

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Новосибирского
института органической химии им.
Н.Н. Ворожцова Сибирского
отделения Российской академии
наук, д.ф.-м.н., профессор



 Е.Г. Багрянская

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Михайленко Максима Васильевича «Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертационная работа Максима Васильевича посвящена исследованию строения и свойств комплексов производных гексаазатрифенилена с переходными металлами в контексте создания новых молекулярных магнитных материалов. Такие материалы включают одномолекулярные и одноцепочечные магниты, магниты, индуцируемые полем, сенсоры на магнитных переходах, магнитные переключатели, спинтронные материалы и молекулярные кубиты. Молекулярные магнитные материалы не только обладают искомыми магнитными свойствами, но и сочетают их с другими привлекательными свойствами, недоступными для классических магнитных материалов на основе металлов и их оксидов, такими как оптические (спектры поглощения и люминесценции), сниженная плотность и пр. Таким образом применение молекулярных магнетиков может открыть дорогу к созданию принципиально новых устройств. Свойства молекулярных магнитных материалов напрямую связаны с молекулярным и кристаллическим строением соединений, поэтому важно понимать закономерности супрамолекулярной организации кристаллических парамагнитных материалов. Поэтому настоящая работа обладает явно теоретической и практической значимостью. Концептуально представленная работа заключается в комбинаторном построении библиотеки комплексов, сочетающих различные строительные блоки: органические лиганды семейства гексаазатрифенилена в различных редокс формах (нейтральные молекулы, анионы-радикалы, дианионы, трианион-радикалы) с 3d- и 4f-металлами и различными дополнительными лигандами

(галогениды, диэтилдитиокарбамат, тетраметилгептандионат). На основе полученной библиотеки проводится анализ реакционной способности и поиск закономерностей структура-свойство.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые изучены магнитные свойства комплексов ряда производных гексаазатрифенилена в различных редокс состояниях (анион-радикалы, дианионы, трианион-радикалы). Впервые получены ранее неизвестные комплексы гексаазатриантрацена и гексаазатринафтиленгексакарбонитрила с 3d-металлами. Получены комплексы различной ядерности и проведено сравнение их магнитных свойств. Показано, что в нейтральном состоянии лиганд образует комплексы состава 1 : 1, тогда как при увеличении заряда на лиганде увеличивается ядерность комплексов из-за стремления системы к делокализации большого отрицательного заряда лиганда. Увеличение заряда лиганда, а также переход в ряду Mn(II) – Fe(II) – Co(II) приводит к сокращению длин связей металл – азот, что в свою очередь приводит к усилению обменных взаимодействий в комплексах. В ряде случаев для комплексов кобальта зарегистрированы рекордные величины антиферромагнитного обмена металл-лиганд (порядка -600 см^{-1}). Полученные результаты вносят оригинальный новый вклад в понимание закономерностей структура – магнитные свойства металлоорганических соединений.

Объем и структура диссертации. Работа построена по традиционному принципу и состоит из следующих разделов: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, заключение, основные результаты и выводы, список литературы, приложение. Работа изложена на 150 страницах, содержит 77 рисунков и 2 таблицы, список литературы содержит 165 ссылок.

Во **введении** автор обосновывает актуальности темы исследования, характеризует степень разработанности, формулирует цель и задачи исследования, описывает научную новизну, теоретическую и практическую значимость, методологию исследования, формулирует положения выносимые на защиту, приводит сведения о личном вкладе, публикациях и апробации работы на научных конференциях и степени достоверности результатов исследования. Стоит отметить, что автор лично выполнил как синтетическую часть работы, включая получение монокристаллов для РСА и анализ кристаллических упаковок, так и измерение ИК и оптических спектров, обработку данных ЭПР-спектроскопии и SQUID-магнитометрии, что положительно характеризует навыки соискателя, как исследователя, способного выполнять междисциплинарные исследования. В работе соискатель также интерпретировал и использовал данные, полученные соавторами, это в первую очередь касается данных квантово-химических расчетов. Стоит отметить, что в подразделе введения «Методология и методы исследования» приведены излишние детали, уместные и приведенные в разделе «Экспериментальная часть». Впрочем, это дублирование не мешает чтению диссертации.

