

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Благова Максима Андреевича
на тему: «Комплексы Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных
(ONS) лигандов, обладающие термически индуцированным спиновым
переходом»
по специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертационная работа посвящена установлению взаимосвязи между кристаллической структурой, электронным строением и магнитными свойствами комплексов Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (ONS) лигандов, обладающих термически индуцированным спиновым переходом. В результате проведенных экспериментальных и теоретических исследований предложен новый подход, объясняющий взаимосвязь конформации этиленового мостика ($-CH_2-CH_2-$) гексадентатного (N_4O_2) лиганда saltrien-типа со спиновым состоянием катионного комплекса Fe(III). Кроме того, для анионных комплексов Fe(III) на основе тиосемикарбазоновых (ONS) лигандов установлена роль внешнесферного катиона щелочного металла на процесс спинового перехода. Актуальность работы не вызывает сомнений, поскольку рассмотренные в настоящей работе комплексы Fe(III) с возможностью переключения двух спиновых состояний центрального иона представляют собой уникальные магнитоактивные блоки для создания гибридных систем и современных материалов спинтроники.

Диссертационная работа Благова М.А. имеет классическую структуру. Она состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, списка литературы, включающего 147 ссылок, списка сокращений и условных обозначений, приложения. Материалы работы изложены на 188 страницах и содержат 81 рисунок и 38 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность диссертационной работы, формулирует цель и задачи, указывает научную новизну работы, представляет положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор состоит из четырех разделов (1.1. – 1.4.). В разделах 1.1. и 1.2. автор обсуждает теоретические аспекты, относящиеся к явлению спинового перехода в октаэдрических комплексах Fe(III), и основные современные физико-химические методы исследования данных комплексов. В разделе 1.3. рассматривается современное состояние теоретических и экспериментальных исследований катионных комплексов Fe(III) с N₄O₂ координационным узлом на основе гексадентатного лиганда saltrien-типа. Анализ литературных источников по анионным комплексам Fe(III) с N₂S₂O₂ координационным узлом на основе тридентатных лигандов тиосемикарбазона салицилового альдегида и пировиноградной кислоты представлен в разделе 1.4.

В экспериментальной части, описанной во второй главе, нашли отражение современные подходы, связанные с синтезом, получением монокристаллов пригодных для рентгеноструктурного анализа и детальной характеристикой поликристаллических образцов: [Fe(3-OMe-Sal₂trien)]NO₃·H₂O (1), [Fe(3-OMe-Sal₂trien)][Fe(tdas)₂]·CH₃CN (2), K[Fe(5-Cl-thsa)₂] (3), Li[Fe(thpy)₂]·3H₂O (4).

Третья глава состоит из пяти разделов (3.1.–3.5.) и посвящена обсуждению полученных результатов.

В разделе 3.1. рассмотрена взаимосвязь структурных параметров координационного октаэдра Fe(III) и конформации лиганда при спиновом переходе на примере описанных в литературе кристаллических структур, содержащих катионный комплекс [Fe^{III}(Sal₂trien)]⁺. Показано, что в диапазоне значений доли высокоспиновой фракции (γ_{BC}) от 40% до 85% в кристаллической структуре может наблюдаться численное соответствие между низко- (НС)/высоко- (BC) спиновыми типами конформеров и значением γ_{BC}. Результаты проведенных исследований открывают принципиально новые возможности для создания нового класса переменных по спине катионных комплексов Fe(III), в которых переключение спина

магнитного иона может осуществляться за счет направленного воздействия на конформационное состояние лиганда.

В разделе 3.2. проведены детальные исследования соли 1 методом гамма-резонансной спектроскопии на ядрах ^{57}Fe (^{57}Fe ГРС). Получены значения квадрупольного расщепления и изомерного сдвига, характерные для низкспинового (НС) состояния спин-переменного катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$. Установлено влияние кристаллического окружения спин-переменного катиона на возможность протекания спинового перехода. Рассмотрена связь релаксационной природы НС дублета с особенностями кристаллической структуры.

В разделе 3.3. описаны тщательные исследования соли 2, объединяющей в своей структуре переменный по спину катион $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ и димеризованный анион $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^{2-}$ с антиферромагнитным обменом. Установлены структуры данного соединения при 150 К, 296 К и 350 К. Предложена модель, описывающая магнитное поведение 2. Измерены мессбауэровские спектры 2 при 80 К и 296 К. В структуре 2 при 296 К установлено численное соотношение между конформерами катиона и долей ВС фракции. Квантово-химическими расчетами в рамках теории функционала плотности выявлено, что переключение конформационного состояния катиона $[\text{Fe}(\text{3-OMe-Sal}_2\text{trien})]^+$ между $\Delta(\lambda\delta\lambda)$ и $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ конформерами связано с изменением σ -связывания лиганда с Fe(III).

