

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГБУН Институт общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
чл.-корр. РАН


В.К. Иванов

«30» ноября 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН на диссертационную работу Артюховой Натальи Андреевны **«СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПИРОЦИКЛИЧЕСКИХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ 2-ИМИДАЗОЛИНОВОГО РЯДА И КОМПЛЕКСОВ $Cu(hfac)_2$ С НИМИ»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Артюховой Натальи Андреевны посвящена синтезу пиразолил- и пиридилзамещённых 4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксидов, получению координационных соединений $Cu(II)$ на их основе, детальному исследованию их структуры и магнетохимического поведения. Хорошо известно, что стабильные свободные нитронил-нитроксильные радикалы (НР) 2-имидазолинового ряда являются одними из наиболее многообещающих кандидатов в направленном дизайне молекулярных магнетиков. Это обстоятельство обуславливает их активное использование в качестве парамагнитных лигандов в современной координационной химии. Несмотря на очень высокую степень развития научного направления, в рамках которого выполнена диссертационная работа, автором показано, что среди НР 2-имидазолинового ряда, единичными являются примеры соединений, содержащих в положениях 4 и 5 имидазолинового цикла заместители, отличные от метильных групп. Перед автором была поставлена

сложная задача по разработке методов синтеза ННР со спироциклопентильными заместителями в указанных положениях. С одной стороны, такая замена заместителей была направлена на повышение кинетической устойчивости ННР в водных растворах, что важно с точки зрения скрининга новых контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ). С другой стороны, последовательная химическая модификация хорошо апробированного класса лигандных систем позволила автору использовать новые соединения в молекулярном дизайне гетероспиновых координационных соединений, демонстрирующих неклассические спиновые переходы. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в разработке методик введения в имидазолиновый цикл ННР спироциклопентильных заместителей, а так же в обнаружении высокой чувствительности температурной зависимости эффективного магнитного момента координационного полимера $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_n$ «голова-хвост» (hfac – гексафтораацетилацетонат-анион, L^{PzEt} – 2-(1-этилпиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксил) к гидростатическому давлению.

Практическая значимость.

Важной с практической точки зрения является продемонстрированная автором высокая кинетическая устойчивость парамагнитного имидазола $\text{L}^{\text{Im-Me}}$ в воде (в том числе при нагревании и в присутствии аскорбиновой кислоты), что делает его возможным кандидатом в органические контрастирующие агенты для МРТ. Кроме того, некоторые впервые описанные в данной работе комплексы меди(II) с ННР, дополняют круг известных соединений Cu(II), демонстрирующих неклассические спиновые переходы. Новая информация может оказаться полезной при планировании дальнейших научных исследований по созданию материалов с заранее заданными магнитными свойствами.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 129 (132 (с приложениями)) страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 107 рисунков, список литературы включает 112 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель работы, производит выбор объектов исследования, ставит конкретные задачи работы, формулирует научную новизну и выносимые на защиту положения, приводит информацию о практической значимости проведённых исследований.

В литературном обзоре отражены методы синтеза ННР 2-имидазолинового ряда, а так же рассмотрены комплексы ННР, получаемые на основе хелатных комплексов Cu(II). Приведён общий подход к синтезу ННР. Описаны методы синтеза пиразолил-, имидазолил- и пиридил-замещённых нитронил- и иминонитроксильных радикалов. Обсуждены методы получения ННР 2-имидазолинового ряда с отличными от метильных групп заместителями в положениях 4 и/или 5 имидазолинового цикла. Рассмотрены избранные примеры координационных соединений на основе хелатных комплексов Cu(II) и ННР, проявляющих магнитные аномалии, сходные со спиновыми переходами.

В конце этой главы обобщены приведенные литературные данные и выполнена постановка задач исследования. Аргументирован выбор спироциклопентил-замещённых ННР в качестве лигандных систем.

