

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.161.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ ИНСТИТУТ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМ. А.Н. НЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ПО ДИССЕРТАЦИИ 1  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 18 ноября 2021 г. № 28

О присуждении Никовскому Игорю Алексеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Направленный дизайн комплексов переходных металлов со спиновым переходом на основе бис(пиразолил)пиридинов» по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. – Физическая химия принята к защите 06 сентября 2021 г. (протокол заседания № 19), диссертационным советом 24.1.161.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, ул. Вавилова, 28, Приказ о создании совета №105/НК от 11.04.2012 г.

Соискатель Никовский Игорь Алексеевич, «14» ноября 1994 года рождения,

В 2018 году соискатель окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории «Центр исследования строения молекул» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук.

Научные руководители – кандидат химических наук, Полежаев Александр Владимирович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория гетероцепных полимеров, старший научный сотрудник, доктор химических наук, Новиков Валентин Владимирович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, Лаборатория ядерного магнитного резонанса, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Пискунов Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева Российской академии наук, заместитель директора по научной работе,

Николаевский Станислав Александрович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук, Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, старший научный сотрудник.

**дали положительные отзывы** на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт "Международный томографический центр" Сибирского отделения Российской академии наук (город Новосибирск) в своем положительном отзыве, подписанном Фединым Матвеем Владимировичем, ВРИО директора Института, (отзыв составлен кандидатом

химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории многоспиновых координационных соединений Богомяковым Артемом Степановичем) указала, что диссертационная работа Никовского Игоря Алексеевича 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 Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор, Никовский Игорь Алексеевич, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. – Физическая химия.

**Соискатель имеет** 16 опубликованных работ, индексируемых в международных базах данных (Web of Science, Scopus), из них по теме диссертации опубликовано 8 работ, из них в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, опубликовано 8 работ.

Работы по теме диссертации включают 4 статьи в журнале «Координационная химия», 2 статьи в журналах «European Journal of Inorganic chemistry» и «Crystals» и 2 статьи в журналах первого квартиля «Chemistry – a European Journal» и «Inorganic Chemistry». Диссертационное исследование представлено в 3 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах.

Основные работы:

1. A.A. Pavlov, D.Y. Aleshin, I.A. Nikovskiy, A.V. Polezhaev, N.N. Efimov, A.A. Korlyukov, V.V. Novikov, Yu.V. Nelyubina. New Spin - Crossover Complexes of Substituted 2,6 - Bis(pyrazol - 3 - yl)pyridines // Eur. J. Inorg. Chem. – 2019. – V. 2019. – №. 23. – P. 2819-2829.



2. I. Nikovskiy, A. Polezhaev, V. Novikov, D. Aleshin, A. Pavlov, E. Saffiulina, R. Aysin, L. Nodaraki, T. Floriana, Yu. Nelyubina. Towards molecular design of spin - crossover complexes of 2,6 - bis(pyrazol - 3 - yl)pyridines // Chem. Eur. J. – 2020. – V. 26. – №. 25. – P. 5629-5638.

3. Y. Pankratova, D. Aleshin, I. Nikovskiy, V. Novikov, Yu. Nelyubina. In Situ NMR Search for Spin-Crossover in Heteroleptic Cobalt(II) Complexes // Inorg. Chem. – 2020. – V.59. – №.11. – P. 7700–7709.

4. E.K. Melnikova, D.Y. Aleshin, I.A. Nikovskiy, G.L. Denisov, Yu.V. Nelyubina. Spin State Behavior of A Spin-Crossover Iron(II) Complex with N, N'-Disubstituted 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine: A Combined Study by X-ray Diffraction and NMR Spectroscopy // Crystals. – 2020. – V. 10. – №. 9. – P. 793.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: 1) **А.А. Стариковой**, д.х.н., ведущего научного сотрудника Научно-исследовательского института физической и органической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»; 2) **П.А. Трошина**, к.х.н., заведующего лабораторией функциональных материалов для электроники и медицины ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук; 3) **Н.Н. Ефимова**, к.х.н., заведующего лабораторией, ведущего научного сотрудника Лаборатории магнитных материалов ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, исследование вносит весомый вклад в химию металлокомплексов и открывает возможности для получения новых магнитно-активных координационных соединений. Достоинством диссертационной работы является исследование влияния заместителей в N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинах на температуру спинового перехода. Автор заслуживает присуждения учёной степени

кандидата химических наук по специальностям 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 1.4.4. – Физическая химия.

