

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 212.101.10,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ,
ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 22.10.2020 г. № 10

О присуждении Рюш Ирине Олеговне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Координационные соединения переходных металлов со спейсерированными пиридилтриазолами» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия принята к защите 10.07.2020 г., протокол № 2, диссертационным советом Д 212.101.10, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования РФ, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, приказ Минобрнауки России о создании диссертационного совета № 352/нк от 19.06.2014 г.

Соискатель Рюш Ирина Олеговна, 1984 года рождения, в 2006 году окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ростовский государственный университет» по специальности «Химия». В 2013 году окончила аспирантуру (очную форму) по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (профиль 02.00.01 Неорганическая химия) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

В настоящее время работает преподавателем высшей категории в Таврическом колледже федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский

федеральный университет имени В.И. Вернадского» Министерства науки и высшего образования РФ.

Диссертация выполнена на кафедре общей и физической химии факультета биологии и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Гусев Алексей Николаевич, профессор кафедры общей и физической химии факультета биологии и химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского».

Официальные оппоненты:

Сидоров Алексей Анатольевич, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН», г. Москва;

Довгий Илларион Игоревич, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник отдела биогеохимии моря федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Морской гидрофизический институт РАН», г. Севастополь;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону, в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой физической и коллоидной химии имени профессора В.А.Когана Щербаковым Игорем Николаевичем и доктором химических наук, профессором кафедры физической и коллоидной химии имени профессора В.А.Когана Луковым Владимиром Викторовичем, указала, что работа

соответствует критериям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842, присуждаемым к кандидатским диссертациям, а диссертант, Рюш Ирина Олеговна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Соискателем опубликованы 8 работ по теме диссертации. Из них 4 статьи в профильных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, а также тезисы и материалы международных и всероссийских конференций. Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Gusev A. N., Shul'gin V. F., **Ryush I. O.**, Hasegawa M., Kiskin M. A., Efimov N. N., Lyssenko K. A., Eremenko I. L., Linert W. Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II)/(III) Self-Assembled Polynuclear Complexes of Bis[(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl]methane // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 2017. – № 3. – P. 704–712.

2. Gusev A. N., Shul'gin V.F., **Riush I.O.**, Lyssenko K.A., Eremenko I.L., Linert W. A new family of Co(II), Ni(II), Fe(II) triple helicate systems on 5,5'-di(pyridin-2-yl)-3,3'-bi(1,2,4-triazole) basis: Synthesis, structure and magnetic studies // *Inorganica Chimica Acta*. – 2017. – V. 456. – P. 136–141.

3. Gusev A., Nemeč I., Herchel R., Shul'gin V., **Ryush I.**, Kiskin M., Efimov N., Ugolkova E., Minin V., Lyssenko K., Eremenko I., Linert W. Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions // *Dalton Transactions*. – 2019. – V. 48. – № 9. – P. 3052–3060.

4. Gusev A., Nemeč I., Herchel R., **Riush I.**, Titiš J., Boča R., Lyssenko K., Kiskin M., Eremenko I., Linert W. Structural and magnetic characterization of Ni(II), Co(II), and Fe(II) binuclear complexes on a bis(pyridyl-triazolyl)alkane basis // *Dalton Transactions*. – 2019. – V. 48. – № 28. – P. 10526-10536.

На диссертацию и автореферат поступили 5 отзывов. Все отзывы положительные, в них отмечена актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы, однако имеются некоторые замечания.

В отзыве доктора химических наук, профессора кафедры органической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Вацадзе С.З.** имеется 3 замечания: 1. Автор широко использует методы рентгеноструктурного анализа и магнетохимии, но мало использует данные косвенных методов исследования строения координационных соединений; 2. Исследуя комплекс меди(II) автор редко прибегает к услугам метода ЭПР; 3. В тексте автореферата или в подписях к рисункам следовало бы привести наиболее важные длины связей и валентные углы.

В отзыве доктора химических наук, профессора, заведующего лабораторией светотрансформирующих материалов ФГБУН Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук **Мирочника А.В.** имеется одно замечание по автореферату: Текст автореферата должен начинаться со стр.1, а не со стр. 3 (обложка не входит в нумерацию автореферата).

В отзыве доктора физико-математических наук, директора научно – исследовательского института физики ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» **Вербенко И.А.** имеется следующее замечание: В ходе исследования магнитного поведения координационных соединений автор акцентирует внимание на анализе данных температурной зависимости магнитной восприимчивости. При этом практически нет данных об использовании метода ЭПР, между тем этот метод мог бы дать дополнительную информацию о свойствах комплексов.

