

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 (химические науки)

Спинтроника (спиновая электроника) - это одно из наиболее перспективных и современных направлений в микроэлектронике. В устройствах спинтроники, в отличие от устройств обычной электроники, энергию или информацию переносит не электрический ток, а ток спинов. В современных магнитных носителях в основе хранения информации лежит ориентация магнитных доменов. Поэтому плотность хранения информации ограничена их минимальным размером. Для преодоления этого ограничения в последние два десятилетия активно разрабатываются мономолекулярные магниты (МММ), которые потенциально могут хранить один бит информации в одной молекуле. Разработка принципов направленного дизайна молекулярных материалов с большой магнитной анизотропией – потенциальных МММ, представляет собой важнейшую задачу для создания вычислительных систем будущего. Поэтому, диссертационная работа В. В. Новикова «Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта», посвященная разработке физико-химических основ создания новых типов молекулярных магнитных материалов, с использованием клеточных комплексов с инкапсулированным ионом кобальта(II), является **перспективным и актуальным** исследованием.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, шести глав основного содержания, выводов, экспериментальной части, перечня формул, рисунков, схем и таблиц. Список литературы содержит 273 наименований. Материал диссертации изложен на 286 страницах и содержит 127 рисунков, 6 схем и 24 таблицы.

Во **введении** описана актуальность проблемы, цель и задачи исследования, а также научная новизна и практическая значимость. **Целью исследования** называется разработка 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). Для достижения цели автор ставит пять задач. Научная новизна работы заключается в том, что полученные в ходе выполнения настоящей работы результаты позволили сформулировать рекомендации по направленному дизайну мономолекулярных магнитов с более высокой «рабочей» температурой и с рекордными значениями барьера перемагничивания, являющегося ключе-

вой характеристикой для их успешного использования в спинтронике. Практическая значимость 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.

Первая глава – обзор литературы. Особенно следует отметить качество литературного обзора. Эта глава состоит из пяти разделов и содержит не только сведения о полученных в мире результатах, но и основные понятия, и теоретические представления о мономолекулярном магнетизме. В частности описаны основные механизмы магнитной релаксации в МММ, физические методы изучения МММ, потенциальное применение МММ для создания устройств молекулярной спинтроники. Считаю, что эта глава может лечь в основу курса лекций для обучения студентов химических факультетов. Как логическое завершение этой главы, приводится обоснование выбора клеточных комплексов кобальта(II) как перспективных платформ для получения новых МММ.

Вторая глава описывает применение спектроскопии ЯМР для исследования парамагнитных соединений, и, в частности, МММ. Наличие парамагнитного центра в комплексе приводит к сильному смещению сигналов магнитных ядер молекулы в спектрах ЯМР за счет их сверхтонкого взаимодействия с неспаренными электронами. Сверхтонкое взаимодействие может быть представлено в виде двух слагаемых: изотропного контактного вклада, возникающего в результате перераспределения электронной спиновой плотности с парамагнитного центра на другие атомы молекулы, и псевдоконтактного вклада, обусловленного диполь–дипольным взаимодействием магнитных моментов ядра и неспаренного электрона. Диполь–дипольная природа псевдоконтактного сдвига может приводить к большим химическим сдвигам на значительных расстояниях от парамагнитного центра. Кроме того, величина псевдоконтактного сдвига зависит от расположения ядер в пространстве и, таким образом, несет в себе структурную информацию. Так, для парамагнитных центров с аксиальной анизотропией магнитной восприимчивости, величина псевдоконтактного сдвига определяется значением аксиальной анизотропии тензора магнитной восприимчивости. Температурная зависимость этого значения, для иона с конфигурацией d^7 в высокоспиновом состоянии, определяется энергией расщепления в нулевом поле D . Последняя напрямую связана с барьером обращения намагниченности в случае МММ. Таким образом, для перспективных мономолекулярных магнитов должны наблюдаться очень большие значения псевдоконтактных сдвигов в спектрах ЯМР. Несмотря на ограничения предложенного подхода, анализ парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР не требует наработки значительного количества вещества, его очистки и даже выделения его из реак-

ционной массы, т.к. сигналы потенциальных МММ наблюдаются в тех областях спектра, в которых сигналы от других соединений обычно отсутствуют. Таким образом, предложенный подход, использующий спектроскопию ЯМР, позволяет быстро и надежно оценить является ли новое парамагнитное соединение мономолекулярным магнитом.

