

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ОБЪЕДИНЕННОГО ДИССЕРТАЦИОННОГО
СОВЕТА Д 999.130.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО" МИНОБРНАУКИ РФ И
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ИНСТИТУТ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ ИМ. Г.А. РАЗУВАЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
МИНОБРНАУКИ РФ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК**

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27 июня 2019 г. № 18

О присуждении Пашановой Кире Игоревне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комплексы переходных металлов 3d-ряда с функционализированными о-иминобензохиноновыми лигандами», **в виде рукописи**, по специальности **02.00.08** – Химия элементоорганических соединений (химические науки) принята к защите 22 апреля 2019 г. (протокол заседания № 17) объединенным диссертационным советом Д 999.130.02 на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23) и Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49); приказ Министерства образования и науки № 125/нк от 22.02.2017 г.

Соискатель Пашанова Кира Игоревна, 1989 года рождения, в 2013 году окончила химический факультет Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». В период подготовки диссертации с 2013 по 2017 гг. соискатель освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений. На момент защиты диссертации Пашанова К.И. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в лаборатории химии элементоорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук» Минобрнауки РФ.

Научный руководитель – доктор химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), профессор РАН Пискунов Александр Владимирович, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

Вацадзе Сергей Зурабович, доктор химических наук, профессор РАН, профессор кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;

Николаевская Елена Николаевна, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук»

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном Гуциным Артёмом Леонидовичем (доктором химических наук, заведующим лабораторией химии комплексных соединений) и Абрамовым Павлом Александровичем (кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории синтеза комплексных соединений), утвержденном Фединым Владимиром Петровичем (доктором химических наук, профессором, член-корреспондентом РАН, директором Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук»), указала, что «диссертационная работа Пашановой Киры Игоревны «Комплексы переходных металлов 3d-ряда с функционализированными *o*-иминобензохиноновыми лигандами» **полностью соответствует специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости и отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»,** утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней», а ее автор «заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений».

Вместе с тем по работе были сделаны следующие замечания, которые, как отмечено в отзыве ведущей организации, «не снижают яркого впечатления от высокого уровня работы диссертанта»:

«1) В диссертационной работе странно приведены погрешности измерения длин связей, например, на стр. 86 – « $1.36745(17) \pm 0.00325 \text{ \AA}$ » и т.д., в связи с этим возникает вопрос, что же считать погрешностью?»;

2) На стр. 91 приведено следующее: «Главное отличие металлокомплекса **1** от всех ранее изученных соединений переходных металлов с лигандами *o*-иминобензохинонового типа – появление в катодной области редокс-перехода по бензофеноновому фрагменту при высоких катодных потенциалах ($E_{\text{Red.3}} = -2.34 \text{ В}$), что было подтверждено дополнительными исследованиями с применением метода квадратно-волновой вольтамперометрии ($E = -2.33 \text{ В}$). Данное значение весьма близко к значению потенциала восстановления свободного бензофенона (-2.38 В)». При этом о сути метода квадратно-волновой вольтамперометрии и его возможностях не упомянуто, что создаёт трудности в понимании данного утверждения;

3) На стр. 98 присутствует опечатка «Как результат, синглетное основное спиновое состояние ($S = 1/2$) реализуется в указанных соединениях»; далее автор использует понятие «неполное антиферромагнитное связывание неспаренных электронов», которое не встречается в литературе и является, по-видимому, трактовкой того, что зазор между синглетным и триплетным состояниями является достаточно малым для заселения последнего;

4) На стр. 107-108 автор начинает обсуждение спинового состояния иона Co^{III} . «Относительно спинового состояния иона Co^{III} в координационных соединениях **9** и **10**, можно предложить две альтернативные структуры с различным распределением неспаренных электронов: $\text{AP} - {}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}} - \text{imSQ}$ и $\text{AP} - {}_{\text{IS}}\text{Co}^{\text{III}} - \text{imSQ}$ (где imSQ – *o*-иминобензосемихиноновая, AP – *o*-амидофенолятная редокс-формы лиганда). В первом случае металлоцентр находится в диамагнитном низкоспиновом состоянии ($S_{\text{Co}} = 0$), тогда как во втором ион Co^{III} парамагнитен вследствие среднеспиновой конфигурации ($S_{\text{Co}} =$

