

Отзыв

официального оппонента 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

Представленная диссертационная работа Никовского Игоря Алексеевича посвящена исследованию закономерностей осуществления спинового перехода в комплексах железа (II) и кобальта (II) на основе лигандов бис(пиразолил)пиридинового ряда. В современном мире на волне бурного развития информационно-коммуникационных технологий все активнее проходит поиск химических веществ, способных давать релевантный измеримый сигнал в ответ на изменение внешних условий, что лежит в основе создания самого разного рода умных устройств. Соединения, способные демонстрировать бистабильность, находят свое применение в разработках сенсорных устройств, молекулярных переключателей и элементов памяти, способных обеспечить высокую плотность записи информации. Данное свойство крайне важно в рамках увеличения влияния современных технологий, обеспечивающих обработку большого объема информации, т.н. «big data». Одним из перспективных направлений разработок в области бистабильных молекул является изучение феномена спин-кроссовера, основанного на обратимом изменении спинового состояния элементоорганических и координационных соединений некоторых ионов переходных металлов при воздействии на них тепла, света, давления и т.д. Одними из наиболее хорошо изученных объектов, способных демонстрировать такой спиновый переход являются комплексы железа(II) в окружении полидентатных азотных лигандов, в частности пиразолил-пиридинов. Высокую востребованность данные молекулярные системы приобрели благодаря возможности тонко настраивать условия возникновения спинового перехода путем введения различных заместителей в органический лиганд. В связи с вышесказанным, проведение исследований по разработке эффективных методов синтеза соединений железа(II) и кобальта(II) на основе малоизученного класса бис(пиразолил)пиридинов, установление закономерностей и возможностей управления температурой спинового перехода с перспективой переноса полученных знаний на уже известные лигандные системы является **актуальной** задачей не только элементоорганической, но сопряженных с ней областей физической химии.

Главной целью диссертационной работы явилось получение N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов и их комплексов с переходными металлами, способных пре-

терпевать температурно-индуцированный спиновый переход, и установление корреляций между параметрами такого перехода и природой заместителей в различных положениях 2,6- бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда для создания рационального подхода к дизайну «переключаемых» комплексов переходных металлов на основе тридентатных планарных NNN-лигандов.

Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов, экспериментальной части, приложения и списка литературы, насчитывающего 117 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов. Работа включает 5 таблиц, 52 схемы и 28 рисунков.

Во введении дается обоснование актуальности выбранной для исследования тематики. **Во второй главе** приведён сравнительный анализ литературных данных о влиянии стерических и электромерных свойств как периферийных, так и расположенным в непосредственной близости к координационному центру свойств заместителей на возможность существования спин-кроссоверов и на управление температурой спинового перехода в них. Обсуждается важность вторичных внутри- и межмолекулярных взаимодействий, оказывающих существенное влияние на формирование условий возникновения бистабильного состояния. Отдельный раздел посвящен методам синтеза 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов, которые являются основными органическими лигандами, используемыми в настоящей диссертации для синтеза комплексов железа(II) и кобальта(II). **Четвертая глава** содержит данные об объектах и методах исследования, приводятся синтетические методики и результаты химического и физико-химического анализа новых органических лигандов и комплексов металлов на их основе.

Научная новизна рассматриваемой диссертации раскрывается в выводах, полученных по результатам исследований, описанных в третьей главе работы.

В главе 3 продемонстрирован систематический подход к решению поставленной задачи. Разработаны методики синтеза нескольких серий бис-пиразолилпиридинов, содержащих различные по стерическим и электронным характеристикам заместители в трех фрагментах лиганда – N-арильном, пиридиновом и пиразольном. Установлено и доказано на множестве примеров, что введение двух заместителей в орто-положения N-арильного фрагмента в 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновом лиганде способствует протеканию спинового перехода в соответствующих бис-лигандных комплексах железа(II) и кобальта(II). Данный подход, по всей видимости, является универсальным и может быть перенесен на другие родственные лигандные системы для «включения» явления спин-кроссовера. Выявлена целая серия корреляций и закономерностей, объясняющих влияние природы заместителей в различных положениях бис(пиразол-3-ил)пиридинов на условия возникнове-

ния спинового перехода иона переходного металла. Планомерная работа с пониманием действующих механизмов позволила не только добиться возникновения спинового перехода новых соединений в широком интервале температур, вплоть до комнатных значений, но и впервые получить спин-кроссовер на ионе кобальта(II) в окружении бис(пиразол-3-ил)пиридинов. Использованный богатый набор физико-химических методов исследования, который был применен для изучения как твердых веществ, так и их растворов, позволил четко разграничить эффекты заместителей и влияние упаковки при формировании кристалла.

Разработан хемоселективный синтетический подход, позволяющий получать гетеролептические комплексы железа(II) и кобальта(II), содержащие два различных типа тридентатных лигандов - 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридин и терпиридин. Таким образом, осуществлен направленный дизайн соединений, способных к спиновому переходу, путем объединения в одном комплексе лигандов стабилизирующих только низкоспиновое и только высокоспиновое состояние иона металла. Данное достижение существенно расширяет в дальнейшем круг для поиска активных бистабильных соединений.

