

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

НОВИКОВА Валентина Владимировича " МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ
КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА", представленную на соискание
ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая
химия.

Одним из актуальных направлений повышения производительности современной вычислительной техники является создание новых компонентов с низким энергопотреблением и тепловыделением. В этом контексте спинтроника, где носителем информации является не электрический ток, а ток спинов, является одним из наиболее перспективных направлений в микроэлектронике. В последнее время большое внимание привлекает подход, заключающийся в использовании в качестве структурных элементов изолированных молекул, обладающих магнитными свойствами, которые называются мономолекулярными магнетиками. Такие молекулы могут находиться в двух магнитно-неэквивалентных состояниях (магнитная бистабильность), примером которых является спиновый переход. Такая магнитная бистабильность открывает широкие возможности для их практического использования в спинтронике для создания устройств хранения информации, спиновых транзисторов и элементов квантовых компьютеров.

В связи с этим диссертационная работа Новикова В.В., посвященная разработке физико-химических основ создания новых типов молекулярных магнитных материалов, обладающих магнитной бистабильностью в форме спинового перехода и/или мономолекулярного магнетизма, с использованием клеточных комплексов с инкапсулированным ионом переходного металла, в первую очередь – иона кобальта(II), представляется **актуальной**.

Научная новизна работы состоит в формулировании рекомендаций по направленному дизайну мономолекулярных магнетиков с высокой «рабочей» температурой и с большими значениями барьера перемагничивания на основе

клатрохелатов кобальта(II). Кроме того, разработана уникальная концепция анализа спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) парамагнитных комплексов металлов, позволяющая измерять магнитную анизотропию новых соединений без необходимости их выделения в чистом виде.

Диссертационная работа изложена на 286 страницах и состоит из введения, литературного обзора, шести частей основного содержания, выводов, экспериментальной части, перечней рисунков, схем, таблиц и формул и списка цитируемой литературы, включающего 273 ссылки на работы российских и зарубежных авторов.

Первая глава (обзор литературы) посвящена анализу представлений о причинах возникновения мономолекулярного магнетизма (МММ), представлены основные механизмы магнитной релаксации и их влияние на спиновую динамику МММ, рассмотрены методы изучения МММ. В этом, на мой взгляд, не было особой необходимости, поскольку изложение известных специалистам основ, которые можно найти в соответствующих монографиях, ведет лишь необоснованному увеличению объема диссертации. В заключительной части обзора автором были обобщены основные принципы рационального дизайна МММ на основе ионов переходных металлов первого ряда. На основании анализа литературных данных был обоснован выбор объектов исследования – клеточных комплексов кобальта(II).

Вторая глава диссертации начинается с рассмотрения основ спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) парамагнитных соединений, что, как минимум, является излишним. Тем не менее, вторая глава представляется достаточно содержательной, поскольку в ней проводятся интересные параллели между результатами, полученными методами ЯМР, ЭПР, магнитометрии и РСА. Здесь же показана связь величины анизотропии тензора магнитной восприимчивости с такими важными характеристиками мономолекулярных магнитов как энергия расщепления в нулевом поле и анизотропия g-фактора.

Важным результатом работы, изложенным в данной главе, является предложенный подход к анализу парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР,

позволяющий быстро и надежно оценить, является ли новое парамагнитное соединение мономолекулярным магнитом. При этом, в отличие от ряда других способов исследования магнитных свойств материалов, нет необходимости в наработке значительного количества изучаемого соединения, его тщательной очистке и даже выделении его из реакционной массы, т.к. сигналы потенциальных МММ наблюдаются в тех областях спектра, в которых сигналы от других соединений обычно отсутствуют.

