

### Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Никовского Игоря Алексеевича «**Направленный дизайн комплексов переходных металлов со спиновым переходом на основе бис(пиразолил)пиридинов**», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. – химия элементоорганических соединений и 1.4.4. – физическая химия

Диссертационная работа Никовского Игоря Алексеевича посвящена развитию стратегии синтеза координационных соединений переходных металлов, способных претерпевать спиновый переход, вызываемый изменением температуры. В качестве объектов исследования были выбраны лигандные системы на основе 2,6-ди(1Н-пиразол-3-ил)пиридина (3-bpp), а также комплексы Fe(II) и Co(II) на их основе. При этом синтез систематической серии лигандных систем ряда 3-bpp выполнен по оригинальным методикам, разработка которых является неотъемлемой частью настоящего диссертационного исследования. Синтез координационных соединений осуществлён в достаточно мягких условиях. Целенаправленное варьирование заместителей в различных положениях лигандных систем, а также рациональный подбор дополнительных хелатирующих лигандов позволили получить обширную серию координационных соединений Fe(II) и Co(II), претерпевающих температурно-индуцируемый спиновый переход с достаточно тонкой настройкой температур перехода.

Хорошо известно, что комплексы Fe(II) с координационным узлом  $FeN_6$  склонны к проявлению спиновой динамики, выражающейся в переходе из высокоспинового (ВС) в низкоспиновое (НС) состояние под воздействием внешних физических факторов (температура, давление, облучение). Это явление, называемое спиновым переходом (или спин-кроссовером от англ. spin crossover), исследуется начиная с 1931 г. Координационные соединения, проявляющие эффект термически индуцируемого спинового перехода, характеризуются высокой востребованностью в качестве рабочих тел датчиков температуры и основы нового поколения устройств сверхплотной записи, хранения и обработки информации. При этом подходы к направленному синтезу подобных соединений с температурой перехода, регулируемой за счёт химического дизайна параметров их пространственной и электронной структуры, развиты недостаточно глубоко. Несмотря на локальные успехи, достигнутые в построении магнитно-структурных корреляций на примере отдельных серий лигандных систем и их металлокомплексов, до сих пор не существует обобщённого понимания условий, необходимых для целенаправленного синтеза соединений, проявляющих эффекты спинового перехода при заданных температурах. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

**Научная новизна** этой работы заключается во впервые предложенном дизайне  $N,N'$ -замещенного 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинового лиганда, который не препятствует протеканию спинового перехода в соответствующих комплексах переходных металлов. Осуществлён синтез систематической серии координационных соединений Fe(II) и Co(II) с лигандами типа 3-bpp, содержащими заместители в различных положениях пиридинового и пиразольных циклов. В широком интервале температур проведены магнетохимические исследования, проясняющие влияние заместителей в различных положениях 3-bpp на температуру спинового перехода. Показано, что за счёт рационального подбора дополнительного хелатирующего лиганда, стабилизирующего НС состояние иона металла,

можно осуществлять дополнительную настройку температуры спинового перехода. Для синтеза разнолигандных комплексов Fe(II) на основе 3-bpp и лигандов терпиридинового ряда разработан высокоэффективный хемоселективный подход.

#### **Практическая значимость.**

На основе результатов диссертационного исследования сформулированы общие рекомендации по выбору функциональных групп, которые необходимо ввести в 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновый лиганд или молекулы дополнительных хелатирующих лигандов для направленного дизайна координационных соединений переходных металлов с заданной температурой спинового перехода. Сформулированные рекомендации открывают широкие возможности для синтеза новых молекулярных материалов с температурно-индуцированным спиновым переходом, параметры которого можно тонко настраивать, исходя из требований конкретных практических применений.

#### **Объём и структура диссертации.**

Диссертация изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 5 таблиц, 52 схемы и 40 рисунков (28 в основном тексте и 12 в приложении), список литературы включает 117 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель и задачи диссертационной работы, формулирует научную новизну и практическую значимость работы.

В **литературном обзоре** обобщены и систематизированы данные по влиянию стерических эффектов заместителей, расположенных в непосредственной близости к иону металла-комплексобразователя на его спиновое состояние; рассмотрены эффекты влияния периферийных заместителей, донорных и акцепторных свойств заместителей и вторичных взаимодействий (например, эффектов кристаллической упаковки) на спиновое состояние иона металла. Дана исчерпывающая информация о способах синтеза лигандных систем на основе 2,6-бис(1H-пиразол-3-ил)пиридина.

В **выводах**, сделанных на основании анализа материалов литературного обзора, убедительно доказана логика выбора лигандов 2,6-ди(1H-пиразол-3-ил)пиридинового ряда и комплексов Fe(II) на их основе в качестве основных объектов диссертационного исследования.

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из трёх разделов. Первый раздел посвящён исследованию координационных соединений железа(II) с N,N'-дизамещёнными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами, способными претерпевать спиновый переход. Во втором разделе обсуждаются результаты исследования влияния заместителей в N,N'-дизамещённых комплексах 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов на параметры спинового перехода. В третьем разделе представлены результаты исследования влияние природы дополнительного лиганда на параметры спинового перехода комплексов с N,N'-дизамещёнными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами. Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физических методов исследований.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводятся общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении работы, даётся вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе. Методики проведения всех экспериментов по синтезу промежуточных продуктов,

лигандных систем, а также комплексов Fe(II) и Co(II) описаны достаточно подробно. Возможность воспроизведения всех экспериментов по этим методикам не вызывает сомнений. Однофазность и чистота всех соединений надёжно подтверждены спектральными методами (ЯМР, масс-спектрометрия высокого разрешения) и элементным анализом.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** И.А. Никовского не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза новых лигандных систем и координационных соединений, изучению физических свойств и строения получаемых веществ с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность результатов и выводов, выносимых на защиту.