Литературный обзор на 43 страницах достаточно обширный и логически делится на 3 части: радикальные лиганды и высокоспиновые комплексы на их основе; синтез и свойства производных гексаазатрифенилена (НАТ); синтез, строение и свойства координационных комплексов производных НАТ. Литературный обзор непосредственно связан с темой диссертации и достаточен для введения в проблематику исследования. Из литературного обзора становится понятно логика выбора объектов исследования: производные НАТ обладают привлекательным набором особенностей строения и свойств для создания высокоспиновых соединений: способность координировать до трех атомов металлов, ярко выраженный π -акцепторный характер, благодаря которому эти производные могут быть превращены в различные, в том числе парамагнитные, восстановленные формы: анион-радикалы, дианионы, трианион-радикалы, плоское строение, благодаря которому наблюдается склонность к образованию стопочных упаковок, т.е. в определенных пределах есть возможность управлять кристаллической упаковкой. Также приводятся известные примеры комплексов производных НАТ с переходными металлами и обсуждаются их строение и магнитные свойства. Литературный обзор завершается кратким заключением, в котором автор указывает на пробелы в обсуждаемой области исследования и обосновывается постановка задач исследования.

Экспериментальная часть включает описание использованных материалов и реагентов, экспериментальных техник, физико-химических методов анализа, синтетические протоколы и данные физико-химических методов анализа для синтезированных соединений. Также приводится необходимый математический аппарат для обработки данных SQUID-магнитометрии. При этом отсутствует описание квантово-химических методов, использованных соавторами соискателя. Даже при том, что есть прямое указание на то, что расчеты выполнены не самим соискателем, описание программного обеспечения, методов и базисов для расчетов стоило привести. Следует отметить, что автором проделана достаточно трудоемкая экспериментальная работа: все синтезы комплексов выполнены в аргонном перчаточном боксе. Описание синтетических методик, по существу, сводится к получению монокристаллов целевых соединений. Синтетические протоколы в целом воспроизводимы компетентным химиком, однако описаны несколько лапидарно: часто отсутствуют явно необходимые стадии, например фильтрования от графита после восстановления интеркаллятом KCs . Выходы варьируются от низких (несколько %) до отличных (до 80 %). В ряде случаев полученные продукты охарактеризованы энергодисперсионным анализом для подтверждения соотношения тяжелых элементов в составе соединения.

Глава результаты и обсуждение разделена на 7 подглав: 1) краткое введение в главу со списком всех полученных соединений и описанием методологии; 2) исследование анион-радикальных солей гексацианогексаазатрифенилена ($\text{HAT}(\text{CN})_6$); 3) исследование нейтральных координационных комплексов гексаазатринафтилена (HATNA); 4) исследование дианионных марганцевых координационных комплексов на основе HATNA

и гексаазатриантрацена (HATA); 5) исследование дианионных координационных комплексов на основе гексаазатрианафтиленгексакарбонитрила ($\text{HATNA}(\text{CH})_6$) с лантаноидами (Gd, Tb, Dy); 6) Исследование анион-радикальных и трианион-радикальных координационных комплексов на основе HATNA и HATA с Mn(II), Fe(II) и Co(II); 7) Исследование трианион-радикальных координационных комплексов на основе $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ с Fe(II) и Co(II).

С синтетической точки зрения подход исследования заключается в комбинации желатной координации переходных металлов к дипиридилным фрагментам производных НАТ и восстановления этих производных подходящим восстановителем. В качестве восстановителя как правило выступает интеркаллятор калия в графите KC_8 . Также в процессе синтеза в структуру входит один из катионов: при добавлении криптанда[2,2,2] соответствующий супрамолекулярный катион, а при добавлении кристаллического фиолетового (CVCl) соответственно катион CV^+ . Первый катион объемный и занимает пустоты в структуре, способствуя образованию стопок комплексных анионов, во втором случае катион плоский и встраивается в структуру стопки между анионами. Соответственно в зависимости от природы катиона меняется магнитное поведение вещества. В ряде случаев восстановителем выступает сам элементный металл. Каждый подраздел построен одинаковым образом: кратко обсуждается способ синтеза конкретной группы соединений, затем молекулярное и кристаллическое строение, оптические свойства и наконец магнитные свойства.