Совокупность полученных в ходе выполнения диссертационной работы данных позволила диссертанту сформулировать набор общих рекомендаций, который определяет выбор заместителей в 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинах или родственных лигандах для направленного дизайна комплексов переходных металлов с заданной температурой спинового перехода.

Научная и практическая значимость диссертационной работы представляются весьма оригинальными и сомнений не вызывают. Они заключаются в разработанных методиках синтеза новых бис(пиразолил)пиридинов и комплексов металлов на их основе, установленных закономерностях, определяющих магнитные свойства полученных соединений, полученных данных спектральных и структурных исследований новых соединений, а также результатах, демонстрирующих перспективы использования отдельной группы органических лигандов для получения соединений, проявляющих феномен спин-кроссовера.

Достоверность полученных в работе результатов определяется набором независимых физико-химических методов исследования, которые были использованы автором при выполнении работы.

Основные результаты диссертации опубликованы соискателем в высокорейтинговых научных журналах, доложены на представительных конференциях и хорошо известны научной общественности.

Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Основные результаты исследований получены и обобщены лично автором диссертации под руководством руководителя.

Диссертация Никовского И.А. является научно-квалификационной работой, которая, на основании выполненных автором исследований, внесла значимый вклад в развитие современных представлений о методах синтеза соединений железа и кобальта, способных претерпевать термически индуцированную спиновую конверсию, выявлен ряд закономерностей, позволяющих прогнозировать и осуществлять направленный синтез соединений с желаемыми физико-химическими свойствами, что позволяет классифицировать данную диссертационную работу как научное достижение в области химии элементоорганических соединений и физической химии.

По работе есть ряд замечаний и предложений, которые не снижают общее хорошее впечатление от исследования:

- 1) Для изучения спиновых переходов в диссертации применяется достаточно много различных физико-химических методов исследования. Однако не очень понятно, почему не проводились измерения температурных зависимостей электронных спектров поглощения в растворе, а также эксперименты РСА при различных температурах. Эти данные позволили бы получить дополнительный набор независимых данных в рамках изучаемой проблемы.
- 2) Из текста диссертации не ясно, каким образом происходит определение температуры спинового перехода, когда она лежит ниже температуры замерзания растворителя? Как проводится достоверная аппроксимация S-образной экспериментальной кривой? Как получены значения магнитной восприимчивости для соединения с трет-бутильным заместителем ниже 229 К (рис. 23 (рис. 9 автореферата)).
- 3) При обсуждении стерического эффекта орто-заместителей в N-арильном фрагменте (стр. 47) диссертант пытается «понизить» объем этильной группы, объясняя это положением её метила относительно металла по данным РСА. Вряд ли такое утверждение будет справедливо для раствора, где имеет место свободное вращение группы. Возможно, для лучшей корреляции результатов следовало воспользоваться телесными углами или подобрать другой набор стерических констант заместителей вместо объема.
- 4) На мой взгляд, зависимость температуры спинового перехода от константы Гаммета (рис. 23 (рис. 9 автореферата)), обнаруженная для семейства лигандов L^3 , плохо укладывается в линейную корреляцию. Принимая во внимание объективно большую погрешность в определении значения температуры перехода для комплекса с

L^3_{tBu} зависимость вполне может иметь другой характер.

- 5) Комментируя выводы диссертации необходимо отметить, что конкретные рекомендации по выбору заместителей для управления температурой спинового перехода в данной части работы отсутствуют. Диссертант ограничивается декларациями (хоть и обоснованными) такой возможности или указанием наличия корреляций, не раскрывая их.
- 6) Диссертация аккуратно оформлена и написана хорошим научным языком, однако автору не удалось избежать некоторых недостатков в данном вопросе. Так, например, выбранная схема обозначения лигандов привела к тому, что диссертант сам в ней запутался. Лиганд L^2_H в подписи к рисунку 15 (текст диссертации) обозначен как L^2_{Br} . Лиганды L^3_{OH} и L^1_{Cl} являются одним и тем же веществом, что справедливо и для пары L^3_{tBu} и $L^6_{PhCl_2}$.

Замечания к работе принципиального характера не имеют и не влияют на общую положительную оценку.

Считаю, что Никовский И.А. проявил себя квалифицированным исследователем, хорошо владеющим как методами органического и элементоорганического синтеза, так и современными методами исследования, позволяющими получать достоверную информацию о составе, молекулярном строении и физико-химических характеристиках элементоорганических соединений.

Диссертация 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, предъявляемым к кандидатским диссертациям в “Положении о порядке присуждения ученых степеней”, утвержденном Правительством Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (пункты 9-14), а ее

автор, **Никовский Игорь Алексеевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям **1.4.8. – химия элементоорганических соединений (химические науки) и 1.4.4. – физическая химия (химические науки)**.

Официальный оппонент,

заместитель директора по научной работе

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,

доктор химических наук 1.4.8. (02.00.08) – химия элементоорганических соединений),

профессор РАН,

Пискунов Александр Владимирович

603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Тел.: 8 (831) 462-77-09; E-mail: pial@iomc.ras.ru

Пискунов А.В.



«26» октября 2021 г.

Подпись А.В. Пискунова заверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН,

кандидат химических наук



К.Г. Шальнова