Третья глава диссертации посвящена магнитным свойствам низкоспиновых клатрохелатов кобальта(II). В первую очередь, описано строение клатрохелатов кобальта и способы функционализации комплекса (апикальная и реберная) как метод модификации его строения. Показано, что все полученные клатрохелаты (кроме гексагалогеноклатрохелатов кобальта(II)) низкоспиновые во всем диапазоне температур. Описаны и интерпретированы спектры ЭПР комплексов в растворе и, для ряда комплексов, в диамагнитно разбавленных монокристаллах. Симуляция спектров ЭПР, зарегистрированных для различных ориентаций монокристалла относительно магнитного поля, позволила не только однозначно определить параметры g -тензора и тензора СТС, но и позиционировать их в молекулярной системе координат. Обнаружено, что необычное проявление эффекта Ян-Теллера, связанное с тригонально-призматическим окружением, приводит к нехарактерным для низкоспинового иона кобальта(II) магнитным тензорам. На основании спектров ЯМР сделан ряд выводов об особенностях распределения спиновой плотности в ряде клатрохелатов кобальта(II) (за исключением гексагалогенозамещенных клатрохелатов).

В **четвертой главе** автор описывает особенности спинового перехода в гексагалогеноклатрохелатах кобальта(II). В зависимости от природы апикальных заместителей все полученные соединения можно разделить на две основные группы – комплексы, для которых спиновый переход не полностью завершен при комнатной температуре, и комплексы, для которых высокоспиновое состояние является основным. Изучено влияние решетки (в широком смысле этого слова) на параметры спин-кроссовера. Получена температурная зависимость высокоспиновой фракции температурно-индуцированного спинового перехода для ряда образцов с различной степенью упорядоченности – от монокристалла до разбавленного раствора. Показано, что в наиболее «мягких» решетках (раствор, мелкокристаллический образец) температура перехода ниже, а переход проходит в меньшем интервале температур. Причина столь необычного эффекта, названного автором отрицательной кооперативностью, заключается в особенностях кристаллической упаковки, которая стабилизирует Ян-Теллеровское искажение центрального иона за счет межмолекулярных взаимодействий, что приводит к увеличению барьера перехода в высокоспиновое состояние.

В **пятой главе** рассматривается применение спектроскопий ЯМР и ЭПР для исследования гигантской магнитной анизотропии высокоспиновых гексахлороклатрохелатов

кобальта(II). Анализ парамагнитных сдвигов в спектрах ЯМР и сигналов ЭПР высокоспиновых комплексов кобальта(II) дали возможность в ряде случаев обнаружить большие отрицательные величины энергии расщепления в нулевом поле. К большому отрицательному значению энергии расщепления в нулевом поле для высокоспинового иона кобальта с электронной конфигурацией d^7 приводит его тригонально-призматическое окружение, в котором на вырожденных несвязывающих d_{xy} и $d_{x^2-y^2}$ орбиталях иона металла находятся три электрона, обуславливающие значительный орбитальный вклад в магнитный момент.

Последняя, **шестая глава** посвящена описанию ряда мономолекулярных магнитов, полученных на основе тригонально-призматических бор-сшитых триспирозол(пиридин)оксиматных комплексов с инкапсулированным ионом кобальта(II). Это «клеточные» комплексы кобальта, которые, строго говоря, нельзя назвать клатрохелатами, поскольку вторым связывающим звеном, наряду с бором, выступает противоион. Обнаружено, что ряд комплексов имеет рекордные значения энергии расщепления в нулевом поле, что делает их одними из лучших МММ на основе 3d-переходных металлов. Хотя спиновая динамика этих комплексов исследована различными методами, метод с использованием спектроскопии ЯМР, предложенный автором, позволяет быстро оценить энергию расщепления в нулевом поле – основной параметр, определяющий барьер перемагничивания. Изучены процессы релаксации намагниченности. Обнаружено, что для большинства полученных МММ эффективная величина барьера перемагничивания заметно меньше, чем предсказанная как $U = 2|D|$ из-за наличия побочных механизмов релаксации намагниченности. Сравнивая релаксацию в комплексах с хелатирующими пирозолоксиматными фрагментами и пиридиноксиматными, автор делает вывод о том, что увеличение жесткости клеточного лиганда, приводящей к стабилизации симметричной тригонально-призматической геометрии, ведет к получению МММ с улучшенными магнитными характеристиками.

