

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ИНЭОС РАН
академик Музафаров А.М.

«22» декабря 2017 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова»
Российской академии наук

Диссертация «**Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта**» выполнена в лаборатории ядерного магнитного резонанса Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН). В период подготовки диссертации соискатель, Новиков Валентин Владимирович, работал в ИНЭОС РАН в должностях старшего научного сотрудника и заместителя директора по научной работе.

В 2006 году В.В. Новиков окончил Высший химический колледж РАН при Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева с присвоенной квалификацией «химик». В 2009 году в диссертационном совете при ИНЭОС РАН он защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений «Конформационные и спиновые переходы в органических, элементоорганических и координационных парамагнитных зондах по данным спектроскопии ЯМР и ЭПР».

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Диссертационная работа В.В. Новикова посвящена 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). Актуальность исследования обусловлена широкими возможностями для практического использования соединений с магнитной бистабильностью в спинтронике, в первую очередь, для создания устройств сверхплотного хранения информации, спиновых транзисторов и элементов квантовых компьютеров.

В результате проведенной работы автором были сформулированы физико-химические основы создания нового класса мономолекулярных магнитов на основе высокоспиновых тригонально-призматических комплексов кобальта(II) и показано, что характерные для них большие величины аксиальной магнитной анизотропии и эффективного барьера перемагничивания обусловлены практически полной вырожденностью основного электронного состояния инкапсулированного иона металла в соединениях этого класса и связанным с ней вкладом орбитального момента в общий магнитный момент системы. Были сформулированы основные принципы молекулярного дизайна инкапсулирующих макрополициклических лигандов, направленные на стабилизацию заданного спинового состояния инкапсулированного иона кобальта(II). Впервые обнаружено влияние конформационного полиморфизма на величину барьера перемагничивания, что однозначно указывает на необходимость учета супрамолекулярной организации в кристаллах при оценке перспектив практического использования новых мономолекулярных магнитов.

Автором также впервые обнаружены спиновые переходы в ряду клатрохелатов кобальта(II), обладающие отрицательной кооперативностью.

Впервые экспериментально доказано, что даже очень слабые межмолекулярные взаимодействия могут приводить к стабилизации Ян–Теллеровского искажения в кристалле, полностью определяя макроскопические магнитные свойства комплекса, в том числе – возможность температурно-индуцированного спинового перехода.

В методической части диссертационной работы предложен общий подход к интерпретации спектров ЯМР парамагнитных соединений, позволяющий одновременно проводить отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР и определять характеристики их магнитной анизотропии. Разработанный подход является общим и может быть использован для широкого круга парамагнитных комплексов переходных металлов, не требует их выделения в индивидуальном состоянии и является доступным методом установления возможности использования соединений этого класса в качестве мономолекулярных магнитов. Предложенный подход позволил осуществить направленный дизайн новых мономолекулярных магнитов с очень большими барьерами перемагничивания. Показана важность учета всех возможных механизмов магнитной релаксации при анализе спиновой динамики такой системы и установлено влияние геометрии молекулы комплекса на относительные вклады этих механизмов. Также разработан новый метод измерения энергии расщепления в нулевом поле с использованием спектроскопии ЭПР термически-возбужденных состояний для соединений, обладающих очень высокой отрицательной магнитной анизотропией, которые ранее считались непригодными для регистрации спектров ЭПР.

Полученные В.В. Новиковым в ходе выполнения диссертационной работы результаты позволили сформулировать рекомендации по направленному дизайну мономолекулярных магнитов с более высокой «рабочей» температурой и с рекордными значениями барьера перемагничивания, являющегося ключевой характеристикой для их

успешного использования в спинтронике. Практическая ценность работы определяется разработкой принципов направленного дизайна функциональных материалов, в первую очередь – компонентов молекулярной спинтроники, которые могут быть перенесены и на другие молекулярные системы с практически значимыми свойствами, перспективными для создания материалов и устройств будущего. Таким образом, диссертационное исследование В. В. Новикова обладает научной новизной и практической значимостью, а представленная работа полностью соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия.

Все описанные в диссертации исследования выполнены автором лично или при его непосредственном участии. Полученные результаты и сделанные заключения достоверны, так как базируются на экспериментальных данных, полученных соискателем, и подтверждаются данными других ученых, работающих в области молекулярного магнетизма. Основные научные результаты диссертации изложены в 21 статье в отечественных и международных рецензируемых журналах, индексируемых системами Scopus и Web of Science и входящих в Перечень ВАК РФ.

Диссертация «**Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта**» Новикова Валентина Владимировича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН. Присутствовало на заседании 9 чел. (зав.лаб., д.х.н., Перегудов А.С.; зав. лаб., д.х.н., проф. Волошин Я.З.; д.х.н., Любимов С.Е.; ст.науч.сотр., к.х.н. Белов А.С.; ст.науч.сотр., к.х.н. Лебедь Е.Г.; ст.науч.сотр., к.х.н. Нелюбина Ю.В.;

науч.сотр., к.х.н. Алиев Т.М.; науч.сотр., к.х.н. Дудкин С.В.; науч.сотр., к.х.н. Павлов А.А.)

Результаты голосования: «за» - 9 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 12-2 от 21 декабря 2017 г.

Председатель коллоквиума
Зав. лаб. ЯМР ИНЭОС РАН,
д.х.н. Перегудов А.С.



А.С. Перегудов

Секретарь коллоквиума
науч.сотр., к.х.н.



А.А. Павлов