

УТВЕРЖДАЮ

ДИРЕКТОР

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН»

чл.-корр. РАН В.П. Федин

29 мая 2019 г



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию **Пашановой Киры Игоревны** «Комплексы переходных металлов 3d-ряда с функционализированными *o*-иминобензохиноновыми лигандами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Диссертационная работа Пашановой К.И. посвящена развитию химии координационных соединений переходных металлов с лигандными платформами *o*-иминобензохинонового типа, выгодно сочетающими в себе свойства редокс-активности и хемилабильности, с целью установления зависимостей изменения спектральных и магнитных характеристик указанных комплексов от структурных модификаций в координационной сфере металлоцентра.

Диссертация изложена на 208 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы из 159 наименований.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

К настоящему моменту химия комплексов переходных металлов на основе лигандов *o*-иминобензохинонового типа представляет собой активно развивающуюся область химического знания, и известно немалое число указанных координационных соединений. Одним из приоритетных направлений исследования является изучение взаимосвязи их магнитного поведения и электронной структуры от особенностей молекулярного строения. Однако для формирования и развития более полных представлений об указанной зависимости с перспективой дальнейшего практического применения необходимо получение обширной библиотеки металлокомплексов путем варьирования состава и строения непосредственно редокс-активного лиганда. Ввиду сказанного, актуальной задачей работы выступала функционализация *o*-иминобензохиноновых лигандных систем заместителями различной природы, в первую очередь пространственно-затрудненными и способствующими приданию свойства хемилабильности. Это может открыть перспективы создания новых функциональных материалов, таких, как молекулярные магнетики, информационные «спиновые метки», материалы с фото- и термомеханическими свойствами, катализаторы.

В обзоре литературы рассматриваются комплексы переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe, Mn) с лигандами *o*-иминобензохинонового типа, характеризующиеся наличием в своем составе функциональных групп разнообразной природы. Именно присутствие последних обуславливает различия координационных соединений указанного класса в молекулярном строении, а также в степени экранирования металлоцентра, что, в свою очередь, находит отражение во взаимном расположении взаимодействующих магнитных орбиталей и вносит определенные изменения в каналы магнитных обменных взаимодействий в соединении. В связи с вышесказанным, объектом детального рассмотрения явились: взаимосвязь между структурными модификациями и магнитным поведением упомянутых металлокомплексов, а также влияние указанных трансформаций на степень окисления и спиновое состояние центрального иона переходного металла. Расширение знаний в этой области представляет собой важную и актуальную задачу, открывающую возможность

прогнозирования химических и физико-химических свойств координационных соединений переходных металлов с лигандами *o*-иминобензохинонового типа, что предопределило их практическое приложение, в частности, в качестве возможных строительных блоков для построения магнитоактивных материалов, а также как перспективных компонентов каталитических систем. Стоит отметить, что в литературе к настоящему моменту уже известно достаточное количество примеров успешного практического использования металлокомплексов указанного класса. Так, *o*-иминобензосемихиноновые производные меди обеспечивают существенное понимание ряда металлоферментных процессов, например, окисления широкого круга первичных спиртов. Интерес с точки зрения перспектив применения в каталитических процессах представляют координационно ненасыщенные соединения кобальта благодаря способности обратимо присоединять различные субстраты, тем самым обеспечивая эффективность циклов реакций кросс-сочетания. Примечателен и каталитический синтез азот-содержащих гетероциклов посредством направленного C-N аминирования в присутствии устойчивых на воздухе *o*-иминобензосемихиноновых производных палладия и железа.

Таким образом, комплексы переходных металлов на основе функционализированных редокс-активных лигандных платформ *o*-иминобензохинонового типа составляют уникальный класс соединений, интересных как с точки зрения аспектов фундаментального характера, так и с позиций перспектив практического применения в катализе. Именно эти особенности и предопределили направление экспериментальной работы диссертанта.

