

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по развитию
естественнонаучного и физико-
математического направления
Южного федерального
университета

доктор химических наук

А.В. Метелица

« 05 »

2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный
университет» о диссертации Замниус Екатерины Анатольевны
«Координационные соединения меди(II) с ацилдигидразонами аминоди-
карбоновых кислот», представленной на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности
02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Замниус Е. А. посвящена исследованию особенностей строения и физико-химических свойств биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами аминодикарбоновых кислот, принадлежащих к интересному классу биядерных координационных соединений, в которых металлоцентры разделены протяженной мостиковой группой («спейсером»). В работе для обозначения соединений такого типа автором широко используется термин «спейсерированные» комплексы. Интерес к их синтезу и исследованию вызван тем, что, несмотря на значительное разделение парамагнитных центров (6-10 Å), между ними реализуются обменные взаимодействия, величина и характер которых определяется природой и размерами спейсера. В литературе уже описан ряд спейсерированных

биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами ароматических и алифатических дикарбоновых кислот. Показано, что варьирование природы хелатирующих фрагментов и мостиковой группы, их соединяющей, позволяет создавать на основе лигандов данного типа разнообразные по строению и свойствам координационные соединения. Однако отсутствуют сведения о комплексах катионов металлов с гидразонами дикарбоновых кислот, содержащих в качестве спейсера замещенные полиметиленовые цепочки. Между тем исследование координационных соединений с бинуклеирующими лигандами данного типа может позволить расширить представления о механизмах передачи обменных взаимодействий через каналы сверхобмена. Тема диссертационного исследования представляется актуальной и интересной как с теоретической, так и с практической точки зрения, поскольку полиядерные координационные соединения являются перспективными объектами для создания новых магнитных материалов, а также каталитических систем, в том числе структурных и функциональных моделей природных ферментов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников литературы (110 наименований). Работа изложена на 126 страницах печатного текста, содержит 54 рисунка и 12 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, показана научная новизна и области практического применения полученных результатов.

В первой главе проведен анализ литературных данных об особенностях координационной химии ацилгидразонов.

Во второй главе описаны методики синтеза лигандов и координационных соединений на их основе, а также методики физико-химических методов исследования использованных синтезированных соединений.

Третья глава посвящена исследованию координационных соединений меди(II) с ацилдигидразонами N-замещенных аминокислот. Впервые для спейсерированных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами алифатических дикарбоновых кислот обнаружено образование в твердом состоянии межмолекулярных фенолятных мостиков между катионами меди. Установлено, что в спектрах электронного парамагнитного резонанса растворов ряда исследуемых биядерных комплексов меди(II) наблюдается сверхтонкая структура из семи линий, указывающая на реализацию слабых обменных взаимодействий между парамагнитными центрами. Зарегистрирована перестройка спектра ЭПР, содержащего сверхтонкую структуру из четырех линий, в спектр из семи линий СТС при увеличении температуры раствора.

В **четвертой главе** описаны синтез, строение и магнитное поведение биядерных комплексов меди(II) с биспиколиламидами. Автором синтезированы и изучены димерные комплексы, содержащие катионы меди(II), связанные двумя алифатическими мостиками. Показано, что увеличение длины алифатических мостиков приводит к закономерному уменьшению обменного взаимодействия между катионами меди(II).

Пятая глава посвящена исследованию координационных соединений меди(II) с ацилдигидразонами иминодиуксусной, оксо- и тиодиуксусной кислот. Соискателем показано, что введение в спейсер гетероатома открывает возможность управляемого синтеза гомо- и гетеротрехядерных координационных соединений.

