

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук
доктор технических наук, член-
корреспондент РАН А.А. Вошкин



06 2024 г.

**Заключение расширенного заседания Лаборатории химии
координационных полиядерных соединений
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук**

Диссертация «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов» выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период 2014-2020 гг. соискатель Блинов Даниил Олегович, 03.03.1997 г. обучался в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования Санкт-Петербургском

государственном технологическом институте (техническом университете). В 2020-2024 гг. обучался в аспирантуре в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук и работал в должности младшего научного сотрудника с 2022 года в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН

Научные руководители – к.х.н. Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна, с.н.с. Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН; д.х.н. Кискин Михаил Александрович, г.н.с. Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН.

По итогам обсуждения принято следующее заключение: рекомендовать диссертационную работу Блинова Даниила Олеговича «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов» к рассмотрению в специализированном диссертационном Совете ИОНХ РАН.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе гомо- и гетерометаллических координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, исследование их строения и физико-химических свойств.

Для достижения заданной цели были определены следующие **задачи**:

- исследование комплексообразования анионов малоновой кислоты по отношению к ионам железа(III);
- разработка методик синтеза гомо- и гетерометаллических комплексов железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов;
- установление строения и состава образцов полученных соединений методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа;

- исследование магнитной восприимчивости соединений в приложенном постоянном и переменном поле.

Степень разработанности темы исследования

Проведенный анализ литературных данных и поиск по Кембриджской базе структурных данных показал, что имеются лишь отрывочные сведения об исследовании строения и свойств комплексов железа(II, III) с анионами малоновой кислоты (и одного ее замещенного аналога – метилмалоновой кислоты), а также комплексов железа(II, III) с анионами дикарбоновых кислот в ряду от янтарной до адипиновой, включая их функциональные производные. Основное содержание представленных работ ограничено синтезом отдельных представителей соединений и измерением отдельных физико-химических свойств (Мёссбауэрская спектроскопия, термогравиметрический анализ).

Методология и методы исследования

Для получения новых комплексных соединений железа(III) в виде монокристаллов применялись известные синтетические методы: растворение исходных соединений в одном или нескольких растворителях, смешивание полученных растворов, кристаллизация путем медленного испарения растворителя и концентрирование реакционных растворов при пониженном давлении.

Строение полученных комплексов было установлено методом монокристального рентгеноструктурного анализа, состав соединений дополнительно подтвержден методами инфракрасной спектроскопии и элементного CHN-анализа. Чистота образцов соединений была доказана методом рентгенофазового анализа. Для исследования магнитного поведения комплексов парамагнитных металлов проводились измерения магнитной восприимчивости в статическом (постоянное поле $H = 5000$ Э) и динамическом режиме (переменное поле напряженностью 1–5 Э, в

частотном диапазоне 10–10000 Гц и в постоянных магнитных полях от 0 до 5000 Э).

Научная новизна заключается в разработке методик синтеза ряда гомо- и гетерометаллических соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, нахождении подходов к регулированию строения гетероби- и trimеталлических координационных полимеров. Была показана возможность управлять размерностью координационных полимеров (2D, 3D) путем введения в реакционную смесь ионов различных щелочноземельных металлов (стронция, бария). Были получены соединения $\{[LaFe(H_2O)_3(Mal)_3] \cdot 3H_2O\}_n$, $\{[Pr_3Fe(H_2O)_{10}(Mal)_6] \cdot 7H_2O\}_n$, $\{[Ca_2Fe(H_2O)_6(cpdc)_3](NO_3)\}_n$, обладающие медленной магнитной релаксацией в приложенном поле.

Теоретическая и практическая значимость. Создан универсальный подход к синтезу гетерометаллических координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов путем введения в реакционную смесь комбинации ионов щелочных и щелочноземельных металлов (калия, рубидия, цезия, стронция, бария), что также может быть применимо при получении смешаннооксидных фаз с заданным составом. Выявлена взаимосвязь между вводимыми в состав соединений ионами гетерометаллов и магнитными свойствами образующихся комплексов.

Специальность, которой соответствует диссертация.
Диссертационная работа Блинова Даниила Олеговича соответствует паспорту научной специальности 1.4.1 - Неорганическая химия (отрасль науки – химические), в пунктах:

П.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

П.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

П.3. Химическая связь и строение неорганических соединений.

П.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

П.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

П.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем. Основные результаты изложены в 4 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ и индексируемых в международных библиографических базах данных.

1. Блинов Д.О., Зорина-Тихонова Е.Н., Воронина Ю.К., Кискин М.А., Еременко И.Л. «Синтез и строение малонатов железа(III) с катионами рубидия и цезия», Координационная химия. 2022. Т. 48, № 8. С. 483-488. DOI: 10.31857/S0132344X22080011.

2. Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., **Блинов Д.О.**, Зверева О.В., Пешкова Е.Ю., Смоловочкин А.В., Еременко И.Л. «Синтез и строение комплексных солей с катионами 3-арилиден-1-пирролиния», Координационная химия. 2022. Т. 48, № 12. С. 760-772. DOI: 10.31857/S0132344X22700074.

3. Гоголева Н.В., **Блинов Д.О.**, Новикова У.В., Зорина-Тихонова Е.Н., Нелюбина Ю.В., Воронина Ю.К., Кискин М.А., Сидоров А.А., Еременко И.Л. «Синтез новых малонатов меди(II) и железа(III) с катионами бария», Журнал структурной химии. 2023. Т. 64, № 6. С. 112188. DOI: 10.26902/JSC_id112188.

