

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу  
Артюховой Натальи Андреевны

“Синтез и физико-химическое исследование спироциклических нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда и комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с ними”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Дизайн молекулярных магнетиков на основе комплексов переходных металлов со свободными радикалами является предметом интенсивных исследований. Особый интерес с этой точки зрения представляют нитроксильные радикалы 2-имидазолинового ряда (нитронилнитроксильные радикалы, ННР), обладающие высокой кинетической устойчивостью, позволяющей конструировать гетероспиновые комплексы с уникальными свойствами. К числу таких свойств относится способность переходить в магнитно-упорядоченное состояние, мономолекулярный магнетизм, различные магнитные аномалии, сходные со спиновыми переходами, а также недавно обнаруженный феномен “прыгающих кристаллов”. Последние годы эти высокоперспективные исследования активно проводятся во многих научных центрах мира.

Именно в данной *актуальной области* выполнена диссертационная работа Н. А. Артюховой, являющаяся логическим продолжением международно-признанного цикла работ, проводимых в России под руководством академика В. И. Овчаренко. Целью работы было создание новых кинетически устойчивых в водных растворах парамагнетиков на основе спироциклопентил-замещенных ННР 2-имидазолинового ряда и их дальнейшее использование для дизайна гетероспиновых комплексов с гексафторацетилацетонатом меди(II).

Диссертационная работа представлена на 129 страницах машинописного текста, в том числе 107 рисунков и 11 таблиц. Она имеет классическую структуру: состоит из введения, литературного обзора, описания экспериментальных подробностей, обсуждения результатов исследований, выводов, списка цитируемой литературы (112 наименований) и пяти приложений.

Во введении диссертант определяет цель работы, ее практическую значимость и научную новизну. Прекрасным вступлением в тему исследований является литературный обзор, в котором собраны воедино известные данные по синтезу НР 2-имидазолинового ряда, а также по строению и магнитным свойствам гетероспиновых комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  на основе этих лигандов. В конце литобзора приводится небольшой экскурс об использовании ННР в качестве контрастных агентов для МРТ-диагностики. В результате тщательно проведенного литературного анализа автором были сформулированы цель и задачи собственного исследования.

Основу диссертационной работы (третья глава) составляют несколько логически связанных между собой частей. Одна из них посвящена синтезу и исследованию кинетической устойчивости ННР 2-имидазолинового ряда. В результате выполненных исследований диссертантом была обнаружена высокая кинетическая устойчивость в водном растворе нового имидазолсодержащего ННР. Показано, что 2-(5-метил-1*H*-имидазол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксил не претерпевает изменений при хранении его водного раствора в течение нескольких недель, что делает его перспективным для использования в качестве контрастного агента для МРТ живых организмов.

В следующем разделе представлено новое семейство ННР 2-имидазолинового ряда. Здесь автором подробно описаны реализованные синтетические последовательности, на основе которых были получены представители новых спироциклопентил-замещенных ННР, содержащих (1-*R*-пиразол-4-ил)- (*R* = H, Me, Et, Pr, *i*-Pr) заместители в боковой цепи. На базе этих соединений Н. А. Артюховой был получен ряд цепочечно-полимерных комплексов  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Pz}}]$ , установлено их строение и исследованы магнитные свойства. Интересным моментом является то, что магнитные свойства этих координационных полимеров очень сильно зависят от мотива полимерной цепи (“голова-голова” или “голова-хвост”) и природы заместителя *R*. Найдено, что комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  является первым примером полимерно-цепочечного КС с нитроксильным радикалом, построенным по типу “голова-хвост”, в котором при фазовом переходе происходит переориентация ян-теллеровской оси во всех координационных полиэдрах. Следствием этого является то, что в результате фазового перехода (при охлаждении ниже 125 К) данный комплекс теряет парамагнетизм. Очень красивым дополнением является выявленная высокая чувствительность параметров спинового перехода  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$  к гидростатическому давлению.

В следующей части описан синтез, исследование структуры и магнитных свойств 2-(пиридин-3-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксила ( $\text{L}^{\text{Py}}$ ) и его продуктов взаимодействия  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , среди которых: биядерный  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  и тетраядерный  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  комплексы, а также полимер  $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_3(\text{L}^{\text{Py}})_2]_\infty$ . Последний является первым представителем примером полимерно-цепочечного комплекса на основе спин-меченых пиридинов.

В задачу дальнейшей работы входило исследование магнитно-структурных корреляций для комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с замещенными в пиридиновом цикла лигандами типа  $\text{L}^{\text{Py}}$ , в которых, по мнению автора работы, “двугранный угол между фрагментом  $\text{O}-\text{N}-\text{C}=\text{N}\rightarrow\text{O}$  имидазолинового цикла и пиридиновым кольцом ( $\alpha$ ) может быть достаточно велик”. Такая задача была успешно решена: синтезировано два новых производных  $\text{L}^{\text{PyMe}}$  и  $\text{L}^{\text{PyEt}}$  с метильным и этильным заместителями в 4 положении пиридинного фрагмента. На основе этих лигандов получен ряд

комплексов с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , имеющих молекулярное и цепочечно-полимерное строение. Некоторые из них обладают уникальным эффектом “дышащих кристаллов” (не разрушаются в ходе полиморфных превращений).