Показано, что восстановление $\text{HAT}(\text{CN})_6$ различными восстановителями приводит к образованию анион-радикальных солей. Во всех случаях образуются π -стопочные кристаллические упаковки. С катионами $[\text{Na}(\text{криптан})]^+$ и $[\text{K}(\text{криптан})]^+$ стопки образованы анион-радикалами, в то время как катиона CV^+ встраивается в π -стопку между анион-радикалами. В оптических спектрах твердых образцов анион-радикальных солей с металлическими катионами присутствуют полосы переноса заряда в ближней ИК области, при этом в спектрах солей с катионом CV^+ эти полосы отсутствуют из-за изоляции анион-радикалов катионами. Магнитные свойства солей с катионами щелочных металлов, инкапсулированными в криптанд, характеризуются значительными антиферромагнитным обменом, в то время как соли с катионом CV^+ описывать как парамагнетик с системой изолированных спинов, благодаря изоляции анион-радикалов катионами.

Обнаружено, что взаимодействие HATNA с соединениями металлов без восстановления приводит только к мооядерным комплексам. При этом такая стехиометрия позволяет лигандам образовать π -стопочную упаковку. Для кобальтового комплекса HATNA такая упаковка приводит к возникновению антиферромагнитных взаимодействий между ионами кобальта на уровне -1.3 см^{-1} . В присутствии избытка восстановителя, такого как KC_8 приводит к получению комплексов с восстановленными формами производных НАТ, при этом степень восстановления определяется сродством к электрону нейтрального лиганда и стехиометрией добавленного криптанда. Так

взаимодействие HATNA и HATA в присутствии избытка восстановителя и стехиометрического количества криптана, либо кристаллического фиолетового даёт дианионные железные, марганцевые и кобальтовые биядерные или трёхъядерные комплексы. Показано, что дианионы находятся в диамагнитном синглетном состоянии, в результате чего в комплексах реализуются слабые обменные взаимодействия между атомами металлов по принципу сверхобмена. При этом величина антиферромагнитного обменного взаимодействия коррелирует с длиной связи металл-азот. Аналогично, при взаимодействии HATNA(CN)₆ с тетраметилгептандионатами лантаноидов в присутствии восстановителя образуются трёхъядерные дианионные комплексы. Присутствие объемных лигандов значительно искажает плоскую геометрию HATNA(CN)₆. Лиганд также находится в синглетном диамагнитном состоянии и по магнитным свойствам комплексы характеризуются как системы слабо антиферромагнитно взаимодействующих спинов лантаноидов.

Восстановление HATNA и HATA в присутствии недостатка криптана позволяет получать анион-радикальные формы комплексов, а в случае HATNA, HAT(CN)₆ и HATNA(CN)₆ в присутствии избытка криптана либо кристаллического фиолетового образуются трианион-радикальные формы. Комплексы также могут быть биядерными или трёхъядерными для HATNA и HATA и исключительно трёхъядерными для HAT(CN)₆ и HATNA(CN)₆. Наличие плоских полисопряженных π -систем в случае анион-радикальных форм и катионов [K(криптан)]⁺ приводит к появлению π - π взаимодействий, однако в структурах трианион-радикальных комплексов анионы полностью изолированы друг от друга катионами, что вероятно можно объяснить большим количеством противоионов компенсирующих заряд трианиона и занимающих значительный объем. В структурах трианионных комплексов с катионом CV⁺ образуются стопки чередующихся катионов и анионов. При этом анион-радикалы и трианион-радикалы парамагнитны, что обеспечивает сильные обменные взаимодействия между спинами на атомах металлов и лигандах. В некоторых случаях кобальтовых комплексов достигаются рекордные значения антиферромагнитного обмена металл – лиганд порядка -600 см^{-1} . Можно заключить, что такая организация спиновой системы позволяет получать комплексы в высокоспиновом состоянии, когда спины на атомах металлов ориентированы параллельно друг другу и антипараллельно спину на лиганде.

После экспериментальной части также приводится краткое **заключение**, которое резюмирует обсуждение результатов, и помогает читателю составить четкую картину проведенного исследования. В работе установлены некоторые закономерности реакционной способности производных HAT в реакциях образования координационных соединений в нейтральных и восстановленных формах. Изучена влияние природы центрального лиганда и его зарядового состояния, природы дополнительных лигандов, природы металла на молекулярные и кристаллические структуры комплексов, их

оптические и магнитные свойства. Экспериментальные данные подкрепляются результатами квантово-химических расчетов.