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

1. В литературном обзоре в явном виде не обсуждается достаточно важный вопрос о взаимной корреляции результатов магнитных измерений соединений в растворе методом Эванса и в твёрдой фазе методом SQUID-магнитометрии. Некоторая информация даётся в разделе 2.4 «Влияние вторичных взаимодействий на спиновое состояние иона металла», однако её недостаточно для формирования комплексного взгляда на эту проблему.
2. Несмотря на критическую важность установления строения новых соединений методом рентгеноструктурного анализа в экспериментальной части полностью отсутствуют данные об условиях выращивания монокристаллов новых металлокомплексных соединений. Помимо этого, в некоторых случаях (например, для  $L^{Me}$  и  $L^{Et}$  (с. 89 диссертационной работы) расхождение экспериментальных и вычисленных результатов элементного анализа на углерод превышает допустимую величину в 0.4%. Не приводятся данные о способах изготовления плёнок исследуемых соединений и их характеристиках.
3. В работе систематически преувеличивается влияние стерических эффектов заместителей, вводимых в различные положения лиганда 3-brp, на возможность реализации спинового перехода в комплексах Fe(II) и недооценивается вклад факторов электронного строения. Например, на с. 39 диссертации (а также с. 6 автореферата) сказано: «Для стабилизации НС состояния и обеспечения спинового перехода в комплексах железа(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами в качестве такого [стабилизирующего НС состояние] заместителя мы выбрали фенильную группу, функционализированную по орто-положениям заместителями различного размера (H < F < Cl < Me < Et < iPr)». Все последующие заключения о причинах реализации или не реализации спиновых переходов в этой серии соединений делаются преимущественно на основе анализа стерических факторов, хотя, с одной стороны, в указанном ряду наличие изменения не только размера, но и донорно-акцепторных свойств заместителей. С другой стороны, возможность протекания спинового перехода определяется силой поля лигандов, которая в первую очередь является функцией их электронного строения.

4. При анализе спиновой динамики ряда соединений  $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{R}})_2](\text{ClO}_4)_2$ , где  $\text{R} = \text{Cl}, \text{Me}, \text{Et}$  (с. 47 диссертации и с. 9 автореферата) в растворе, автор опирается на рентгеноструктурные данные, в частности на относительное расположение этильной группы и плоскости ароматической системы лиганда. Понятно, что найти другую адекватную модель строения молекул изучаемых соединений, помимо данных РСА, не представляется возможным, но, с другой стороны, в кристалле этильная группа "заморожена" температурой и эффектами упаковки. В то время как в растворе она вращается и по умолчанию неизвестно какую долю времени проводит в конформации, соответствующей данным РСА. На мой взгляд, квантово-химическое моделирование граничных орбиталей, соответствующих высоко- и низкоспиновому состояниям исследуемых соединений позволило бы осуществить наиболее корректную интерпретацию влияния заместителей в лигандной системе 3-bpp на температуру спинового перехода.
5. В процессе исследования автор переходит от использования исходных перхлоратов металлов к тетрафторборатам, объясняя это с одной стороны взрывоопасностью перхлоратных соединений, а с другой стороны, более высокой растворимостью тетрафторборатных комплексов. При этом влияние аниона на характеристики спиновых переходов в явном виде в работе не анализируется.
6. В списке литературы имеются технические ошибки, например ссылки [3] и [4] полностью совпадают. В ссылке [27] разграничение фамилий авторов и названия источника (Ber. Dtsch. Chem. Ges.) проведено неверно, также с ошибкой дан номер первой страницы (259 вместо 2591).

Высказанные замечания не снижают общее положительное впечатление о диссертационной работе и не затрагивают сути её результатов и выводов, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о присуждении учёных степеней.** Диссертация Игоря Алексеевича Никовского является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Международном томографическом центре СО РАН, Институте проблем химической физики РАН, Южном федеральном университете и других научно-образовательных учреждениях.

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 8 статей в журналах «Координационная химия» (4 статьи), «European Journal of Inorganic Chemistry», «Chemistry – a European Journal», «Inorganic Chemistry» и «Crystals», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы обсуждены на тематических российских и международных конференциях.

Диссертационная работа Никовского Игоря Алексеевича «Направленный дизайн

комплексов переходных металлов со спиновым переходом на основе бис(пиразолил)пиридинов» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней» (утверждённого постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г.), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. – химия элементоорганических соединений и 1.4.4. – физическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 1.4.4. (02.00.04) – физическая химия

Никола́евский Станислав Александрович

27.10.2021 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.

Телефон: +7(495)955-48-17; E-mail: [sanikol@igic.ras.ru](mailto:sanikol@igic.ras.ru)



A handwritten signature in blue ink, which appears to be "Николаевский Станислав Александрович", written in a cursive style.