

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Михайленко Максима Васильевича

"Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена", представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «физическая химия».

Дизайн молекулярных магнетиков является **актуальным** направлением междисциплинарных исследований на стыке химии, физики и материаловедения. Один из подходов к получению магнитоактивных соединений предполагает использование парамагнитных органических лигандов в синтезе координационных соединений переходных металлов. Выбор лиганда играет важную роль в дизайне молекулярных магнетиков, поскольку его функциональные характеристики, такие как делокализация спиновой плотности для обеспечения эффективных обменных взаимодействий, возможность химически восстанавливаться до различных анионных состояний, выполнять мостиковую функцию, связывая два и более ионов металлов, обеспечивают возможность формирования высокоспиновых систем, являющихся основой для мономолекулярных магнитов, молекулярных сенсоров и других перспективных материалов.

В работе Михайленко М.В. получены производные гексаазатрифенилена, исследованы возможности их восстановления и разработаны подходы к получению координационных соединений, в которых производные гексаазатрифенилена выступают в качестве анионных и анион-радикальных лигандов, связывающих несколько парамагнитных ионов металла. Показано, что они способны восстанавливаться до различных анионных состояний, оставаясь при этом достаточно стабильными. Впервые получены комплексы на основе гексаазатриантрацена и гексаазатрифениленгексакарбонитрила, исследовано их строение и изучены магнитные свойства. Для характеристики полученных соединений применялись различные физико-химические методы, такие как элементный анализ, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, ИК-спектроскопия. Строение 28 соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа, для ряда соединений проведено исследование методами оптической и ЭПР-спектроскопии. Проведенное исследование показало, что в комплексах с диамагнитными лигандами реализуются слабые обменные взаимодействия между спинами ионов металлов, тогда как перевод лиганда в анион-радикальное состояние приводит к ферримагнитному выстраиванию спинов за счет реализации сильных антиферромагнитных обменных взаимодействий металл-лиганд, и, тем самым, образованию комплексов с высокими значениями спина основного состояния.

Диссертационная работа Михайленко М.В. соответствует паспорту специальности 1.4.4. – «физическая химия» в части разделов: 1) Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 5) Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях; 9) Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; 11) Получение методами квантовой

химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении.

Диссертационная работа изложена на 150 страницах и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка литературы и приложения. В качестве иллюстраций в тексте диссертации приведены 77 рисунков и 2 таблицы; помимо этого 6 таблиц находятся в Приложении.

Во **введении** обозначены актуальность выбранной темы, объекты исследования, цель работы и задачи, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

В главе 1 приводится **обзор литературных данных**, в котором рассмотрены особенности координационных соединений с парамагнитными лигандами, имеющих высокоспиновое основное состояние и обладающих необычными магнитными свойствами. В литературном обзоре выделены разделы, в которых рассмотрены обменные взаимодействия в комплексах с радикальными лигандами; синтез, строение и свойства производных гексаазатрифенилена; особенности координационных соединений с лигандами на основе гексаазатрифенилена в различных окислительно-восстановительных формах. Литературный обзор охватывает порядка 135 работ, включая работы последних лет, что даёт понимание о текущем уровне развития области химии координационных соединений на основе производных гексаазатрифенилена.

В **экспериментальной части** приведены описания экспериментальных методов, применяемых в диссертационной работе, методики синтеза новых соединений и их характеристики.

В главе 3 приводится **обсуждение результатов**, где описаны особенности синтеза координационных соединений на основе производных гексаазатрифенилена – с лигандами HATNA , HATA , $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и $\text{HATNA}(\text{CN})_6$. Показаны разные подходы к восстановлению $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и образованию парамагнитных солей с неорганическими и органическими катионами. Установлено, что в солях реализуются антиферромагнитные обменные взаимодействия между спинами анион-радикалов.

