

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного

уки

еской химии

им. Г. А. Разуваева Российской академии наук

д.х.н., академик РАН И.Л. Федюшкин



«24» ноября 2022 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Голомолзиной Ирины Владимировны

#### **«СИНТЕЗ ГЕТЕРОСПИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С НИТРОКСИЛАМИ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ»,**

представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

Дизайн молекулярных магнетиков на основе координационных соединений переходных металлов со стабильными нитроксильными радикалами является активно развивающимся направлением современной химии. За счет наличия органической компоненты такие магнитоактивные гетероспиновые координационные соединения обладают способностью растворяться в органических растворителях, низкой плотностью, эластичностью, прозрачностью, биосовместимостью и при этом содержат парамагнитные центры различной природы. Такие молекулярные магнетики перспективны для использования в разнообразных электронных и магнитных устройствах, предназначенных для записи информации и магнитной визуализации. Их можно применять в защитных экранах от низкочастотных полей, в качестве контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии, а также в рабочих телах квантовых компьютеров. Все это делает данную область исследований чрезвычайно **актуальной**.

Диссертационная работа Голомолзиной И.В. посвящена синтезу новых парамагнитных (1-этилимидазол-5(4)-ил замещенных нитронилнитроксильных радикалов, 1-алкилпиразол-5-ил замещенных *трет*-бутилнитроксильных радикалов) и диамагнитных (2,2-диметил-1-(1-алкил-1*H*-пиразол-5-ил)пропан-1-онов) органических лигандов, получению координационных соединений

гексафторацетилацетонатов металлов I-го переходного ряда на их основе, выявлению в них магнитно-структурных корреляций, а также детальному исследованию в них фазовых превращений при варьировании температуры в широком диапазоне.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Диссертация Голомолзиной И.В. представляет интерес, с одной стороны, с точки зрения фундаментальных исследований, поскольку полученные результаты расширяют возможности дизайна молекулярных магнетиков на основе координационных соединений переходных металлов с различными органическими лигандами. Зафиксированная термоиндуцированная химическая реакция в комплексе меди  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n-\text{Pr}}]_{\infty}$  может быть полезна для анализа и понимания механизмов каталитических трансформаций органических субстратов, протекающих в живых организмах. С другой стороны, комплексы меди  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  с ациклическими радикалами, в которых могут реализовываться превращения монокристалл-монокристалл, могут оказаться интересны специалистам, занимающимся разработкой фармацевтических препаратов, красителей и высокоэнергетических материалов.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа Голомолзиной И.В. изложена на 153 страницах и включает такие традиционные разделы как Введение, Литературный обзор, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждения, Заключение, Выводы и Список цитируемой литературы (135 наименований). Основной текст работы содержит 80 рисунков и 21 таблицу.

Во **Введении** автор обосновывает актуальность темы, обозначает цель исследования, ставит основные задачи работы, определяющие в совокупности научную новизну, теоретическую и практическую значимость работы, формулирует основные положения, выносимые на защиту.

В **Литературном обзоре** диссертации отражены основные методы синтеза нитроксильных радикалов, рассмотрены наиболее яркие примеры фазовых превращений в координационных соединениях переходных металлов с нитронилнитроксильными радикалами, содержащими пиразольный, имидазольный или пиридиновый заместители во 2-положении имидазолинового цикла, или ациклическими нитроксильными радикалами при внешнем воздействии. Особое внимание уделено соединениям, монокристаллы которых способны претерпевать фазовые превращения с сохранением целостности монокристалла (SC-SC

трансформациям). Глава завершается постановкой задачи исследования и обоснованием выбора ациклических нитроксильных радикалов и 2-(1-этилимидазол-5(4)-ил)-4,4,5,5-тетраметил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-3-оксид-1-оксидов для использования в качестве лигандов для построения гетероспиновых систем на основе гексафторацетилацетонатных комплексов меди, цинка и марганца.

В **Экспериментальной части** диссертационной работы приведено описание методик синтеза парамагнитных и диамагнитных органических лигандов, промежуточных соединений, использованных в процессе получения целевых продуктов, а также координационных соединений  $M(\text{hfac})_2$  ( $M = \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Mn(II)}$ ) на основе этих лигандов и их физико-химические характеристики. Глава содержит подробное описание оборудования и методов, используемых для характеристики и исследования свойств полученных соединений, а именно: магнетохимических измерений, рентгеноструктурного анализа, квантово-химических расчетов, данных ЭПР, ИК-спектроскопии, циклической вольтамперометрии, элементного анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР. Такое всестороннее исследование полученных целевых соединений с использованием разнообразного современного оборудования позволяет сделать вывод о **достоверности** полученных данных.

Глава **Результаты и их обсуждения** состоит из пяти основных разделов. Каждый раздел включает в себя описание особенностей методик синтеза органических лигандов (имидазолилзамещенных циклических нитроксильных радикалов, ациклических пиразолилзамещенных нитроксильных радикалов и диамагнитных карбонильных аналогов ациклических нитроксидов) и их характеристики по данным РСА, магнетохимических измерений и ЦВА. Далее следует описание получения кристаллических форм координационных соединений  $M(\text{hfac})_2$  ( $M = \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Mn(II)}$ ) с целевыми лигандами в различных условиях (соотношение реагентов, растворители), затем исследуется их строение и магнетохимическое поведение при различных температурах. Обнаруженные неизвестные ранее фазовые трансформации для полученных производных интерпретируются анализом совокупности данных РСА и SQUID-магнетометрии в широком температурном интервале. Для дополнительного подтверждения для некоторых комплексов предложены другие способы доказательства фазовых переходов, в частности для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_2$  – метод ЭПР, для перехода  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_x$  в  $\beta$ - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{51\text{m}})]_y$  – ИК-спектроскопия в широком

температурном диапазоне, а также спектроскопия ЭПР. Показано, что для реализации фазовых переходов важен факт любого, даже не существенного изменения структурных характеристик при изменении температуры.