По **результатам работы** сформулированы семь выводов, их обоснованность и достоверность сомнений не вызывает. Содержание выводов соответствует поставленным задачам. **Автореферат** отражает основное содержание диссертации. Материалы диссертации были представлены автором в докладах на 2-х российских и 10-ти международных конференциях. По материалам работы опубликована 21 статья в международных изданиях.

Диссертация хорошо оформлена, написана грамотным, понятным языком, что, впрочем, не исключает наличия ошибок, опечаток и неудачных выражений. Вот некоторые из них:

стр. 85. «Полученные для них спектры ЭПР (Рис. 23) практически идентичны и характеризуются слегка ромбичным g-фактором и значительной ромбичностью тензора сверхтонкой структуры (СТС)...». Понятие «ромбический» обозначает трехмерность тензора. Это не качественное прилагательное.

стр. 86. «...уширение формы линии...» Вероятно, имеется в виду изменение формы линии, связанное с ее уширением.

стр. 104. «В первом случае для некоторых образцов на кривой спинового перехода наблюдались аномалии...» Подразумевается кривая температурной зависимости магнитного момента.

стр. 110. «Рис. 44. Температурная зависимость ЭПР спектров мелкокристаллического образца комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BCH}_3)_2$ **10** в толуоле». Речь идет о мелкокристаллическом образце.

стр. 146. «Подобно ранее описанному тригональному призматическому гексахлорокобальта(II) [173; 192]...» Пропущено слово.

стр. 117. «Так, спектр ЭПР мелкокристаллического образца оставался анизотропным даже при температуре, превышающей 200 К (Рис. 50), в то время как в растворе анизотропия полностью исчезала уже при 160 К». Спектр ЭПР кристаллического образца по определению анизотропный, поскольку кристаллическая решетка исключает вращение молекул, которое могло бы усреднить спектр до изотропного. В данном случае, вероятно, ширина линии стала больше протяженности спектра, поэтому он выглядит как изотропный. Что касается раствора, то 160 К это температура близкая к температуре стеклования толуола, поэтому выше ее спектр становится изотропным вследствие молекулярного вращения.

Единственное **замечание** по содержанию относится к введению автором понятия отрицательная кооперативность. На стр. 113-114 автор пишет: «Сравнение кривых спиновых переходов для комплекса $\text{Co}(\text{GmCl}_2)_3(\text{BCH}_3)_2$ в его монокристалле и в мелкокристаллических (с разной степенью дисперсности) образцах, а также в растворе (Рис. 48) свидетельствует об уменьшении температуры спинового перехода и увеличении наклона кривой спинового перехода при разрушении кристаллической решетки. Иными словами, наблюдается отрицательная кооперативность, т.е. стабилизация низкоспинового состояния комплекса в кристалле». На мой взгляд, на графике (Рис. 48) протекание спиновой конверсии в твердой фазе наиболее адекватно отражает кривая, полученная из температурной зависимости намагниченности - данные магнитометрии для мелкокристаллического образца. Она напрямую отражает высокоспиновую фракцию. Зависимость, полученная из анализа параметров анизотропных смещений, отражает то, как решетка реагирует на про-

