

Отзыв
на автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук
Михайленко Максима Васильевича
«ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ 3d-МЕТАЛЛОВ С
ВОССТАНОВЛЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ГЕКСААЗАТРИФЕНИЛЕНА»
по специальности 1.4.4 – Физическая химия

Комплексообразование парамагнитных ионов металлов с парамагнитными лигандами с образованием обменно-связанных систем является активно развивающимся направлением в области молекулярного дизайна магнетиков. Интерес к таким координационным системам обусловлен их необычными магнитными свойствами, возможностью «управления» магнитным поведением комплексов, что создает основу создания инновационных материалов. Ключевым этапом при создании магнитно-активных комплексов служит выбор парамагнитного лиганда. Необходимо, чтобы он обладал достаточной устойчивостью в условиях синтеза комплексов, чтобы на донорных атомах, которые будут участвовать в координации ионами металлов, имелась спиновая плотность. В этом отношении интерес представляют полидентатные полиароматические лиганды, способные восстанавливаться до различных анионных состояний, оставаясь при этом достаточно стабильными, за счет делокализации дополнительных электронов по всей молекуле. В семействе таких полиароматических гетероциклов привлекают производные гексаазатрифенилена, поскольку они содержат три хелатных N₂-узла. Эти соединения достаточно мало изучены – в большинстве случаев были исследованы их нейтральные комплексы, и известно всего несколько примеров их анионных соединений. Целью диссертационной работы Михайленко Максима Васильевича является исследование магнитных обменных взаимодействий в координационных комплексах восстановленных производных гексаазатрифенилена с 3d- и 4f-металлами и поиск корреляций между структурой соединений и величинами магнитных обменных взаимодействий. Поставленная в работе задача успешно выполнена.

В ходе проведенного исследования Максимом Васильевичем был разработан общий подход к дизайну высокоспиновых соединений производных гексаазатрифенилена с 3d-металлами, основанный на получении их восстановленных биядерных и трехъядерных комплексов. Показано, что для исследованных комплексов характерно восстановление по лиганду, не затрагивающее степень окисления металла. Впервые исследованы магнитные обменные взаимодействия в дианионных комплексах производных гексаазатрифенилена, получены первые комплексы на основе гексаазатриантрацена и гексаазатринафтиленгексакарбонитрила и исследованы их магнитные свойства.

Установлено, что замена Fe^{II} на Co^{II} в трианион-радикальных трехъядерных комплексах гексакарбонитрильных производных гексаазатрифенилена, в которых средние длины связей металл-азот оказываются наиболее короткими среди трехъядерных соединений, переводит систему из высокоспинового состояния в низкоспиновое. Впервые получены и исследованы биядерные комплексы производных гексаазатрифенилена, содержащие лиганд в анион-радикальном состоянии, и проведен сравнительный анализ их магнитного поведения и структурных особенностей со схожими трехъядерными соединениями. Обнаружено, что полученные биядерные анион-радикальные комплексы с Fe^{II} и Co^{II} обладают значительной величиной обмена металл-лиганд ($-J > 600 \text{ см}^{-1}$), которая является рекордной среди известных соединений кобальта(II).

Диссертационная работа Михайленко Максима Васильевича является высококласной работой, выполненной на стыке физической химии и химии координационных соединений с привлечением современных инструментальных методов анализа сложных структур. Данная работа вносит значительный вклад не только в изучение конкретного семейства соединений – производных гексаазатрифенилена и их координационных комплексов, но и с фундаментальной точки зрения дает более глубокое понимание корреляций структур-свойства и факторов, влияющих на обменные магнитные взаимодействия в металлокомплексах на основе π -сопряженных лигандов. Выводы связаны с поставленной в работе задачей и с полученными результатами, они не вызывают сомнений. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в РИНЦ, Scopus и Web of Science. 4 статьи в рецензируемых международных журналах высокого уровня, рекомендованных ВАК РФ, индексируемых в библиографических базах данных, и тезисы 13-ти докладов.

Стоит подчеркнуть высокий уровень и многоплановость выполненной работы: в ней решены актуальные задачи в области молекулярного дизайна магнетиков, выполнен ряд сложных физико-химических исследований, выявлены магнитно-структурные корреляции. В данной работе также показано, что длина связи металл-азот и зарядовое состояние лиганда взаимосвязаны и являются важнейшими факторами, влияющими на магнитные свойства координационных комплексов. Автором обнаружено и изучено новое семейство высокоспиновых систем в ряду комплексов переходных металлов с радикалами. В целом работа заслуживает наивысшей оценки.

По тексту реферата можно сделать несколько незначительных замечаний. При обосновании актуальности работы автор представил общий подход к получению магнитно-активных соединений на основе комплексов парамагнитных ионов переходных металлов с органическими радикалами. Было бы уместным дать несколько ссылок на современные

работы обзорного характера по этой теме. Кроме того, можно отметить повсеместно встречающееся представление, что лиганды координируют ионы металлов: «чтобы лиганд мог координировать два и более иона металла», «Производные гексаазатрифенилена способны координировать от одного до трех атомов металла», «за счет подбора разных координируемых атомов металлов», «координирующая способность анионных лигандов». В координационной химии принято, что ион металла является комплексообразователем и координирует лиганды, а их способность образовывать связь с ионом металла характеризуется термином дентатность.

Заключение: Представленные в автореферате материалы диссертационной работы «ОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПЛЕКСАХ 3d-МЕТАЛЛОВ С ВОССТАНОВЛЕННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ГЕКСААЗАТРИФЕНИЛЕНА» полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе критериям пунктов 9-14 "Положения о порядке присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в редакции Постановления Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г. и Постановления Правительства Российской Федерации № 1786 от 26.10.2023 г. и № 62 от 25.01.2024), а ее автор, Михайленко Максим Васильевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Тел.: +7 499 137-29-44

e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

e-mail: ikk@ioc.ac.ru

21 мая 2025 г.



И. К. Коршевец