

ОТЗЫВ

официального оппонента Кинжалова Михаила Андреевича на диссертацию Блинова Даниила Олеговича на тему «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Актуальность и новизна исследования

Карбоксилатные комплексы железа(III) представляют собой многообещающий класс соединений, активно исследуемых в области химии молекулярных магнетиков и разработки новых магнитных материалов. Эти соединения обладают уникальными магнитными свойствами, такими как медленная магнитная релаксация и кооперативное магнитное упорядочение, при этом их структура играет ключевую роль в формировании магнитных характеристик. Рассматриваемые как потенциальные молекулярные магниты, они могут найти применение в устройствах для хранения информации и квантовых компьютерах. Разнообразные архитектуры, включая полимерные структуры, возникают благодаря взаимодействию между парамагнитными центрами и лигандами. Синтетические исследования охватывают широкий спектр методов, позволяющих управлять структурой и свойствами этих комплексов. Однако наличие оксо- и гидроксогрупп часто приводит к образованию полиядерных соединений, что затрудняет проявление медленной магнитной релаксации из-за антиферромагнитных обменных взаимодействий. В связи с этим, несмотря на достигнутые успехи в разработке новых магнитных материалов, актуальной задачей остается выявление фундаментальных закономерностей формирования полиядерных архитектур карбоксилатных комплексов железа(III) в зависимости от типа карбоновой кислоты и присутствия других ионов. В этом контексте перспективными кандидатами на роль молекулярных магнитов могут стать комплексы железа(III) с анионами хелатирующих дикарбоновых кислот. В таких соединениях возможно формирование полиядерных архитектур без «коротких» оксо- и гидроксомостиков, что создает заданную геометрию окружения металлоцентра и, как следствие, необходимую электронную структуру, способствующую появлению магнитной анизотропии и эффективным каналам обменных взаимодействий. Исходя из выше изложенного, диссертационная работа Блинова Даниила Олеговича, посвященная синтезу координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, является актуальным и перспективным исследованием, способствующим развитию неорганической химии и разработке новых типов магнитных материалов. Объектами исследования в диссертации выступают гомо- и

гетерометаллические комплексы железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов; предметом исследования являются их синтез, установление состава и структуры, исследование магнитной восприимчивости в статическом и динамическом режимах, а также выявление закономерностей влияния строения соединений на их магнитные свойства.

Соответствие диссертации паспорту специальности 1.4.1

На основании анализа содержания диссертационной работы, опубликованных результатов и использованной методологии исследований считаю, что работа Блинова Даниила Олеговича полностью соответствует заявленной научной специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (отрасль наук - химические) в пунктах 1-3 и 5-7.

Методы исследования и достоверность результатов

Использование высокоточных и взаимодополняющих методов анализа обеспечивает достоверность полученных результатов и обоснованность сформулированных выводов и положений. Автор демонстрирует способность к критическому анализу данных и их интерпретации, что свидетельствует о высоком уровне научной зрелости.

Практическая значимость и апробация результатов

Практическая значимость работы заключается в получении новых координационных соединений, которые могут быть использованы в разработке элементов высокоплотного хранения информации. Результаты исследования были представлены на 9 общенациональных и международных научных конференциях, что подтверждает их актуальность и интерес к теме исследования со стороны научного сообщества. По материалам диссертационной работы опубликованы 4 статьи в научных журналах, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Структура и содержание работы

Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и выводов. Русскоязычная версия работы изложена на 149 страницах и содержит 91 рисунок, 17 таблиц и 15 схем. Список литературы включает 94 источника. Выводы проведенного исследования соответствуют полученным результатам. Автореферат в полной мере отражает содержание диссертации. В целом, диссертационная работа и автореферат оформлены аккуратно, материал изложен последовательно, количество опечаток минимальное, оформление соответствует общепринятым требованиям.

В введении подчеркивается актуальность исследования, анализируется степень научной разработанности темы, формулируются цель и задачи работы, а также раскрываются теоретическая и практическая значимость.

В первой главе представлен обширный литературный обзор, который демонстрирует глубокое понимание диссертантом предмета исследования. Автор рассматривает существующие методики синтеза и структурные особенности координационных соединений железа(II, III) с анионами дикарбоновых кислот, что позволяет четко обозначить контекст и значимость проведенного исследования. Критерием для систематизации информации выбрано взаимное расположения карбоксильных групп в молекулах дикарбоновых кислот, а именно на их удаленность друг от друга. Автором проанализированы структуры каждого из обсуждаемых соединений, кристаллохимические параметры и свойства. Для каждого из обсуждаемых соединений указаны особенности выбранного синтетического подхода. В ряде случаев высказаны предположения, связывающие структуры обсуждаемых соединений и анионов дикарбоновых кислот. В заключении к литературному обзору диссертант формулирует научную задачу и обосновывает выбор целевых объектов исследования — анионов малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, способных хелатно связываться с атомами железа.

