

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Голомолзиной Ирины Владимировны «Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений», представляемой на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Современная химия функциональных материалов на основе органических соединений в последние десятилетия становится все больше и больше связанной с привлечением стабильных парамагнитных лигандов для создания координационных соединений (КС) с металлами 3*d*- и 4*f*-рядов. Данные КС могут использоваться в дизайне молекулярных магнетиков; комплексов, проявляющих эффекты спиновых переходов; жидкокристаллических гетероспиновых «soft» материалов; высокочувствительных термохромных и пьезохромных сенсоров. В этой связи, работа Голомолзиной И.В. по изучению особенностей фазовых превращений в комплексах переходных металлов с нитроксильными радикалами (НР), в частности, новых рядов, а также неизученных ранее ациклических НР является современной и актуальной тематикой исследования.

Цель работы направлена на разработку эффективных методов синтеза новых кинетически устойчивых НР и некоторых структурных диамагнитных аналогов ациклических НР для последующего дизайна гетероспиновых КС и всестороннем изучении их физико-химических свойств и присущих им фазовым переходам. В результате автором были разработаны методики и получены 2 новых нитронилнитроксильных радикала (ННР) с 2-(1-этилимидазолилным) заместителем, 4 пиразолилзамещенных *трет*-бутил НР и 2 диамагнитных пиразолилпропанола; на их основе были синтезированы 19 новых гетероспиновых КС с Cu(II), Zn(II), Mn(II). Для всех кристаллических твердых фаз была определена кристаллическая и молекулярная структура (в том числе, для 6 соединений при разной температуре) и исследованы их магнитные свойства в широком температурном диапазоне (2-320 К).

При кажущейся на первый взгляд простоте данного исследования (3-х стадийный синтез парамагнитных лигандов, получение комплексов гексафторацетилацетонатов Cu, Zn, Mn с ними и дальнейшее физико-химическое исследование), прочтение автореферата наводит на твердое убеждение, сколько же на самом деле диссертантом было вложено кропотливого труда и аккуратной работы по выделению не всегда термодинамически стабильных органических парамагнетиков, по подбору подходящих растворителей для получения, выращивания и разделения кристаллов КС различных полиморфных модификаций (в ряде случаев заставляющих исследователя побыть в роли Луи Пастера, отделяющего вручную смесь кристаллических модификаций на индивидуальные изомеры)! К тому же, в данной работе автору зачастую приходилось иметь дело с термически нестойкими кристаллическими модификациями.

Так, на примере комплекса имидазолилзамещенного ННР полимерно-цепочечного строения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{51\text{m}}]_{\infty}$ впервые было обнаружено интересное явление, названное как «спиновый переход являющийся результатом зарождения нового полиморфа в метастабильной фазе».

Автору удалось синтезировать и охарактеризовать новое семейство комплексов на основе $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ациклическими НР (1-*R*-5-(*N*-*трет*-бутил-*N*-оксиламино)пиразолами). Было установлено, что природе данного круга гетероспиновых КС присуща стереохимическая нежесткость, приводящая к

образованию полиморфных модификаций, переход между которыми на макроуровне может выражаться в самопроизвольных или инициируемых внешним воздействием механических эффектов и/или изменении цвета кристаллов. Например, впервые для КС с НР был обнаружен необратимый фазовый переход цепочно-полимерного комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_{\infty}$ в молекулярный комплекс $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Et}}]_2$ -II с сохранением парамагнитных центров.

Весьма нетривиальным процессом является обнаруженная химическая реакция протекающая *in situ* в монокристалле комплекса НР $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{n-Pr}}]_{\infty}$, приводящая к образованию полимера $[\text{Cu}(\text{hfac})_2(\text{L}^{\text{n-Pr}})^*]_{\infty}$ уже с диамагнитным лигандом 5-(трет-бутилимино)-1-пропил-1,5-дигидропиразол-4-оном $(\text{L}^{\text{n-Pr}})^*$, являющимся продуктом превращения $\text{L}^{\text{n-Pr}}$.