В отзыве кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории физической и органической химии ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» **Левченкова С.И.** имеется ряд замечаний: 1. В ряде случаев автор использует расплывчатые формулировки. Например, на странице 9 мы читаем «...реакция протекает в обычных условиях». Что подразумевается под обычными

условиями? 2. Магнитные свойства соединений не всегда описываются корректно. На стр. 9 читаем «Магнитное поведение никелевого соединения хорошо воспроизводится в рамках модели антиферромагнитного обмена с возмущением молекулярным полем». Далее идут формулы, явно полученные в рамках изотропной модели Гейзнеберга – Дирака – Ван Флека. Что такое «модель антиферромагнитного обмена? Почему не приведены потенциально гораздо более интересные результаты магнетохимического исследования комплексов кобальта(II) и железа(II). 3. На стр. 14-15 идет речь в том числе о магнитных свойствах тетраядерных комплексов Cu (II), которые описаны с одним обменным параметром ($53-58 \text{ см}^{-1}$). Это представляется крайне сомнительным; модель в данном случае не может содержать меньше двух обменных параметров (ОП). Кстати, приведенные в тексте величины ОП указывают на ферромагнитный характер обменного взаимодействия, а не на антиферромагнитный. Впрочем, в таблице 1. На стр. 15 оказывается, что ОП все же имеет отрицательный знак. Но в той же таблице можно увидеть величину ОП для четырехъядерного комплекса кобальта (II). Магнитные свойства четырехъядерного кластера Co(II) в принципе не могут быть описаны в рамках изотропной модели.

В отзыве доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Лаборатории синтеза комплексных соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (ИНХ СО РАН) Адонина С.А. замечания отсутствуют.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается международным и всероссийским признанием их вклада в развитие неорганической химии, что подтверждается большим числом публикаций в ведущих научных изданиях и высокими индексами цитирования. Ведущая организация удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а также широко известна своими достижениями в области неорганической химии, имеет ученых, являющихся безусловными специалистами по теме защищаемой диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

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 структуры координационных соединений спейсерированных пиридилтризолов и установлено влияние конформационной гибкости лигандов, а также условий синтеза реакции (противоионы и значение рН) на полученные структуры;

использование в процессах целенаправленного синтеза по механизму самосборки дополнительных бинуклеирующих анионных лигандов (хлорид, азид или оксалат-анионы) стабилизирует бидентатный способ координации спейсерированных 2-пиридил-1,2,4-тризолов;

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

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказано, что конформационная подвижность спейсера позволяет реализовать различные способы координации за счет изменения пространственного расположения пиридилтриазольных фрагментов; **установлено**, что спейсерированные 2-пиридил-1,2,4-триазолы и ионы 3d-ряда в реакции комплексообразования образуют структуры разной ядерности в зависимости от длины спейсера;

выявлено, что в биядерных комплексах реализуется внутримолекулярный обмен через цепочку σ -связей полиметиленового мостика.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждаются тем, что: **представленные** в диссертационной работе результаты работы могут быть использованы при синтезе новых координационных соединений 3-d металлов с заданной ядерностью, строением и свойствами;

определены перспективы возможного хемосенсорного использования полученных комплексов;

установлено, что продукты реакций самосборки координационных соединений никеля(II), кобальта(II), железа(II) и меди(II) со спейсерированными бис(2-пиридил-1,2,4-триазолил)алканами, содержащими два хелатофорных фрагмента, соединенных подвижным полиметиленовым мостиком, в первую очередь определяются длиной спейсера.

При комплексообразовании 1,2-бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)этана с перхлоратом меди(II) **обнаружена** перегруппировка лиганда, приводящая к образованию комплекса $[Cu_3(OH)Na_2(L')_6](ClO_4)$, где L'- 3,5-биспиридилтриазолат-анион. Впервые при исследовании реакции нитрата никеля с лигандом, содержащим один метиленовый спейсер между 2-пиридилтриазольными фрагментами получен восьмиядерный комплекс; изучены магнитные свойства геликатных комплексов, редко встречающихся в литературе.

Разработанные в диссертационной работе методы и подходы 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».

Оценка достоверности результатов исследования выявила следующее:

для идентификации и определения структуры полученных соединений использован комплекс физико-химических методов исследования; использованы современные экспериментальные методики с применением сертифицированного оборудования;

использован рентгеноструктурный анализ монокристаллических образцов для установления структуры полученных координационных соединений;

установлено удовлетворительное согласование результатов исследования синтезированных комплексных соединений различными методами;