В разделе 3.4. изложено исследование 2D гетерометаллического полимера 3. Обнаружено два сокристаллизующихся полиморфа 3 с упорядоченным и разупорядоченным катионом калия, относящихся к орторомбической пространственной группе $Pbcsn$. Кристаллическая структура полиморфа с упорядоченным катионом калия определена методом рентгеноструктурного анализа на монокристалле с использованием синхротронного излучения при 100 К, 250 К и 300 К в режиме нагрева. Для полиморфа с разупорядоченным катионом калия проведены исследования методом магнитной восприимчивости и ^{57}Fe ГРС в диапазоне от 2 К до 400 К,

которые продемонстрировали трехступенчатый спиновый переход с температурой полуперехода $T_{1/2}=230$ К. Согласно данным ^{57}Fe ГРС, рентгенофазового анализа и XANES/EXAFS спектроскопии, основной полиморф **3** с разупорядоченными катионами калия не демонстрирует существенной перестройки из НС состояния вплоть до ~ 325 К, несмотря на видимое увеличение доли γ_{BC} до $\sim 78\%$.

Раздел 3.5. посвящен комплексному исследованию соли **4**. Впервые была определена кристаллическая структура анионного комплекса Fe(III) тиосемикарбазона пировиноградной кислоты $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ с катионом лития. В кристаллической структуре соли **4** присутствуют пары анионов $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$, связанные между собой укороченными контактами thpy лигандов. На основе кристаллической структуры предложена модель Блини–Бауэрса для изолированного димера ($S=1/2$) с поправкой на междимерное взаимодействие, описывающая магнитное поведение **4** в температурном диапазоне 2–250 К. Показано, что выше 250 К начинается спиновый переход в BC состояние. Измеренные ГРС спектры **4** при 80 К и 296 К также подтверждают наличие связанных пар $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$ анионов. На примере соли $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$ показано влияние катиона лития, стабилизирующее НС состояние для спин-переменного аниона $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$.

Посредством квантово-химических расчетов в теории функционала плотности установлено, что стабилизация НС состояния в анионных комплексах Fe(III) на основе R-thsa²⁻ и thpy²⁻ лигандов определяется σ -связью Fe-N_{im}, которая увеличивает энергию расщепления *d* орбиталей.

В заключении подводятся итоги проделанной работы, кратко излагаются основные выводы и установленные корреляции между кристаллической структурой и спиновым состоянием комплексов Fe(III).

Диссертационная работа представляет собой полноценное и законченное научное исследование, в котором решены актуальные научные задачи. Все перечисленные выводы и положения, выносимые на защиту,

полностью обоснованы. Полученные результаты являются новыми и обладают несомненной практической значимостью.

Несомненным достижением данной диссертационной работы является синтез кристаллов и поликристаллических фаз новых металлорганических комплексных соединений железа, проявляющих термически индуцируемый спиновый переход. Проведен детальный анализ структуры всех полученных составов. Продемонстрирована взаимосвязь параметров спинового перехода (температура, гистерезис, ступенчатость, глубина ...) и кристаллохимических особенностей рассматриваемых систем. В частности, на основании расчетов и анализа совокупности экспериментальных данных было показано влияние на соотношение различных спиновых форм ионов железа конформационного состояния лигандов, то есть кристаллохимических факторов, которые раньше не принимались во внимание или считались эффектами второго порядка.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием апробированных современных физико-химических методов анализа и квантово-химических расчетов. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены на 12 российских и международных научных конференциях. Значимость результатов работы признана мировым научным обществом, что подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых изданиях, входящих в системы научного цитирования Web of Science, Scopus и RSCI.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

Диссертационная работа написана четко, логично, хорошо оформлена и содержит большой и информативный иллюстративный материал. Однако, после прочтения диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:

1. В литературном обзоре диссертации автор уделил достаточно много внимания изложению методов валентных связей и молекулярных орбиталей (теории поля лигандов) для описания электронного строения комплексных соединений. Однако этот материал хорошо известен и входит практически во

все курсы по неорганической химии для высшей школы. В тоже время, в литературном обзоре практически нет никакой информации о механизмах и движущих силах, а также специфике спиновых переходов для молекулярных и твердофазных соединениях (скорость, ступенчатость, гистерезис, влияние кооперативных эффектов). Кроме того, в литературном обзоре не приводится обсуждение применимости уравнения *Блини-Бауэрса*, которое автор активно использует при интерпретации магнитных данных. Наличие этих сведений в существенной степени упростило бы восприятие анализа экспериментальных данных и результатов теоретических расчетов.

2. Возникают вопросы к выбранной модели обработки и интерпретации параметров мессбауэровских спектров образца $[\text{Fe}(\text{3-O}^{\text{Me}}\text{-Sal}_2\text{trien})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, измеренных в широком диапазоне температур. Из каких соображений была выбрана псевдо-ось C_2 (рис. 3б и в) в качестве одной из главных осей ГЭП? Почему с ростом температуры происходит заметное увеличение угла θ (табл. 1) между направлениями V_{zz} и сверхтонкого магнитного поля H на ядрах ^{57}Fe (каково физическое объяснение данного результата)? Следовало бы обсудить альтернативную модель описания этих спектров, предполагающую быструю релаксацию между двумя спиновыми состояниями железа (см., например, *Inorg. Chem.* **26** (1983) 2684).