Во второй главе диссертации описаны методики синтеза новых соединений, что является важным аспектом работы. Даниил Олегович демонстрирует высокий уровень владения физико-химическими методами исследования, включая элементный анализ, ИК-спектроскопию и рентгеноструктурный анализ. Результаты физико-химических методов анализа представлены четко и последовательно, что позволяет воспроизвести результаты исследования при необходимости.

Третья глава посвящена обсуждению собственных результатов, где диссертант проводит глубокий анализ полученных данных, сопоставляя их с существующими исследованиями. Особенно стоит отметить детальный анализ результатов, касающихся медленной магнитной релаксации, которые могут иметь практическое значение для разработки новых материалов для хранения информации.

На мой взгляд, в диссертационной работе Блинова Д. О. следует выделить несколько значительных результатов, которые имеют важное значение для координационной химии. Диссертантом были разработаны методики синтеза новых координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, а также с катионами различной природы, включая аммоний, тетраэтиламмоний, щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы. В результате этого исследования стало возможным направленное получение

координационных соединений полимерного строения различной размерности, данные о которых были обобщены и проанализированы.

Диссертантом установлено, что для большинства полученных соединений, содержащих анионы малоновой кислоты и циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты, а также катионы щелочных и щелочноземельных металлов, характерно образование трисхелатных фрагментов, что свидетельствует о высокой координационной способности этих анионов. Важно отметить, что Даниилом Олеговичем получены соединения, содержащие ранее не описанный для железа(III) фрагмент $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{RR}'\text{Mal})_4\}^{4-}$, который может связываться между собой с помощью атомов щелочноземельных металлов, образуя соединения цепочечного или слоистого строения. Это структурное разнообразие открывает перспективы использования координационных соединений с анионами дикарбоновых кислот в качестве основы для направленного дизайна соединений с заданными размерностью и свойствами. Кроме того, синтез новых соединений углубляет теоретические основы координационной химии, что может привести к открытию новых материалов с уникальными характеристиками и улучшению существующих технологий.

Работа также освещает влияние взаимного расположения лигандов и атомов гетерометаллов на тип магнитной анизотропии ионов Fe(III) в моноядерных бис- и трисхелатных фрагментах. С практической точки зрения важно, что диссертантом был выявлен ряд соединений, таких как $\{[\text{LaFe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Mal})_3] \cdot 3.25\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Pr}_3\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{Mal})_6] \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ и $\{[\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{cpdc})_3](\text{NO}_3)\}_n$, которые демонстрируют медленную релаксацию намагниченности в приложенном магнитном поле. Эти свойства делают их перспективными кандидатами для разработки молекулярных магнитов.

Полученные результаты, а также использованные экспериментальные и теоретические методы, свидетельствуют о высоком профессиональном уровне Даниила Олеговича, его междисциплинарных навыках и способности к системному мышлению. Принципиальных замечаний по сути работы не возникло; однако имеются несколько уточняющих **вопросов и комментариев**, требующих дальнейшего рассмотрения:

1. В рамках дальнейшего изучения полученных новых координационных соединений представляется целесообразным более подробно рассмотреть их химические свойства, особенно в контексте термической стабильности и устойчивости к воздействию воды. Важно выяснить, сохраняют ли эти соединения свою структуру и функциональные характеристики при нагревании, а также как они реагируют на контакт с водной средой.

Также внимание следует уделить возможности извлечения этих веществ из водного раствора или суспензии в неизменном виде. Исследование этих аспектов позволит оценить потенциальные области применения и устойчивость соединений в

различных условиях, что является важным для их дальнейшего использования в научных и промышленных целях.

2. В диссертации отсутствует обсуждение неудачных экспериментов, что является значительным упущением. Единственное упоминание о том, что некоторые типы веществ не были получены, представлено в Таблице 13.3 (таблица 1 автореферата), где в определенных ячейках имеются прочерки. Однако в данной таблице отсутствуют пояснения, что именно означают эти прочерки. Обсуждение неудачных экспериментов позволят более глубоко оценить результаты работы и выявить возможные направления для дальнейших исследований.

3. Для более полного понимания проведенных исследований необходимы комментарии диссертанта относительно выбора условий синтеза, включая температуру реакции, соотношение и концентрацию реагентов. Эти аспекты являются ключевыми для воспроизводимости экспериментов и понимания причин, по которым определенные соединения не были получены.