4. Blinou D.O., Zorina-Tikhonova E.N., Voronina J.K., Shmelev M.A., Matiukhina A.K., Vasilyev P.N., Efimov N.N., Alexandrov E.V., Kiskin M.A., Eremenko I.L. «Impacts of alkali metals on the structure and properties of Fe(III) heterometallic cyclobutane-1,1-dicarboxylate complexes», Crystal Growth & Design. 2023. V. 23, № 8. P. 5571–5582. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00201.

Апробация результатов.

Результаты были представлены и обсуждались в ходе работы ряда профильных научных мероприятий: XI, XII и XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, XVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM-2022), IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022», X Международная конференция «Высокоспиновые молекулы и молекулярные магнетики», The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM-2023), X Международная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения-2024».

Диссертационная работа Блинова Даниила Олеговича «Синтез, строение и свойства координационных соединений железа (III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов» полностью соответствует требованиям пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29 марта 2024 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, выделении и очистке образцов, выращивании монокристаллов для РСА, исследовании их методами ИК-спектроскопии, обработке большей части данных магнитных измерений, а также участии в

постановке целей и задач исследования, анализе и интерпретации полученных данных.

Степень достоверности результатов проведенных соискателем исследований, их апробация.

Достоверность результатов проведенных исследований и обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в диссертации, обусловлена широким набором экспериментальных данных, полученных путем применения комплекса высокоточных физико-химических методов исследования, взаимоподтверждающих и удостоверяющих полученные сведения.

Ценность научных работ соискателя состоит в изучении комплексообразования анионов малоновой кислоты и ее замещенных аналогов (диметилмалоновой, этилмалоновой, цикlobутан-1,1-дикарбоновой, циклопропан-1,1-дикарбоновой) по отношению к ионам железа(III), разработке методик синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексов, изучении влияния гетерометаллов на состав и строение полученных координационных соединений, а также проведении корреляций «структура-свойство».

По докладу Блинова Даниила Олеговича были заданы следующие вопросы:

к.х.н. Николаевский С.А.:

- Правильно ли я увидел, что во всех двух случаях, когда наблюдаются свойства SMM, железо находится в октаэдрическом окружении? Если посмотреть на структуру уровней, то орбитальный момент должен быть погашен, и ожидать медленной релаксации нельзя. Нужно с этим разобраться.

- Комбинирование ионов щелочных и щелочноземельных металлов – как вы к этому пришли и каковы перспективы?

д.х.н. Кискин М.А.:

- Замечание: во введении следует рассказать о малонат-анионе и его применении в направленном формировании веществ с заданными свойствами.
- На слайдах 11 и 17 очень низкие выходы соединений. С чем это связано?
- Вносит ли ион празеодима какой-то вклад в медленную магнитную релаксацию?

д.х.н. Сидоров А.А.:

- Вы проводили реакции с железом(II) в инертной атмосфере. А что будет, если этот же синтез провести на воздухе?
- Вы сказали, что в Кембриджской базе структурных данных было только 2 или 3 комплекса железа с малонат-анионами. А как обстоят дела с янтарной кислотой? Есть ли сходства в координации анионов янтарной кислоты с малонат-анионами?
- Что вы имеете в виду под «комплексной солью»? Где у вас комплексные соли, а где некомплексные?

д.х.н. Луценко И.А.:

- Были ли исследованы ваши соединения методом спектроскопии Мёссбауэра? Этот метод также характеризует магнитные свойства. Для соединения с двумя типами структурных фрагментов железа могли бы получиться разные величины квадрупольного расщепления.

к.х.н. Ямбулатов Д.С.:

- У вас в работе описаны как соединения железа(III), так и железа(II), однако в выводах сказано только о соединениях железа(III).
- Каков был смысл введения меди(II)? Об этом не было сказано в целях и выводах. Зачем вы его приводите? Может быть это нужно упомянуть в докладе?

к.х.н. Гавриков А.В.:

- Можно открыть слайд, где показаны цис- и транс-изомеры? Были ли экспериментально проверены величины анизотропии D? Есть ли данные динамического магнитного поведения этих соединений? Нужно обосновать несоответствие – наличие анизотропии и отсутствие медленной магнитной релаксации.
- По поводу комплексов железа(II) – устойчивы ли они на воздухе? Были ли исследованы их свойства? Если нет, то почему?
- Если соединения железа(II) не устойчивы на воздухе – как вы определяли их однофазность и выход продукта?
- Насколько корректно так записывать исходные вещества? Ведь в реакцию вступает цезиевая соль кислоты.

На все вопросы соискателем были даны развернутые ответы.

По результатам рассмотрения диссертации постановили:

1. Утвердить положительное заключение расширенного заседания Лаборатории химии координационных полиядерных соединений по диссертации Блинова Даниила Олеговича «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия.
2. Рекомендовать диссертацию Блинова Даниила Олеговича «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов» к защите по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия (химические науки) на диссертационном совете 01.4.001.91 на базе ИОНХ РАН.

3. Рекомендовать диссертацию Блинова Даниила Олеговича «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов» к рассмотрению профильной секцией Учёного совета ИОНХ РАН.

Всего присутствовало 27 человек, из них 5 докторов химических наук и 11 кандидатов химических наук.

Результаты голосования: «за» - 16 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Решение принято единогласно.

Протокол расширенного заседания Лаборатории химии координационных полиядерных соединений № 114 от 26.06.2024 г.

Заведующий Лабораторией химии координационных полиядерных соединений

акад. РАН

Еременко И.Л.

Секретарь лабораторного коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений

к.х.н., с.н.с.

Бажина Е.С.