

**Отзыв официального оппонента на диссертационную работу**  
**Блинова Даниила Олеговича**  
**"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**

Несмотря на многолетнюю историю, химия карбоксилатных комплексов переходных металлов по-прежнему остается одной из наиболее динамично-развивающихся областей координационной химии, благодаря широким возможностям комбинирования различных структурных блоков – ионов металлов и органических лигандов, в результате чего возможно получение соединений различных размерностей – от изолированных молекулярных комплексов до цепей, слоистых и трехмерных каркасных полимеров. Использование в качестве комплексообразователей парамагнитных металлоцентров, таких как ионы железа(III), позволяет получать высокоспиновые карбоксилатные соединения с возможностью создания на их основе элементов хранения и обработки информации, логических единиц квантовых компьютеров – кубитов. С этой точки зрения *актуальной* задачей является получение и исследование координационных соединений железа(III), проявляющих медленную релаксацию намагниченности, для чего необходима разработка подходов к получению металлокомплексов, не содержащих полядерных фрагментов, в которых ионы железа(III) связаны сильными антиферромагнитными взаимодействиями. Использование анионов хелатирующих дикарбоновых кислот является одним из потенциальных решений обозначенной задачи. При этом, ограниченные возможности предсказания структур и свойств комплексов требуют наработки обширной экспериментальной базы, что в значительной степени определяет скрининговый характер таких исследований.

Диссертационная работа Даниила Олеговича Блинова посвящена разработке подходов к получению гомо- и гетероядерных комплексов железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных производных, а также исследованию магнитных свойств полученных комплексов. Основными *методами* исследования синтезированных в работе объектов являлись рентгеноструктурный анализ и измерение магнитной восприимчивости, что до определенной степени позволило выявить корреляции между природой металлоцентров / органических лигандов и структурой / магнитными свойствами комплексов.

*Структура диссертационной работы* является общепринятой и состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов с заключениями к каждому разделу, экспериментальной части, выводов, списка литературы, содержащего 94 ссылки, списка публикаций и приложений. *Автореферат* диссертации полностью отражает содержание проделанной работы. Работа написана грамотным языком, хорошо оформлена и содержит незначительное количество опечаток и неудачных выражений.

Выбор *объектов* исследования основан на *обзоре литературных данных* по синтезу и исследованию комплексов железа с анионами производных малоновой кислоты, а также янтарной кислоты и прочих дикарбоновых кислот со связующим фрагментом между карбоксилатными группами C<sub>2</sub> и более. В обзоре показано, что хелатный тип координации характерен лишь для малонат-анионов, образующих с атомами железа бис- и трисхелатные фрагменты, тогда как для анионов дикарбоновых кислот с большим расстоянием между карбоксильными группами более характерна мостиковая функция.

В *экспериментальной части* дано описание использованных реактивов и методов анализа, а также приведены методики синтеза гомо- и гетероядерных карбоксилатных комплексов железа.

В *обсуждения результатов* систематизированы данные по синтезу и исследованию особенностей строения гомо- и гетероядерных комплексов железа(III) с анионами малоновой, диметилмалоновой и этилмалоновой кислот, а также циклопропан-1,1- и циклобутан-1,1-дикарбоновых кислот.

Показано, что проведение реакций между хлоридом железа(III) и малонатами рубидия, цезия или аммония приводит к образованию координационных полимеров либо с трисхелатными структурообразующими группами –  $\{\text{Fe}(\text{Mal})_3\}^{3-}$ , либо ионных соединений с бисхелатными группами  $\{\text{Fe}(\text{Mal})_2\}^-$  соответственно. Трисхелатные фрагменты также наблюдались в структурах гетеробиметаллических координационных полимеров, образованных катионами железа(III) и редкоземельных элементов – лантана(III) и празеодима(III). При получении гетеробиметаллических малонатов железа(III) и щелочноземельных металлов, было обнаружено образование неизвестных ранее структурных биядерных фрагментов  $\{\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{Mal})_4\}^{4-}$ , которые связываются с катионами стронция или бария в координационные полимеры различных размерностей. При этом в гетеробиметаллических координационных полимерах, образованных катионами

железа(III), а также щелочных и щелочноземельных металлов, сохранился трисхелатный малонатный фрагмент.