Установленные диссертантом особенности превращений монокристалл-монокристалл могут быть полезны специалистам, занимающимся разработкой различных кристаллических модификаций фармацевтических продуктов, красителей, высокоэнергетических материалов. Обнаруженная химическая реакция превращения парамагнитного фрагмента комплекса в диамагнитный в варианте (SC-SC) может оказаться полезной при анализе каталитических трансформаций органических субстратов и понимании механизмов радикальных процессов, протекающих в живых организмах.

В качестве некоторых вопросов и замечаний по тексту автореферата можно отметить следующие:

- ✓ В актуальность тематики исследования автор мог бы добавить также и КС стабильных феноксильных радикалов (цикл работ проф. Martin T Lemaire последнего десятилетия, см. например: *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5460; *Cryst. Growth Des.* **2020**, 20, 5709; *Chem. Commun.*, **2021**, 57, 6213, etc.);
- ✓ На рис. 1 (стр. 10 автореферата) в верхней строке под стрелкой указаны условия алкилирования: ацетон и T реакции = 80°C. Как известно, ацетон кипит при +56°C. Означает ли это, что реакция проводилась в закрытой ампуле под давлением?
- ✓ Можно ли дать пояснения, почему диссертанту были интересны комплексы Cu(II) с НР, парамагнитный центр которого находится вблизи алкилированного гетероатома ($\text{L}^{5\text{m}}$) и не рассматривались иные случаи, как, например ($\text{L}^{4\text{m}}$) или ($\text{L}^{2\text{m}}$)?
- ✓ Чем обусловлена селективность литиирования *N*-алкилпиразола в положение С-5 гетероцикла и не наблюдается ли образование в этой реакции изомерного производного при С-3 (рис. 6, стр. 14)?
- ✓ Для обнаруженного автором превращения парамагнитного лиганда в диамагнитный иминопиперазолин ($\text{L}^{*n\text{-Pr}}$) не сказано, что является движущей силой такого процесса и каков его примерный механизм. Известны ли подобные примеры в литературе для миграции атома кислорода в органической молекуле с разрывом одних связей и образованием новых в процессах «solid-to-solid»? В реферате не указано, как устанавливалась структура $\text{L}^{*n\text{-Pr}}$ кроме как методом РСА. Неплохо было бы выделить образовавшийся диамагнитный лиганд и подтвердить его структуру также традиционными методами (ЯМР-, масс-спектроскопия).

Тем не менее, данные вопросы и замечания, приведенные выше, вовсе не умаляют достоинств этого исследования, не снижают уровня новизны и значимости диссертационной работы, а, надеюсь, послужат стимулом к дальнейшим исследованиям в этой интересной и перспективной области гетероспиновых координационных соединений металлов $3d$ - и $4f$ -рядов с нитроксильными лигандами.

Достоверность полученных Ириной Владимировной результатов не вызывает сомнений. Для исчерпывающей характеристики полученных соединений был использован целый ряд физико-химических методов: рентгеноструктурный анализ (РСА), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), инфракрасная спектроскопия (ИК), элементный анализ (ЭА), масс-спектрометрия высокого разрешения (HRMS), циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Магнитные свойства новых НР и КС на их основе были изучены методом статической магнитной восприимчивости.

Диссертационная работа соответствует пп. 1, 3, 7 паспорта специальности 1.4.1 Неорганическая химия (химические науки), а ее выводы вполне обоснованы. По данному исследованию опубликованы 3 статьи в авторитетных научных журналах из списка Web of Science; результаты исследований диссертанта были представлены на 8 российских и международных научных конференциях.

Считаю, что работа «Синтез гетероспиновых комплексов $Cu(II)$ с нитроксилами и особенности их фазовых превращений» по актуальности темы, объему выполненной работы, научной новизне и практической значимости ее результатов, соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утвержденного постановлением № 842 Правительства РФ от 24 сентября 2013 г), а ее автор – ГОЛОМОЛЗИНА Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

С.н.с. лаборатории азотистых соединений
Новосибирского института органической химии
Сибирского отделения Российской академии наук

доц., к.х.н.

ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н.Ворожцова СО РАН
(НИОХ СО РАН)

630090, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9
тел. 8 (383) 330-88-67; e-mail. d-mazhukin@yandex.ru

Мажукин Дмитрий Геннадьевич

02 декабря 2022 г

Личную подпись Мажукина Д.Г.
ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.н.

Бредихин Р.А.