Найдено, что как при соотношении 1:1, так и при большем соотношении металл:лиганд образуются мооядерные комплексы с незаряженным лигандом HATNA . На примере комплекса $\text{Co}(\text{II})$ показано, что магнитное поведение определяется слабыми межмолекулярными обменными взаимодействиями, реализующимися за счет формирования стопочной структуры с короткими межплоскостными расстояниями между анион-радикалами. Показано, что при восстановлении производных гексаазатрифенилена до дианионного состояния возможно получение трехъядерных комплексов. Анализ температурных зависимостей магнитной восприимчивости указывает на наличие относительно слабых антиферромагнитных обменных взаимодействий между спинами ионов металлов.

Экспериментально установлено, что производные гексаазатрифенилена могут быть восстановлены до анион-радикального или трианион-радикального состояний и формировать двух- и трехъядерные комплексы с мостиковой координацией лиганда. Анализ электронной структуры и исследование магнитных свойств полученных соединений показали, что при наличии мостикового парамагнитного лиганда доминирующими становятся обменные взаимодействия металл-лиганд. Сильные внутримолекулярные антиферромагнитные обменные взаимодействия между спинами ионов металла и анион-радикала обуславливают высокие значения спина основного состояния синтезированных комплексов.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку в работе использовался широкий спектр физико-химических методов, данные которых согласуются и взаимодополняют друг друга. Работа завершается **заключением** и **выводами**, которые обоснованно вытекают из обсуждения полученных результатов.

К диссертационной работе имеется ряд вопросов и замечаний.

Одним из недостатков работы следует отметить значительное количество некорректных формулировок, опечаток и ошибок, которые присутствуют в тексте диссертации. Часть из них, по-видимому, связана с особенностью самой работы, которая выполнена на стыке физической и неорганической химии, а базируется на отдельном классе органических соединений – производных гексаазатрифенилена. Поэтому регулярно встречаются такие выражения как "...координированные ионы металла..." (стр. 8), "...центральный лиганд координирует два иона металла..." (стр. 76), "...при координации трех фрагментов $Fe^{II}Cl_2$..." (стр. 78) и т.п., хотя в химии координационных соединений принято, что центральным атомом выступает ион металла, который координирует лиганды.

В тексте диссертации встречаются неудачные выражения:

"с концентрацией 5:150 для ИК-спектроскопии и 1:150 (образец:KBr) для электронной спектроскопии." – с соотношением;

"Значения χ_d для соединений получали подгонкой экспериментальных данных зависимостью: $\chi_M = C/(T - \theta) + \chi_d$," – значение χ_d получено при анализе экспериментальных данных с использованием выражения...;

"координационные комплексы" – координационные соединения или комплексы;

"образуется трехъядерный изомер анти- $\{(Re(CO)_3Cl)_3(\mu-HATNA-Me_6)\}$ " – образуется анти-изомер трехъядерного комплекса $\{(Re(CO)_3Cl)_3(\mu-HATNA-Me_6)\}$;

"Светло-коричневый раствор сменился темно-синим, и все компоненты растворились.";

"расчетное соотношение" – расчетное содержание (касательно результатов элементного анализа);

"из трех орбиталей ВЗМО, ВЗМО-1 и ВЗМО-2, расположенных преимущественно на неподеленных парах атомов азота, только ВЗМО (e') является вырожденной" и ряд других.

В списке сокращений, отсутствуют некоторые введенные обозначения, которые встречаются в тексте, а также присутствуют некоторые неточности: НСМО – нижняя свободная молекулярная орбиталь, а не нижняя частично занятая молекулярная орбиталь; для SOMO лучше использовать русскоязычную версию ОЗМО, также как и для остальных МО.

Часть рисунков по сути являются схемами, например рис. 13, 17, 18, 19, 20, 27, 28 и ряд других. На рис. 54. отсутствует один из графиков – (г).

Следует отметить, что во введении отсутствуют ссылки на литературу, которые явно необходимы в некоторых местах, но их отсутствие при описании актуальности и степени разработанности темы компенсируется цитированием литературы в главе 1.