3. При обсуждении мессбауэровского спектра соединения (2) $[\text{Fe}(\text{3-O}^{\text{Me}}\text{-Sal}_2\text{trien})][\text{Fe}(\text{tdas})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, измеренного при 296 К, отмечается присутствие компоненты, которая соответствует катионам Fe^{3+} ($S = 3/2$) с промежуточным значением спина (*Intermediate spin state*). К сожалению, в работе отсутствует обсуждение возможности стабилизации данного довольно редкого состояния Fe^{3+} (IS) в структуре исследуемого комплекса. Можно ли рассматриваемый компонент отнести к обсуждаемому в литературе "спин-смешанному (3/2-5/2)" состоянию катионов Fe^{3+} ("*Spin-admixed systems*", см., например, *Chem. Rev.* **106** (2006) 2550)? Кроме того, при обсуждении МС рассматриваемого комплекса, вообще не обсуждается причина явной асимметрии компонент квадрупольных дублетов для HS и LS состояний катионов железа.

4. На протяжении всего обсуждения полученных результатов диссертант опирается на утверждение (цитата, стр. 93, 110 ...) "... электроноакцепторные заместители усиливают поле лигандов за счет уменьшения π -донорства этого лиганда к металлу...". С этим утверждением нельзя полностью согласиться, поскольку действие π -акцепторных лигандов основано, главным образом, на эффекте "обратного донирования" (в литературе " *π -back-donation effect*"), т.е. переносе электронной плотности от π -орбиталей металла на вакантные π -МО акцепторного лиганда. Таким образом, усиление π -связывания M-L должно приводить к усилению поля лигандов. К сожалению, в тексте диссертации отсутствует какое либо обсуждение роли эффектов "прямого" и "обратного" донирования применительно к исследуемым в работе лигандам.

5. Для ряда экспериментальных значений мессбауэровских и магнитных параметров не приводятся ошибки измерений (или доверительный интервал). В частности, не приводятся ошибки для *эффективных* температур Дебая (стр. 104), которые в большинстве мессбауэровских измерений определяются с большим доверительным интервалом. Отсутствие ошибок измерений этого параметра не позволяет достоверно утверждать (*цитата*): "... о значительном снижении температуры Дебая при спиновом переходе... Разность температур Дебая указывает на процесс удлинения связей Fe-лиганд в комплексе".

6. В работе встречаются неоднозначные формулировки и утверждения, требующие дополнительных разъяснений.

- (стр. 25) "Так как СП является фазовым переходом первого рода, то изменение энтальпии для комплексов Fe(III), как правило, составляет $\Delta H = 10-20$ кДж, а энтропии $\Delta S = 50-80$ ". Непонятно, как природа (род) фазового перехода связана с абсолютными значениями ΔH и ΔS ?

- (стр. 63) "Полиэдр Fe(III) в структуре 1 при комнатной температуре был проанализирован с помощью программы SHAPE". Что имеется в виду под анализом полиэдра?

- (стр. 112) "*В случае ВС состояния две e_g орбитали железа становятся занятыми электронами... Среди t_{2g} орбиталей железа комплекса, МО с*". Непонятно, о каких орбиталях идет речь, поскольку символы неприводимых представлений e_g и t_{2g} , недопустимые для низкосимметричных комплексов с отсутствием центра симметрии и осей высшего порядка?

- (стр. 136) "*Анализ асимметрии НС дублета и времени релаксации в ГР спектрах указывает на наличие укороченных расстояний между ядрами железа*". Требуется пояснение, каким образом указанные параметры МС связаны с расстоянием между ионами железа?

- (стр. 137) "*Описанные результаты проливают свет на класс анионных спин-переменных комплексов Fe(III)*". По-видимому, речь идет о структуре или каких-то конкретных свойствах определенных комплексов железа?

- (стр. 138) "*Отличительной особенностью иона Fe(III) с d^5 электронной конфигурацией в октаэдрической координации является возможность образовывать катионные и анионные спин-переменные комплексы*". Такой "особенностью" обладают многие ионы d -металлов с разными электронными конфигурациями.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Благов Максим Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории «Ядерно-химического материаловедения»
кафедры радиохимии Химического факультета
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова»

Пресняков Игорь Александрович

19 октября 2023 года

Контактные данные:

тел.: +7(495) 939-32-17

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

01.04.07 – физика конденсированного состояния^Н

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 10, ГСП-1
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова», Химический факультет, кафедра радиохимии
Тел.: +7 (495) 939-43-19; e-mail: stepan@radio.chem.msu.ru

Подпись сотрудника ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» Преснякова И.А. удостоверяю:

Начальник отдела делопроизводства Химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Паланская В.В.