

УТВЕРЖДАЮ

Врио директора МТЦ СО РАН

Д.ф.-м.н., профессор РАН

 Федин М.В.

«9» октября 2021 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Никовского Игоря Алексеевича

**«НАПРАВЛЕННЫЙ ДИЗАЙН КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ
МЕТАЛЛОВ СО СПИНОВЫМ ПЕРЕХОДОМ НА ОСНОВЕ
БИС(ПИРАЗОЛИЛ)ПИРИДИНОВ»,**

Представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений

1.4.4. – Физическая химия

Дизайн новых функциональных материалов – одно из активно развивающихся направлений современного материаловедения. Перспективными объектами исследований в этом направлении являются комплексы переходных металлов, проявляющие эффекты бистабильности, индуцируемые внешним воздействием (изменение температуры, приложение давления, облучение). Наличие органических лигандов в координационном окружении иона металла открывает широкие возможности использования синтетических методов для выявления корреляций «строение-свойство» и получения соединений с желаемыми физическими характеристиками, что

актуально при создании молекулярных устройств, для практического применения их в качестве молекулярных сенсоров, переключателей и устройств для хранения и обработки информации.

Диссертационная работа Никовского И.А. посвящена направленному дизайну комплексов Co(II) и Fe(II) с производными бис-(пиразолил)пиридинов, претерпевающих спиновые переходы при изменении температуры. Спиновые переходы сопровождаются значительными изменениями магнитных, оптических и других свойств, что позволяет использовать широкий набор физических методов, в том числе спектроскопию ядерного магнитного резонанса, для определения спинового состояния иона металла и построения корреляций «строение-свойство».

Диссертационная работа изложена на 144 страницах и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, заключения, приложений и списка литературы. В качестве иллюстраций в диссертации приведены 50 схем, 30 рисунков и 5 таблиц; помимо этого 13 рисунков находятся в Приложении.

Во **введении** обозначены актуальность выбранной темы, объекты исследования, цель работы и задачи, а также отмечены научная новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы, занимающем 28 страниц, рассмотрены явление спинового перехода в комплексах переходных металлов, влияние строения органических лигандов, в том числе стерические и электронные эффекты заместителей в них, на спиновое состояние иона металла, а также основные методы синтеза производных 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридина.

В разделе **обсуждение результатов** (42 стр.) описаны особенности синтеза N,N' -дизамещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов и комплексов Fe(II) и/или Co(II) с ними. Некоторые производные 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридина и часть комплексов удалось получить в виде кристаллов и установить их строение методом рентгеноструктурного анализа. Для полученных комплексов определены спиновые состояния ионов металла в исследованных температурных диапазонах и для части комплексов обнаружены спиновые переходы с использованием различных физико-химических методов (метод РСА, магнетохимия, оптическая спектроскопия УФ и видимого диапазона, метод Эванса).

Следует отметить большой объём экспериментальной работы как в области органического синтеза (получение производных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов), так и при синтезе координационных соединений Fe(II) и Co(II), в том числе с использованием оригинальных подходов для получения гетеролептических комплексов.

В экспериментальной части (38 стр.) приведены описания экспериментальных методов, применяемых в диссертационной работе, методики синтеза новых соединений и их характеристики.

В заключении изложены основные результаты и сформулированы выводы, которые соответствуют поставленным задачам.

Диссертационная работа Никовского И.А. представляет собой цельное, логически выстроенное исследование, которое вносит значимый вклад в химию гетероциклических, элементоорганических, а также координационных соединений. Помимо синтетической работы и интерпретации спектров, значительное внимание уделено анализу влияния заместителей на физико-химические свойства комплексов и выявление корреляций «структура-свойство» в ряду комплексов Fe(II) и Co(II) с замещенными 2,6-ди(пиразол-3-ил)пиридинами.

Достоверность полученных результатов подтверждается привлечением широкого круга физико-химических методов анализа, в частности использованием различных методик ЯМР-спектроскопии (^1H , ^{13}C), рентгеноструктурного анализа, магнетохимических исследований в широком температурном интервале, оптической спектроскопии, метода Эванса, элементного анализа. Результаты представлены на российских конференциях и опубликованы в виде 8 статей в рецензируемых российских (Координационная химия) и зарубежных (European Journal of Inorganic Chemistry, Chemistry – a European Journal, Inorganic Chemistry, Crystals) изданиях, рекомендованных ВАК.

Полученные результаты будут в дальнейшем полезны как в теоретическом, так и в практическом плане при обучении студентов химических факультетов университетов РФ (МГУ им. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, НГУ, ННГУ им. Лобачевского, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева и др.), а также в научной работе ряда организаций, например, ИОНХ РАН,

ИОХ РАН, ИНХ СО РАН, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, НИОХ СО РАН, ИрИХ СО РАН, ИМХ РАН, МТЦ СО РАН и др.