В третьей главе обсуждаются магнитные свойства низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II). Было установлено, что клатрохелаты кобальта(II) с атомами бора в апикальных положениях, содержащие в реберных положениях тиоарильные, тиоалкильные, алкильные, фенильные заместители, имеют низкоспиновую d^7 -конфигурацию во всем диапазоне температур. Это следует из величины эффективного магнитного момента, близкого к таковому для чисто низкоспинового комплекса с $S = \frac{1}{2}$ ($\mu_{\text{eff}} = 1.73$ М.Б.), а также из ЯМР и ЭПР спектров. Однако, для ряда полученных комплексов (гексагалогенозамещенных клатрохелатов кобальта(II)) спектры ЯМР не соответствуют низкоспиновому состоянию кобальта (II), что свидетельствует о заселении другого спинового состояния и, как следствие, совершенно другой электронной структуре. Особенности магнитных свойств таких соединений описаны в следующих двух главах.

Было установлено, что клатрохелаты кобальта(II), полученные прямой темплатной сшивкой трех молекул дихлорглюксима на ионе кобальта(II) различными бороновыми кислотами, по данным магнитометрии претерпевали температурно-индуцированный спиновый переход. Причем, было установлено, что в зависимости от природы апикальных заместителей клатрохелаты можно разделить на две основные группы – комплексы, для которых спиновый переход не полностью завершен при комнатной температуре, и комплексы, в которых высокоспиновое состояние является основным в этих условиях.

Изучение влияния кристаллической упаковки на параметры спин-кроссовера показало для клатрохелата с борометильными апикальными фрагментами наличие отрицательной кооперативности, т.е. стабилизации низкоспинового состояния комплекса в кристалле. Это является первым экспериментально-подтвержденным проявлением отрицательной кооперативности в спиновых переходах.

Дополнительное исследование клатрохелата с борогексадецильными апикальными фрагментами привело к важному выводу: для успешного применения клатрохелатов кобальта(II) в качестве МММ требуется увеличение магнитной анизотропии, а также стабилизации чисто высокоспинового состояния при ультранизких температурах.

В главе 6 на основе анализа орбитальных взаимодействий иона кобальта Новиков В.В. высказывает идею рационального молекулярного дизайна, направленного на увеличение магнитной анизотропии клатрохелатов кобальта(II) за счет сохранения тригонально-призматической геометрии с использованием достаточно жесткого (в целях предотвращения значительных Ян–Теллеровских искажений) макроциклического лиганда слабого поля для стабилизации высокоспинового состояния инкапсулированного иона кобальта(II). В качестве таких комплексов были предложены моно-сшитые псевдо-клатрохелаты, образованные пиразол- и пиридиноксиматными лигандами и одной молекулой бороновой кислотой.

Проведенное детальное исследование магнитных свойств показало, что полученные комплексы являются одними из лучших МММ на основе *d*-переходных металлов, многие из которых имеют рекордные значения барьера перемагничивания среди комплексов кобальта(II). Был сделан важный вывод: увеличение жесткости клеточного лиганда, приводящей в стабилизации симметричной тригонально-призматической геометрии, можно рассматривать как один из приоритетных синтетических подходов, направленных на получение МММ с улучшенными магнитными характеристиками.

Таким образом, диссертационная работа Новикова В.В. характеризуется практической направленностью и высоким уровнем исполнения физико-

химических исследований. Выводы, представленные в диссертации, представляются надежными и обоснованными, поскольку базируются на хорошо согласующихся результатах, полученных при использовании современных физических методов, таких как ЯМР и ЭПР спектроскопии, магнитометрии, РСА, а также квантово-химических расчетов.

Из замечаний по данной диссертационной работе следует отметить следующие:

1. Первые две главы, одна из которых обзор литературы, начинаются с детального рассмотрения основ возникновения мономолекулярного магнетизма (глава 1) и основ спектроскопии ЯМР парамагнитных соединений (глава 2), приправленных избыточным количеством математических формул и уравнений. Конечно, это показывает, что автор хорошо разбирается в основах исследуемых явлений. Однако, в докторской диссертации такой подход является излишним. Следовало бы в литературном обзоре больше внимания уделить химической составляющей дизайна мономолекулярных магнетиков и структурным закономерностям. В литературном обзоре это заняло всего 13 страниц (стр.65-78). И уж совсем непонятна роль главы 1.4 «Применение МММ для создания устройств молекулярной спинтроники и логических единиц квантовых компьютеров» (стр. 60-65), поскольку эти вопросы в обсуждении результатов вообще не затрагиваются.

