

**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»**

Одним из актуальных и интенсивно развивающихся направлений в области молекулярного магнетизма является создание наноразмерных сенсоров, переключателей, логических устройств и устройств для хранения информации с использованием молекулярных соединений, отличающихся магнитной бистабильностью. Типичный пример таких бистабильных соединений – комплексы с ионами переходных металлов  $d^4$ - $d^7$  электронной конфигурации, способные обратимо переходить между низко- и высокоспиновым состоянием при внешнем воздействии. Наиболее интересны с практической точки зрения температурно-индуцируемые переходы, поскольку контролируемое изменение температуры в широких пределах значительно легче реализовать на практике.

Хотя конкретные требования к параметрам спинового перехода могут варьироваться в зависимости от типа планируемого применения и условий, в которых его предполагается реализовать, в большинстве случаев требуются комплексы переходных металлов с резкими и полными спиновыми переходами, протекающими с широким гистерезисом и в диапазоне температур, близких к комнатной. Успешный дизайн таких комплексов основан на использовании магнитно-структурных корреляциях, выявляемых в ряду родственных соединений при помощи магнитометрии, различных видов спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Наиболее хорошо изучены октаэдрические комплексы железа(II) и железа(III). Например, именно для октаэдрических комплексов железа(III) впервые удалось наблюдать явление спинового перехода.

Структурное разнообразие таких комплексов, однако, в значительной степени ограничено использованием би- и тридентатных лигандов, обеспечивающих  $S_6$ - и  $N_4O_2$ -координационное окружение иона железа(III). В связи с этим **диссертационная работа Благова М.А.**, выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, посвященная поиску взаимосвязей между электронным строением, кристаллической структурой и магнитными свойствами комплексов железа(III) с гекса- ( $N_4O_2$ ) и три- (ONS) дентатными лигандами, способных претерпевать температурно-индуцированный спиновый переход, **является, без сомнения, актуальной.**

Диссертационная работа изложена на 188 страницах, включает 38 таблиц и 81 рисунок и состоит из оглавления, введения, обзора литературы, экспериментальной части главы «Результаты и их обсуждение», заключения, основных результатов и выводов, списка используемых сокращений и обозначений, благодарностей, списка цитируемой литературы (147 ссылок) и приложения.

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования, а также положения, выносимые на защиту, показана научная новизна проведенных исследований и очерчена их практическая значимость, описан личный вклад соискателя и приведены сведения об апробации работы.

*Литературный обзор* состоит из четырех основных разделов, обобщающих данные о температурно-индуцированных спиновых переходах в комплексах железа(III). В первой части обзора рассмотрены основные подходы к описанию электронного строения координационных соединений переходных металлов, обсуждены их достоинства и недостатки для описания спиновых переходов в октаэдрических комплексах железа(III). Во второй части детально описаны современные физические методы исследования



соединений с температурно-индуцированным спиновым переходом, использованные при выполнении диссертационной работы. Отдельно отмечена важность проведения рентгенофазового анализа полученных образцов для подтверждения их фазовой чистоты, необходимой для построения надежных магнитно-структурных корреляций. Третья, самая объемная часть, посвящена анализу литературных данных о катионных комплексах железа(III) с гексадентатными ( $N_4O_2$ ) основаниями Шиффа, способными претерпевать температурно-индуцированный спиновый переход, и о взаимосвязях их спинового состояния с особенностями их молекулярной геометрии и кристаллической структуры, в том числе обнаруженных благодаря результатам, приведенным в настоящей диссертационной работе. В четвертой части описан прогресс в изучении анионных комплексов железа(III) с тридентатными (ONS) тиосемикарбазонами и поиске зависимостей их спинового состояния и его геометрических дескрипторов, таких как длины связей Fe-S и Fe-N, от природы заместителей в лиганде и противоиона.

Подобный обзор литературы, который дает представление о современном уровне рассматриваемых проблем и соответствует теме диссертационной работы, позволил автору определить наиболее актуальное направление развития собственных исследований, сформулировать цели и задачи работы и оценить полученные результаты на фоне общего состояния проблемы.

Вторая глава представляет собой *Экспериментальную часть*, в которой изложены особенности всех проведенных экспериментов и теоретических расчетов, описаны синтетические подходы, использованные для получения рассмотренных в диссертации комплексов, и методы их характеристики.

Глава *«Результаты и их обсуждение»* состоит из пяти основных логически завершенных разделов, в первом из которых рассмотрены взаимосвязи конформации лиганда и спинового состояния комплексов

железа(III) с основаниями Шиффа  $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$ . Проведенный автором систематический анализ полученных к настоящему моменту структурных данных о комплексах такого типа продемонстрировал возможность использования длин связей металл-лиганд и относительных заселенностей энантиомеров в кристалле в качестве надежных дескрипторов спинового состояния и даже долей низко- и высокоспинового комплекса в кристаллическом образце.

