

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН

чл.-корр. РАН В.П. Федин

«27» 04 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

**Новикова Валентина Владимировича на тему: «Молекулярный магнетизм
клеточных комплексов кобальта»,**

представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности
02.00.04 – физическая химия

Исследования в области химии координационных соединений на современном этапе тесно связаны с перспективами их использования в качестве функциональных материалов нового поколения. Координационные соединения, в зависимости от состава и строения, могут проявлять обладать только им присущими магнитными, фотолуминесцентными, каталитическими, сорбционными и др. свойствами. Работа В.В. Новикова посвящена разработке физико-химических основ создания новых типов молекулярных магнитных материалов, обладающих магнитной бистабильностью в форме магнитного перехода и/или мономолекулярного магнетизма, с использованием клеточных (в частности, клатрохелатных) комплексов с инкапсулированным ионом переходного металла, в частности- Co(II). Несмотря на то, что уже получено большое число магнитоактивных соединений (включая координационные полимеры с парамагнитными ионами *d*- и *f*-элементов, а также полиядерные комплексы различного состава и строения), в особенности, за последнее десятилетие, поиск новых молекулярных соединений с большими временами магнитной релаксации и переключаемыми магнитными свойствами по-прежнему остается очень актуальной химической задачей. В частности, требуются соединения, обладающие высокой химической устойчивостью, допускающие возможность многократного переключения магнитного состояния, и допускающими масштабирование. Такие соединения могут найти применение в спинтронике (в устройствах сверхплотного хранения информации, спиновых транзисторов и элементов квантовых компьютеров). В этой связи выбор клеточных комплексов кобальта, *a priori* обладающих высокой стабильностью за счет

криптанного эффекта, для которых реализуется, во-первых, два устойчивых спиновых состояния, а во-вторых, принудительно реализуется (за счет жесткости клатрохелатной клетки) необычное тригонально-призматическое окружение иона переходного металла, является вполне естественным. Важно отметить, помимо устойчивости, простоту синтеза и функционализации таких соединений, несмотря на кажущуюся сложную структуру. Это позволит, при необходимости, сравнительно легко масштабировать синтез.

Поэтому, тему диссертации, представленную к защите Новиковым В.В., следует безусловно признать актуальной.

Диссертационная работа Новикова В.В. изложена на 286 страницах и включает введение, шесть глав, основные результаты и выводы, экспериментальную часть, список цитируемой литературы из 273 наименований и, в качестве приложений, перечни физических формул, рисунков, таблиц. Диссертация включает 24 таблицы, 127 рисунков и 6 схем.

Во *введении* исчерпывающе обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна проведенных исследований и очерчена их практическая ценность.

В *главе 1* представлен обзорный материал по молекулярному магнетизму, механизмам магнитной релаксации в мономолекулярных комплексах; дается сводка физических методов исследования молекулярных магнитов.

В *главе 2* обсуждается спектроскопия ЯМР парамагнитных соединений в связи с молекулярным магнетизмом.

В *главе 3* описаны магнитные свойства низкоспиновых клатрохелатов двухвалентного кобальта.

В *главах 4 и 5* анализируются особенности спинового перехода и наблюдаемая гигантская магнитная анизотропия некоторых клатрохелатов кобальта (II).

В *главе 6* вводится новый класс соединений – молекулярные магниты на основе бор-сшитых трис-пиразол(пиридин)оксиматных комплексов с инкапсулированным ионом кобальта (II).

Основными итогами диссертационной работы являются:

- Убедительно доказано, что клатрохелатные молекулярные комплексы двухвалентного кобальта могут быть использованы для создания мономолекулярных магнитов с высокой рабочей температурой и высоким барьером перемагничивания, что является ключом для успешного использования в спинтронике.

- Впервые обнаружено влияние полиморфизма на величину барьера перемагничивания, причем различие в барьерах между полиморфами может достигать 50 %.
- Разработана уникальная методика измерения магнитной анизотропии молекулярных комплексов с помощью спектров ядерного магнитного резонанса, а также измерения расщепления в нулевом поле с использованием ЭПР-спектроскопии. Такой подход применим для исследования соединений с гигантской аксиальной магнитной анизотропией.
- Обнаружен первый пример спинового перехода с отрицательной кооперативностью. Это является результатом динамического искажения координационного полиэдра инкапсулированного иона Co^{2+} , вызванного слабыми межмолекулярными взаимодействиями в кристалле.

