

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
проблем химической физики
и медицинской химии
Российской академии наук,
Молодых Е.В.




2025 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики
и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН)
(142432, Московская обл., г.о. Черноголовка, г. Черноголовка, проспект Академика
Семенова, д. 1, адрес сайта: <https://www.icp.ac.ru/>)

Диссертация «Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия выполнена в лаборатории перспективных полифункциональных материалов отдела кинетики и катализа ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

В период подготовки диссертации соискатель, Михайленко Максим Васильевич, работал в ФИЦ ПХФ и МХ РАН в отделе Кинетики и Катализа в лаборатории Перспективных полифункциональных материалов в должности инженера, затем младшего научного сотрудника. В настоящее время работает там же в должности младшего научного сотрудника.

Соискатель Михайленко М.В. окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» в 2020 г. по специальности «Фундаментальная и прикладная химия».

В 2024 г. соискатель окончил очную аспирантуру ФИЦ ПХФ и МХ РАН по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, специальность 1.4.4. Физическая химия (период обучения с 2020 по 2024 г.). Соискателем сданы кандидатские экзамены.

Диплом об окончании аспирантуры с результатами сдачи кандидатских экзаменов выдан в 2024 году ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Научный руководитель:

Конарев Дмитрий Валентинович, доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, профессор РАН.

По итогам обсуждения диссертации «Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена» на заседании секции №2 Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН принято следующее заключение:

Работа Михайленко М.В. посвящена разработке новых методов синтеза анион-радикальных и координационных соединений гексаазатрифениленов и установлению факторов, которые определяют структуру и свойства таких соединений. Понимание этих факторов, является важным шагом на пути создания материалов с заданными свойствами, в частности, высокоспиновых систем, моноионных магнитов и соединений, сочетающих в себе проводящие свойства и магнитное упорядочение спинов.

Актуальность темы

Поиск новых лигандов для создания на их основе координационных комплексов с перспективными магнитными свойствами является одной из актуальных задач современной химии. Производные гексаазатрифенилена являются малоизученным классом соединений, но крайне перспективным благодаря своему уникальному строению. Представляя собой акцепторную π -систему, они являются редокс-активными лигандами и могут быть восстановлены до дианионного или трианионного состояния при координации ионов металла. Кроме того, гексаазатрифенилены – это плоские высокосимметричные молекулы, которые могут образовывать упорядоченные структуры благодаря обширным π - π -взаимодействиям. Также они способны координировать до трех ионов металлов, причем эффективность перекрывания d-орбиталей металла с π -орбиталями лиганда зависит от длины связей металл-азот и может вести к значительному магнитному обменному взаимодействию между спинами металлов и спином лиганда.

Благодаря совокупности свойств НАТ-производные представляют большой интерес для получения на их основе перспективных координационных комплексов с парамагнитными d- и f-металлами. Такие комплексы могут являться основой для различных магнитных материалов: мономолекулярных магнитов; магнитов, индуцируемых полем; молекулярных магнетиков; различных сенсоров, работающих по принципу высокотемпературных спиновых переходов и других перспективных

материалов. Чем сильнее обменное магнитное взаимодействие, тем при больших температурах может сохраняться упорядочение спинов и потенциально выше может быть температура перехода в магнитноупорядоченное состояние. При этом важно понимать принципы и закономерности, определяющие силу и характер обменных взаимодействий в таких координационных соединениях. В этой связи, НАТ-производные являются удобной моделью для фундаментального изучения корреляций структура-свойства, поскольку они открывают широкие возможности для «конструирования» самых различных структурных ансамблей за счет модификации скелета НАТ-лиганда различными заместителями, подбора разных координируемых металлов, солигандов и противокатионов, получения комплексов с различным числом металлов и зарядовым состоянием НАТ-лиганда.

Новизна и практическая значимость результатов работы

В данной работе получено и исследовано 28 новых соединений на основе НАТНА, НАТА, НАТ(CN)₆ и НАТНА(CN)₆. Комплексы на основе НАТА и НАТНА(CN)₆ являются первыми координационными соединениями, содержащими эти лиганды.

