

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию ШАКИРОВОЙ Ольги Григорьевны

«Магнитно-активные координационные соединения Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с N,O-гетероциклическими лигандами: синтез, структура, свойства», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 -

Неорганическая химия

Координационные соединения 3d-металлов на протяжении десятилетий являются горячей темой для исследований, в том числе в связи с присущей некоторым комплексам 3d-металлов магнитной активностью. Речь, прежде всего, идет об эффекте спин-кроссовера (СКО), который при определенных условиях проявляют комплексы металлов с электронной конфигурацией в диапазоне  $d^4-d^7$ . Суть спин-кроссовера состоит в изменении спиновой мультиплетности иона металла под воздействием внешних условий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов. Особый интерес представляют соединения, способные претерпевать обратимый и резкий СКО с гистерезисом на кривых зависимости эффективного магнитного момента от температуры. Такой тип спин-кроссовера придает комплексам способность находиться при одной температуре в состояниях с различной мультиплетностью, что является необходимым условием для реализации с использованием комплексов обсуждаемого типа устройств, способных служить сенсорами на изменение параметров состояния, рабочими элементами в устройствах записи и хранения информации, материалами дисплеев и покрытий. Последнее становится возможным в случае, если СКО сопровождается термохромизмом, заключающемся в обратимом изменении цвета при нагревании и охлаждении. К такому классу веществ относятся термически стабильные комплексы железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, имеющие октаэдрическое строение координационного полиэдра и узел  $FeN_6$ .

Второй группой активно изучаемых комплексов служат координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II), в твердых фазах которых могут реализовываться обменные взаимодействия между парамагнитными центрами антиферро- или ферромагнитного характера. Знак обменных взаимодействий зависит от состава комплекса (природы металла-комплексобразователя, лиганда, противоиона, кристаллизационного растворителя) и кристаллической структуры соединения. В таких комплексах, при определенной настройке решетки обменных взаимодействий, могут

наблюдаться эффекты магнитного упорядочения, фотоиндуцированные явления и хиральный магнетизм.

Весомый вклад в разработку способов получения и изучение комплексов железа(II) со СКО и магнитно-активных структур на основе координационных соединений, в целом, внесли работы, проводимые в Сибирском отделении Российской академии наук, в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева (ИНХ СО РАН). Совокупность полученных результатов, их высокая научная ценность позволяет отнести ИНХ СО РАН к числу ведущих мировых центров в области синтеза магнитно-активных систем с эффектами спин-кроссовера и магнитного упорядочения, а также высокоспиновых координационных соединений.

Ольга Григорьевна Шакирова, работа которой представлена на соискание ученой степени доктора химических наук, является без сомнения достойной воспитанницей Сибирской школы химиков ИНХ СО РАН. Ольга Григорьевна поставила перед собой задачу разработать синтетические подходы направленного синтеза магнитно-активных координационных соединений 3d-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами и провести их исследование. Свои собственные поиски магнетиков указанного ряда О. Г. Шакирова выражает следующим алгоритмом: целевыми структурами служат, во-первых, новые координационные соединения железа(II) с 1,2,4-триазолами, трис(пиразол-1-ил)метаном и 2-(2-трет-бутилтетразол-5-ил)пиридином, а также гетеролигандные комплексы и гетерометаллические фазы на основе комплексов железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом, во-вторых, ранее неизвестные комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными пиразола, изоксазола и пиридина. Работа предполагала проведение идентификации и систематическое исследование комплексов методами элементного (ЭА), рентгеноструктурного (РСА) и рентгенофазового (РФА) анализов, электронной (спектры диффузного отражения, СДО), инфракрасной (ИК) и мессбауэровской спектроскопии, статической магнитной восприимчивости, термогравиметрии и калориметрии. Конечной целью крупного и систематического исследования, проведенного О. Г. Шакировой, служило выявление магнитно-структурных корреляций, присущих синтезированным соединениям.