Резюмируя, можно утверждать, что автором работы разработаны фундаментальные принципы дизайна нового класса функциональных материалов для молекулярной спинтроники. Более того, предложены новые подходы для определения важных характеристик этих материалов на основе спектров ЯМР и ЭПР - что имеет общую методологическую значимость для изучения парамагнитных комплексов. Обнаружены новые явления (неожиданно большая роль полиморфизма, отрицательная кооперативность), связанные с молекулярным магнетизмом.

Таким образом, положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, сформулированные выводы и практическая значимость не подлежат сомнению.

Материал изложен строгим научным языком в ясной и логической последовательности. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Диссертация практически не вызывает замечаний ни по содержанию, ни по оформлению. Тем не менее, при чтении диссертации возникает несколько вопросов:

- 1) Введенное автором выражение “отрицательная кооперативность” не встречается в статьях, опубликованных в ходе работы над диссертацией, где вместо него используется термин “антикооперативность”.
- 2) Не совсем ясно, действительно ли “антикооперативность” (по всей видимости, отражающая отсутствие кооперативности) и “отрицательная кооперативность” являются синонимами.
- 3) Для двух полиморфных модификаций трис-пиразолоксимата кобальта автором обнаружено исключительно сильное влияние конформационного полиморфизма на величину эффективного барьера перемагничивания. Не вполне ясно, свя-

зан ли обнаруженный эффект со сравнительно небольшим изменением геометрии в первой координационной сфере иона металла или он обусловлен различием межмолекулярных взаимодействий в двух полиморфных формах.

Тем не менее, указанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы.

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают основное содержание работы. Материал диссертации отражен в 22 статьях в изданиях из списка ВАК (все – в англоязычных журналах, подавляющее большинство - в журналах I и II квартили, и в тезисах 9 докладов на международных научных конференциях. Высокий уровень публикаций в жестко рецензируемых международных изданиях сам по себе является *свидетельством достоверности, актуальности, новизны и востребованности* результатов.

Материал диссертации Новикова В.В. можно использовать как основу для практической разработки магнитоактивных функциональных материалов. Полученные результаты и выводы, несомненно, будут востребованы в академических институтах (ИОНХ РАН, ИНХ СО РАН, ИМХ РАН, ИОХ РАН), а также в высших учебных заведениях (химфак МГУ, РХТУ, университетах Казани, Нижнего Новгорода, Санкт-Петербурга, Ростова и Новосибирска), где они могут быть рекомендованы для включения в учебные курсы лекций и практикумов.

Диссертация Новикова Валентина Владимировича соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»).

Диссертация является научно-квалификационной работой высокого уровня, в которой на основании выполненных автором исследований изучены новые объекты, относящиеся к классу клеточных комплексов кобальта и проявляющие свойства молекулярных магнитов, разработаны новые теоретические положения и предложены новые методы исследования, основанные на спектроскопии магнитного резонанса, что совокупно можно квалифицировать как новое крупное научное достижение.

Диссертант заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв был заслушан и утвержден на семинаре Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН 27 апреля 2018 г. (протокол № 207).

Отзыв составил:

В.н.с. лаборатории синтеза комплексных соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, д.х.н. Гущин Артем Леонидович

Гущин Артем Леонидович

630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3,

Тел. +7 (383) 330-9490

E-mail: gushchin@niic.nsc.ru

27 апреля 2018 г.



Подпись Гущина А.Л.
заверяю Г. Герасимова
Ученый секретарь ИНХ СО РАН
"27" 04 2018 г.

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе **Новикова Валентина Владимировича**
 «Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта»,
 представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по
 специальности 02.00.04 – *физическая химия*