Были получены первые дианионные координационные комплексы на основе НАТ-лигандов и трианионные координационные комплексы на основе циано-замещенных НАТ-производных. Кроме того, впервые получены комплексы на основе НАТ-производных с марганцем(II). Нам также удалось синтезировать первые биядерные комплексы на основе НАТ-производных с железом(II) и кобальтом(II), где центральный лиганд находится в анион-радикальном или дианионном состоянии. Полученные соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и электронной спектроскопии, ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии. Электронное строение исходных лигандов и ряда координационных комплексов на их основе исследовано с применением методов DFT и CASSCF.

В данной работе получено несколько высокоспиновых комплексов с 3d-металлами и исследованы факторы, влияющие на характер прямого обменного взаимодействия между ионами металлов и анион-радикальным лигандом и сверхобменного взаимодействия между ионами металлов, связанными через диамагнитный центральный лиганд. В частности, на примере трианионных комплексов циано-замещенных НАТ-производных с короткими связями металл-азот показано, как замена железа(II) на кобальт(II) с более короткими связями M-N переводит систему из высокоспинового основного состояния (спины металлов упорядочены параллельно друг другу и антипараллельно спине лиганда) в систему, в которой все спины упорядочиваются антипараллельно (за счет увеличения антиферромагнитного обмена металл-металл).

Впервые были получены биядерные комплексы на основе НАТНА и НАТА, содержащие центральный лиганд в анион-радикальном и дианионном состоянии, и продемонстрированы их уникальные особенности. В дианионном комплексе с Fe(II) реализуется на два порядка более слабый антиферромагнитный обмен металл-металл, чем в аналогичных трехъядерных комплексах. При этом во всех трех биядерных анион-радикальных комплексах с Fe(II) и Co(II) наблюдается, напротив, очень сильный антиферромагнитный обмен металл-лиганд, который приводит к тому, что эти соединения с точки зрения магнитного поведения ведут себя как высокоспиновые системы, которые сохраняют суммарный спин даже при комнатной температуре. Знания, полученные при изучении этих комплексов, помогут значительно упростить задачу создания функциональных соединений на основе комплексов НАТ-производных с переходными металлами.

Данная работа вносит значительный вклад не только в изучение конкретного семейства соединений – НАТ-производных и координационных комплексов на их основе, но и с фундаментальной точки зрения дает более глубокое понимание корреляций структура-свойства и факторов, влияющих на обменные магнитные взаимодействия в металлокомплексах на основе π -сопряженных лигандов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность результатов обеспечивается привлечением целого ряда современных физико-химических методов и подтверждается воспроизводимостью данных. Результаты работы подвергались многократной независимой положительной экспертизе и опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях, индексируемых в Scopus, Web of Science, RSCI, относящихся к журналам K1 в классификации ВАК Минобрнауки РФ*; основные результаты диссертации неоднократно обсуждались на российских и международных конференциях: Всероссийский Конгресс по химии гетероциклических соединений «KOST-2021», Сочи, Россия, 2021; Всероссийская конференция "Органические радикалы: фундаментальные и прикладные аспекты", Москва, 2022; XX Молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», г. Санкт - Петербург, 2022; XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, 2024; XXII Менделеевский съезд по общей и неорганической химии, Сочи, 2024; Всероссийская конференция им. академика В.И. Овчаренко "Органические радикалы и органическая электрохимия: фундаментальные и прикладные аспекты", Новосибирск, 2024; X International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (VVV-2022), Новосибирск, 2022; X International conference "High-spin molecules and molecular magnets" (MolMag-2023), Новосибирск, 2023; The 18th

International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Китай, Нанкин, 2023; 3rd Asian Conference on molecular magnetism (ACMM2024), Республика Корея, Пусан, 2024; XXII Менделеевский съезд по общей и неорганической химии, Сочи, 2024.

Планный характер работы

Исследования по теме диссертации выполнены в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер госрегистрации АААА-А19-119092390079-8, 124013100858-3). Часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (соглашение № 075-15-2020-779) и Российского научного фонда (№ 21-13-00221, 24-13-00060).

Полнота опубликования результатов и ценность научных работ соискателя ученой степени

Всего по материалам диссертации соискателем совместно с соавторами опубликовано 7 статей в журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки РФ для защиты диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук, и 13 тезисов докладов на конференциях разного уровня.