После заключения формулируются **выводы**. Достоверность результатов диссертационной работы и обоснованность сделанных выводов не вызывают сомнений и подтверждаются внутренней согласованностью, а также высоким уровнем журналов, в которых они опубликованы. Всего по материалам диссертации опубликовано 7 статей в международных рецензируемых журналах.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в таких научных организациях как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СОРАН, Международный томографический центр СО РАН, Московский государственный университет, Санкт-Петербургский государственный университет, Казанский государственный университет, Новосибирский государственный университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Результаты работы представлены на 13 отечественных и международных конкурсах и конференциях, т.е. прошла достойную апробацию.

В целом диссертационная работа производит положительное впечатление как по объему, так и новизне полученных результатов. Однако при ознакомлении с текстом диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**:

- 1) Методики синтезов новых соединений описаны довольно поверхностно. Во многих случаях не приводится элементный анализ, и ничего не говорится о фазовой чистоте полученных продуктов, хотя измерения магнитных свойств с помощью SQUID-магнитометрии и спектроскопии ЭПР проводились по всей видимости на поликристаллических образцах. Современные экспериментальные методики пробоподготовки в перчаточном боксе позволяют проводить как элементный анализ, так и эксперименты по порошковой дифракции для нестабильных на воздухе соединений.
- 2) С чем связан выбор элементных лантаноидов в качестве восстановителей для получения анион-радикальных солей с катионом CV^+ ? При достаточно высоком сродстве к электрону производных НАТ, вероятно, можно было бы воспользоваться менее экзотическими восстановителями.
- 3) На странице 71 и далее обсуждаются длинноволновые полосы поглощения в ближней ИК области в спектрах анион-радикальных солей с катионами щелочных металлов, которые автор объясняет межмолекулярным переносом заряда между анион-радикалами. Подтверждают ли квантово-химические расчеты такое явление?

Почему в таком случае невозможен перенос заряда с анион-радикала на катион CV^+ ?

- 4) На странице 99 указано, что «несмотря на значительный антиферромагнитный обмен металл-лиганд, параллельного упорядочения спинов металла в молекулярном комплексе не происходит из-за очень сильного антиферромагнитного обмена металл-металл... который ведет к антипараллельному упорядочению всех спинов в системе». Не совсем понятно, каким образом *все* спины упорядочиваются антипараллельно. Для наглядности следовало привести схему или рисунок с изображением ориентации спинов.
- 5) В работе регулярно упоминаются результаты квантово-химических расчетов сродства к электрону производных НАТ, спектров поглощения, обменных взаимодействий в спиновых системах комплексов, однако не указаны методы, базисы, и принципы их выбора для проведения этих расчетов.
- 6) Работа содержит некоторое количество опечаток и неточных выражений: «промили» вместо промилле (стр. 9, 47, 65), «раствор 1,2-дихлорбензола или толуола с целевым продуктом...» вместо «раствор продукта в 1,2-дихлорбензоле или толуоле» (стр. 9); «гамильтониан... описанный Боннером и Фишером» - Джилл Боннер была британской женщиной-физиком (стр. 72); спектры «сняты» вместо измерены или зарегистрированы (стр. 11 и далее); « $dppf^* = 1,1'$ -бис(дифенилфосфино)декаметилферроцен» вместо ...октаметилферроцен, и т.д.

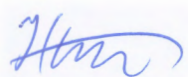
Приведенные замечания носят технический характер и не затрагивают сути работы, её выводов и положений, выносимых на защиту, и не снижают общую положительную оценку работы. Диссертационное исследование Максима Васильевича Михайленко является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по исследованию строения, оптических и магнитных свойств новых комплексов нейтральных и восстановленных форм производных гексаазатрифенилена с переходными металлами, что имеет важное значение для физической химии, координационной химии и науки о материалах. Диссертация по своим актуальности, новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в редакции от 20.03.2021 г., а её автор, Михайленко Максим Васильевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв рассмотрен и утвержден на семинаре Лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН, протокол №4 от 25.04.2025 г.

Отзыв подготовил кандидат химических наук (специальность 02.00.03 – органическая химия), заведующий лабораторией гетероциклических соединений федерального

государственного бюджетного учреждения науки Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

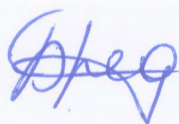
Семенов Николай Андреевич
07.05.2025



630090, г. Новосибирск,
Пр. Академика Лаврентьева, д.9;
Тел.: +7(383)330-96-64
e-mail: klaus@nioch.nsc.ru

Подпись к.х.н. Семенова Н.А. заверяю

07.05.2025



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
НИОХ СО РАН
БРЕДИХИН Р.А.