Со всеми задачами Ольга Григорьевна успешно справилась. В работе получены фундаментальные знания о методах синтеза, кристаллической и молекулярной структуре, магнитных свойствах представительных рядов новых координационных соединений 3d-металлов с N,O-гетероциклическими лигандами. Полученная информация высокоценна для специалистов в таких областях как химия координационных соединений, магнетохимия, молекулярный магнетизм, она может быть полезной при разработке

технологий в магнитобиологии, например, для транскраниальной магнитной стимуляции когнитивных процессов, в ядерно-магнитном управлении биохимическими процессами. Если характеризовать работу в целом, то полученные в ней результаты носят новаторский и пионерский характер в области координационной химии 3d металлов, они дают толчок новым направлениям развития химии этого класса соединений, создают предпосылки их практического применения.

Рецензируемая диссертация имеет стандартное формальное построение: введение (с постановкой задачи исследования), литературный обзор, изложенный на 100 стр. и посвященный магнитноактивным комплексам 3d металлов с акцентом на оные, проявляющие эффект спин-кроссовера, обсуждение собственных результатов, состоящее из нескольких разделов, экспериментальная часть и выводы. Общий объем диссертации 321 страница, список цитируемой литературы содержит 514 ссылок.

В литературном обзоре рассматриваются причины и условия существования спин-кроссовера; основные факторы, влияющие на характеристики СКО; методы и модели анализа СКО; методы синтеза, строение и физико-химические свойства координационных соединений железа(II) с гетероциклическими лигандами. Также в литературном обзоре проведен сравнительный анализ характера СКО в этих соединениях и показаны варианты применения материалов со спин-кроссовером; рассмотрены общие методы синтеза и физико-химические свойства магнитно-активных координационных соединений кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазола, пиразола, пиридина, 1,2,4-триазола, тетразола. Структура обзора хорошо продумана; по причине своей полноты и хорошей проработки литературных данных, анализу синтетических процедур он, безусловно, будет широко востребован химиками, работающими в области дизайна молекулярных магнетиков на основе комплексов 3d металлов. Конечно хотелось бы в заключении обзора увидеть основанное на имеющихся магнитно-структурных корреляциях указание для синтеза перспективных структур. Этого в обзоре нет, но это не вина или недоработка автора, а отражение имеющейся на данный момент ситуации, когда невозможно заведомо предсказать (или угадать) структуру соединения, проявляющего необходимый набор свойств. С одной стороны, такая ситуация, конечно, затрудняет положение синтетика, лишая его конкретного «заведомого» выбора, но с другой стороны, она диктует необходимость широкого поиска, т.е. синтеза аналогов, создания представительных библиотек комплексов.

Основная часть диссертационной работы О. Г. Шакировой посвящена изложению и обсуждению результатов, которые были получены автором при решении поставленных задач. Эта часть диссертации также содержательна и информативна. Здесь уместно

коротко перечислить основные результаты диссертанта в области синтеза целевых продуктов. Так, а втором разработаны методики синтеза более 20 новых комплексов железа(II) с замещенными 4-*R*-1,2,4-триазолами и более 40 комплексов с трис(3,5-*R*<sub>2</sub>-пиразол-1-ил)метанами. Впервые получены комплексы железа(II) с клозо-боратами, карборанами, сульфonatoкаликс[4]аренами и гексаметаллическими кластерами в качестве внешнесферных анионов. Разработаны методики синтеза множества гетеролигандных комплексов состава  $[\text{Fe}(\text{Ptrz})_{3x}(\text{NII}_2\text{trz})_{3-3x}\text{A}_n]\cdot\text{H}_2\text{O}$  и гетерометаллических фаз  $[\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{Rtrz})_3](\text{NO}_3)_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Cd}$ ;  $m = 1-3$ ). Ольга Григорьевна описала синтез большого числа новых комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазола, пиразола, пиридина. В зависимости от условий проведения синтеза были выделены соединения, содержащие протонированную или нейтральную формы лигандов.