В экспериментальной части желательно приводить выход продуктов реакции не только в %, но и в граммах. Часть соединений получена в виде сольватов, в обсуждении результатов для краткости приводится состав комплексов в сокращенном виде уже без указания сольватных молекул. В экспериментальной части или при обсуждении результатов следовало бы указать насколько стабильны эти соединения – не происходит ли потеря сольватных молекул? Так, например, для соединения 18 формула содержит дробные значения – с чем это связано? При описании синтеза соединения 27 использовался нанопорошковый кобальт, следовало бы указать, как он был получен. Также в экспериментальной части отсутствует часть с описанием теоретических подходов, только при обсуждении указываются используемые методы – DFT и CASSCF. Помимо упоминания методов необходимо приводить используемые функционалы и базисы, а также используемые программные пакеты для квантовохимических расчетов.

Анализ экспериментальных магнитных данных проводили в рамках модели, включающей обменные взаимодействия между парамагнитными центрами и анизотропию ионов металла (параметр D – расщепление в нулевом поле) с использованием программы PH1. Какова ошибка в значениях получаемых параметров? Нет ли перепараметризации, особенно в случае комплекса 15, а также когда значения параметра D и энергии обменных взаимодействий сопоставимы, например, для комплексов 13, 14, 22, 23, 24 и др.? Как правило, исходя из данных для поликристаллических образцов, можно получить только абсолютную величину параметра D , тогда как определить знак довольно проблематично. Как были получены данные о знаке параметра D для комплексов 7, 9, 13, 14, 20, 22, 23, 24, 25 и 26? Насколько корректно закладывать большие значения параметра D в случае комплексов Mn(II)? Высокоспиновые ионы Mn(II) имеют чисто спиновый магнитный момент и как правило изотропны, расщепления в нулевом поле малы ($\sim 10^{-2}$ см⁻¹) [Карлин, "Магнетохимия"]

Каким образом выбирали модель для анализа магнитных свойств? Для некоторых трехъядерных комплексов расстояния между ионами металла различны, тем не менее для анализа магнитных данных использовали симметричную модель с одинаковыми параметрами обменного взаимодействия. Такой подход позволяет грубо оценить энергию обменных взаимодействий, т.е. получить усредненные значения параметров обмена. Пробовали ли использовать модели с большим набором обменных параметров в соответствии с данными РСА о структуре соединений 7, 8, 9, 10 и ряда других?

В работе присутствуют данные квантовохимических расчетов, поэтому для парамагнитных солей и для комплексов с парамагнитными лигандами было бы желательно показать распределение спиновой плотности. Данные о распределении спиновой плотности также важны для выявления возможных каналов обменных взаимодействий при анализе структурных данных и при выборе модели обменного кластера для анализа температурной зависимости магнитной восприимчивости.

Согласно данным расчетов для $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}^{3-}$, основным состоянием является квартет, а дублет находится выше по энергии на 0.021 эВ (стр. 105). Величина расщепления 0.021 эВ соответствует $\sim 169 \text{ см}^{-1}$, что сопоставимо по величине с приведенными для комплекса 25 значениями обмена металл-радикал. Таким образом, для комплекса 25 в модели следует учитывать не только обмены металл-металл и металл-радикал, но и обменные взаимодействия в трирадикале $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}^{3-}$.

Отмеченные замечания и вопросы не затрагивают сути положений, выносимых на защиту. Диссертационная работа Михайленко М.В. является законченной научно-квалификационной работой, которая вносит существенный вклад в химию координационных соединений переходных металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена и анализ магнитно-структурных корреляций, присущих данному классу соединений. Основные результаты опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в отечественных и международных базах данных (7 статей), и представлены на российских и международных конференциях (тезисы 13 докладов). Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений. По новизне, значимости и объему полученных результатов диссертационная работа "Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена" соответствует критериям, установленным п.п. 9-14 "Положения о порядке присуждения ученых степеней", утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Михайленко Максим Васильевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – «физическая химия».

Официальный оппонент



А.С. Богомяков

14.05.2025

Богомяков Артем Степанович
Кандидат химических наук (02.00.04. – физическая химия),
старший научный сотрудник лаборатории
Многоспиновых координационных соединений
ФБГУН Института "Международный томографический центр"
Сибирского отделения РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а;
+7(383)3331222
e-mail: bus@tomo.nsc.ru

Подпись Богомякова А.С.  заверяю
Ученый секретарь МТЦ СО РАН
к.х.н., н.с.



Л.В. Яньшолё