Вторая часть главы «*Результаты и их обсуждение*» посвящена изучению возможности протекания температурно-индуцированного спинового перехода у метокси-замещенного представителя ряда комплексов железа(III)  $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{trien})]^+$  по данным рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии при разных температурах. Хотя сделанное автором предположение о влиянии выбранного заместителя на температуру полуперехода  $T_{1/2}$  не привело к появлению спинового перехода у соответствующего комплекса, оно позволило продемонстрировать более важную (по сравнению с электронным эффектом заместителя) роль кристаллического окружения.

В третьей части главы «*Результаты и их обсуждение*» рассмотрено влияние замены противоиона на димеризованный анион  $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ , в котором ионы железа(III) имеют спин  $3/2$  и демонстрируют антиферромагнитный обмен, на спиновое состояние описанного выше комплекса железа(III) и магнитные свойства полученной соли. Тот факт, что обнаруженные для этой соли значения долей низко- и высокоспинового комплекса по данным магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии отлично согласуются с соотношением соответствующих конформеров, рассчитанных как заселенности положений разупорядоченных мостиков в кристалле, является замечательным результатом, подтверждающим применимость дескрипторов спинового состояния, предложенных в первом разделе данной главы. Большой интерес также представляют результаты



квантовохимических расчетов димеризованного аниона  $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$  при использовании широкого ряда различных функционалов, которые выявили взаимосвязь между константой антиферромагнитного взаимодействия и долей Хартри-Фоковского обмена в выбранном функционале.

В четвертой части главы «*Результаты и их обсуждение*» описаны результаты магнитно-структурного исследования тиосемикарбазонового комплекса железа(III), полученного в виде двух сокристаллизующихся полиморфов, как минимум один из которых претерпевает трехступенчатый температурно-индуцированный спиновый переход. Удивительным результатом является протекание в обоих полиморфах структурного фазового перехода в районе температур около 400 К, который автор связывает с сильным искажением геометрии координационного полиэдра. Квантовохимические расчеты с использованием различных функционалов также позволили автору объяснить влияние заместителя в ароматическом кольце тиосемикарбазонового лиганда на стабилизацию того или иного спинового состояния иона железа(III) и роль  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания в такой стабилизации.

Заключительная, пятая часть главы «*Результаты и их обсуждение*» посвящена возможности спинового перехода у первого анионного комплекса железа(III) на основе тиосемикарбазона пировиноградной кислоты, полученного в виде двух сольватов с разным содержанием воды, переход между которыми не влиял на спиновое состояние ионов металла, однако сопровождался изменением антиферромагнитных взаимодействий между ними в соседних комплексах. Особый интерес представляет продемонстрированная роль депротонирования тиосемикарбазонового лиганда на стабилизацию низкоспинового состояния и приоритетный вклад в нее  $\sigma$ -связывания металл-лиганд.

Таким образом, результаты, полученные диссертантом, важны для дальнейшего развития в области дизайна молекулярных магнетиков и

создания на их основе новых (поли)функциональных материалов, свойства которых можно целенаправленно переключать внешним воздействием, что демонстрирует **научную новизну и оригинальность** диссертационного исследования.

**Практическую значимость** представляют полученные в ходе работы новые классы соединений с температурно-индуцированным спиновым переходом и обнаруженные взаимосвязи между строением лигандов, структурой комплексов и их способностью к переключению магнитных свойств.

**Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов** не вызывает сомнений. Очевидно, что автором проделана очень объемная аналитическая работа, **потребовавшая высокой квалификации**, глубокой предварительной теоретической проработки и знания ряда современных подходов магнитометрии, рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии и квантовой химии.

Диссертационная работа не имеет существенных недостатков, которые могли бы препятствовать её успешной защите. Однако, разумеется, по ней можно сделать несколько замечаний, в основном носящих дискуссионный характер:

1. В разделе *Экспериментальной части*, посвященном особенностям проведения рентгеноструктурных экспериментов, указано, что положения атомов водорода на атомах азота некоторых образцов рассчитывались геометрически, что снижает надежность определения параметров водородных связей, обсуждаемых в работе. Кроме того, в диссертации для таких связей приводятся только расстояния  $H...Y$  ( $Y$  = акцептор водорода) вместо традиционных расстояний  $X...Y$  ( $X$  = донор водорода) и углов  $XHY$ .
2. В диссертации отсутствует стандартная таблица с параметрами рентгенодифракционных экспериментов, подтверждающая качество



полученных структурных данных. Удивление также вызывает точность приведенного шага температуры (до второго знака!) при проведении многотемпературного рентгенофазового анализа.

