

«УТВЕРЖДАЮ»

директор Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Института общей
и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук,
чл.-корр. РАН, д.х.н., В.К. Иванов



2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

секции «Координационная химия»

Учёного совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук (ИОНХ РАН)

Диссертация «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещённых 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 учреждении высшего образования Санкт-Петербургском государственном техническом институте (техническом университете). В 2020-2024 гг. обучался в аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук и с 2022 года работал в ИОНХ РАН в должности младшего научного сотрудника.

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

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Блинова Даниила Олеговича носит фундаментальный характер и посвящена разработке методик синтеза новых гетерометаллических соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов с катионами различной природы, изучению их строения, а также магнитных свойств.

Координационные соединения железа(III) с анионами дикарбоновых кислот перспективны в качестве молекулярных магнитов, а также представляют интерес с точки зрения фундаментальных исследований. В рамках работы осуществлен подробный анализ литературных источников по синтетическим и структурным особенностям координационных соединений железа(II, III) с анионами дикарбоновых кислот, а также их магнитным свойствам.

В экспериментальной части описаны примененные в работе физико-химические методы анализа, а также методики синтеза новых координационных соединений. Разработанные методики позволили впервые получить ряд новых координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, в т.ч. соединения, обладающие медленной релаксацией намагниченности.

В диссертации Блинова Даниила Олеговича «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов» поставлены и решены актуальные задачи современной неорганической химии. Так, был получен ряд новых гетерометаллических координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов с катионами различной природы (аммония, тетраэтиламмония, щелочных и щелочноземельных металлов). Предложена универсальная и вместе с тем оптимальная методика синтеза координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов. Для отдельных соединений были исследованы магнитные свойства.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад диссертанта состоял в выполнении всего объема экспериментальной работы, выделении и очистке образцов, 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.

По материалам научно-квалификационной работы (диссертации) опубликованы 4 статьи в отечественных и зарубежных журналах, рекомендованных к опубликованию ВАК. Результаты работы были представлены и обсуждались в ходе работы ряда профильных научных конференций всероссийского и международного уровня.

Новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Разработаны методики синтеза гомо- и гетерометаллических соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов и катионами различной природы (аммония, тетраэтиламмония, щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов).

Найдены подходы к регулированию строения координационных соединений полимерного строения с атомами *s*-металлов;

На примере комплексов железа(III) с анионами малоновой кислоты показана возможность регулировать размерность координационных соединений путем введения в реакционную смесь различных щелочноземельных металлов (стронция или бария).

Получены координационные соединения железа(III) ($\{[Ca_2Fe(H_2O)_6(cpdc)_3](NO_3)\}_n$, $\{[LaFe(H_2O)_3(Mal)_3]\cdot 3.25H_2O\}_n$, $\{[Pr_3Fe(H_2O)_{10}(Mal)_6]\cdot 6.5H_2O\}_n$), обладающие медленной магнитной релаксацией в приложенном поле.

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».

Научная специальность, которой соответствует диссертация. Диссертационная работа ФИО соответствует паспорту научной специальности 1.4.1. «Неорганическая химия» (отрасль наук – 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 научные результаты диссертации представлены в 4 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также 9 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Статьи:

1. **Д.О. Блинов.** Синтез и строение малонатов железа(III) с катионами рубидия и цезия / Д.О. Блинов, Е.Н. Зорина-Тихонова, Ю.К. Воронина, М.А. Кискин, И.Л. Еременко // Коорд. хим. – 2022. – Т. 48. – № 8. – С. 483–488.
2. Ю.К. Воронина. Синтез и строение комплексных солей с катионами 3-арилиден-1-пирролиния / Ю.К. Воронина, Е.Н. Зорина-Тихонова, **Д.О. Блинов**, О.В. Зверева, Е.Ю. Пешкова, А.В. Смоловочкин, И.Л. Еременко // Коорд. хим. – 2022 – Т. 48. – № 12. – С. 760–772.
3. Н.В. Гоголева. Синтез новых малонатов меди(II) и железа(III) с катионами бария / Н.В. Гоголева, **Д.О. Блинов**, У.В. Новикова, Е.Н. Зорина-Тихонова, Ю.В. Нелюбина, Ю.К. Воронина, М.А. Кискин, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко // Журн. структ. хим. – 2023. – Т. 64. – № 6. – С. 112188.
4. **D.O. Blinou.** Impacts of alkali metals on the structure and properties of Fe(III) heterometallic cyclobutane-1,1-dicarboxylate complexes / D.O. Blinou, E.N. Zorina-Tikhonova, J.K. Voronina, M.A. Shmelev, A.K. Matiukhina, P.N. Vasilyev, N.N. Efimov, E.V. Alexandrov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko // Cryst. Growth Des. – 2023. – V. 23. – № 8. – P. 5571–5582.