Автореферат диссертации соответствует содержанию диссертации, а также содержит информацию о личном вкладе автора, апробации работы и публикациях.

К диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. В списке сокращений желательно придерживаться единообразия, если используется английский вариант написания сокращений для соединений, заместителей и растворителей, то должен быть использован для всех, в том числе и для диметилсульфоксида и тетрагидрофурана, для которых приведены русскоязычные сокращения.
2. Литературный обзор написан довольно лаконично и обходит стороной результаты российских исследователей (д.х.н. С.В. Ларионова, д.х.н. Л.Г. Лавреновой и д.х.н. М.Б. Бушуева), в работах которых изучались спиновые переходы в комплексах ионов переходных металлов, в том числе с замещенными бис-(пирол)пиримидинами, структурно родственными замещенным 2,6-ди(пирозол-3-ил)пиридинам.
3. Диссертационная работа содержит значительное количество ошибок, опечаток, разговорных лексических конструкций, местами отсутствует единый стиль форматирования. Ошибки в нумерации схем (отсутствуют схемы 10, 12 и 29, но две схемы с №11) и рисунков (№23 присутствует трижды) и вводимые автором обозначения соединений в литературном обзоре и обсуждении результатов скорее затрудняют восприятие материала. Так, один и тот же номер может соответствовать как группе соединений с различными заместителями (например, 8-12,14, 19-25,29, 30 и др), так и разным соединениям (например, 53 на схемах 26 и 35, 71 на схемах 46 и 47, 64 на рис.23 и схеме 44 и др.), тогда как часть соединений остается без нумерации и/или обозначений.
4. В экспериментальной части отсутствует информация, о том, как были получены пленки комплексов, для которых записывали УФ-вид. спектры (в полимере? На подложке? Раствор?).

5. Для характеристики новых соединений желательно не ограничиваться только данными ЯМР-спектроскопии и элементного анализа на С, Н и N, но также исследовать методами ИК-спектроскопии, при наличии галогенов, приводить и для них данные элементного анализа, а также температуры плавления. Для части соединений результаты элементного анализа значительно отличаются от вычисленных значений, что вызывает сомнения в чистоте полученных соединений (например, для дизамещенных фенилгидразинов – ошибки в формулах и вычисленных значениях содержания С, Н и N, а также содержание С в L^1_{Me} , L^1_{iPr} , L^2_{Br} и др.).
6. В списке литературы встречается как минимум 15 повторений (например, ссылки 3=4, 7=11, 13=19, 24=82=94, 18=38=99 и др), часть ссылок содержит недостаточные или избыточные библиографические данные (ссылки 23, 60, 102, 104 и др.).

Сделанные замечания связаны преимущественно с оформлением работы и не влияют на общую положительную её оценку.

Заключение

Работа Никовского Игоря Алексеевича является законченным исследованием и по поставленным задачам, уровню их решения, научной новизне и практической значимости, по количеству и уровню публикаций, а также соответствует паспорту специальности 1.4.8. – химия элементоорганических соединений (химические науки) в пунктах: 1) Синтез, выделение и очистка новых соединений; 2) Разработка новых и модификация существующих методов синтеза элементоорганических соединений; 6) Выявление закономерностей типа «структура – свойство»; 7) Выявление практически важных свойств элементоорганических соединений, а также специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки) в пунктах: 1) Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ; 4) Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Можно заключить, что диссертация **Никовского И.А.** «**Направленный дизайн комплексов переходных металлов со спиновым переходом на основе бис(пиразолил)пиридинов**» удовлетворяет требованиям ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, установленным в п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, **Никовский Игорь Алексеевич**, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности **1.4.8. – Химия элементоорганических соединений** и **1.4.4. – Физическая химия**.

Отзыв составлен к.х.н. с.н.с. ЛМКС Богомяковым А. С., обсужден и одобрен на заседании Ученого совета ФБГУН института «Международный Томографический центр» СО РАН, протокол № 11 от 29.10.2021 г.

К.х.н., с.н.с. ЛМКС МТЦ СО РАН

Богомяков А.С.

ФБГУН институт «Международный Томографический центр» СО РАН

Почтовый адрес: 630090, г.Новосибирск, ул. Институтская, 3а.

Телефон: +7-383-330-8114

e-mail: bus@tomo.nsc.ru

Адрес официального сайта в сети «Интернет»: <https://www.tomo.nsc.ru>

Подпись *Богомякова А.С.*
заверяю.
Ученый секретарь МТЦ СО РАН
Л.В. Яньшоло
к.х.н. Л.В. Яньшоло
29.10.2021