Установлена молекулярная и кристаллическая структура большого числа координационных соединений. Показано, что в комплексах 4-*R*-1,2,4-триазолы координируются к металлу преимущественно как бидентатно-мостиковые лиганды атомами азота N(1), N(2) гетероцикла, при этом образуются соединения трех типов: полиядерные цепочечные  $\text{FeL}_3\text{A}_n\cdot m\text{H}_2\text{O}$ , трехядерные линейные  $[\text{M}_3(\text{pytrz})_8(\text{H}_2\text{O})_4]\text{A}_2$  ( $\text{M}=\text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ ) и слоистые  $\text{Fe}(\text{bitrz})_2\text{A}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что трис(пиразол-1-ил)метаны координируются к M(II) ( $\text{M}=\text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$ ) по тридентатно-циклическому типу атомами N(2) пиразольных циклов с образованием моноядерных соединений состава  $[\text{ML}_2]\text{A}_n\cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Молекулы 2-(2-трет-бутилтетразол-5-ил)пиридина координируются к Fe(II) по бидентатно-циклическому типу атомами азота пиридинового и тетразольного циклов, координационный полиэдр дополняется до октаэдрического  $\text{FeN}_6$  атомами азота анионов (дицианамид или роданид), находящихся в транс-положениях, с образованием моноядерных соединений состава  $[\text{FeL}_2\text{A}_2]\cdot m\text{H}_2\text{O}$ . С применением метода РСА выявлено, что комплексы кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с производными изоксазола, пиразола и пиридина имеют моно-, би- и полиядерное строение.

Широкий охват синтезированных комплексов, содержащих N,O-гетероциклические лиганды себя оправдал. Изучение присущей им температурной зависимости магнитной восприимчивости показало, что большинство синтезированных соединений железа(II) с замещенными 1,2,4-триазолами и трис(пиразолил)метанами обладают спин-кроссовером, причем последний во всех случаях сопровождается изменением цвета преимущественно с розового или малинового на белый. Полученные соединения по температурам прямого перехода охватывают широкий диапазон температур: от 140 до 450 К. Найдены

корреляции между температурой спин-кроссовера и степенью замещения вторым лигандом в гетеролигандных комплексах; степенью разбавления вторым металлом в гетерометаллических фазах; степенью искажения координационного полиэдра в комплексах железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном. Представляются весьма нетривиальными и калориметрические данные переходов в комплексах Fe(II) с аминотриазолом и трис(пиразолил)метаном. Показано, что спин-кроссовер в комплексах  $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  является фазовым переходом первого рода, тогда как, по мнению автора, фазовый переход в комплексе  $[\text{Fe}(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{ReO}_4)_2$  следует отнести к ФП второго рода.

Нельзя не упомянуть и полученные в работе зависимости магнитной восприимчивости от температуры, присущие синтезированным комплексам Co(II), Ni(II) и Cu(II), востребованные и высокоценные для построения магнитно-структурных корреляций. В зависимости от состава и структуры соединения обменные взаимодействия между ионами металлов имеют антиферро- или ферромагнитный характер.

Синтезированные соединения обладают свойствами, полезными для их практического применения. Так, автором получен патент на изобретение, согласно которому 4–12% добавка комплекса  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)\text{SiF}_6]$  в материал магнитопровода повышает энергетическую эффективность и коэффициент полезного действия электромеханического преобразователя. Также запатентованы получение термохромного лакокрасочного материала с различным содержанием комплекса  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и ретардантные свойства медного комплекса с 4-амино-1,2,4-триазол-формальдегидной смолой.

Представленную работу отличает также тщательный подход к описанию синтетических процедур. Её экспериментальная часть по своей содержательности не уступает ни литературному обзору, ни изложению результатов. Она содержит детальное описание методов синтеза и характеристик 108-ми новых координационных соединений железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами.

Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием широкого арсенала физико-химических методов: ЭА, РСА, РФА, статической магнитной восприимчивости, электронной (СДО), ИК- и мессбауэровской спектроскопии, термогравиметрии и калориметрии, ЯМР, ЭПР, кондуктометрии. Автором проделана обширная синтетическая и теоретическая работа, потребовавшая высокой квалификации, значительной теоретической проработки, знаний методологии

неорганического синтеза, а также современных физико-химических методов. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. В то же время, без каких-либо объяснений автор приводит элементные анализы с расхождением по содержанию элементов между найденным и рассчитанным значениями, существенно превышающим допустимое.

Основные результаты работы в достаточной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликованы 39 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ, из которых 30 включены в базу научного цитирования Web of Science, и более ста тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях; получено 3 патента на изобретения. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Помимо редко встречающихся опечаток и неудачных выражений по содержанию рецензируемой работы возникли следующие замечания.