1)». Поскольку в кристаллической структуре длины связей С-С и С-О в комплексе имеют промежуточное значение, как и величины MOS, можно ли рассматривать эти комплексы с точки зрения суперпозиции зарядовых состояний?;

5) На стр. 132 предложение «Подача импульсов показала, что образующийся интермедиат **15** окисляется квазиобратимо при потенциале полуволны $E_{1/2} = -0.35$ В (рисунок 2.2.5. {8}, **В**)» вырвано из контекста. В связи с этим вопрос, куда и зачем подавались эти импульсы, остаётся открытым. Обсуждение появления в системе промежуточного продукта проведено не очень понятно и представляет трудности понимания сути того, что хотел сказать автор».

Соискатель имеет 20 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 16 работ: из них 5 статей опубликованы в отечественных и международных журналах, входящих в перечень ВАК РФ (суммарный объем составляет 51 страница или 9.19 печ. л.), 11 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных научных конференций. В работах представлены результаты изучения зависимости магнитного, электрохимического и спектрального поведения комплексов переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) с функционализированными *o*-иминобензохиноновыми лигандами от особенностей их молекулярного строения, которые обусловлены варьированием состава и строения непосредственно лигандных систем. **В диссертации Пашановой К.И. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах, в которых изложены основные научные результаты оригинальных исследований.**

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. Пискунов, А.В. Влияние дополнительной функциональной группы на строение и свойства *o*-иминохиноновых комплексов меди(II) и никеля(II) / А. В. Пискунов, И. В. Ершова, М. В. Гуленова, **К. И. Пашанова**, А. С. Богомяков, И. В. Смолянинов, Г. К. Фукин, В. К. Черкасов // Известия Академии наук. Серия

химическая - 2015. - V. 3. - P. 642-649. (научная статья, объем 1.69 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Пашанова К.И. синтезировала комплексы меди(II) и никеля(II); участвовала в интерпретации данных физических методов исследования полученных координационных соединений; участвовала в обсуждении результатов и написании текста статьи).

2. Piskunov, A.V. Copper(II) complexes bearing *o*-imino-semiquinonate ligands with augmented aromatic substituents / A. V. Piskunov, **K. I. Pashanova**, A. S. Bogomyakov, I. V. Smolyaninov, N. T. Berberova, G. K. Fukin // Polyhedron - 2016. - V. 119. - P. 286-292. (научная статья, объем 1.31 печатный лист, авторский вклад состоит в том, что Пашанова К.И. синтезировала два новых *o*-аминофенола, функционализированных в анилиновом фрагменте, а также два координационных соединения меди(II) на их основе; выделила металлокомплексы в кристаллическом состоянии; изучила влияние слабой координации заместителей лигандов на металлоцентр, а также искажения плоскоквадратной геометрии координационного узла на каналы магнитных обменных взаимодействий «лиганд-лиганд» и «метал-лиганд»; выполнила интерпретацию данных физических методов исследования полученных органических и координационных соединений, участвовала в обсуждении результатов, написала текст статьи).

3. Piskunov, A.V. Pentacoordinated chloro-bis-*o*-imino-semiquinonato Mn^{III} and Fe^{III} complexes / A. V. Piskunov, **K. I. Pashanova**, I. V. Ershova, A. S. Bogomyakov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, S. P. Kubrin, G. K. Fukin // Journal of Molecular Structure - 2018. - V. 1165. - P. 51-61. (научная статья, объем 2 печатных листа, авторский вклад состоит в том, что Пашанова К.И. синтезировала координационные соединения железа(III) и марганца(III); участвовала в интерпретации и обсуждении данных физических методов исследования полученных металлокомплексов, на основании чего была установлена реализация явления спин-кроссовера в производном железа(III); написала текст статьи).