4. В ряде случаев соотношение ионов в реакционной смеси отличается от их соотношения в образующемся координационном соединении. В связи с этим возникает вопрос о том, проводил ли диссертант повторные синтезы, используя для реакции соотношение ионов, установленное для твердой фазы.

5. Соединения **5.2** и **18.2** были синтезированы с использованием нетривиальных реагентов, а именно комплекса меди(II) с 2,2'-бипиридином и пирролин-замещенного фенола, соответственно, которые в катионной форме входят в состав образующихся координационных соединений железа. В связи с этим необходимы комментарии диссертанта относительно мотивации выбора данных реагентов.

Интересно, что в соединении **18.2** отсутствует связывание гидроксильной группы фенола с катионом железа, несмотря на то что реакция фенолов с солями железа обычно рассматривается как качественная проба на наличие производных фенола. Это наблюдение требует дополнительного анализа, поскольку оно может указывать на специфические особенности взаимодействия компонентов в данной системе, влияющие на формирование координационных связей.

Заключение

Таким образом, представленная к защите диссертация является законченной научно-квалификационной работой, а разработанные на основании выполненных исследований положения можно квалифицировать как научное достижение в области неорганической химии. Считаю, что диссертационное исследование на тему «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов» по актуальности, поставленной задаче, новизне,

достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям, изложенным в п. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)» от 29.03.2024 г., а ее автор, Блинов Даниил Олегович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

29.11.2024

Кинжалов Михаил Андреевич



Доктор химических наук (специальность 1.4.1- Неорганическая химия), доцент, доцент Кафедры физической органической химии, Институт химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Санкт-Петербургский государственный университет" Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034.
Контактный телефон: +7 953 174 9 174, e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Заверение подписи

Линную подпись
М.А. Кинжалов
заверил
И.О. начальника отдела кадров №3
И.И. Константинова
И.И. Константинова
29.11.2024



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе **Блинова Даниила Олеговича** на тему:
«Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов»,
представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Кинжалов Михаил Андреевич
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	1.4.1 Неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Доцент
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет"
Ведомственная принадлежность организации	Правительство Российской Федерации
Занимаемая должность, структурное подразделение	доцент, Кафедра физической органической химии, Институт химии
Почтовый индекс, адрес	199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9
Телефон	+7 953 174 9 174
Адрес электронной почты	m.kinzhalov@spbu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Kinzhalov M.A., Kinzhalova E.I., Karnoukhova V.A., Ananyev I.V., Gomila R.M., Frontera A., Kukushkin V.Y., Bokach N.A. Triiodide-Based Chair-Like Copper Complex Assembled by Halogen Bonding // Inorg. Chem. – 2024. – V. 63. – P. 191–202. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c02990. 2. Katkova S.A., Bunev A.S., Gasanov R.E., Khochenkov D.A., Kulsha A.V., Ivashkevich O.A., Serebryanskaya T.V., Kinzhalov M.A. Metal-(Acyclic Diaminocarbene) Complexes Demonstrate Nanomolar Antiproliferative Activity against Triple-Negative Breast Cancer // Chem. Eur. J. – 2024. – V. 30. – P. e202400101. DOI: 10.1002/chem.202400101. 3. Kashina M.V., Luzyanin K.V., Dar'in D.V., Bezzubov S.I., Kinzhalov M.A. Phosphorescent Cyclometalated Palladium(II)

and Platinum(II) Complexes Derived from Diaminocarbene Precursors // *Inorg. Chem.* – 2024. – V. 63 –P. 5315–5319. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c03346.

4. Kinzhalov M.A., Ivanov D.M., Shishkina A.V., Melekhova A.A., Suslonov V.V., Frontera A., Kukushkin V.Y., Bokach N.A. Halogen Bonding between Metal-bound I3⁻ and Unbound I2: The Trapped I2⋯I3⁻ Intermediate in the Controlled Assembly of Copper(I)-based Polyiodides // *Inorg. Chem. Front.* – 2023. – V. 10. – P. 1522–1533. DOI: 10.1039/D2QI02634A.

5. Katkova S.A., Kozina D.O., Kisel K.S., Sandzhieva M.A., Tarvanen D., Makarov S., Porsev V.V., Tunik S.P., Kinzhalov M.A. Cyclometalated Platinum(II) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands for OLED Application // *Dalton Trans.* – 2023. – V. 52. – P. 4595–4605. DOI: 10.1039/D3DT00080J.