В экспериментальной части диссертационной работы приводятся методики синтеза спироциклопентил-замещённых ННР (и некоторых исходных соединений, использованных в процессе получения ННР), а так же координационных соединений гексафторацетилацетоната меди(II) с ними. В этой части диссертации так же приводится вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе.

В разделе **результаты и их обсуждение** описаны синтез целевых ННР и координационных соединений гексафторацетилацетоната меди(II) на их основе, их идентификация, исследование строения и магнетохимического поведения. Магнитные аномалии, зафиксированные автором для некоторых гетероспиновых комплексов Cu(II), интерпретированы при помощи анализа совокупности данных РСА и SQUID-магнетометрии в широком температурном интервале. Приведены полученные автором данные по влиянию гидростатического давления на температурную зависимость эффективного магнитного момента одного из полученных в работе гетероспиновых комплексов Cu(II).

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Н.А. Артюховой не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза лигандных систем и координационных соединений, изучению их свойств с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме, а также согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и комментарии:

1. На с. 49 – 51 диссертации автор подробно обсуждает литературные данные, касающиеся структурных особенностей комплекса Cu^{2+} с радикалом **89** и проявляемые им магнитные аномалии. На наш взгляд для литературного обзора эти данные являются излишними, поскольку работа диссертанта включает объекты лишь на основе хелатной матрицы $[\text{Cu}(\text{hfac})_2]$. В то же время критически важный для построения логики диссертационной работы тезис об отсутствии «переходного состояния» между структурами, соответствующими двум спиновым состояниям гетероспиновых комплексов на с. 51 раскрыт весьма поверхностно.
2. Имеются несовпадения между экспериментальной частью и обсуждением результатов, например:
 - Последовательность химических превращений, приводящая к получению 2-(1-R-1H-пиразол-4-ил)-4,5-бис(спироциклопентил)-4,5-дигидро-1H-имидазол-3-оксид-1-оксилов (L^{PzR}), описанная автором в экспериментальной части диссертационной работы (с. 62–64), не полностью соответствует схеме, изображённой на рис. 68 (с. 76 диссертационной работы). Например, методика синтеза продукта **93** (с. 62) включает в себя стадию обработки нитроциклопентана **92** *трет*-бутилатом калия (Bu^tOK). Однако, на рис. 68 вместо Bu^tOK изображён LiOMe . То же самое относится к рис. 1 на с. 11 автореферата, превращение **2** в **3**.
 - На с. 65 диссертации указано, что L^{PyMe} получался путём обработки продукта **99** (**10** по автореферату) MnO_2 в MeOH , но на рис. 95 указан EtOH . Аналогичное замечание можно высказать и по рис. 103 – схеме синтеза L^{PyEt} (с. 111 диссертационной работы). При этом в литобзоре автором неоднократно отмечалось, что замена EtOH на MeOH в подобных процессах существенно сказывается на выходах и чистоте конечных продуктов.
3. В оформлении диссертационной работы прослеживаются небрежности, которые существенно снижают качество восприятия материала:
 - Экспериментальные зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ для $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$ «голова-хвост» при различном давлении, отражённые на рис. 4 автореферата (с. 13) и рис. 83 (с. 92) диссертации воспринимаются тяжело ввиду наложения различных кривых друг на друга, неоптимального подбора цветов и масштаба.
 - На рисунках, визуализирующих данные рентгеноструктурного анализа (например, рис. 90, 92а, 94а, 107 в диссертационной работе) автор не

приводит нумерацию атомов. При этом в тексте, относящемся к данным рисункам, структурные характеристики соединений обсуждаются с учётом нумерации атомов. Этот факт вызывает крайнее удивление, поскольку ознакомление со статьями, опубликованными автором по материалам диссертационной работы показало, что та же самая информация представлена в них однозначно и безошибочно.