4. Piskunov, A.V. Cobalt complexes with hemilabile *o*-iminobenzoquinonate

ligands: a novel example of redox-induced electron transfer / A. V. Piskunov, **K. I. Pashanova**, A. S. Bogomyakov, I. V. Smolyaninov, A. G. Starikov, G. K. Fukin // Dalton Transactions - 2018. - V. 47. - P. 15049-15060. (научная статья, объем 2.31 печатный лист, авторский вклад состоит в том, что Пашанова К.И. синтезировала координационные соединения кобальта на основе *o*-аминофенола, функционализированного бензоильным заместителем в *орто*-положении анилинового фрагмента; посредством использования ряда физико-химических и теоретических методов исследования однозначно установила электронную структуру нейтрального металлокомплекса, включающую в себя редокс-активные лиганды в различных окислительных состояниях, а также трехвалентный металлоцентр в редком среднеспиновом состоянии; провела окислительно-восстановительное превращение нейтрального производного кобальта(III), сопровождающееся изменением дентатности редокс-активного лиганда и формированием редкого тригонально-призматического окружения иона кобальта (первый пример в ряду *o*-иминобензохионовых производных кобальта); по результатам указанного редокс-процесса установила хемилабильную природу использованного редокс-активного лиганда, а также обнаружила феномен редокс-индуцированного переноса электрона (RIET), впервые наблюдаемого в ряду *o*-иминобензохионовых соединений кобальта; участвовала в интерпретации данных как физико-химических методов анализа, так и данных квантово-химических расчетов; написала текст статьи).

5. Пискунов, А.В. Синтез четырех-, пяти- и шестикоординационных бис-*o*-иминобензосемихионовых комплексов кобальта(III) / А. В. Пискунов, **К. И. Пашанова**, И. В. Ершова, А. С. Богомяков, А. Г. Стариков, А. В. Черкасов // Известия Академии наук. Серия химическая - 2019. - V. 4. - P. 757-769. (научная статья, объем 1.88 печатных листов, авторский вклад состоит в том, что Пашанова К.И. синтезировала широкий ряд координационных соединений кобальта(III) на основе функционализированных *o*-аминофенолов; установила условия целенаправленного синтеза четырех-, пяти- и шестикоординационных металлокомплексов в зависимости от пространственной затрудненности

лиганда и заместителя в кобальт-содержащем соединении; участвовала в интерпретации и обсуждении данных физико-химических методов исследования полученных металлокомплексов; написала текст статьи).

На диссертацию и автореферат поступили отзывы.

Отзыв официального оппонента, доктора химических наук (02.00.03 – Органическая химия) **Вацадзе Сергея Зурабовича**, профессора кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечено, что «диссертация «Комплексы переходных металлов 3d-ряда с функционализированными о-иминобензохиноновыми лигандами» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая по актуальности выбранной темы, уровню проведенных исследований, научной и практической значимости, степени обоснованности научных положений и выводов полностью соответствует всем требованиям, установленным пунктами 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 в последней редакции от 2016 года), а ее автор, Пашанова Кира Игоревна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений». «При тщательном анализе работы появилось некоторое количество вопросов и замечаний:

- введение и постановка задачи: не очень удачной выглядит фраза «разработка...представлений» в формулировке цели работы;

- обсуждение результатов, Схема 2.2.1. {1}: несмотря на явную и понятную наглядность, следовало также приводить схемы синтеза конкретных соединений с указанием выходов и обсуждением особенностей проведения синтеза, выделения и очистки; вполне вероятно, что применение другого, более

основного, амина, например, DBU, может помочь для увеличения выхода продуктов (выходы есть в эксперименте);

- обсуждение результатов, Рис. 2.2.4.4.{1}: из приведенного рисунка непонятно, каким образом в пространстве расположены метоксифенильные заместители;

- редакторские: стр. 32 – чем отличается “четырёхкоординационное плоскоквадратное” от “планарного”? Термин «БИК-спектроскопия» (стр. 113 диссертации) нуждается в расшифровке;

- рекомендации: интересным развитием работы было бы исследование комплексов с лигандами, имеющими дополнительный донорный атом на расстоянии не пяти, а шести связей от центрального иона – в этом случае можно ожидать участия этого дополнительного атома в координации к металлу».

Отзыв официального оппонента, кандидата химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, 02.00.03 – Органическая химия) **Николаевской Елены Николаевны**, научного сотрудника лаборатории аналогов карбенов и родственных интермедиатов №1 Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук», г. Москва. **Отзыв** на диссертацию **положительный**. В отзыве отмечено, что «диссертационная работа Пашановой Киры Игоревны «Комплексы переходных металлов 3d-ряда с функционализированными *o*-иминобензохиноновыми лигандами» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений».

