

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.108.01,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И
МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК», ПО
ДИССЕРТАЦИИ**

НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от «4» июня 2025 г., протокол № 9.

О присуждении Михайленко Максиму Васильевичу, гражданство РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена» по специальности 1.4.4. – «Физическая химия» принята к защите 31 марта 2025 года (протокол заседания № 4) диссертационным советом 24.1.108.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН), подведомственного Министерству науки и высшего образования РФ: 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр. академика Семенова, д. 1 (адрес сайта <http://www.icp.ac.ru>), диссертационный совет утверждён приказом Минобрнауки РФ о создании от 11.04.2012 г. № 105/НК.

Соискатель Михайленко Максим Васильевич, 1996 года рождения, в 2020 году окончил Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова по специальности «Фундаментальная и прикладная химия», в 2024 году окончил аспирантуру ФИЦ ПХФ и МХ РАН по направлению 04.06.01 Химические науки, специальность 1.4.4 – Физическая химия. В настоящее время работает младшим научным сотрудником в лаборатории перспективных полифункциональных материалов отдела кинетики и катализа ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Диссертация выполнена в отделе кинетики и катализа ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Конарев Дмитрий Валентинович, заведующий лабораторией перспективных полифункциональных материалов ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Официальные оппоненты:

1) Казин Павел Евгеньевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Руководитель группы магнитных и электрофизических измерений Лаборатории неорганического материаловедения, профессор;

2) Богомяков Артем Степанович, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НПОХ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном отзыве, подписанном кандидатом химических наук, заведующим лабораторией гетероциклических соединений, Семеновым Николаем Андреевичем, и утвержденном доктором физико-математических наук, профессором, директором НПОХ СО РАН Багрянской Еленой Григорьевной, указала, что «...диссертационное исследование Максима Васильевича Михайленко является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по исследованию строения, оптических и магнитных свойств новых комплексов нейтральных и восстановленных форм производных гексаазатрифенилена с переходными металлами, что имеет важное значение для физической химии, координационной химии и химии наук о материалах. Диссертация по своей актуальности, научной новизне и значимости полученных результатов соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 в редакции от 20.03.2021 г., а ее автор, Михайленко Максим Васильевич, достоин присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия».

Соискатель имеет 20 опубликованных работ по теме диссертации, в том числе 7 статей (общим объемом 70 страниц) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в RSCI, Web of Science и Scopus, а также 13 тезисов в материалах всероссийских и международных конференций. Все работы процитированы в тексте диссертации, недостоверные сведения об опубликованных работах

отсутствуют.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. 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.
2. 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 $\{\text{L} \cdot [\text{M}^{\text{II}}(\text{Hal})_2]_3\}^{3-}$ 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.
3. 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.

В вышеперечисленных работах представлены экспериментальные данные по получению и исследованию анионных солей $\text{HAT}(\text{CN})_6$, дианионных комплексов HATNA и HATA с 3d-металлами, дианионных комплексов $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ с лантаноидами, анион-радикальных и трианион-радикальных комплексов HATNA , HATA и $\text{HAT}(\text{CN})_6$ с 3d-металлами; продемонстрирована принципиальная возможность дизайна высокоспиновых соединений на основе производных HAT в анион-радикальном состоянии; выявлены корреляции между зарядовым состоянием лиганда, числом ионов металла в составе комплекса и магнитным поведением полученных соединений, а также между длинами связей металл-азот и величиной внутримолекулярного магнитного обмена; показано, что замена Fe^{II} на Co^{II} в трианион-радикальных трехъядерных комплексах гексакарбонитрильных производных гексаазатрифенилена приводит к проявлению принципиально различного магнитного поведения; получены и исследованы биъядерные анион-радикальные комплексы с рекордной величиной обмена металл-радикал, и

обсуждаются возможные причины проявления в этих соединениях такого сильного обмена.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

На диссертацию и автореферат поступило 6 отзывов, все положительные (все отзывы содержат вопросы и замечания).

В отзыве заместителя директора по научной работе, заведующего Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктора химических наук Третьякова Евгения Викторовича отмечено несколько замечаний: «Было бы уместным дать несколько ссылок на современные работы обзорного характера по получению магнитно-активных соединений на основе комплексов парамагнитных ионов переходных металлов с органическими радикалами. Также повсеместно встречающееся выражение, что лиганды координируют ионы металлов, не соответствует принятым представлениям координационной химии, что ион металла является комплексообразователем и координирует лиганды, а их способность образовывать связь с ионом металла характеризуется термином дентатность.»

