

**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»**

Явление спинового кроссовера (SCO), несмотря на почти вековую историю с момента его открытия, привлекает пристальное внимание исследователей в связи с обнаружением новых более сложных объектов и разнообразия проявляемых ими эффектов, а также появлением более широких возможностей и более современных методов их изучения. Комплексы, способные проявлять иницируемый внешним воздействием (облучение светом, температура и давление) эффект SCO – переключения между низко- и высокоспиновым состоянием центрального атома, представляют собой интересные бистабильные материалы, которые могут быть использованы для хранения информации, в оптических устройствах и дисплеях. К настоящему времени в направлении фундаментального понимания природы эффекта и его влияния на физические свойства достигнуты определенные успехи. Известно, что SCO сопровождается изменением координационного окружения иона металла и это, несомненно, может отражаться не только на межмолекулярных контактах и кристаллической структуре в целом, но и на самом кристалле – как макрообъекте. И, что особенно важно, на геометрии и электронном строении координированных лигандов, тем более полидентатных. Поэтому, как выбранная тематика исследования, так и круг объектов – октаэдрические комплексы Fe(III) с электронной конфигурацией d^5 с гексадентатными (N_4O_2)- и тридентатными (ONS)- донорными лигандами, без сомнения, актуальны для изучения в свете возможности получения на их основе новых поколений функциональных материалов.

Таким образом была сформулирована *цель диссертационной работы* – выявление взаимосвязи между кристаллической структурой, магнитными свойствами и электронным строением комплексов Fe(III) с гексадентатными (N₄O₂)- и тридентатными (ONS)-донорными лигандами, проявляющими термически индуцированные спиновые переходы.

Представленная диссертация соответствует п. 1 "Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик" и п. 2 "Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов" Паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия.

Порядок изложения материала в диссертации классический. За *Введением*, в котором обосновывается актуальность исследования, декларируется цель и ставятся задачи, необходимые для ее достижения, следует *Литературный обзор*.

В нем детально рассмотрено явление спинового кроссовера для комплексов Fe(III), методы его исследования (магнитные, рентгеноструктурные, квантово-химические). В двух основных разделах обзора приведены данные по соединениям Fe(III) с лигандами, наиболее близкими к тем, с которыми работал диссертант.

Так, значительная часть обзора посвящена изложению имеющихся в литературе данных по комплексам трехвалентного железа [Fe(R-Sal₂trien)]⁺(X)⁻ с анионными гексадентатными (N₄O₂) лигандами – производными R-Sal₂trien²⁻. Отмечено, что для этих комплексов температурой спинового перехода можно управлять вариацией заместителей в салицилальдегидном фрагменте. Также детально рассмотрен подход к

анализу спинового состояния иона Fe(III) в связи с конформацией триэтилететрааминового фрагмента лиганда.

Вторая группа – комплексы Fe(III) – (A)⁺[Fe(L)₂]⁻ с тридентатными (ONS) производными тиосемикарбазонов замещенных о-оксибензальдегидов и пировиноградной кислоты, для которых, как было показано, возможность реализации спинового перехода и его параметры существенно зависят, как от комплекта донорных атомов, так и от типа внешнесферного катиона.

Отмечено, что в целом по комплексам Fe(III) с такими лигандами не всегда имеется полная информация для выявления и детального анализа корреляций между характеристиками эффекта и строением комплекса. Это и определило цель диссертационной работы как всестороннее исследование твердых фаз октаэдрических комплексов Fe(III) с гекса- (N₄O₂) и тридентатными (ONS) лигандами, способными проявлять термически индуцированный спиновый переход, для установления взаимосвязи между кристаллической структурой, электронным строением и магнитными свойствами.

В *Экспериментальной части* кратко дана информация о синтезе и методах исследования четырех комплексов [Fe(3-OMe-Sal₂trien)]NO₃·H₂O (1), [Fe(3-OMe-Sal₂trien)][Fe(tdas)₂]·CH₃CN (2), K[Fe(5-Cl-thsa)₂] (3) и Li[Fe(thpy)₂]·3H₂O (4).