В отзывах содержатся следующие замечания:

1. Можно ли сделать предположение о том, почему подход, заключающийся в смешении соли металла с двумя различными лигандами, позволяет получать преимущественно гетеролептические комплексы в случае кобальта(II), но не в случае железа(II)?
2. Текст пункта автореферата «Актуальность темы» начинается со слов «Примером подходящих для этих целей соединений являются ...», однако не приводится пояснение, для каких целей.
3. В автореферате приведены в основном только температурные зависимости произведения магнитной восприимчивости на температуру  $\chi T(T)$  для соединений железа(II), которые были получены методом Эванса, только на рисунке 2 приведены магнетохимические данные. При этом - ни одной зависимости для кобальта(II)
4. В автореферате встречается некоторое количество опечаток и неудачных выражений, стилистических погрешностей, ошибки в нумерации соединений, а также имеются не полные подписи к рисункам.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что д.х.н. Пискунов А.В., к.х.н. Николаевский С.А. и сотрудники ФГБУН Институт «Международный Томографический центр» СО РАН являются крупными специалистами в области молекулярного магнетизма комплексных соединений, в том числе соединений со спиновым переходом.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**Разработана** новая методология синтеза комплексов железа(II) со спиновым переходом на основе N,N'-замещенных 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридиновых лигандов. Отработаны методы синтеза гетеролептических комплексов железа(II) и кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами и

терпиридинами. Для селективного получения таких комплексов в случае железа(II) предложен новый хемоселективный подход;

**Предложен** нетрадиционный подход к дизайну N-арильного заместителя, который вопреки общепринятым представлениям о влиянии объемного заместителя в непосредственной близости к металлу, что не препятствует протеканию температурно-индуцированного спинового перехода;

**Доказано** наличие закономерностей между спиновым состоянием иона металла и электронными характеристиками заместителей в пятом положении пиразолильного кольца и в четвертом положении пиридинового кольца в 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинах.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

**Показано**, что введение заместителей различного размера в орто- и/или пара-положения N-арильного заместителя позволяет управлять спиновым состоянием иона металла в комплексах переходных металлов ( $M = Fe^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ) с N,N'-замещенными 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами. Предложенный дизайн N-арильного заместителя может быть перенесен на изомерные 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридины или аналогичные лиганды на основе пиридина

**изложены** аргументы в пользу того, что подобное влияние N-арильного заместителя осуществляется за счёт облегченного поворота ди-орто-замещенного фенильного кольца, и как следствие позволяет нивелировать стерическое напряжение между двумя лигандами;

**раскрыты** несоответствия между зависимостями спинового состояния иона металла и электронными характеристиками заместителей пиразолильного кольца для 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов и изомерных 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридинов, таким образом было показано, что введение не только электронодонорных заместителей, но и электроакцепторных заместителей может приводить к упрочнению связи металл – лиганд за счёт наличия обратного донирования;



**Изучена** возможность управления спиновым состоянием иона металла выбором подходящего солиганда в гетеролептических комплексах железа(II) и кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами вплоть до реализации температурно-индуцированного спинового перехода в районе комнатной температуры с резким переходом.

**Проведена модернизация** методов синтеза гетеролептических комплексов железа(II) на основе 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов и терпиридинов. В результате, был разработан подход позволяющий проводить кинетический контроль данной реакции комплексообразования. Благодаря подобному методу, удалось впервые синтезировать комплексы кобальта(II) со спиновым переходом на основе 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов.

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

**разработаны и внедрены** (на лабораторном уровне) эффективные методы получения 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов с различными заместителями в четвертом положении пиридинового кольца и в пятом положении пиразольного кольца, а также управления спиновым состоянием иона металла в комплексах железа(II) и кобальта(II) с данными лигандами;

**определены** оптимальные условия проведения процессов, области применимости, ограничения и практические особенности разработанных методов;

**создана** система практических рекомендаций по управлению температурой спинового перехода за счёт выбора подходящего заместителя в лиганде или солиганда. Полученные экспериментальные данные для комплексных соединений железа(II) и кобальта(II) с 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинами могут быть полезны для применения в других родственных системах лигандов для получения комплексов, претерпевающих температурно-индуцированный спиновый переход, параметрами которого можно управлять методами молекулярного дизайна. Полученные системы позволяют создавать молекулярные переключатели, например, для переключения цвета

флуоресценции или практического применения в области молекулярной электроники для создания сенсоров и датчиков на их основе.