В отзыве ведущего научного сотрудника лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, доктора химических наук Куропатова Вячеслава Александровича есть 2 замечания: 1. В изложении «... преобладают соединения, в которых центральный НАТ-лиганд находится в нейтральном состоянии. Для них широко освещены вопросы, касающиеся взаимодействий типа «анион – π -система». О каком анионе идет речь, если НАТ-лиганд находится в нейтральном состоянии? 2. Есть также ошибки при написании единиц измерения».

В отзыве старшего научного сотрудника Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, кандидата химических наук Николаевского Станислава Александровича отмечено: «1. В тексте автореферата систематически употребляется термин «координационный комплекс», являющийся калькой с английского. В русскоязычной литературе общепринятыми являются следующие термины: координационное соединение, комплексное соединение, металлокомплекс, комплекс. 2. В схеме на с. 12 автореферата продукт реакции обозначен формулой $(CV^+)_x\{(M^{II}L_2)_3(НАТ-лиганд)\}^{x-}$. Исходя из текста

автореферата не ясно, что обозначается символом L, т.к. в реакцию вводится лиганд только одного типа, обозначаемый автором как НАТ-лиганд в левой и правой частях схемы. 3. При написании большинства формул координационных соединений автор приводит комплексный анион в фигурных скобках. Однако в соответствии с рекомендациями IUPAC координационная сфера всегда заключается в квадратные скобки, независимо от ее заряда».

В отзыве главного научного сотрудника НИИ физической и органической химии ФГБОУ ВО «Южный федеральный университет» доктора химических наук Старикова Андрея Георгиевича есть один вопрос. Как соискатель может объяснить полученный результат, что сила обменных взаимодействий различается на несколько порядков для биядерных комплексов Fe(II) и Co(II)?»

В отзыве профессора кафедры органической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», доктора химических наук Стужина Павла Анатольевича есть несколько вопросов: «1. Какая наблюдается разница между экспериментально определенным магнитным моментом при 298K и его теоретическим значением для полученных соединений 2. Из автореферата не ясно, как определялось спиновое состояние атомов металлов. 3. Почему не использовался в работе метод Мессбауровской спектроскопии для определения возможного изменения спинового состояния ионов железа в зависимости от температуры? 4. Как влияет на потенциалы восстановления соединений гексаазатрифенилена число и природа координированных ионов металла? 5. Насколько устойчивы полученные анион-радикальные комплексы, и какие условия требуются для использования их в качестве магнитных материалов? Какие количества и с каким выходом их можно получить?».

В отзыве ведущего научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений ФГБУН Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, кандидата химических наук Ефимова Николая Николаевича есть ряд вопросов и замечаний: «1. Для большого числа приведенных в автореферате данных РСА (молекулярных структур) полностью отсутствуют обозначения (например, рис. 10), что несколько затрудняет восприятие материала. 2. На рис. 8 и 12 приведены структурные данные и результаты измерений магнитной восприимчивости комплексов **12** и **18** при разных T, которые очень похожи, но для одного случая обмен ~ 0 , а для второго $\sim -600 \text{ см}^{-1}$. 3. Из автореферата на стр. 15 неясно, как подтверждена радикальная форма лиганда, кроме расчетов, и как в этом случае можно получить указанную величину

обменных взаимодействий? 3. Не всегда очевидно, приводится ли значение для обмена металл-лиганд, или металл-металл. 4. С чем связано, что только для части полученных соединений приведен знак параметра расщепления в нулевом поле D? Как он был подтвержден? 5. Из текста автореферата неочевидно преимущество исследования спектров ЭПР комплексов гадолиния(III) **15** при температуре 4.2 К, так как для таких комплексов при комнатной температуре спектр ЭПР зачастую выглядит аналогичным образом и позволяет получить ту же информацию, что и из спектров при гелиевых температурах. 6. На рис. 11а рядом с обозначениями Gd, Tb, Dy приведена нумерация (2, 3, 4), не относящаяся к указанным в подписи к рисунку комплексам (**15-17**).».

В отзыве, написанном старшим научным сотрудником лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, кандидатом химических наук Пушкаревским Николаем Анатольевичем, и главным научным сотрудником лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ФГБУН Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, доктором химических наук Конченко Сергеем Николаевичем имеется несколько замечаний, касающихся неудачно выбранных выражений и излишне длинных формулировок в разделе "Положения, выносимые на защиту".

Диссертационный совет решил, что на все поступившие замечания Михайленко М.В. дал полные и исчерпывающие ответы.