2. В экспериментальной части полностью отсутствует информация об источниках получения и характеристики комплексов кобальта (II), изученных в данной работе. Кое-какую информацию по данному вопросу удалось найти в автореферате (но не в диссертации) в разделе «Личный вклад автора». Здесь автор «выражает глубокую признательность» ряду сотрудников лаборатории алифатических борорганических соединений ИНЭОС РАН, «которыми были выполнены работы по синтезу комплексов кобальта (II)». Тем не менее, в экспериментальной части физико-химической диссертационной работы стоило было указать, что «соединения были предоставлены ФИО», а также привести литературные ссылки на методики получения всех используемых соединений и ряд

физических констант, подтверждающих их идентичность и чистоту (например, температуру плавления).

3. Ряд выводов сформулирован в достаточно общем виде. В частности, выводы 1 и 2: «Разработаны физико-химические основы ...», «Сформулированы основные принципы ...». Так и хочется прочитать далее, «состоящие в том-то и том-то...». Автору стоило бы кратко и концептуально сформулировать, в чем состоят указанные основы и основные принципы.

4. Вызывается недоумение приведение в конце диссертации (стр.234-256) перечня формул, названий рисунков и таблиц, поскольку они уже были четко приведены в тексте диссертации и не требуют их дублирования.

Следует отметить, что сделанные замечания не снижают высокого научного уровня проведенных исследований и не ставят под сомнение, сделанные в диссертационной работе обобщения и выводы.

Основное содержание диссертационной работы Новикова В.В. изложено в 21 статье, опубликованных, в основном, в высокорейтинговых международных журналах и 9 тезисах докладов Всероссийских и международных конференций. Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, диссертационная работа Новикова Валентина Владимировича на тему "Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта" является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основе значительного экспериментального материала получена совокупность достоверных результатов, обладающих несомненной новизной, научной и практической значимостью для физической химии клеточных металлокомплексов, обладающих магнитными свойствами, а также содержится решение важной научной проблемы - разработки физико-химических основ дизайна нового класса мономолекулярных магнитов.

По своей актуальности, научной новизне, научной и практической значимости, достоверности полученных результатов и выводов диссертационная работа "Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта" соответствует

пп. 9-14 «Положения о присуждении 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 Валентин Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

27 апреля 2018 года

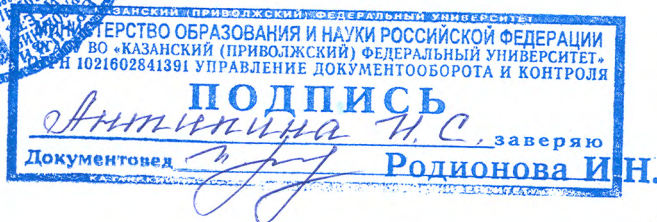
Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор
член-корреспондент РАН
заведующий кафедрой органической химии
Химического института им. А.М.Бутлерова
Казанского федерального университета,