Вышеперечисленные достижения диссертанта составляют, таким образом, предмет *научной новизны* работы.

Ее *практическая значимость* состоит в создании ряда удобных методик синтеза ННР и их комплексов с  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ , получении высокочувствительного к давлению соединения  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]$ , который в перспективе может быть использован как датчик давления. Очень важным с практической точки зрения является синтез и выявление высокой водорастворимости и кинетической устойчивости имидазолил-замещенного ННР – перспективного контрастного агента для МРТ.

В целом, диссертационная работа изложена очень грамотно и профессионально, практически безукоризненно оформлена. Чувствуется, что Н. А. Артюхова прошла отличную квалификационную подготовку в вузе и сильную научную школу в Международном томографическом центре СО РАН. В ходе выполнения данного многоцелевого исследования на стыке органической, координационной и физической химии, она проявила высокое экспериментальное искусство, эрудицию и владение различными методами исследования. Можно быть уверенным, что полученные ею результаты очень скоро будут востребованы.

Несколько незначительных замечаний и вопросов:

1. Сложно согласиться с утверждением, приведенном в разделе 1.2 (с. 25) о том, что производные индолина **61** (рис. 22) “можно рассматривать в качестве аналога иминонитроксила”. Соединения типа **61** принципиально отличаются от иминонитроксилов тем, что в их структуре отсутствует сопряжение между N–O и C=N группами (прервано  $\text{CMe}_2$  группой).
2. Автором очень убедительно обосновывается введение спироциклических заместителей в 4- и 5-е положения 2-имидазолинового цикла ННР. С другой стороны, никак не комментируется, почему для модификации 2-го положения этого гетероцикла были выбраны именно 1*H*-пиразол-4-ильные заместители? Очевидно, что 1-, 3- или 5-пиразолильные фрагменты не менее интересны для этой цели. Аналогичный вопрос касается ННР радикалов с пиридин-3-ильными заместителями.
3. В экспериментальной части неверно рассчитан препаративный выход 4-формилпиразола (55% вместо указанных 52%) и комплекса  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Py}}]_2$  (39% вместо указанных 40%).
4. Интересно мнение диссертанта о том, почему в ряду комплексов  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с лигандами  $\text{L}^{\text{PzR}}$ , отличающимися лишь алкильными заместителями R гомологического ряда (Me, Et, Pr и *i*-Pr), наблюдается различный характер зависимости  $\mu_{\text{эфф}}(T)$ ?

Эти замечания, безусловно, не носят принципиальный характер и не влияют на выводы работы, которые хорошо обоснованы и согласуются между собой. Особо хочется отметить большой объем выполненной экспериментальной работы: это и синтез исходных лигандов (в несколько препаративных стадий), получение и выращивание монокристаллов новых гетероспиновых комплексов, исследование кинетической стабильности одного из ННР. Все новые соединения однозначно охарактеризованы и исследованы с использованием самых современных физических методов (рентгеноструктурный анализ при различных температурах, СКВИД-магнитометрия, ЭПР, ИК и ЯМР спектроскопия). Для изучения температурной зависимости  $\mu_{эфф}$  при изменении внешнего давления использована специально сконструированная ячейка высокого давления. Таким образом, **достоверность результатов** диссертации не подлежит сомнению.

Что касается апробации работы, то можно уверенно говорить, что результаты Артюховой Н. А. надежно апробированы: они докладывались и обсуждались на 13 (!) международных конференциях и симпозиумах. По материалам диссертации опубликовано две статьи в рецензируемых научных журналах и 17 статей в сборниках конференций. Содержание автореферата в целом соответствует основным положениям диссертации.

Резюмируя изложенное, считаю, что представленная работа полностью отвечает квалификационным критериям ВАК РФ (п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” №842 от 24.09.2013 г), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Артюхова Наталья Андреевна, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории неперелых гетероатомных  
соединений ФГБУН Иркутского института  
химии им. А. Е. Фаворского Сибирского  
отделения РАН

д.х.н.

Артемьев Александр Викторович

ФГБУН Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН  
ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033  
Тел.: + 7 (3952) 42-59-31  
E-mail: [chemisufarm@yandex.ru](mailto:chemisufarm@yandex.ru)

30.11.2016 г.

Подпись в.н.с. Артемьева А. В. заверяю  
Ученый секретарь ИрИХ СО РАН, к.х.н.



Комарова Т. Н.