение поляядерного соединения», «строение» - «свойство» являются, безусловно, **актуальными**.

Класс лигандов - спейсерированных *бис*-пиридилтриазилолалканов, рассматриваемых в рамках диссертационной работы, ранее не был изучен, в связи с чем предпринятое систематическое исследование строения и свойств координационных соединений в зависимости от природы металла-комплексообразователя (Co, Fe, Ni, Cu), длины метиленового мостика (число метиленовых групп $n = 0 - 4$) и полученные результаты составляют **научную новизну** работы.

Структура и содержание работы

Во **Введении** приводится обоснование актуальности и научной новизны диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, освещается теоретическая и практическая значимость полученных результатов, охарактеризован личный вклад автора и перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 – обзор литературы, посвященный анализу публикаций по теме диссертационной работы, и состоит из двух разделов. В первом разделе проанализированы доступные литературные данные об особенностях координации спейсерированных азолов, влиянию природы мостика, металла-комплексообразователя, противоиона и условий синтеза на строение получаемых координационных соединений. Во втором разделе критическому анализу подвергаются сведения о координационных способностях спейсерированных пиридилазолов, строении поляядерных координационных соединений d-металлов на их основе. Рассмотрены случаи формирования комплексов “гость-хозяин” с инкапсуляцией аниона в полости поляядерного комплекса.

В заключении к литературному обзору сделаны выводы о возможных применениях спейсерированных азолов и пиридилазолов.

Глава 2 содержит описание методов синтеза полученных в рамках работы органических и координационных соединений, характеристики используемых реагентов и растворителей. Так же приведено описание физико-химических методов исследования, использованных в работе для идентификации полученных соединений и изучения их свойств.

Глава 3 – обсуждение результатов, разбита на разделы, каждый из которых содержит подробное изложение результатов для координационных соединений, содержащих лиганд с определенным числом метиленовых групп

в спейсере. В случае бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ила) (отсутствие метиленового мостика, $n = 0$) синтезированы биядерные комплексы Ni(II), Co(II) и Fe(II), показано, что в случае соединения Co(II) в постоянном поле напряженностью 1000 Э регистрируется замедленная релаксация магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле. Гидрат комплекса Fe(II) демонстрирует незавершенный спиновый переход, но после высушивания (с потерей двух молекул воды) спиновый переход не наблюдается.

В случае бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)метана ($n = 1$) получены би-, тетра- и даже октаядерные комплексы (соединение Ni(II) **10**). Состав и строение комплексов чувствительны к природе металла, аниона соли и соотношения реагентов. Для соединений изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости в интервале 2-300К и методом подгонки рассчитаны параметры соответствующих спин-гамильтонианов. Весьма интересным представляется реализация ферромагнитного обмена между ионами Ni(II) через протяженную цепочку сигма-связей в комплексе **9**.

При взаимодействии солей Ni(II), Co(II), Fe(II) и Cu(II) с бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)этаном ($n = 2$) в нейтральной среде получены моноядерные комплексы, для соединения кобальта реализуется легкая плоскость намагниченности с высоким положительным значением параметра анизотропии $D = +53,6 \text{ см}^{-1}$. При реакции с перхлоратом меди(II) в ацетоновом растворе в присутствии щелочи бис-5-(пиридин-2-ил)-(1,2,4-триазол-3-ил)этан перегруппировывается в 3,5-бис-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол и образует пентаядерный комплекс **14**, содержащий обменно-связанное ядро из трех ионов Cu(II) с магнитными свойствами, которые были интерпретированы с привлечением антисимметричного обменного взаимодействия.

Увеличение длины спейсера до трех и четырех метиленовых групп привело к стабилизации биядерных комплексов Ni(II), Co(II), Fe(II), в которых каждый лиганд координировался обоими металлоцентрами. Разделение координационных узлов протяженным спейсером приводило к формированию полости между 3d-ионами, что было автором верно интерпретировано как возможность хемосенсорного использования данных комплексов. К сожалению, получить идентифицируемые продукты при взаимодействии комплексов с малыми анионами-гостями не удалось. Однако в процессе синтеза комплексов добавление оксалата калия приводило к мостиковой координации оксалат-аниона в полости биядерного комплекса. Такая серия гетеролигандных комплексов была получена и охарактеризована. Магнитные свойства полученных соединений были исследованы экспериментально в постоянном магнитном поле. Для комплексов в рамках теории функционала

плотности было проведено квантово-химическое моделирование изотропного обменного взаимодействия методом нарушенной симметрии. Сделан вывод о вкладе оксалатного мостика в увеличение обмена антиферромагнитного типа по сравнению с гомолигандными соединениями.

В **Приложении А** приведены детали определения кристаллографического строения 23 синтезированных соединений.

В **Приложении Б** приведены данные элементного анализа всех синтезированных координационных соединений и для некоторых из них - спектральные характеристики (в основном, ИК и масс-спектры).

Достоверность результатов исследований, проведённых автором, подтверждается следующим:

- Для идентификации и определения структуры полученных соединений использован комплекс современных физико-химических методов исследования. В работе использованы общепризнанные и современные экспериментальные методики и сертифицированное оборудование.
- Широко использован рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов координационных соединений.
- Экспериментальное исследование магнитной восприимчивости в постоянных и переменных магнитных полях проведено вплоть до температур жидкого гелия (2 – 300К). Интерпретация магнетохимического поведения проведена в сопоставлении с полученными структурными данными и, в ряде случаев, результатами квантово-химического моделирования методом теории функционала плотности.

