

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Новикова Валентина Владимировича  
«Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта»,  
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки)

Разработка элементной базы устройств молекулярной электроники и спинtronики представляет собой важное направление современной науки. В этой связи работа, посвященная комплексному изучению магнитного поведения новых клатрохелатов кобальта, способных претерпевать спиновые переходы и демонстрировать свойства мономолекулярных магнитов, является актуальной. Повышенный интерес к таким комплексам объясняется необычной тригонально-призматической стереохимией координационного узла, которая обусловлена клеточным эффектом лигандной системы. Перспективность данного класса комплексов обусловлена практически неограниченными возможностями модификации электронного строения посредством варьирования апикальных групп и заместителей при реберных атомах лигандов, позволяющих осуществлять тонкую настройку магнитных характеристик.

Посредством направленного дизайна Новикову В.В. удалось найти эффективные мономолекулярные магниты на основе *d*-переходных металлов, демонстрирующие рекордные значения барьера перемагничивания среди комплексов Co(II). Несомненным успехом данной работы является обнаружение и исследование спиновых переходов в клатрохелатах кобальта. Для оценки влияния кристаллической упаковки на характеристики спиновых переходов были изучены образцы с различной степенью упорядоченности – от монокристалла до разбавленного раствора. При исследовании растворов эффективно использовался метод Эванса, а также двойное интегрирование сигнала ЭПР низкоспинового комплекса относительно температурно-независимого сигнала внешнего стандарта. Следует отметить тщательность проведения экспериментов: так, для получения и увереной интерпретации ЭПР спектров порошков и замороженных растворов автором были использованы диамагнитно-разбавленные образцы.

Новиковым В.В. предложен оригинальный метод экспресс-оценки магнитной анизотропии из данных ЯМР-спектров, который, безусловно, может быть взят на вооружение исследователями, занимающимися разработкой мономолекулярных магнитов. На примере *n*-гексадецилборатного трис-пиразолоксимата кобальта(II) автором впервые обнаружено влияние конформационного полиморфизма на свойства мономолекулярных магнитов, которое предложено учитывать при направленном дизайне магнитно-активных соединений.

Автореферат прекрасно оформлен, дает хорошее представление о диссертационном исследовании. После его прочтения появились вопросы и замечания, не влияющие на общее положительное впечатление от данной работы:

- Начиная со схемы 2, неоднократно встречаются аббревиатуры лигандов, не расшифрованные в автореферате, что затрудняет восприятие материала.
- Приведенная на рисунке 4а зависимость эффективного магнитного обмена комплекса 11 от температуры выглядит довольно необычно, в нем также реализуется спин-кроссовер?
- Наблюдаемая в растворе симметрия  $C_3$  комплексов может быть не связана с эффектом Яна-Теллера. Вероятно, что к этому результату приводят внутримолекулярные перегруппировки между тремя эквивалентными структурами, барьер которых лежит ниже предела обнаружения метода ЯМР.

Результаты исследования неоднократно доложены на профильных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых международных изданиях. Можно заключить, что данная научно-квалификационная работа, открывающая перспективы использования клеточных комплексов кобальта в качестве мономолекулярных магнитов, является собой новое научное направление и полностью соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в редакции Постановления Правительства РФ №335 от 21.04.2016), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Новиков В.В. заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

17 мая 2018 г.

Главный научный сотрудник  
НИИ физической и органической химии  
Южного федерального университета,  
д.х.н. (02.00.04 – Физическая химия)  
344090 г. Ростов-на-Дону, пр. Стажки 194/2,  
НИИ ФОХ ЮФУ, т. (863)2184000, доб. 11543  
e-mail: andr@ipoc.sfedu.ru

Подпись д.х.н. А.Г. Стариakov удостоверяю:

Директор НИИ физической и органической химии  
Южного федерального университета, д.х.н.

 Стариakov Андрей Георгиевич

 А.В. Метелица



*Я согласен на обработку моих персональных данных*