3. В разделе *Экспериментальной части*, посвященном особенностям проведения измерений магнитной восприимчивости, отсутствует информация о пробоподготовке образцов. Особенности пробоподготовки, такие как перетирание кристаллического образца во избежание ориентации кристаллитов в приложенном поле (которое, однако, может приводить к виду зависимости  $\chi T$ , соответствующей наличию магнитных взаимодействий при их отсутствии, или аморфизации образца), могли бы дополнительно подтвердить сделанные в работе выводы или дополнительно объяснить наблюдаемое магнитное поведение.
4. Автору стоило бы перенести в литературный обзор первый раздел главы *«Результаты и их обсуждения»*, в котором он описывает взаимосвязи конформационного и спинового состояния для ранее описанных комплексов из КБСД.
5. Автору стоило бы пояснить более подробно, почему выбор метокси-заместителя должен был привести к сдвигу температуры полуперехода в сторону низких температур. Как это согласуется с тем, что для хорошо изученных комплексов железа(II) влияние электромерных характеристик заместителей зависит от их положения в лиганде (см., например, статью *«A Unified Treatment of the Relationship Between Ligand Substituents and Spin State in a Family of Iron(II) Complexes»*). Обсуждаемые или обнаруженные автором зависимости спинового состояния от природы лиганда (в том числе при его депротонировании), строения комплекса, природы противоиона и растворителя в принципе стоило бы сравнить с известными для комплексов железа(II).

6. Выводы о вкладах  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания в зависимости от природы лиганда в спиновое состояние стоило бы сопоставить с таковыми для комплексов железа(II) (см., например, статью «*Quantitative Assessment of Ligand Substituent Effects on  $\sigma$ - and  $\pi$ -Contributions to Fe–N Bonds in Spin Crossover FeII Complexes*»).
7. Фрагмент диссертации, подробно описывающий результаты квантовохимического расчета димера  $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ , в котором окружение иона железа(III) отличается от  $\text{N}_4\text{O}_2$  и ONS, кажется избыточным.
8. Пытался ли автор оптимизировать условия кристаллизации для получения соединения  $3^*$  в количествах, необходимых для измерения его магнитных свойств?
9. Автору стоило бы пояснить причину проведения рентгеноструктурного эксперимента при разных температурах для разных монокристаллов  $3^*$ .
10. Предположение автора о том, что «дрейф параметров решетки в процессе сбора данных» в ходе рентгеноструктурного исследования монокристалла  $3^*$  при 400 К приводит к «ослабеванию интенсивности пятен на кадрах», требует пояснения.
11. На рис. 50 слева автору стоило бы добавить дифрактограмму, рассчитанную на основе рентгеноструктурных данных для  $3^*$ .
12. Не может ли резкий рост величины  $\chi T$  при нагревании образца до 50 К быть связан с расщеплением в нулевом магнитном поле (zero-field splitting) у высокоспинового иона железа(III)?
13. Для построения надежных корреляций между природой лиганда и спиновым состоянием комплексов последнее, как правило, изучают в растворе, где отсутствуют эффекты кристаллической упаковки, при помощи магнитометрии или более доступной спектроскопии ЯМР.



Пробовал ли автор проводить такие исследования для описанных в диссертации комплексов?

14. Наличие структурных формул для каждого из изученных комплексов железа(III) значительно бы упростило восприятие изложенного в диссертации материала.
15. Разумеется, диссертация также содержит некоторое количество повторов и неудачных выражений (например, «дифракционные кадры» или комплексы, которые называют «спин-переменными», «переменными по спину» или «спин-кроссовер»), а также ряд пунктуационных ошибок.

Указанные недостатки не являются принципиальными и не снижают ценности выполненного научного исследования.

Основные результаты работы отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах (включая авторитетные Dalton Trans. и Inorg. Chem.), индексируемых в библиографической базе Web of Science и входящих в перечень, рекомендованный ВАК, в двух из которых вклад Благова М.А. является определяющим. Результаты работы также широко освещались на российских и международных конференциях.

Личный вклад Благова М.А. в диссертационную работу является определяющим. Автором был проделан значительный объем как теоретической, так и экспериментальной работы. Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему. Результаты работы могут быть использованы в организациях, в которых проводятся исследования в области молекулярного магнетизма и различных «переключаемых» материалов, в частности, в практике лабораторий Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, Института общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН, Института органической химии им. Н.Д.Зелинского

РАН, Института «Международный томографический центр» СО РАН, Института проблем химической физики РАН (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), Казанского научного центра РАН и др.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Благова М.А. 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 кандидата 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 химических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
лаборатория «Центр исследования строения молекул»  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук

Нелюбина Юлия Владимировна

25 октября 2023 года

Контактные данные:

тел.: +7 (499) 135-92-14, e-mail: unelya@ineos.ac.ru  
Специальность, по которой официальным оппонентом



защищена диссертация:  
02.00.04 – физическая химия  
Адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28, стр. 1  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,  
лаборатория «Центр исследования строения молекул»  
Тел.: +7(499) 135-92-02; e-mail: larina@ineos.ac.ru

Подпись сотрудника ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н.  
Несмеянова РАН Нелобиной Ю.В. удостоверяю:

Ученый секретарь  
ФГБУН Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН  
к.х.н. Гулакова Е.Н.