Тезисы докладов:

1. **Блинов Д.О.**, Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Сидоров А.А., Кискин М.А., Еременко И.Л. Синтез и строение координационных соединений железа(III) с анионами циклопропан-1,1-дикарбоновой кислоты. XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва, 6-9 апреля 2021 года.
2. **Блинов Д.О.**, Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л. Синтез и строение координационных соединений железа(III) с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Краснодарский край, Туапсе, Ольгинка, 3-8 октября 2021 года.

3. Блинов Д.О., Новикова У.В., Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л. Координационные соединения железа(III) с анионами малоновой кислоты и её замещенных аналогов. XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 6-9 апреля 2022 года.

4. Блинов Д.О., Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л. Координационные соединения железа(III) с анионами замещенных малоновых кислот. VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы». Новосибирск. 27-30 сентября 2022 года.

5. Блинов Д.О., Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л. Синтез и строение координационных соединений бария-железа(III) с анионами малоновой кислоты и её замещенных аналогов. IX Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров «Кластер-2022». Нижний Новгород. 4-7 октября 2022 года.

6. Блинов Д.О., Воронина Ю.К., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Ерёменко И.Л. Синтез и строение гетерометаллических малонатных комплексов железа(III) $[M^I M^{II} Fe(Mal)_3(H_2O)_x]_n$ ($M^I = Na, K, Rb, Cs; M^{II} = Sr, Ba$). XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 3-7 апреля 2023 года.

7. D.O. Blinou, J.K. Voronina, N.N. Efimov, E.N. Zorina-Tikhonova, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko. Synthesis, structure features and magnetic properties of Fe(III) coordination compounds with anions of malonic acid and its substituted analogues. X International Conference "High-Spin Molecules and Molecular Magnets". Novosibirsk. 9-14 July 2023.

8. D.O. Blinou, E.N. Zorina-Tikhonova, J.K. Voronina, A.K. Matiukhina, N.N. Efimov, M.A. Kiskin, I.L. Eremenko. Fe(III) heterometallic cyclobutane-1,1-dicarboxylate complexes: structure features and magnetic properties. The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023). Nanjing, China. 10-14 September 2023.

9. Блинов Д.О., Новикова У.В., Воронина Ю.К., Ефимов Н.Н., Зорина-Тихонова Е.Н., Кискин М.А., Еременко И.Л. Координационные соединения железа(III) с дианионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов: синтез, структурные особенности и магнитные свойства. X Международная научная конференция по химии и химическому образованию «Свиридовские чтения-2024». Беларусь, Минск. 9-12 апреля 2024 года.

Таким образом, диссертация Блинова Даниила Олеговича является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для неорганической химии – разработана методика синтеза новых координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и ее замещенных аналогов, исследованы их структурные особенности, определено влияние заместителя в малоновой кислоте и природа катиона на состав и строение образующихся соединений, а также исследованы магнитные свойства для отдельных соединений в статическом и динамическом режиме.

Диссертационная работа Блинова Даниила Олеговича «Синтез, строение и магнитные свойства координационных соединений железа(III) с анионами малоновой кислоты и её замещённых аналогов» на соискание ученой степени кандидата химических наук 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.

По результатам заседания секции «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН постановили:

1. Утвердить положительное заключение секции «Координационная химия» 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.
2. Рекомендовать диссертацию «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.
3. Назначить в качестве научных руководителей к.х.н., с.н.с. Зорину-Тихонову Екатерину Николаевну и д.х.н., профессора РАН, г.н.с. Кискина Михаила Александровича с их письменного согласия.
4. Рекомендовать в качестве официальных оппонентов (давших на это свое письменное согласие):
 - д.х.н., доцент Кинжалов Михаил Андреевич (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет);
 - д.х.н., профессор РАН, в.н.с. Мартынов Александр Германович (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук);
5. Рекомендовать в качестве ведущей организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, предоставившую на это письменное согласие.

Заключение принято на заседании секции «Координационная химия» учёного совета ИОНХ РАН 12 сентября 2024 г. (протокол № 6/1). Присутствовало на заседании 36 человек, в том числе: членов секции «Координационная химия» - 12 (из 24 чел.), докторов химических наук – 9, кандидатов химических наук – 18.

Результаты голосования: «за» - 12 человек, «против» - 0 человек, «воздержалось» - 0 человек.

Председатель секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН, академик РАН

Еременко И.Л.

Учёный секретарь секции «Координационная химия» Ученого совета ИОНХ РАН, кандидат химических наук

Николаевский С.А.