«При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания и комментарии**:

1. Объем диссертационной работы составляет 208 страниц машинописного текста. Из них 69 страниц занимает литературный обзор и 70 страниц – обсуждение результатов. Не совсем понятна причина стремления автора детально рассмотреть все типы обменных взаимодействий и соответствующие метрические структурные параметры известных комплексов металлов 3d-ряда с лигандами *o*-иминобензохинонового типа с функциональными группами, что, несомненно, значительно удлинило литературный обзор. Более полезно было бы привести большую часть информации в виде сравнительной таблицы по каждому рассмотренному металлу, в которой были бы приведены как структурные данные, так и характеристики обменных взаимодействий. Это позволило бы облегчить сравнительный анализ.

2. В дополнение к первому замечанию стоит отметить, что в экспериментальной части методики синтеза комплексов в пределах одного металла практически не отличаются вплоть до растворителя, которым промывали выпавшие кристаллы. Возможно, стоило вначале дать общую методику, а при приведении частных случаев соответствующих лигандных систем уже приводить только массы исходных реагентов и выходы в совокупности с примененными методами исследования продуктов. Это значительно укоротило бы экспериментальную часть и диссертацию в целом.

3. При описании электрохимических свойств комплексов меди на стр. 12 автореферата в таблице 2 (соответствует таблице 2.2.2.{1} диссертации, стр. 91) не указан пик восстановления, соответствующий редокс-переходу Cu(II)/Cu(I) , тогда как пик предположительного восстановления бензофенонового фрагмента в двух лигандах подробно обсуждается (-2.34 В). Это выглядит странно, поскольку данный пик в катодной области практически сливается с пиком разряда фона. Кроме этого, осталось непонятным, относительно какого электрода сравнения был выполнен эксперимент, поскольку на стр. 99 диссертации в подписи к рис. 2.2.3.{4} указан хлорсеребряный электрод, а в подписи к соответствующей таблице 2.2.3.{1}

упоминается про ферроцен. Разница между значениями электродных потенциалов относительно первого и второго может достигать 400 мВ.

4. В работе имеется ряд неточностей технического характера, затрудняющих восприятие материала, в частности:

- На стр. 9 автореферата в схеме 2 не расшифрованы коэффициенты m и n .
- На стр. 31 диссертации в схеме 1.1.{6} слева не указано, какая исходная соль металла была взята в реакцию.
- На с. 103 диссертации схема 2.2.4.1.{1} имеет место путаница с продуктами взаимодействия метокси-замещённого *o*-аминофенола с кобальтовыми реагентами. Так, на вышеупомянутой схеме указано, что взаимодействие ацетилацетоната кобальта(II) с данным *o*-аминофенолом (красные стрелки с надписью А) происходит образование как ацетилацетонатного бис-*o*-бензоиминосемихинолятного комплекса кобальта(III), так и четырехкоординационного производного кобальта(III), содержащего два лиганда в разных редокс формах. Более того, не понятна необходимость отображения одного и того же лиганда (*o*-аминофенола с $C(O)Ph$ – заместителем) сразу в двух местах в одной схеме. Было бы, наверное, логичнее просто указать от него две стрелки (красную и синюю), что само уже подразумевает проведение реакции как с применением ацетилацетоната кобальта, так и хлорида кобальта.

5. В описании синтетической процедуры для получения комплексов переходных металлов на базе функционализированных *o*-аминофенолов автором указывается, что при использовании именно двухстадийной методики (первая стадия – анаэробная, вторая – аэробная) достигается «существенное повышение как чистоты, так и выхода конечного продукта». С чем может быть связано значимое различие одно- и двухстадийной процедуры, а также осуществлялись ли попытки проанализировать продукты, получающиеся на первой (анаэробной) стадии?

6. На с. 89 диссертации описываются рассчитанные параметры

обменных взаимодействий между металлом и лигандом в комплексе **1**. Так, значение константы $J_{\text{Cu-R}}$ обменного взаимодействия металл-лиганд описывается как $+8 \pm 10 \text{ см}^{-1}$. Т.е. если следовать математической логике, при $\Delta = +10 \text{ см}^{-1}$, мы получаем результирующее значение параметра магнитного обмена $+18 \text{ см}^{-1}$, что подразумевает ферромагнитный характер взаимодействия, тогда как при $\Delta = -10 \text{ см}^{-1}$, мы получаем значение -2 см^{-1} , что подразумевает слабый антиферромагнитный характер взаимодействия. Хотелось бы услышать комментарии по поводу этой неопределённости».