Статьи по результатам работы

1. Konarev D.V., Kuzmin A.V., **Mikhailenko M.V.**, Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N. Solid-state properties of hexaazatriphenylenehexacarbonitrile $\text{HAT}(\text{CN})_6^{\cdot-}$ radical anions in crystalline salts containing cryptand(M^+) and crystal violet cations // Chemistry – A European Journal. – 2020. – Vol. 26. – №72. – P. 17470–17480.
2. Konarev D.V., Khasanov S.S., **Mikhailenko M.V.**, Batov M.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Lyubovskaya R.N. Magnetic exchange through the dianion hexaazatrinaphthylene (HATNA) ligand in $\{\text{HATNA}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3\}^{2-}$ containing Fe^{II} ($S = 2$) triangles // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – N.1. – P. 86–92.
3. **Mikhailenko M.V.**, Khasanov S.S., Shestakov A.F., Kuzmin A.V., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D. Weak Antiferromagnetic Exchange and Ferromagnetic Alignment of Fe^{II} ($S = 2$) Spins in Differently Charged $\{\text{HAT}\cdot(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3\}^n$ ($n = 2-$ and $3-$) Assemblies of Hexaazatriphenylenes (HAT) // Chemistry – A European Journal. – 2022. – Vol. 28. – №10. – №e202104165.
4. **Mikhailenko M.V.**, Ivanov V.V., Kuzmin A.V., Faraonov M.A., Shestakov A.F., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. New HATNA(CN)₆ ligand in the design of dianion magnetic assemblies with lanthanides $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{HATNA}(\text{CN})_6\cdot 3\text{Ln}^{\text{III}}(\text{TMHD})_3\}^{2-}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ and Dy) // Polyhedron. – 2022. – Vol. 228. – №116186.
5. **Mikhailenko M.V.**, Ivanov V.V., Khasanov S.S., Shestakov A.F., Kuzmin A.V., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. Different magnetic behavior and spin states for coordination $\{\text{L}\square[\text{M}^{\text{II}}(\text{Hal})_2]_3\}^{3-}$ assemblies ($\text{Hal} = \text{Cl}$ or I) of radical-trianion hexaazatriphenylenes (L) with three high-spin Fe^{II} ($S = 2$) or Co^{II} ($S = 3/2$) centers // Dalton Transactions. – 2023. – Vol. 52. – №32. – P. 11222–11233.
6. **Mikhailenko M.V.**, Kuzmin A.V., Ivanov V.V., Khasanov S.S., Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V. Manganese(II) complexes of hexaazatrinaphthylene and

hexaazatrianthracene: synthesis, structure and properties // *New Journal of Chemistry*. – 2023. – Vol. 47. – №48. – P. 22339–22349.

7. **Mikhailenko M.V.**, Ivanov V.V., Faraonov M.A., Kuzmin A.V., Khasanov S.S., Yakushev I.A., Breslavskaya N.N., Timokhina E.N., Astakhova T.Yu, Otsuka A., Yamochi H., Kitagawa H., Konarev D.V Effect of nuclearity and reduction state of central ligand on magnetic properties of hexaazatrinaphthylene-based cobalt(II) and iron(II) complexes: from extremely weak to record-breaking antiferromagnetic exchange interaction // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2024. – Vol. 11. – №21. – P. 7563–7575.

Все статьи, выполненные в соавторстве, процитированы в диссертации в соответствии с п. 14 критериев Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г., с учетом всех последующих изменений. Результаты, описанные в диссертации, являются оригинальными, заимствованные материалы без ссылки на источник заимствования отсутствуют.