По тексту работы возникает ряд вопросов и замечаний:

1. Для описания магнитной анизотропии соединений автор использует только аксиальный параметр D , но не рассматривает ромбический параметр E . С чем это связано? Параметр E весьма полезен для интерпретации поведения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле и, следовательно, свойств молекулярных магнетиков.
2. Проводились ли измерения магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле для иных, чем Co(II) комплексов, в частности, соединений Fe(II) ?
3. Почему не были получены комплексы Cu(II) для *бис*-пиридилтриазолов с пропиленовым и бутиленовым спейсером?
4. Для комплексов Co(II) **19** и **22** наблюдается достаточно редкий случай замедленной релаксации магнитной восприимчивости в переменном магнитном поле при положительном значении аксиального параметра магнитной восприимчивости D . Желательно привести возможные объяснения.

5. В экспериментальной части не приведено описание методики квантово-химического моделирования изотропного обменного взаимодействия, в связи с чем вопрос – проводилась ли оптимизация геометрии для высоко- и низкоспиновых состояний комплексов?
6. Имеется ряд недочетов при оформлении диссертации. Например,
- а) координационные структурные единицы в составе соединения принято указывать в квадратных скобках. Автор не всегда следует этому правилу, особенно в отношении анионов $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SiF}_6]^-$.
 - б) подписи на ряде графиков представлены на английском языке (рис. 3.3, 3.6, 3.8, 3.22, 3.26 и т. д.); это допустимо при воспроизведении рисунков из англоязычных статей (при соответствующей ссылке на источник), но недопустимо для русскоязычной рукописи.
 - в) Стандартное отклонение геометрических параметров должно указываться в скобках справа от значения без пробела. Автор разделяет значение и величину стандартного отклонения пробелом (см, например, стр.97, 98);
 - г) В тексте используются неопределенные сокращения, например, XRPD (подпись к рис. 3.32); «ММ» (стр. 69); «ST» (стр. 71); объяснение сокращения «ох» как оксалат-аниона дается только на 119 стр. рукописи, хотя активно используется ранее.
 - д) при описании магнитных свойств автор использует символ « χ » вместо « χ_M » для обозначения молярной магнитной восприимчивости (см., например, стр. 67, 68 и проч.), хотя в списке сокращений и условных обозначений для молярной магнитной восприимчивости указано именно « χ_M ».
 - е) В подписи к рис. 3.20 приведены значения геометрических параметров, однако нумерация атомов на рисунке отсутствует.
 - ж) на стр. 8 комплекс $[\text{Cu}_3(\text{OH})\text{Na}_2(\text{L}')_6]\text{ClO}_4$ ошибочно назван «трехъядерным гетерометальным комплексом», хотя он формально является пентаядерным.

Заключение

Приведенные выше замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, т. к. автором решены все поставленные в работе задачи. Диссертация представляет собой **законченную научно-исследовательскую работу**, к достоинствам которой следует отнести:

- Большой объем выполненных экспериментальных исследований. Для подавляющего большинства синтезированных координационных соединений автору удалось получить монокристаллические образцы и провести рентгеноструктурное исследование кристаллического строения, что позволило однозначно установить структуру синтезированных соединений. 23

структурно охарактеризованных полиядерных комплексов в одной работе – это прекрасный (а, может, и выдающийся) результат для синтетической работы.

- Сочетание высокоуровневых измерений магнитной восприимчивости (в постоянном и переменном магнитных полях) и полученных структурных данных позволило надежно интерпретировать экспериментальные данные для полиядерных координационных соединений, зарегистрировать свойства молекулярного магнетика для ряда комплексов Co(II).
- Большим достоинством работы является ее цельность и методическая последовательность. Рассмотрен систематический ряд дипиридилазолов с варьируемой длиной спейсера (от 0 до 4 метиленовых групп), для каждого из которых были предприняты попытки получения комплексов Fe, Co, Ni, Cu. Результаты работы могут быть востребованы для использования в дальнейших исследованиях, при синтезе координационных соединений 3d-металлов с заданной ядерностью, строением и свойствами. Материалы диссертации могут быть рекомендованы для использования в образовательном процессе высших учебных заведений по направлению Химия.

Основные результаты диссертационной работы изложены в 4 статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 4 тезисах докладов. Следует отметить высокие наукометрические характеристики журналов, в которых опубликованы статьи, так, импакт фактор журнала Dalton Transactions составляет 4.052, Inorganica Chimica Acta - 2.433, European Journal of Inorganic Chemistry - 2.529, журналы относятся к первой и второй квартили по данным WoS. Автореферат и опубликованные труды достаточно полно отражают выносимые на защиту положения. Текст автореферата Рюш И. О. соответствует содержанию диссертации.

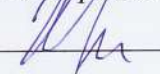
Таким образом, работа И. О. Рюш на тему «КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СПЕЙСЕРИРОВАННЫМИ ПИРИДИЛТРИАЗОЛАМИ» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв подготовлен заведующим кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора В. А. Когана, д. х. н. по специальности 02.00.04 – физическая химия, доцентом И. Н. Щербаковым и профессором кафедры

физической и коллоидной химии имени профессора В. А. Когана, д. х. н. по специальности 02.00.04 – физическая химия, профессором В. В. Луковым.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры физической и коллоидной химии им. профессора В.А. Когана Южного федерального университета 16 сентября 2020, протокол № 2 от 16 сентября 2020.

Я согласен на обработку моих персональных данных:


Щербаков Игорь Николаевич,
Доктор химических наук


(специальность 02.00.04 – физическая химия), доцент,

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,

кафедра физической и коллоидной химии им. профессора В. А. Когана,

заведующий кафедрой

Я согласен на обработку моих персональных данных:


Луков Владимир Викторович,
Доктор химических наук

(специальность 02.00.04 – физическая химия), профессор,

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»,

кафедра физической и коллоидной химии им. профессора В. А. Когана,

профессор

(адрес: 344090, Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, тел. +7(863)2975151, e-mail
chimfak@sfnedu.ru)