- На с. 105. отсутствует литературная ссылка на модель шестиспинового обменного кластера.
 - Формула соединения, обозначенного номером **64**, отсутствует в диссертационной работе.
 - Ссылка [104] не имеет отношения к контексту, в котором она приведена.
4. Не вполне подробно описан эксперимент, приводящий к получению температурной зависимости доли высокотемпературной модификации соединения $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PzEt}}]_{\infty}$ (мотив «голова-хвост») (рис. 79b, стр. 87 диссертации). Кроме того, методику определения соотношения высоко- и низкотемпературной модификаций вышеупомянутого соединения по данным ИК спектроскопии следовало дополнительно выверить, используя рентгенофазовый анализ при температурах, совпадающих с теми, при которых проводился спектроскопический эксперимент.
 5. В обсуждении результатов недостаточно внимания уделено теоретической интерпретации магнитных свойств как ННР, так и координационных соединений на их основе. В частности, обменные интегралы детализированы только для двух соединений. Очевидно, что ввиду сложности объектов исследования, однозначная интерпретация их магнитных свойств не всегда возможна, но об этом в диссертационной работе ничего не сказано.
 6. Вывод 6, последнее предложение: "Показано, что изменение окружения 14-ти членного металлоцикла, содержащего обменно-связанные парамагнитные центры, может служить инструментом управляемого воздействия на температуру спинового перехода". Тем не менее, во всех комплексах меди с L^{PyR} (где $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$), в которых реализуются 14-членные металлоциклы, лигандное окружение и способы координации остаются неизменными. Наблюдаемая температурная динамика длин связей и валентных углов, приводящая к возникновению фазовых переходов, обусловлена более «тонкими» факторами, например, объёмом алкильного заместителя R ($\text{H}, \text{Me}, \text{Et}$), вводимого в пиридиновое кольцо, значением двугранного угла между плоскостями имидазолинового ядра и

пиридильного фрагмента, составом комплексов (би-, тетраядерный или полимерный), способом упаковки молекул в кристалле и др.

Высказанные замечания, хотя и снижают качество диссертационной работы, но не затрагивают сути большинства её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Н.А. Артюховой является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах 1. Фундаментальные основы получения объектов неорганической химии и материалов на их основе; 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

По материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах «Известия академии наук. Серия химическая» и «Polyhedron», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Артюховой Натальи Андреевны «Синтез и физико-химическое исследование спироциклических нитроксильных радикалов 2-имидазолинового ряда и комплексов $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ с ними» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

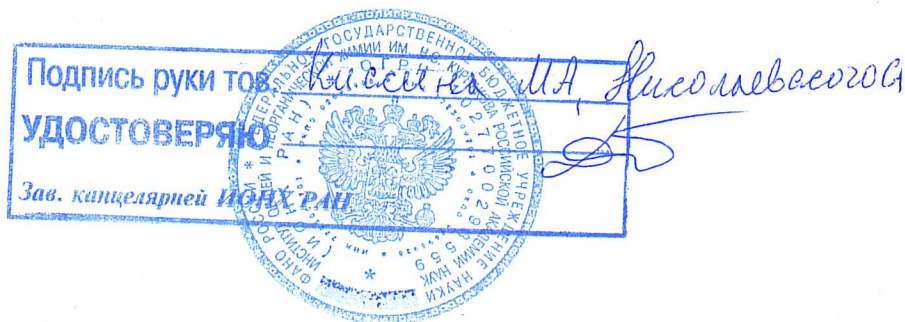
Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол №4 от 29 ноября 2016 г.).

Старший научный сотрудник
Лаборатории химии
координационных полиядерных
соединений ИОНХ РАН,
доктор химических наук,
профессор РАН

М.А. Кискин

Научный сотрудник
Лаборатории химии
координационных полиядерных
соединений ИОНХ РАН,
кандидат химических наук

С.А. Николаевский



Кискин Михаил Александрович
профессор РАН, доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия
Николаевский Станислав Александрович
кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия
119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН
+7(495)955-48-17; mkiskin@igic.ras.ru; sanikol@igic.ras.ru