Полное наименование организации	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации	ИНХ СО РАН
Почтовый индекс, адрес организации	630090, Новосибирск, проспект Ак. Лаврентьева, д. 3
Веб-сайт	http://www.niic.nsc.ru/
Телефон	(383) 330-94-90
Факс	(383) 330-94-89
Адрес электронной почты	cluster@niic.nsc.ru
Список наиболее значимых публикаций работников структурного подразделения, в котором составлен отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Abramov P.A., Zemerova T. P., Moroz N. K., Kompankov N. B., Zhdanov A. A., Tsygankova A. R., Vicent C., and Sokolov M. N. "Synthesis and Characterization of [(OH)TeNb₅O₁₈]⁶⁻ in Water Solution, Comparison with [Nb₆O₁₉]⁸⁻" // <i>Inorg. Chem.</i> 2016. V. 55. P. 1381–1389. 2. Бурдуков А.Б., Шипош Р., Первухина Н.В., Куратьева Н.В., Ельцов И.В., Вершинин М.А., Богуславский Е.Г., Кальный Д.Б., Селектор С.Л., Шокуров А.В., Волошин Я.З., Нефедов А. А. «Синтез, строение и (спектро)электрохимическое исследование электрохромного клатрохелата железа(II) с модифицированными редокс-свойствами» // <i>Макрогетероциклы.</i> 2016. Т. 9. №3. С. 257-262. 3. Pino-Chamorro J.Á., Laricheva Y.A., Guillamón E., Fernández-Trujillo M.J., Algarra A.G., Gushchin A.L., Abramov P.A., Bustelo E., Llusar R., Sokolov M.N., Basallote M.G. "Kinetics aspects of the reversible assembly of copper in heterometallic Mo₃CuS₄ clusters with 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine" // <i>Inorg. Chem.</i> 2016. V. 55. P. 9912–9922. 4. Gushchin A.L., Hernandez-Molina R., Anyushin A.V., Gallyamov M.R., Gonzalez-Platas J., Moroz N.K., Sokolov M.N. "Synthesis, structure and NMR studies of trinuclear Mo₃S₄ clusters coordinated with

- dithiophosphate and chiral carboxylate ligands" // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 7612-7619.
5. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Logvinenko V.A., Gatilov Y.V., Korolkov I.V., Shundrina I.K., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V. P. "A mononuclear iron(II) complex: cooperativity, kinetics and activation energy of the solvent-dependent spin transition" // *Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 107-120.
 6. Fomenko Y.S., Gushchin A.L., Tkachev A.V., Vasilyev E.S., Abramov P.A., Nadolinniy V.A., Syrovkashin M.M., Sokolov M.N. "First oxidovanadium complexes containing chiral derivatives of dihydrophenanthroline and diazafluorene" // *Polyhedron.* 2017. V. 135. P. 96-100.
 7. Дыбцев Д.Н., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. «Пористые металл-органические координационные полимеры на основе карбоксилатных комплексов 3d-металлов» // *Коорд. химия.* 2016. Т. 42, № 9. С. 515–531. (ОБЗОР).
 8. Abramov P.A., Vicent C., Kompankov N.B., Gushchin A.L., Sokolov M.N. "Coordination of $\{C_5Me_5Ir\}^2$ to $[M_6O_{19}]^{8-}$ (M = Nb, Ta) – Analogies and Differences between Rh and Ir, Nb and Ta" // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. P. 154–160.
 9. Adonin S. A., Rakhmanova M. I., Samsonenko D. G., Sokolov M. N., Fedin V. P. «Hybrid salts of binuclear Bi(III) halide complexes with 1,2-bis(pyridinium)ethane cation: Synthesis, structure and luminescent behavior». // *Inorg. Chim. Acta.* 2016. V. 450. P. 232–235.
 10. Babailov S.P., Stabnikov P.A., Korolkov I.V., Pervukhina N.V., Koshcheeva O.S., Chuikov I.P. "Structure and paramagnetic properties of tris-pivaloyltrifluoroacetate thulium(III) complexes with 18-crown-6 by X-ray analysis and NMR" // *Polyhedron.* 2016. V. 105. P. 178-185.
 11. Bushuev M.B., Pishchur D.P., Nikolaenkova E.B., Krivopalov V.P. "Compensation effects and relation between the activation energy of spin transition and the hysteresis loop width for an iron(II) complex" // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18, No. 25. P. 16690-16699.
 12. Gayfulin Y.M., Smolentsev A.I., Yanshole L.V., Kozlova S.G., Mironov Y.V. "Reversible redox transformations of bridging sulfide ligands within the bioctahedral rhenium cluster anions" // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. P. 4066–4075.

	<p>13. Pushkarevsky Nikolay A., Mikhail A. Ogienko, Anton I. Smolentsev, Igor N. Novozhilov, Alexander Witt, Marat M. Khusniyarov, Vladimir K. Cherkasov and Sergey N. Konchenko «Cooperative reduction by Ln^{2+} and Cp^{*-} ions: synthesis and properties of Sm, Eu, and Yb complexes with 3,6-di-<i>tert</i>-butyl-<i>o</i>-benzoquinone» // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 1269-1278.</p> <p>14. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N. “Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^4$ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands” // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 8437–8445.</p> <p>15. Schoo Ch., Klementyeva S.V., Gamer M.T., Konchenko S.N., Roesky P.W. “Samarocene oxide: from an undesired decomposition product to a new reagent” // Chem. Commun. 2016. V. 52. P. 6654-6657.</p>
--	---

Ученый секретарь
ИНХ СО РАН
Д.х.н.



Герасько О.А.