Объектами исследования являлись пространственно-затрудненные *o*-аминофенолы, содержащие функциональные группы различной природы в анилиновом фрагменте, а также комплексы переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn) на основе указанных лигандов. В ходе проведенных исследований разработаны удобные синтетические подходы получения функционализированных *o*-аминофенолов с высокими выходами конечного продукта. На основе синтезированных редокс-активных лигандов получен

широкий ряд производных переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn). Установлены условия целенаправленного синтеза четырех-, пяти- и шестикоординационных металлокомплексов. На примере бис-*o*-иминобензосемихиноновых производных Cu^{II} и Ni^{II} изучено влияние структурных модификаций на магнитные свойства соединений. В частности, в ряду комплексов Cu^{II} была отмечена тенденция к смене типа магнитного обменного взаимодействия «металл-лиганд» с ферромагнитного на антиферромагнитный по мере искажения плоскоквадратной геометрии комплекса, что обусловлено различной степенью стерических затруднений металлоцентра, создаваемых дополнительными объемными заместителями в анилиновой части лигандов. В случае производных Ni^{II} с наиболее пространственно-затрудненными –Ph и –C(O)Ph группами в составе лигандов обнаружено ослабление внутримолекулярного антиферромагнитного связывания между спинами *o*-иминобензосемихиноновых радикалов, что вызвано изменением взаимного расположения взаимодействующих магнитных орбиталей металлоцентра и лигандов, а также природой самих функциональных групп. В ряду четырех- и пятикоординационных производных трехвалентного кобальта совокупностью инструментальных методов исследования и квантово-химических расчетов установлена реализация среднеспинового состояния металлоцентра ($S_{Co} = 1$), относительно редкого для соединений кобальта с лигандами *o*-иминобензохинонового типа. Были осуществлены редокс-превращения в реакциях с одноэлектронными окислителями и восстановителями. На примере производных Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{III} и Co^{II} с –C(O)Ph группами установлена хемилабильная природа координирующегося редокс-активного лиганда, и, как следствие, продемонстрирована возможность управления координационным числом металлоцентра в зависимости от заряда комплекса. На примере соединений кобальта с *o*-аминофенолом, функционализированным –C(O)Ph заместителем, впервые обнаружен феномен редокс-индуцированного переноса электрона (RIET) в ряду *o*-иминобензохиноновых соединений данного металла. Вышеуказанное явление реализуется в ходе окислительно-восстановительного превращения, сопровождающегося изменением дентатности редокс-активного

лиганда и формированием редкого тригонально-призматического окружения иона кобальта. В случае пятикоординационного комплекса Fe^{III} на основе функционализированного $-\text{OMe}$ группой *o*-аминофенола обнаружено явление спин-кроссовера ($S_{\text{Fe}} = 5/2 \rightarrow S_{\text{Fe}} = 3/2$). Соединение Fe^{III} претерпевает спин-кроссовер уже при $T = 150 \text{ K}$, и процесс спинового перехода является незавершенным даже при $T = 13 \text{ K}$. Факт существования спинового перехода установлен при помощи Мёссбауэровской спектроскопии и измерений магнитной восприимчивости и подтвержден методами квантовой химии.

Полученные в работе результаты являются достоверными, а сделанные выводы – научно обоснованными. Основные результаты работы докладывались на одиннадцати Всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации опубликовано пять статей в международных журналах из списка Web of Science и Scopus.

Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию диссертации.

По тексту диссертации можно сформулировать следующие замечания:

- 1) В диссертационной работе странно приведены погрешности измерения длин связей, например, на стр. 86 – « $1.36745(17) \pm 0.00325 \text{ \AA}$ » и т.д., в связи с этим возникает вопрос, что же считать погрешностью?;
- 2) На стр. 91 приведено следующее: «Главное отличие металлокомплекса **1** от всех ранее изученных соединений переходных металлов с лигандами *o*-иминобензохинонового типа – появление в катодной области редокс-перехода по бензофеноновому фрагменту при высоких катодных потенциалах ($E_{\text{Red.3}} = -2.34 \text{ В}$), что было подтверждено дополнительными исследованиями с применением метода квадратно-волновой вольтамперометрии ($E = -2.33 \text{ В}$). Данное значение весьма близко к значению потенциала восстановления свободного бензофенона (-2.38 В)». При этом о сути метода квадратно-волновой вольтамперометрии и его возможностях не упомянуто, что создаёт трудности в понимании данного утверждения;
- 3) На стр. 98 присутствует опечатка «Как результат, синглетное основное спиновое состояние ($S = 1/2$) реализуется в указанных соединениях»; далее автор

использует понятие «неполное антиферромагнитное связывание неспаренных электронов», которое не встречается в литературе и является, по-видимому, трактовкой того, что зазор между синглетным и триплетным состояниями является достаточно малым для заселения последнего;