В разделе **Заключение** сформулированы выводы, сделанные диссертантом по результатам выполненной работы, они вполне обоснованы и адекватно отражают полученные результаты. В целом диссертационная работа производит положительное впечатление как по объему и новизне полученных результатов, так и по качеству их изложения.

**Научная новизна** диссертационной работы Голомолзиной И.В. заключается в том, что впервые был синтезирован ряд новых циклических и ациклических нитроксильных радикалов и гексафторацетилацетонатных комплексов меди(II), цинка и марганца на их основе и исследованы их магнитные свойства и фазовые превращения в широком температурном диапазоне. При изучении магнитных свойств полимерно-цепочечного комплекса  $\alpha$ - $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$  был зафиксирован ранее неизвестный эффект, названный «спиновый переход как результат зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе». Было показано, что для гетероспиновых комплексов меди с ациклическими нитроксильными радикалами различной пространственной загруженности вследствие стереохимической нежесткости реализуется большое число полиморфных модификаций, в которых могут реализовываться превращения монокристалл–монокристалл (SC–SC), в том числе и при комнатной температуре. Особого внимания заслуживает обнаруженное термоиндуцированное химическое превращение, когда монокристалл  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$  при  $T = 303 \text{ K}$  подвергается самопроизвольному необратимому твердофазному превращению в полимерно-цепочечный комплекс  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_{\infty}$ , в котором новый лиганд  $\text{L}^{*n\text{-Pr}}$  представляет собой 5-(*трет*-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-он – продукт трансформации радикала  $\text{L}^{n\text{-Pr}}$  в результате окисления и миграции атома  $\text{O}_{\text{NO}}$  на гетероцикл с изменением координации ионом меди(II).

**По диссертации имеется несколько замечаний и вопросов:**

1. Кроме результатов рентгеноструктурного анализа монокристаллов соединений хотелось бы дополнительно видеть дифрактограммы порошков исследуемых веществ для оценки их фазовой чистоты;

2. в работе описаны очень интересные фазовые превращения, наблюдаемые для комплекса меди  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ . В этой связи возникают следующие вопросы:

- на с. 79 автор говорит о *метастабильной* фазе – сине-зеленых кристаллах  $\alpha$ -формы  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_{\infty}$ . Не понятно, что автор вкладывает в понятие «метастабильности», если эти кристаллы могут существовать при комнатной температуре? В данном случае были бы очень полезны квантово-химические расчеты для сравнения термодинамической стабильности различных изомеров;

- исходя из знаний автора о молекулярном устройстве фаз  $\alpha$  и  $\beta$  для  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{5\text{Im}}]_{\infty}$ , можно ли подобрать условия, позволяющие селективно кристаллизовать соединение в той или иной фазе? Существенным дополнением к пониманию механизма происходящего могло бы стать использование метода дифференциальной сканирующей калориметрии для определения термодинамических характеристик процесса;

3. на с. 108 описывается интересная структурно-химическая трансформация кристаллического нитроксильного производного  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{n\text{-Pr}}]_{\infty}$  в карбонильное производное  $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{*n\text{-Pr}}]_{\infty}$  при выдерживании образца более суток при 303 или 315 К. Что является движущей силой данного превращения, и в каком виде отщепляется атом водорода от пиразольного фрагмента? Не наблюдалось ли образование других продуктов?

4. диссертация посвящена исследованию фазовых переходов в кристаллической форме нитроксильных комплексов, однако чрезвычайно интересным остается вопрос о поведении исследуемых систем в растворе при различных температурах.

Приведенные замечания и вопросы носят непринципиальный характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы к использованию в таких научных и учебно-образовательных центрах, как Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Международный Томографический центр СО РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, а также в учебных курсах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова и других ВУЗов.

Давая заключение о работе в целом, считаю, что диссертационная работа И.В. Голомолзиной представляет собой актуальное и законченное исследование, выполненное на высоком современном уровне. Полученные результаты отражены в

трех статьях в журналах, рекомендованных ВАК (две из них – в журнале первого квартиля *Crystal Growth and Design*), и апробированы на 8 международных и Российских научных конференциях. Автореферат адекватно отражает содержание диссертации, а ее оформление соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Выводы, приведенные в работе, достоверны и обоснованы. Таким образом, можно заключить, что данная диссертационная работа по новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями Постановлений Правительства РФ от: 21.04.2016 г. № 335; 02.08.2016 г. № 748; 29.05.2017 г. № 650; 20.03.2021 г. № 426), а её автор **Голомолзина Ирина Владимировна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).**

Отзыв на диссертацию И.В. Голомолзиной заслушан, обсужден и утвержден на заседании Ученого совета ИМХ РАН (протокол № 16 от 24 ноября 2022 года).

Отзыв подготовил:

доктор химических наук (02.00.08 – химия  
элементоорганических соединений),  
профессор РАН

Александра Анатольевна Скатова

Ведущий научный сотрудник,  
заведующая лабораторией лиганд-промотируемых реакций  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института металлоорганической химии  
им. Г.А. Разуваева Российской академии наук  
603950, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49  
Телефон: (831)4629631  
e-mail: skatova@iomc.ras.ru  
интернет сайт: <https://iomc.ras.ru/>

24 ноября 2022 г.

«Подпись А.А. Скатовой заверяю»  
ученый секретарь ИМХ РАН, к.х.н.



Клара Геннадьевна Шальнова