Выбор официальных оппонентов обосновывается их квалификацией и достижениями в области исследования магнитных обменных взаимодействий в соединениях и материалах с участием 3d- и 4f-металлов и органических лигандов. Основными областями научных интересов оппонента Казина Павла Евгеньевича, д.х.н., являются получение и исследование новых постоянных магнитов, магнитооптических материалов, мономолекулярных магнитов, магниторезистивных материалов. Оппонент Богомяков Артем Степанович, к.х.н., является высококвалифицированным специалистом в области магнетохимии и координационной химии. Выбор НИОХ СО РАН в качестве ведущей организации обоснован значительными достижениями его сотрудников в области синтеза полисопряженных гетероциклических соединений, в том числе радикалов, и их металлокомплексов, а также в изучении магнитных свойств получаемых соединений.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных

соискателем исследований:

- были получены 28 новых анион-радикальных солей и координационных комплексов производных гексаазатрифенилена с 3d- (Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II}) и 4f-металлами (Gd^{III} , Tb^{III} , Dy^{III}), установлены их кристаллические структуры и поведение в магнитном поле;

- установлено, что во всех полученных координационных комплексах производных гексаазатрифенилена с переходными металлами реализуется антиферромагнитный характер обменных взаимодействий металл-лиганд и металл-металл;

- впервые получены дианионные комплексы на основе производных гексаазатрифенилена, в которых лиганды находятся в синглетном состоянии и участвуют в передаче обменных взаимодействий между координированными ионами металлов посредством сверхобмена;

- показано, что замена Fe^{II} на Co^{II} в трианион-радикальных трехъядерных комплексах $\text{HAT}(\text{CN})_6$ и $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ ведет к кардинальному изменению магнитного поведения: вместо роста магнитного момента при понижении температуры, характерного для комплексов Fe^{II} , наблюдается его падение практически до нуля вследствие резкого возрастания антиферромагнитного обмена металл-металл;

- продемонстрировано, что для координационных соединений производных гексаазатрифенилена в радикальном состоянии с переходными металлами возможно возникновение высокоспинового состояния с параллельным упорядочением спинов металлов за счет сильного антиферромагнитного обмена металл-лиганд.

Теоретическая значимость работы обоснована тем, что в ней:

- внесен значительный вклад в изучение свойств производных гексаазатрифенилена и их координационных комплексов, который обеспечил более глубокое понимание корреляций структура-свойства и факторов, влияющих на обменные магнитные взаимодействия в металлокомплексах на основе π -сопряженных лигандов;

- были обнаружены важные взаимосвязи между структурой комплексов производных гексаазатрифенилена с 3d-металлами и величинами реализующихся в них магнитных обменных взаимодействиях, в том числе влияние на магнитные свойства металлокомплексов таких факторов, как размер, заряд и акцепторные

свойства центрального лиганда, а также природа и число координированных ионов металлов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Показана возможность получения высокоспиновых комплексов на основе НАТ-лигандов в анион-радикальном состоянии, что в дальнейшем позволит проводить направленный синтез функциональных соединений на основе подобных комплексов.

Анализ кристаллических структур, полученных в работе соединений, показывает, что с увеличением размера π -системы НАТ-лиганда возрастает склонность к образованию стопочных структур, что дает потенциальную возможность дизайна проводящих соединений или материалов с гигантским магнетосопротивлением.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием комплексного подхода, заключающегося в разработке методов воспроизводимого синтеза рассматриваемых соединений, использования ряда современных инструментальных методик для их надежной идентификации в сочетании с профессиональным и глубоким анализом новых данных о молекулярной и кристаллической структуре и магнитных свойствах полученных соединений, а также квантово-химического моделирования для интерпретации результатов магнитных исследований.

Сделанные выводы четко сформулированы и обоснованы, полностью соответствуют результатам проведенных экспериментов.

Личный вклад соискателя заключается в проведении анализа литературных данных, постановке задач, планировании, подготовке и проведении синтезов, получении и выделении монокристаллов синтезированных соединений, регистрации и анализе ИК- и электронных спектров синтезированных соединений, а также обработке данных ЭПР-спектроскопии и СКВИД-магнитометрии с помощью современных программ EasySpin и PHIL, а также обсуждении и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, подготовке статей к печати.

В ходе защиты диссертации было высказано критическое замечание, что, по-видимому, одной из целей работы было получение мономолекулярных магнитов, о чем также стоило указать в диссертации и обсудить полученные результаты.

Соискатель Михайленко М.В. согласился с замечанием и пояснил, что решение не включать данный раздел в диссертацию обусловлено отсутствием значимых достижений в этом направлении.

На заседании 4 июня 2025 года диссертационный совет принял решение присудить Михайленко Максиму Васильевичу учёную степень кандидата химических наук за решение научной задачи изучения обменных взаимодействий в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знания, в том числе в области разработки новых перспективных магнитных материалов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. – физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 16, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

04.06.2025

Заместитель председателя диссертационного совета
д.ф.-м.н.

Ученый секретарь диссертационного совета
д.х.н.