В разделе *Обсуждение результатов* очень подробно рассмотрена связь структурных параметров координационного октаэдра и конформации лиганда при спиновом переходе в комплексах [Fe^{III}((3-OMe-Sal₂trien))]⁺. Подход к установлению спинового состояния иона железа(III) в связи с конформациями trien-фрагмента, изложенный в литературном обзоре, применен к анализу синтезированных диссертантом соединений. Показано, что для комплекса 2 при доле высокоспиновой фракции от 40 до 85% наблюдается численное соответствие этой доли соотношению низко- и высокоспиновых конформеров катиона. Квантово-химическими расчетами подтверждено изменение электронной структуры комплексов при спиновом

переходе и влияние на стабилизацию спинового состояния конформации этиленовых мостиков в 3-OMe-Sal₂trien.

Непонятно только, почему в *Выводе 1* этот подход назван "новым" – из-за того, что знаки плюс и минус, как описано в *Литературном обзоре*, заменили на δ и λ ? Возможно, это не прозвучало достаточно четко, либо потерялось при описании деталей, вынуждающих при чтении "метаться" между текстом и таблицами в Приложении.

Отмечу, что подход с анализом конформаций – это только один из возможных параметров для поиска корреляций. Можно также рассмотреть значения хелатных углов в металлоциклах – сокращение или удлинение связей Fe–N(O) именно в случае таких полидентатных лигандов неизбежно приведет к их изменению и может оказаться даже более надежным параметром, чем конформации en-мостиков.

В пп. 3.4 и 3.5 приведены результаты исследования солей K и Li с комплексными анионами $[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-Cl-thsa})_2]^-$ и $[\text{Fe}(\text{thpy})_2]^-$. Анализ данных $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(5\text{-Cl-thsa})_2]$ осложнен наличием двух полиморфных модификаций, для одной из которых (**3***) известно только строение, а для второй – **3** – только магнитные свойства. Но использование данных порошковой дифрактометрии, полученных в температурном диапазоне 100–440 К, позволило установить характер изменения параметров элементарной ячейки. При этом было показано, что после резкого уменьшения объема элементарной ячейки в области 375–400 К начинается его увеличение, продолжающееся затем при выдерживании образца при 440 К в течение нескольких часов. В целом, ход изменения параметров и объема ячейки коррелирует с наблюдаемой зависимостью $\chi T(T)$.

Что касается гидратов солей лития $\text{Li}[\text{Fe}(\text{thpy})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 3$ и 0.6), то в них существенную роль играют водородные связи и установление спинового состояния комплекса затруднено его дегидратацией соли в процессе повышения температуры. Поэтому для установления электронной структуры данных соединений использовались квантово-химические расчеты, причем с

использованием различных функционалов, что дало возможность определить функционал (OPBE) корректно предсказывающий возможность спинового перехода. В результате удалось показать, что σ -связь иминных атомов N лиганда с d_{z^2} орбиталью Fe(III) стабилизирует комплекс в низкоспиновом состоянии.

В *Заключении* подводятся итоги проделанной работы. Полученные данные важны для направленного молекулярного дизайна соединений на основе комплексов Fe(III), способных проявлять термически индуцированный спиновый переход, и перспективны для создания на их основе современных функциональных материалов для спинтроники.

Несмотря на то, что в целом текст диссертации и, соответственно, автореферата хорошо выверен и читается достаточно легко, тем виднее мелкие опечатки и некорректные, на мой взгляд, выражения. Например:

стр. 5 автореферата и стр. 7 диссертации – "продемонстрировано численное *совпадение* между долей высокоспиновой фракции и соотношением конформеров" – все-таки, термин "совпадение" обычно относится к случайным событиям или явлениям;

там же: "Обнаружено *запаздывание* структурной перестройки ..." – это просто экспериментальный факт и, естественно, что он зафиксирован впервые в ходе магнитных измерений;