**Оценка достоверности результатов исследования** выявила:

**для экспериментальных работ** были использованы современные методы физико-химического анализа (спектроскопия ЯМР, рентгеноструктурный анализ, элементный анализ, оптическая спектроскопия, магнитометрия), экспериментальные данные, а также полученные результаты полностью согласуются с литературными источниками, кроме того, полученный результат строго воспроизводится в серии соединений;

**теория** построена на известных проверяемых фактах и полученных экспериментальных зависимостях и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

**идея базируется** на обобщении передового опыта специалистов в области спинового перехода как отечественных, так и зарубежных научных групп;

**использованы** сравнения данных, полученных ранее для комплексов 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридинов и родственных лигандов со спиновым переходом;

**установлено** качественное совпадение авторских результатов с данными для аналогичных соединений, представленных в литературе, в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным.

**Личный вклад соискателя** состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задачи, анализе литературных данных, проведении синтетических работ, интерпретации, обсуждении и оформлении полученных данных, подготовке статей к публикации и апробации работы.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие вопросы и замечания:

1. Как влияют растворители, в которых проводили исследования методом Эванса на полученные вами корреляции?



2. Оказывает ли влияние противоион комплекса на спиновое состояние в растворе? Это известный эффект для спинпереходных комплексов железа в твердой фазе, наблюдается ли это в растворе?
3. В продолжение дискуссии по поводу противоиона, а в кристаллической структуре, где они находятся? У вас же октаэдрическая координационная сфера вокруг железа, оно прикрыто двумя лигандами, а вот сами противоионы они где находятся, хотя бы в кристаллах?
5. А какие концентрации вы использовали для изучения спинового состояния в растворе?
6. При исследовании методом Эванса, вы использовали какой-то конкретный сигнал от комплекса или набор сигналов, которые хорошо разрешаются?
7. А сигналы самих комплексов при исследовании методом Эванса разрешены или нет? Шкала раздвигается или как?
8. Каким образом подтверждалась замена хлорида на тетрафторборат в противоионе в комплексах? Не было ли там остаточного  $\text{NaBF}_4$ ?
9. А в протонных спектрах есть отличие при замене противоиона?

Соискатель Никовский И.А. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию:

1. Действительно, растворитель оказывает влияние на спиновое состояние полученных нами комплексов, так на одном из примеров мы видим, что растворение комплекса с фенилциано группой в ДМФА и метаноле приводит к небольшой разнице в спиновом состоянии.
2. При анализе спинового состояния двух одинаковых комплексов с различными противоионами в растворе, например, температура спинового перехода действительно будет различна, однако, как правило, эта разница не велика.
3. Скажем так, противоионы практически не как не связаны с молекулой комплекса, ну и находятся в непосредственной его близости.
4. Концентрация для каждого исследования составляла примерно 3 мг на 600 мкл растворителя.

5. При исследовании методом Эванса используется исключительно сигнал тетраметилсилана.

6. При повышенной температуре они разрешаются лучшим образом, при понижении температуры, поскольку у нас происходит стабилизация низкоспинового состояния, часто наблюдается уширение сигнала, сигналы наслаиваются, тем не менее, скажем так, спектральной информации при пониженных температурах все равно достаточно.

7. Замена противоиона подтверждалась  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопией, а наличие остатков  $\text{NaBF}_4$  исключено, по причине того, что после замены противоиона, комплекс выпадает в осадок. Кроме того, для подтверждения структуры так же использовался элементный анализ.

8. Поскольку замена противоиона проводилась «in situ», промежуточный хлоридный комплекс не выделялся.

На заседании 18 ноября 2021 г. диссертационный совет принял решение за весомый вклад в химию металлокомплексов переходных металлов и разработку подходов к управлению спиновым переходом присудить Никовскому И.А. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 10 докторов наук по специальности 1.4.8. – Химия элементоорганических соединений и 6 докторов наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия, участвовавших в заседании, из 28 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту 0 человек, проголосовали: за - 21, против - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Заместитель председателя  
Диссертационного совета 24.1.161.01  
д.х.н.



Любимов Сергей Евгеньевич

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 24.1.161.01  
к.х.н.

Ольшевская Валентина Антоновна

18 ноября 2021 г.