4) На стр. 107-108 автор начинает обсуждение спинового состояния иона Co . «Относительно спинового состояния иона Co^{III} в координационных соединениях **9** и **10**, можно предложить две альтернативные структуры с различным распределением неспаренных электронов: $\text{AP} - {}_{\text{LS}}\text{Co}^{\text{III}} - \text{imSQ}$ и $\text{AP} - {}_{\text{IS}}\text{Co}^{\text{III}} - \text{imSQ}$ (где imSQ – *o*-иминобензосемихиноновая, AP – *o*-амидофенолятная редокс-формы лиганда). В первом случае металлоцентр находится в диамагнитном низкоспиновом состоянии ($S_{\text{Co}} = 0$), тогда как во втором ион Co^{III} парамагнитен вследствие среднеспиновой конфигурации ($S_{\text{Co}} = 1$). Поскольку в кристаллической структуре длины связей C-C и C-O в комплексе имеют промежуточное значение, как и величины MOS, можно ли рассматривать эти комплексы с точки зрения суперпозиции зарядовых состояний?;

5) На стр. 132 предложение «Подача импульсов показала, что образующийся интермедиат **15'** окисляется квазиобратимо при потенциале полуволны $E_{1/2} = -0.35$ В (рисунок 2.2.5. {8}, **B**)» вырвано из контекста. В связи с этим вопрос, куда и зачем подавались эти импульсы, остаётся открытым. Обсуждение появления в системе промежуточного продукта проведено не очень понятно и представляет трудности понимания сути того, что хотел сказать автор.

Эти замечания не снижают яркого впечатления от высокого уровня работы диссертанта. Диссертация является законченным исследованием, позволившим существенно продвинуться как в области синтеза пространственно-затрудненных *o*-аминофенолов, так и в химии комплексов переходных металлов 3d-ряда (Cu, Ni, Co, Fe и Mn) на их основе. Достигнутые результаты могут быть применимы к использованию для синтеза новых редокс-активных *o*-аминофенолов, содержащих функциональные группы различной природы в анилиновой части лиганда, а также для получения комплексов переходных металлов с такими лигандными платформами. Кроме того, координационные соединения указанного класса, безусловно, заслуживают внимания как с точки зрения каталитических

аспектов, так и с точки зрения получения новых магнитных материалов. В связи со всем, сказанным выше, разработанные синтетические методики, а также непосредственно полученные в ходе работы органические и координационные соединения, обладающие рядом интересных и практически значимых физико-химических свойств, могут быть рекомендованы к использованию в таких учреждениях науки, как, например: МТЦ СО РАН (г. Новосибирск), ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск), ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН (г. Москва), ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), НИИ ФОХ ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН (г. Казань).

Диссертация Пашановой Киры Игоревны соответствует специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»).

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений.

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН (протокол № 224 от 17 мая 2019 года).

Отзыв составили:

Заведующий лабораторией Химии комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН»,

д.х.н. по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия;

Гущин Артём Леонидович

E-mail: gushchin_al@yahoo.com;

С.н.с. лаборатории Синтеза комплексных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН»,

к.х.н. по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия;

Абрамов Павел Александрович

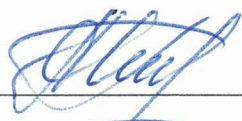
E-mail: abramov@niic.nsc.ru

630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3,

www.niic.nsc.ru

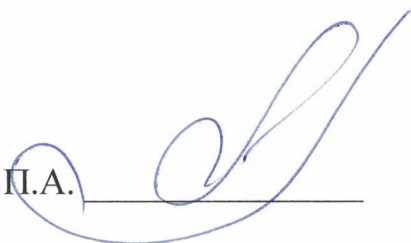
Тел. +7 (383) 330-9490

Гущин А.Л.



« 17 » мая 2019 г.

Абрамов П.А.

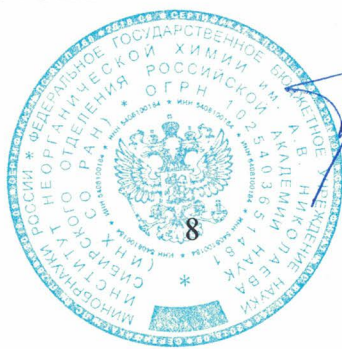


« 17 » мая 2019 г.

Подписи д.х.н. Гущина А.Л. и к.х.н. Абрамова П.А. заверяю:

Ученый секретарь ИНХ СО РАН

доктор химических наук



/ Герасько О.А.