стр. 5 автореферата и стр. 8 диссертации – "... сведения о *молекулярной* структуре *анионного* комплекса ...";

стр. 6 автореферата – привлечение "... ИК спектроскопии для подтверждения строения" при наличии данных РСА более чем странно;

стр. 9 автореферата – "приведены методы *получения кристаллов* пригодных для рентгеноструктурного анализа, *условия синтеза* и характеристика поликристаллических образцов" – все-таки, синтез веществ предшествует получению кристаллов;

тоже самое и в диссертации – сначала идут "Методики идентификации и исследований" (кстати, совершенно верно, что не указано чего – веществ ведь еще нет!) и только после них – методики синтеза комплексов;

с *Выводом 4* о том, что "запаздывание структурной перестройки из НС в ВС ... связано с особенностями кристаллической структуры" – невозможно спорить, но это слишком общая фраза. К сожалению, в тексте диссертации нет даже предположения о причинах появления гистерезиса (запаздывания) перестройки. Вполне возможно, что это связано с постепенным упорядочением ионов калия в структуре при повышении температуры и, соответственно, разупорядочением при охлаждении;

стр. 27 диссертации – "...Если принять значение 1.6 и 6 $\mu\text{В}$, соответствующие НС и ВС состояниям ..." – непонятно, откуда такие числа, поскольку они должны быть (при $g = 2$) для состояния с $S = 1/2$ – 1.73 $\mu\text{В}$, а для $S = 5/2$ – 5.92 $\mu\text{В}$.

Очень странные выражения – "ИК спектральные свойства", "Мультимагнитные свойства", "резкое снижение значений χT до 0,52 $\text{см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2 К также наблюдается ниже 50 К" (стр. 73 диссертации) и т.д.

Список "Сокращения и условные обозначения" расположен очень неудачно – в конце работы и не систематизирован – вперемежку русские, латинские, греческие обозначения. Кроме того, если четко следовать аббревиатуре, то XANES – *X-ray Absorption Near Edge Structure*, а не Near Edge X-ray Absorption Fine Structure – NEXAFS, а LIESST – *Light-Induced Excited Spin-State Trapping*) (стр. 144).

Следует отметить, что высказанные замечания (кроме технических недочетов) и вопросы носят преимущественно дискуссионный характер и не затрагивают сути работы в плане достоверности полученных экспериментальных данных и корректности их интерпретации.

Заключение: по объему материала, актуальности, новизне, качеству анализа литературы и изложения результатов диссертация "Комплексы

Fe(III) на основе гекса- (N_4O_2) и тридентатных (*ONS*) лигандов, обладающие термически индуцированным спиновым переходом", в которой синтезированы и детально исследованы комплексом физико-химических методов и квантовой химии 4 комплекса, полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Анализ полученных данных позволил диссертанту выявить корреляции между их строением и способностью к реализации спиновых переходов.

Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации, результаты исследований были апробированы на научных конференциях по соответствующей тематике (12 докладов за 2018-2023 гг.) и стали предметом 6 статей, 4 из которых опубликованы в журналах, имеющих статус Q1 и Q2.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к подобным работам. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.4 – «Физическая химия» (по химическим наукам), критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, 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 химических наук,
главный научный сотрудник

лаборатории многоспиновых координационных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт «Международный томографический центр»
Сибирского отделения Российской академии наук

Романенко Галина Владиславовна

25 октября 2023 года

Контактные данные:

тел.: +7(383)333-19-45, e-mail: romanenko@tomo.nsc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

1.4.4. – физическая химия, химические науки

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3А

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

«Международный томографический центр» СО РАН,

лаборатория многоспиновых координационных соединений

Тел.: +7(383)333-14-48; e-mail: itc@tomo.nsc.ru

Подпись сотрудника ФГБУН Института «Международный томографический центр» СО
РАН Романенко Г.В. удостоверяю:

Заведующий отделом кадров
ФГБУН Института «Международный томографический центр»
Сибирского отделения РАН

Позднякова Е.Е.