Введение заместителей в малонатные анионы также оказывает влияние на состав координационной сферы железа(III) и структурные мотивы образующихся комплексов, при этом закономерности изменения состава структурообразующих групп могут меняться относительно незамещенных малонатных комплексов. Наиболее ярко это изменение проявляется при получении гетеробиметаллических циклопропан-1,1-дикарбоксилатов железа(III) и бария – так, при взаимодействии Ba(cpdс) с FeCl<sub>3</sub> был получен необычный координационный полимер, содержащий одновременно бис- и трисхелатные фрагменты. Циклобутан-1,1-дикарбоксилаты железа(III) и щелочных металлов содержали бисхелатный фрагмент {Fe(cbdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sup>-</sup> с *цис*- или *транс*-расположением молекул воды в зависимости от катиона щелочного металла в составе полимера, тогда как малонатные Fe/Rb и Fe/Cs-содержащие полимеры были построены из трисхелатных структурообразующих фрагментов, а Fe/Ba-содержащий полимер был построен из биядерных блоков с мостиковыми ОН-группами.

Далее, для ряда комплексов были выполнены магнетохимические измерения и для трех комплексов была обнаружена медленная релаксация намагниченности в приложенном постоянном магнитном поле, реализующаяся по механизмам квантового туннелирования и/или Рамана. Обнаружено влияние структурных факторов на магнитные свойства комплексов, в частности, на примерах гетеробиметаллических циклобутан-1,1-дикарбоксилатов железа(III) и щелочных металлов магнитная анизотропия ионов Fe<sup>3+</sup> соответствовала типам «легкая ось» или «легкая плоскость» в зависимости от *цис*- или *транс*-расположения молекул воды, координированных к ионам железа.

Полученные данные определяют *научную новизну* и *практическую значимость* результатов с явной перспективой дальнейшего расширения найденных закономерностей на другие семейства карбоксилатных комплексов.

При прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Вместе с тем, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания:

1. В работе полностью отсутствуют подробности о проведенных квантово-химических расчетах. Какие программные пакеты были использованы, какие функционалы и базисы были использованы при расчетах методом функционала плотности, а также при подготовке задач для

мультиконфигурационных расчетах. Каким образом выбирались фрагменты для расчетов CASSCF/NEVPT?

2. Было бы интересно обсудить причины, по которым не удалось получить гетеробиметаллические комплексы, содержащие железо(III) и другие редкоземельные элементы помимо лантана и празеодима.
3. По результатам работы сложно сделать выводы о влиянии метильных и этильных заместителей на состав железосодержащих малонатных анионов, поскольку в работе приведены лишь несколько примеров использования таких малонатов, а примеров структур с лигандом  $p\text{-OH-C}_6\text{H}_4\text{N}$  и другими малонатами больше нет. Возможно, было бы целесообразнее получить диметилмалонаты с катионами щелочных и/или щелочноземельных металлов.
4. В литературном обзоре в подписях к рисункам было бы уместно дать ссылки на работы, из которых были взяты приведенные структуры.
5. В заключении к разделу 3.6 сказано, что «оценка межмолекулярных взаимодействий показывает их обратную зависимость от роста межатомного расстояния  $\text{Fe}\dots\text{Fe}$ », однако непонятно, что это означает поскольку не конкретизировано, о каких именно взаимодействиях идет речь.
6. В автореферате две таблицы обозначены номером 1 (стр. 18 и стр. 22).
7. В экспериментальной части при синтезе циклобутан-1,1-дикарбоксилатных комплексов **28.2-30.2** неправильно указано количество нитрата железа, использованного при синтезе (3 ммоль вместо 1 ммоль).

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а замечания по оформлению носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

В целом диссертация, выполненная Блиновым Даниилом Олеговичем, заслуживает высокой оценки как большое и результативное экспериментальное исследование, в котором содержатся решения ряда актуальных задач современной неорганической и координационной химии. Полученные результаты и выводы, а также сформулированные положения являются *достоверными и обоснованными*, для их получения был привлечен широкий набор современных физико-химических методов исследования, данные которых не противоречат друг другу. Работа *апробирована* при участии в работе ряда профильных конференций, а результаты

*опубликованы* в четырех статьях в профильных рецензируемых журналах из перечня рекомендованных ВАК при Минобрнауке РФ.