На автореферат поступило 4 отзыва.

1) Отзыв **Стариковой Алены Андреевны**, кандидата химических наук (02.00.08 – Химия элементоорганических соединений), старшего научного сотрудника НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону. **Отзыв на автореферат положительный.** Имеются следующие замечания:

«– На странице 9 автореферата написано, что синтез металлокомплексов «...можно проводить и в одну стадию в аэробных условиях, однако отмечено, что постадийная синтетическая процедура способствует существенному повышению чистоты и увеличению выхода конечного продукта». Подробного объяснения данному факту не приводится. С чем это может быть связано?

– В тексте автореферата несколько раз используется устаревший термин «галоид», который редко встречается в современной литературе».

2) Отзыв доктора физико-математических наук (01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества), профессора РАН **Федина Матвея Владимировича**, заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск. **Отзыв на автореферат положительный.** Имеется следующее замечание: «Расщепление на перпендикулярной компоненте g-тензора в спектре ЭПР на рис.13В видно слабо, и, по всей видимости, значения компонент g_x и g_y получены путем

симуляции экспериментального спектра. В этом случае, следовало бы привести расчетный спектр вместе с экспериментальным».

3) Отзыв доктора химических наук (02.00.04 – Физическая химия), профессора РАН **Яхварова Дмитрия Григорьевича**, заведующего лабораторией металлоорганических и координационных соединений, главного научного сотрудника Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», г. Казань. **Отзыв** на автореферат **положительный**. Принципиальных замечаний по работе нет.

4) Отзыв доктора химических наук (02.00.03 - органическая химия), профессора **Климова Евгения Семёновича**, заведующего кафедрой «Химия, технология композиционных материалов и промышленная экология» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Ульяновский государственный технический университет», г. Ульяновск. **Отзыв** на автореферат **положительный**. Принципиальных замечаний по работе нет.

Все отзывы на автореферат положительные, и их авторы отмечают, что по актуальности, новизне, объему, уровню обсуждения и значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Пашанова Кира Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 - Химия элементоорганических соединений (химические науки).

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации по диссертации проводился из числа специалистов, компетентных в соответствующей отрасли науки, а именно в области комплексов переходных металлов, обосновывался их

публикационной активностью в области элементоорганической химии и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости рассматриваемого диссертационного исследования.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработаны удобные синтетические подходы к получению функционализированных *o*-аминофенолов и координационных соединений металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) на их основе с высокими выходами конечного продукта;

предложена гипотеза, объясняющая причину реализации феномена редокс-индуцированного переноса электрона через взаимосвязь координационного окружения иона кобальта, энергии стабилизации кристаллического поля лигандов, валентного и спинового состояния металлоцентра;

доказана взаимосвязь тонкой настройки лигандной системы *o*-иминобензохинонового типа и качественных изменений в электронной структуре и магнитных свойствах комплексов переходных металлов 3d-ряда;

новых понятий и терминов введено не было.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана реализация особенностей электронной структуры и магнитного поведения координационных соединений металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) на основе функционализированных *o*-аминофенолов, таких как спин-кроссовер, среднеспиновое состояние иона кобальта(III), тригонально-призматическое координационное окружение иона кобальта(II), феномен редокс-индуцированного переноса электрона в ряду соединений кобальта с лигандами *o*-иминобензохинонового типа;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс таких физико-химических методов анализа, как электронная спектроскопия поглощения, ИК-, ЯМР-, ЭПР- и Мёссбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный и элементный анализы, измерение

статической магнитной восприимчивости, циклическая вольтамперометрия при описании полученных новых соединений;

изложены сведения о синтезе, молекулярном и электронном строении, а также магнитном, электрохимическом поведении и спектральных характеристиках координационных соединений металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) на основе новых функционализированных *o*-аминофенолов;

раскрыта хемилабильная природа лигандной платформы *o*-иминобензохинонового типа, функционализированной бензоильным заместителем;