1. В работе на основании большого массива полученных данных сделан вывод о том, что на температуру и резкость СКО влияют не только размеры комплексного катиона и аниона, но и другие структурные факторы, например, тип кристаллической решетки и образование водородных связей. Вместе с тем, новые и множественные данные не привели к прогрессу в отношении создания, как пишет автор, "единой теории, однозначно описывающей СКО." Почему же тогда автор полагает, что "дальнейший поиск и исследование новых классов комплексов является важной научной задачей, решение которой должно привести к более глубокому пониманию феномена спин-кроссовера?" Можно ли умножая химические сущности создать теорию СКО, или же следует сконцентрироваться на создании модели явления на основе данных широкого однотипного ряда соединений? Как можно реализовать, как пишет автор, "направленное изучение физико-химических свойств представительных рядов новых координационных соединений Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) с различными N,O-гетероциклическими лигандами?"
2. На рис. 124 приведены две дифрактограммы комплекса  $[\text{Fe}(\text{Htrz})_{1,2}(\text{NH}_2\text{trz})_{1,8}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , зарегистрированные при 293 К, но не ясно какая из них получена после охлаждения образца. Но вопрос заключается в другом. После нагрева выше СКО и последующего охлаждения долгое время сохраняется уширение дифракционных линий по сравнению с исходными образцами, тогда как

дифракционные данные изменяются быстро как при нагреве, так и при охлаждении. С чем это может быть связано?

3. Для гетерометаллических фаз комплексов  $[\text{Fe}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$  для  $x$  вплоть до 69% высокотемпературные асимптотики зависимости  $\chi T(T)$  выходят практически на одно и то же значение, близкое к 3.3 М.Б. Чем обусловлено такое поведение комплексов  $[\text{Fe}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{NH}_2\text{trz})_3](\text{NO}_3)_2$ ?

4. Для комплекса  $\text{Co}(\text{Htrz})_3(\text{NO}_3)_2$  уменьшение значений  $\mu_{\text{эф}}$  при понижении температуры объясняется “наличием антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами кобальта(II) (стр. 169). Для другого комплекса кобальта(II), а именно  $[\text{Co}(\text{merpzCOOme})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ , вид зависимости объясняется “орбитальным вкладом в магнитную восприимчивость”. Чем же определяется магнитное поведение синтезированных и известных комплексов  $\text{Co(II)}$ ?

Еще один вопрос. Автор относит комплекс  $[\text{Cu}(\text{izoxNH}_2)_4(\text{NO}_3)_2]$  к ряду “очень слабых антиферромагнетиков” на основании того, что в твердой фазе соединения преобладают обменные взаимодействия антиферромагнитного характера. Что подразумевается под термином “очень слабый антиферромагнетик”?

В синтезированном комплексе  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  снижение значения  $\mu_{\text{эф}}$  при уменьшении температуры автор связывает с реализацией только “антиферромагнитных обменных взаимодействий между ионами металлов.” В тоже время известно, что основным состоянием  $\text{Eu(III)}$  является синглет ( ${}^7\text{F}_0$ ), но имеются близкие уровни с различными  $J$ -состояниями, заселенность которых резко падает при понижении температуры. Может последнее также стоило учесть при объяснении магнитных свойств  $[\text{Fe}(\text{HC}(\text{pz})_3)_2][\text{Eu}(\text{dipic})_2(\text{Hdipic})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ?

Несмотря на высказанные замечания, можно с уверенностью сказать, что в работе получены сведения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, имеющее существенное значение для неорганической химии и химии координационных соединений. Представленная работа вводит целый круг магнитно-активных комплексов  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  в практику неорганического синтеза и материаловедения. Данная работа полностью соответствует современным требованиям ВАК России; она содержит обоснованную актуальность, научную и практическую значимость, обладает новизной. Поэтому считаю, что диссертационная работа Шакировой О. Г. соответствует критериям раздела II “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842

от 24.09.2013 г., и ее автор заслуживает присуждения ей степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Заместитель директора по науке,  
заведующий Лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций  
Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского  
отделения Российской академии наук

д.х.н.



Е. В. Третьяков

Контактные данные:

Третьяков Евгений Викторович

ФГБУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского  
отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)

Российская Федерация. 630090. г. Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, д.9

Тел.: +7-383-330-91-71

e-mail: [tretyakov@nioch.nsc.ru](mailto:tretyakov@nioch.nsc.ru)

14 сентября 2018 г.

д.х.н. Е.В. Третьякова заверяю  
директор НИОХ СО РАН  
Р.А. Бредихин