Таким образом, считаю, что диссертационное исследование Блинова Д.О. по актуальности, поставленной задаче, новизне, достоверности и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям, изложенным в пп. 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 достоин присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Д.х.н., в.н.с. лаборатории новых  
физико-химических проблем ИФХЭ

РАН, проф. РАН

119071, Москва, Ленинский  
проспект 31, корп. 4

e-mail: martynov@phychе.ac.ru

тел. +7(903)174-62-45



Мартынов

Александр Германович

Подпись руки

Мартынова А.Г. заверяю

Начальник отдела кадров ИФХЭ

РАН



Медведева

Елена Степановна

« 29 » ноября 2024 г.

**Сведения об оппоненте**  
**по диссертационной работе Блинова Даниила Олеговича**  
**"СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ**  
**СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА(III) С АНИОНАМИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ**  
**ЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ",**  
**представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по**  
**специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки)**

Фамилия Имя Отчество оппонента	Мартынов Александр Германович
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.04 – Физическая химия 02.00.01 – Неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор РАН
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное научное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России)
Занимаемая должность, структурное подразделение	Ведущий научный сотрудник, лаборатория новых физико-химических проблем
Почтовый индекс, адрес	Ленинский пр-т., 31, к.4, Москва, 119071
Телефон	+7 (903) 174-6245
Адрес электронной почты	martynov@phychе.ac.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>1. Kormschikov, I.D.; Polovkova, M.A.; Kirakosyan, G.A.; <b>Martynov, A.G.</b>; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y. Magnetic Anisotropy of Homo- and Heteronuclear Terbium(III) and Dysprosium(III) Trisphthalocyaninates Derived from Paramagnetic 1H-NMR Investigation. <i>Molecules</i> <b>2024</b>, 29, 510, doi:10.3390/molecules29020510.</p> <p>2. Zhigileva, E.A.; Enakieva, Y.Y.; Chernyshev, V. V.; Senchikhin, I.N.; Demina, L.I.; <b>Martynov, A.G.</b>; Stenina, I.A.; Yaroslavtsev, A.B.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y. An unexpected imidazole-induced porphyrinylphosphonate-based MOF-to-HOF structural transformation leading to the enhancement of proton conductivity. <i>Dalton Trans.</i> <b>2024</b>, 53, 16345–16354, doi:10.1039/D4DT02143F.</p> <p>3. Kroitor, A.P.; Sinelshchikova, A.A.; Grigoriev, M.S.; Kirakosyan, G.A.; <b>Martynov, A.G.</b>; Gorbunova, Y.G.; Sorokin, A.B. Picket-fence ruthenium(II) phthalocyaninates bearing (1R,2S,5R)-menthoxy groups as prototype of chiral catalysts. <i>Dyes Pigm.</i> <b>2024</b>, 222, 111830, doi:10.1016/j.dyepig.2023.111830.</p>