изучено влияние структурных модификаций, таких, как искажение планарной геометрии и наличие слабых взаимодействий функциональных групп лигандов с металлоцентром, на магнитное поведение, спектральные характеристики и электронную структуру металлокомплексных соединений на примере бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных меди(II) и никеля(II);

проведена модернизация синтетической процедуры получения функционализированных *o*-аминофенолов, а также координационных соединений переходных металлов на их основе;

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и внедрена в лабораторную практику методика получения функционализированных *o*-аминофенолов посредством сплавления исходных реагентов в присутствии каталитических количеств йода в инертных условиях без применения растворителя;

определены преимущества двухстадийной процедуры получения металлокомплексов на основе функционализированных *o*-аминофенолов по сравнению с описанной в литературных источниках методикой;

создана система практических рекомендаций для целенаправленного синтеза четырех-, пяти- и шестикординационных комплексов кобальта(III) путем варьирования пространственной затрудненности *o*-аминофенола и источника ионов кобальта в исходном реагенте;

представлены сведения об особенностях электронной и молекулярной структуры *o*-иминобензохиноновых производных переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn), обусловленных варьированием состава и строения функционализированных *o*-аминофенолов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

экспериментальные результаты получены с применением независимых физико-химических методов исследования с использованием комплекса сертифицированного оборудования, включающего ИК-Фурье-спектрометры ФСМ–1201 и Bruker Vertex 70, масс-спектрометр Polaris Q/Trace GC Ultra, элементный анализатор Euro EA 3000, ЭПР-спектрометр Bruker-EMX, ЯМР-спектрометр Bruker DPX-200, спектрофотометры PerkinElmer Lambda-25 и Shimadzu UV-3600, IPC-pro потенциостат (циклическая вольтамперометрия), Quantum Design MPMSXL SQUID магнетометр, MS1104Em спектрометр (Мёссбауэровская спектроскопия), дифрактометры Smart Apex (Bruker AXS), Oxford Diffraction (Gemini S) и Bruker D8 Quest.

теория построена на достоверных, воспроизводимых экспериментальных и расчетных данных и согласуется с общими принципами элементоорганической и координационной химии;

идея базируется на анализе литературных данных и на накопленном к настоящему времени в ИМХ РАН опыте работы в области координационных соединений переходных металлов с редокс-активными лигандами *o*-иминобензохинонового типа;

использовано сравнение авторских данных с накопленной в литературных источниках информацией о строении и свойствах координационных соединений переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn), содержащих редокс-активные лиганды *o*-иминобензохинонового типа;

установлено, что результаты, полученные автором при изучении особенностей молекулярного строения и его взаимосвязи с магнитным поведением и электронной структурой координационных соединений переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) не противоречат общим

принципам элементоорганической и координационной химии;

использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, включая поисковые системы SciFinder и Reaxys, с привлечением материалов Кембриджской базы структурных данных (CCDC).

Личный вклад соискателя заключается в анализе литературных данных по теме диссертационной работы, проведению экспериментальной работы по синтезу, выделению и очистке органических и металлокомплексных соединений, регистрации электронных спектров поглощения, а также по интерпретации данных всех физико-химических исследований и апробации полученных результатов на научных мероприятиях различного уровня. Постановка задач исследования, обсуждение полученных результатов и подготовка публикаций были проведены совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Результаты работы прошли экспертизу перед опубликованием в отечественных и зарубежных научных журналах, и автор многократно обсуждал их на российских и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области химии элементоорганических, координационных и органических соединений.

Диссертационная работа Пашановой Киры Игоревны соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842 (в редакции от 21.04.2016 №335), и является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение важной научной задачи – развитие химии координационных соединений переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) на основе лигандных систем *o*-иминобензохинонового типа с целью установления зависимостей спектральных и магнитных характеристик металлокомплексов от природы заместителей в лиганде, а ее автор – Пашанова Кира Игоревна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических

соединений.

На заседании 27 июня 2019 г. диссертационный совет принял решение присудить Пашановой Кире Игоревне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 5 докторов наук по специальности 02.00.08 – Химия элементоорганических соединений, участвующих в заседании, из 24 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали за - 18, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель

диссертационного совета



Федоров Алексей Юрьевич

Ученый секретарь

диссертационного совета

A handwritten signature in black ink, which appears to be 'А. В. Гущин'.

Гущин Алексей Владимирович

27 июня 2019 г.