При выполнении работы автором получены, структурно и спектрально охарактеризованы 25 новых координационных соединений меди(II), никеля(II) и цинка, состав и строение которых изучены с привлечением современных методов координационной химии, среди которых термогравиметрический анализ, электронная и колебательная спектроскопия (ИКС), спектроскопия ЭПР, рентгеноструктурный анализ, метод статической магнитной восприимчивости. Строение шести координационных соединений

объективно подтверждено методами рентгеноструктурного анализа. Согласованность результатов, полученных разными методами, свидетельствует о том, что экспериментальные данные и выводы, сделанные в диссертации достоверны.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в расширении круга спейсированных биядерных координационных соединений меди(II), которые могут быть использованы при конструировании новых магнитных материалов (молекулярные парамагнетики со слабым антиферромагнитным взаимодействием) и каталитических систем. Полученные данные могут быть использованы при целенаправленном синтезе координационных соединений с заданными свойствами. Материалы диссертации используются в учебном процессе Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

По диссертационной работе имеются замечания:

1. В экспериментальной части описаны условия записи электронных спектров поглощения и диффузного отражения, однако при обсуждении результатов исследования эти данные практически не используются.
2. В таблице 3.1 (Состав и данные элементного анализа биядерных комплексов на основе ацилгидразонов аминокислот) для семи соединений приведено содержание углерода, водорода и меди, а для двух – углерода, азота и меди. Кроме этого нарушен порядок нумерации соединений.
3. Желательно было бы выполнить моделирование спектров ЭПР координационных соединений меди(II) на основе координационных соединений ацилдигидразонов ацетилацетона, в которых наблюдается перестройка СТС при повышении температуры.
4. Автор часто допускает неточность в употреблении термина «димерный комплекс», применяя его для всех биядерных соединений, рассмотренных в работе. В то же время к димерам следует относить

соединения, полученные за счет соединения двух одинаковых частей (мономеров). К таковым в работе можно отнести только соединения типа 10-12 и четырехядерные комплексы 7а, 9а, которые являются димерами биядерных комплексов.

5. Следует признать спорным применение модифицированного уравнения Блини-Бауэрс в приближения молекулярного поля для комплекса 7а, так как уравнение было выведено в предположении бОльшей величины внутримолекулярного обменного взаимодействия по сравнению с межмолекулярным, что явно не выполняется в случае комплекса 7а.
6. При обсуждении данных рентгеноструктурных исследований для части геометрических параметров указано их стандартное отклонение, для остальных - нет.
7. Желательно было бы исследовать температурные вариации спектра ЭПР комплекса меди(II) с салицилиденгидразом салицилиден-иминоглутаровой кислоты, в котором автор предполагает суперпозицию сигналов от двух неэквивалентных атомов меди.
8. На странице 43 используется сокращение Met^{2+} для обозначения катиона металла, хотя в списке сокращений в работе приведено обозначение M^{n+} .

Сделанные замечания не снижают положительного впечатления от рецензируемой диссертационной работы, задачи, поставленные перед соискателем, выполнены, цель исследования достигнута. Основные результаты исследования опубликованы в пяти журналах, индексируемых в наукометрических базах данных Scopus и Web of Science, и прошли апробацию на международных и национальных конференциях.

По актуальности, научной новизне, практической значимости диссертационная работа соответствует критериям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор Замниус Екатерина Анатольевна заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу Е.А. Замниус подготовлен: доктором химических наук (специальность 02.00.04-физическая химии), профессором кафедры физической и коллоидной химии химического факультета ЮФУ Луковым Владимиром Викторовичем (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, к. 333, тел. +7(863)218-40-00, доб. 11580 lukov@sfedu.ru) и кандидатом химических наук (специальность 02.00.04-физическая химии), и.о. заведующим кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета ЮФУ Щербаковым Игорем Николаевичем (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, к. 334, тел. +7(863)218-40-00, доб. 11405 shcherbakov@sfedu.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры физической и коллоидной химии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» «09» ноября 2015 г., протокол № 4.

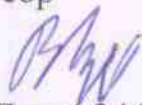
И. о. заведующий кафедрой физической и коллоидной химии,
кандидат химических наук



Щербаков Игорь Николаевич

ул. Зорге, 7, к. 334, г. Ростов-на-Дону, 344090,
тел. +7(863)218-40-00, доб. 11405 shcherbakov@sfedu.ru

Профессор кафедры физической и коллоидной химии,
доктор химических наук, профессор



Луков Владимир Викторович

ул. Зорге, 7, к. 333, г. Ростов-на-Дону, 344090,
тел. +7(863)218-40-00, доб. 11580 lukov@sfedu.ru

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись:


Щербаков И.Н.
ЗАВЕДУЮЩИЙ:

Ведущий специалист по работе с персоналом


«09» 11 2015 г.