4. Faraonov, M.A.; **Martynov, A.G.**; Polovkova, M.A.; Khasanov, S.S.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y.; Otsuka, A.; Yamochi, H.; Kitagawa, H.; Konarev, D. V. Single-Molecule Magnets Based on Heteroleptic Terbium(III) Trisphthalocyaninate in Solvent-Free and Solvent-Containing Forms. *Magnetochemistry* **2023**, *9*, 36, doi:10.3390/magnetochemistry9020036.
5. **Martynov, A.G.**; Sinelshchikova, A.A.; Dorovatovskii, P. V.; Polovkova, M.A.; Ovchenkova, A.E.; Birin, K.P.; Kirakosyan, G.A.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y. Solvation-Induced Conformational Switching of Trisphthalocyanates for Control of Their Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 10329–10342, doi:10.1021/acs.inorgchem.3c01169.
6. **Martynov, A.G.**; Horii, Y.; Katoh, K.; Bian, Y.; Jiang, J.; Yamashita, M.; Gorbunova, Y.G. Rare-earth based tetrapyrrolic sandwiches: chemistry, materials and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 9262–9339, doi:10.1039/D2CS00559J.
7. Dmitrienko, A.A.; Kroitor, A.P.; Demina, L.I.; Gorbunova, Y.G.; Sorokin, A.B.; **Martynov, A.G.** Exploring replacement of axially coordinated ligands in ruthenium(II) phthalocyaninates. *Polyhedron* **2022**, *220*, 115821, doi:10.1016/j.poly.2022.115821.
8. **Martynov, A.G.**; Polovkova, M.A.; Berezhnoy, G.S.; Sinelshchikova, A.A.; Khrustalev, V.N.; Birin, K.P.; Kirakosyan, G.A.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y. Heteroleptic Crown-Substituted Tris(phthalocyaninates) as Dynamic Supramolecular Scaffolds with Switchable Rotational States and Tunable Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 9110–9121, doi:10.1021/acs.inorgchem.1c01100.
9. Kolomeychuk, F.M.; Safonova, E.A.; Polovkova, M.A.; Sinelshchikova, A.A.; **Martynov, A.G.**; Shokurov, A. V.; Kirakosyan, G.A.; Efimov, N.N.; Tsivadze, A.Y.; Gorbunova, Y.G. Switchable Aromaticity of Phthalocyanine via Reversible Nucleophilic Aromatic Addition to an Electron-Deficient Phosphorus(V) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14053–14058, doi:10.1021/jacs.1c05831.
10. Shokurov, A. V.; Kutsybala, D.S.; Kroitor, A.P.; Dmitrienko, A.A.; **Martynov, A.G.**; Enakieva, Y.Y.; Tsivadze, A.Y.; Selektor, S.L.; Gorbunova, Y.G. Spin Crossover in Nickel(II) Tetraphenylporphyrinate via Forced Axial Coordination at the Air/Water Interface. *Molecules* **2021**, *26*, 4155, doi:10.3390/molecules26144155.
11. Zvyagina, A.I.; Aleksandrov, A.E.; **Martynov, A.G.**; Tameev, A.R.; Baranchikov, A.E.; Ezhov, A.A.; Gorbunova, Y.G.; Kalinina, M.A. Ion-Driven Self-Assembly of Lanthanide Bis-phthalocyaninates into Conductive Quasi-MOF Nanowires: an Approach toward Easily Recyclable Organic Electronics. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 15509–15518, doi:10.1021/acs.inorgchem.1c02147.
12. Birin, K.P.; Abdulaeva, I.A.; Polivanovskaia, D.A.; **Martynov, A.G.**; Shokurov, A. V.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y. Imidazoporphyrins with appended polycyclic aromatic hydrocarbons: To conjugate or not to conjugate? *Dyes Pigm.* **2021**, *186*, 109042, doi:10.1016/j.dyepig.2020.109042.

13. **Martynov, A.G.**; Polovkova, M.A.; Berezhnoy, G.S.; Sinelshchikova, A.A.; Dolgushin, F.M.; Birin, K.P.; Kirakosyan, G.A.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y. Cation-Induced Dimerization of Heteroleptic Crown-Substituted Trisphthalocyaninates as Revealed by X-ray Diffraction and NMR Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 9424–9433, doi:10.1021/acs.inorgchem.0c01346.
14. Shokurov, A. V.; Kutsybala, D.S.; **Martynov, A.G.**; Bakirov, A. V.; Shcherbina, M.A.; Chvalun, S.N.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y.; Zaytseva, A. V.; Novikov, D.; Arslanov, V.V.; Selektor, S.L. Long-Sought Redox Isomerization of the Europium(III/II) Complex Achieved by Molecular Reorientation at the Interface. *Langmuir* **2020**, *36*, 1423–1429, doi:10.1021/acs.langmuir.9b03403.
15. May, A.; Majumdar, P.; **Martynov, A.G.**; Lapkina, L.A.; Troyanov, S.I.; Gorbunova, Y.G.; Tsivadze, A.Y.; Mack, J.; Nyokong, T. Optical limiting properties, structure and simplified TD-DFT calculations of scandium tetra-15-crown-5 phthalocyaninates. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2020**, *24*, 589–601, doi:10.1142/S108842462050011X.

Доктор химических наук, профессор РАН,  
Ведущий научный сотрудник Лаборатории  
новых физико-химических проблем  
ФГБУН Института физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)



Мартынов Александр Германович

29.11.2024

Специальность, по которой официальным оппонентом  
защищена диссертация: 02.00.04 – Физическая химия, 02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:  
Ленинский пр-т., 31, к.4, Москва, 119071  
Тел.: +7 (903) 174-6245; e-mail: martynov@phyche.ac.ru

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



Мартынов Александр Германович

Подпись Мартынова А.Г. заверяю.  
Начальник отдела кадров ИФХЭ РАН




Медведева Елена Степановна