Игорь Сергеевич Антипин

Эл. почта: iantipin54@yandex.ru

Тел. +7 (843) 233-74-63

420008, Казань, ул. Кремлевская, 8, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе НОВИКОВА Валентина Владимировича "МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНЕТИЗМ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА", представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Фамилия, имя, отчество	Антипин Игорь Сергеевич
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.03 – органическая химия
Ученая степень и отрасль науки	д.х.н., химия
Ученое звание	профессор, член-корреспондент РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (ФГАОУ ВО КФУ)
Занимаемая должность	заведующий кафедрой органической химии
Почтовый индекс, адрес	420008, ул. Кремлевская, д. 8
Телефон	+7 (843)2337463
Адрес электронной почты	iantipin54@yandex.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<p>S.E.Solovieva, R.A.Safiullin, E.N.Kochetkov, N.B.Melnikova, M.K.Kadirov, E.V.Popova, I.S.Antipin, A.I.Konovalov. Langmuir Monolayers and Thin Films of Amphiphilic Thiocalix[4]arenes. Properties and Matrix for the Immobilization of Cytochrome c // Langmuir. – 2014. V. 30, P.15153–15161.</p> <p>A.Ovsyannikov, S.Ferlay, S.Solovieva, I.Antipin, A.I.Konovalov, N. Kyritsakas and M.W.Hosseini Molecular tectonics: anion control of dimensionality and connectivity in meta-pyridyl appended tetramercaptotetrathiocalix[4]arene based silver coordination networks // Dalton Trans. – 2014. – V.43. P. 158 – 165</p> <p>A.Stepanov, E.Vasilieva, F.Valeeva, Ju. Elistratova, A. Mustafina, L. Zakharova, R. Amirov, V.Morozov, S.Kleshnina, S.Solovyeva, I.Rizvanov, I.Antipin, A. Konovalov Synthesis and aggregation properties of new biodegradable amphiphilic derivatives of p-tert-butylphenol for green separation of Gd(III) ions // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2015. - V.480. – P.343–350.</p> <p>V. A. Burilov, D. A. Mironova, R. R. Ibragimova, S. E. Solovieva, B. König, I. S. Antipin Thiocalix[4]arene-functionalized vesicles as phosphorescent indicators for pyridoxine detection in aqueous solution // RSC Adv. – 2015. – V.5. – P. 101177-101185.</p> <p>A.Ovsyannikov, M. Lang, S. Ferlay, S. Solovieva, I. Antipin, A.I. Konovalov, N.Kyritsakas, M.W. Hosseini</p>

Molecular tectonics: tetracarboxythiacalix[4]arene derivatives as tectons for the formation of hydrogen-bonded networks // CrystEngComm. - 2016. - 18. - p. 8622–8630.

Burilov V., Valiyakhmetova A., Mironova D., Safiullin R., Kadirov M., Ivshin K., Kataeva O., Solovieva S., Antipin I. “Clickable” thiacalix[4]arene derivatives bearing polymerizable 1,3-butadiyne fragments: synthesis and incorporation into polydiacetylene vesicles // RSC Advances - 2016. - v. 6. - p. 44873 – 44877.

Burilov, V.A., Mironova, D.A., Ibragimova, R.R., Nugmanov, R.I., Solovieva, S.E., Antipin, I.S. Detection of sulfate surface-active substances via fluorescent response using new amphiphilic thiacalix[4]arenes bearing cationic headgroups with Eosin Y dye // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2017. - V. 515. - P. 41 - 49.

A.Ovsiannikov, S.Solovieva, I.Antipin, S.Ferlay Coordination Polymers based on calixarene derivatives: Structures and properties // Coordination Chemistry Reviews – 2017. – V.352. – P. 151–186.

Solovieva, S.E., Burilov, V.A., Antipin, I.S. Thiacalix[4]arene's lower rim derivatives: Synthesis and supramolecular properties // Macroheterocycles. - 2017. - V. 10. - P. 134-136.

O.Shakirova, N.Kuratieva, E.Korotaev, L.Lavrenova, A.Ovsiannikov, I.Antipin, S.Solovieva Synthesis, crystal structures and high-temperature spin-crossover of new inclusion compounds of iron(II) tris(pyrazol-1-yl)methane complex with p-sulfonatocalix[4]arene // Inorganica Chimica Acta. - 2018. – V. 476. – P.129-135.

V.Burilov, A.Valiyakhmetova, D.Mironova, E.Sultanova, V.Evtugyn, Yu.Osin, S.Katsyuba, T.Burganov, S. Solovieva, I.Antipin Novel amphiphilic conjugates of *p*-tert-butylthiacalix[4]arene with 10,12-pentacosadiynoic acid in 1,3-*alternate* stereoisomeric form. Synthesis and chromatic properties in the presence of metal ions //New J. Chem. – 2018. – V. 42. – P.2942-2951.

Проректор Федерального государственного
автономного образовательного учреждения высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»
(ФГАОУ ВО КФУ)



Нургалиев Д.К.