6. Kashina M.V., Kinzhalov M.A., Tupikina E.Y., Kukushkin V.Y. Linear and Bent Noncovalent M⋯S=C=N–M' Interactions: The Case of Palladium(II) and Platinum(II) Thiocyanate Species // *Cryst. Growth Des.* – 2023. – V. 23. – P. 4322–4335. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00116.

7. Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S., Cheranyova A.M., Ivanov D.M., Kukushkin V.Y., Bokach N.A. Polymorph-Dependent Phosphorescence of Cyclometalated Platinum(II) Complexes and Its Relation to Non-covalent Interactions // *ACS Omega* – 2022. – V. 7. – P. 34454–34462. DOI: 10.1021/acsomega.2c04110.

8. Kinzhalov M.A., Ivanov D.M., Melekhova A.A., Bokach N.A., Gomila R.M., Frontera A., Kukushkin V.Y. Chameleonic metal-bound isocyanides: a π-donating CuI-center imparts nucleophilicity to the isocyanide carbon toward halogen bonding // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – V. 9. – P. 1655–1665. DOI: 10.1039/D2QI00034B.

9. Kinzhalov M.A., Grachova E.V., Luzyanin K.V. Tuning the Luminescence of Transition Metal Complexes with Acyclic

Diaminocarbene Ligands // *Inorg. Chem. Front.* – 2022. – V. 9. – P. 417–439. DOI: 10.1039/D1QI01288F.

10. Kashina M.V., Luzyanin K.V., Katlenok E.A., Novikov A.S., Kinzhalov M.A. Experimental and computational tuning of metalla-N-heterocyclic carbenes at palladium(II) and platinum(II) centers // *Dalton Trans.* – 2022. – V. 51. – P. 6718–6734. DOI: 10.1039/D2DT00252C.

11. Dobrynin M.V., Sokolova E.V., Kinzhalov M.A., Smirnov A.S., Starova G.L., Kukushkin V.Y., Islamova R.M. Cyclometalated Platinum(II) Complexes Simultaneously Catalyze the Cross-Linking of Polysiloxanes and Function as Luminophores // *ACS Appl. Polym. Mater.* – 2021. – V. 3. – P. 857–866. DOI: 10.1021/acsapm.0c01190.

12. Bulatova M., Ivanov D.M., Rautiainen J.M., Kinzhalov M.A., Truong K.-N., Lahtinen M., Haukka M. Studies of Nature of Uncommon Bifurcated I–I···(I–M) Metal-Involving Noncovalent Interaction in Palladium(II) and Platinum(II) Isocyanide Cocrystals // *Inorg. Chem.* – 2021. – V. 60. – P. 13200–13211. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01591.

13. Serebryanskaya T.V., Kinzhalov M.A., Bakulev V., Alekseev G., Andreeva A., Gushchin P.V., Protas A., Smirnov A., Panikorovskii T.L., Lippmann P., Ott I., Verbilo C.M., Zuraev A., Bunev A.S., Boyarskiy V., Kasyanenko N.A. Water Soluble Palladium(II) and Platinum(II) Acyclic Diaminocarbene Complexes: Solution Behavior, DNA Binding, and Antiproliferative Activity // *New J. Chem.* – 2020. – V. 44. – P. 5762–5773. DOI: 10.1039/D0NJ00060D.

14. Eremina A.A., Kinzhalov M.A., Katlenok E.A., Smirnov A.S., Andrusenko E.V., Pidko E.A., Suslonov V.V., Luzyanin K.V. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands as Chemosensors for Mercury // *Inorg. Chem.* – 2020. – V. 59. – P. 2209–2222. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b02833.

	<p>15. Buldakov A.V., Kinzhalov M.A., Kryukova M.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Smirnov A.S., Starova G.L., Bokach N.A., Kukushkin V.Y. Isomorphous Series of PdII-Containing Halogen Bond Donors Exhibiting Cl/Br/I Triple Halogen Isostructural Exchange // Cryst. Growth Des. – 2020. – V. 3. – P. 1975–1984. DOI: 10.1021/acs.cgd.9b01631.</p>
--	--

29.11.2024

Кинжалов Михаил Андреевич

Доктор химических наук (специальность 1.4.1. Неорганическая химия), доцент, доцент Кафедры физической органической химии, Институт химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет"
 Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034.
 Контактный телефон: +7 953 174 9 174, e-mail: m.kinzhalov@spbu.ru

Согласен на обработку персональных данных, связанную с работой диссертационного совета 01.4.001.91.

Кинжалов Михаил Андреевич

Личную подпись
 М. А. Кинжалова
 заверяю
 И.О. начальника отдела
 И.И. Константинова

И.И. Константинова

Заверение подписи