В опубликованных материалах довольно полно изложены основные результаты работы. В работе [1] рассматривается получение и исследование анионных солей $\text{HAT}(\text{CN})_6$ (раздел 3.2). В работе [2] рассматривается первое дианионное соединение на основе HAT -производных – трехъядерный комплекс HATNA с высокоспиновым железом(II) (раздел 3.4). В работе [3] рассматриваются дианионный трехъядерный комплекс на основе HATA с железом(II) и высокоспиновый трианион-радикальный трехъядерный комплекс на основе $\text{HAT}(\text{CN})_6$ с железом(II) (разделы 3.4, 3.7). В работе [4] рассматриваются дианионные комплексы $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ с лантаноидами (раздел 3.5). В работе [5] рассматриваются трианион-радикальные комплексы $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ с железом(II) и кобальтом(II) и приводится обсуждение различий в их магнитном поведении (раздел 3.7). В работе [6] рассматриваются первые известные комплексы HATNA и HATA с марганцем(II) (разделы 3.3, 3.4, 3.6). В работе [7] рассматривается серия соединений HATNA и HATA с различным числом координированных ионов металла и разным зарядовым состоянием лиганда и обсуждаются их структурно обусловленные различия в магнитных свойствах (разделы 3.3, 3.4, 3.6). Все эти работы включают общую информацию об исходных реагентах, описание методов синтеза и метод выращивания монокристаллов продуктов, которые описаны во второй главе диссертации в разделах 2.2 и 2.3. Также в этих статьях описаны применявшиеся в работе физико-химические методы исследования, изложенные во второй главе диссертации в разделе 2.1.

Ценность научных работ соискателя для физической химии обусловлена выявлением важных закономерностей между структурой и магнитными свойствами комплексов на основе производных гексаазатрифенилена с переходными металлами; фундаментальным подходом в изучении влияния на магнитные свойства металлокомплексов таких факторов, как размер и акцепторные свойства центрального лиганда, его заряд, различные

координированные ионы металлов (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ln(III)), с учетом состава солигандов, и число ионов металла в составе координационного комплекса; достижением рекордных величин антиферромагнитного обмена металл-радикал среди известных соединений кобальта(II) и выявлением причин, по которым столь сильный антиферромагнитный обмен реализуется в биядерных анион-радикальных комплексах производных гексаазатрифенилена.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных с 2020 г. по 2024 г. в лаборатории Перспективных полифункциональных материалов Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН. Автор принимал непосредственное участие в проведении анализа литературных данных, постановке задач, планировании, подготовке и проведении синтезов, получении и выделении монокристаллов синтезированных соединений, обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке статей к печати. Автором были сняты и изучены ИК- и электронные спектры синтезированных соединений, а также обработаны данные ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии в современных программах EasySpin и PHN.

Исследование кристаллических структур полученных соединений было выполнено в Институте Физики Твердого тела РАН С.С. Хасановым и А.В. Кузьминым. Исследование образцов на ЭПР-спектрометре и СКВИД-магнитометре проводилось Д.В. Конаревым и М.А. Фараоновым в Киотском университете в лаборатории проф. А. Отсуки. Теоретические расчеты методом DFT проведены А.Ф. Шестаковым из Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН. Также теоретические расчеты методами DFT и CASSCF были проведены Н.Н. Бреславской из Института общей и неорганической химии РАН и Е.Н. Тимохиной и Т.Ю. Астаховой из Института биохимической физики РАН.

Публикации по материалам, изложенным в диссертации, выполнены в соавторстве. В работах [1]-[7] соискателем проведены синтезы, получены и выделены монокристаллы синтезированных соединений, сняты и изучены ИК- и электронные спектры синтезированных соединений, обработаны данные ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии в программах EasySpin и PHN. Совместно с научным руководителем написаны первичные версии статей и выполнено их редактирование.

Соответствие диссертации научным специальностям, отрасли науки

Диссертация Михайленко М.В. на тему «Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решены задачи по получению высокоспиновых соединений на основе производных гексаазатрифенилена с

парамагнитными 3d-металлами и установлению корреляций структура-свойства для серии из 28 новых соединений на основе данного класса лигандов.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия, химические науки, в п. 1 (Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик.), п. 5 (Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.), п. 11 (Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных среды и белковом окружении.).

Решение о рекомендации работы к защите

Диссертация Михайленко Максима Васильевича «Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена» соответствует всем критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.04.2013 г. с учетом всех последующих изменений, применительно к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и и рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Заключение принято на заседании секции №2 Ученого совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН (протокол №1 от 14 января 2025 г.). Присутствовало на заседании 10 членов совета из 15. Результаты голосования: «за» – 10, «против» – нет, «воздержались» – нет.

Председатель секции №2
Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
доктор химических наук

 А.Ф. Шестаков

Секретарь секции №2
Ученого Совета ФИЦ ПХФ и МХ РАН
кандидат химических наук



Л.В. Авдеева