течение твердотельной мономолекулярной реакции спиновой конверсии. Т.е. эта зависимость характеризует структурный фазовый переход, связанный со спиновой конверсией и поэтому, оценивать высокоспиновую мольную фракцию по этой зависимости не совсем корректно. Тем более с учетом того, что автор на стр. 107 пишет о том, что полная инкапсуляция иона кобальта жестким макроциклическим лигандом обеспечивает слабую зависимость формы и размера их молекул от спинового состояния иона металла. Далее приводятся две зависимости, полученные из интегрирования сигналов ЭПР мелкокристаллического порошка и раствора комплекса. Сравнить зависимости, полученные разными методами (ЭПР, РСА и магнитометрия), не совсем корректно. Уверен, что если сюда (Рис. 48) добавить температурную зависимость высокоспиновой фракции, полученную из данных, например, электронной спектроскопии, она бы тоже отличалась от всех остальных. Сравнить можно данные ЭПР для порошка и раствора. Между ними разница, безусловно, есть. Но никакой кооперативности в растворе быть не может. Поэтому введение термина «отрицательная кооперативность» в данном случае излишне. Корректное сравнение – это сравнение спектров ЭПР в порошке и в растворе. Разницу между ними автор вполне обосновано объяснил ниже: «барьер, связанный с переходом в высокоспиновое состояние, в кристалле увеличен за счет стабилизации одной из Ян–Теллеровских искаженных конфигураций кристаллической решетки».

Сделанные замечания не затрагивают принципиальной сути работы и не подвергают сомнению достоверность сделанных выводов.

Считаю, что по актуальности, новизне полученных результатов, значимости для фундаментальной науки и практики, объему проведенных исследований диссертационная работа Новикова Валентина Владимировича представляет собой исследование, в котором систематически изучен ряд важнейших проблем, связанных с физической химией, а именно с разработкой 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 кобальта(II).

Таким образом, диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований клеточных комплексов кобальта разработаны теоретические положения по направленному дизайну мономолекулярных магнитов с более высокой «рабочей» температурой и с рекордными значениями барьера перемагничивания, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует требованиям п. 9 «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 по специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки), а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

27 апреля 2018 года

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник ИМХ РАН,
доктор химических наук,

М. П. Бубнов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-445, ул. Тропинина, д. 49

Эл. почта: bmp@iomc.ras.ru

Тел. +7 (831) 462-76-82

Подпись М. П. Бубнова заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

к. х. н.

27 апреля 2018 года



К. Г. Шальнова

Сведения об оппоненте

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 (химические науки)

Фамилия Имя Отчество	Бубнов Михаил Павлович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.08 – химия элементоорганических соединений 02.00.04 – физическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук, химия элементоорганических соединений, физическая химия
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	603950, г. Нижний Новгород, ГСП-445, ул. Тропинина, д. 49
Телефон	+7(831) 462-76-82
Адрес электронной почты	bmp@iomc.ras.ru
Список основных публикаций официально оппонента по теме диссертации за последние пять лет (не более 15-ти публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alexey A. Zolotukhin, Michael P. Bubnov, Alla V. Arapova, Georgy K. Fukin, Roman V. Rumyantsev, Artem S. Bogomyakov, Alexander V. Knyazev, Vladimir K. Cherkasov, The valence tautomeric interconversion in bis-dioxolene cobalt complex with imino-pyridine functionalized by TEMPO moiety. Phase transition coupled with monocrystals destruction. <i>Inorg. Chem.</i> 2017, 56, 14751–14754 2. K.A. Kozhanov, M.P. Bubnov, I.A. Teplova, G.A. Abakumov, V.K. Cherkasov, Carbonyl o-semiquinonato rhodium complexes with diphosphine ligands. Effect of diphosphine bite angle on reactivity and dynamic processes in their coordination sphere. EPR study. <i>Journal of Molecular Structure</i> 2017, 1147, 541-548 3. Michael P. Bubnov, Irina A. Teplova, Eugenia A. Kopylova, Konstantin A. Kozhanov, Artem S. Bogomyakov, Marina V. Petrova, Vitaly A. Morozov, Victor I. Ovcharenko,

Vladimir K. Cherkasov, Ferromagnetic Coupling in the Heterospin Bis-Catecholato–Manganese(IV) Complex with Pyridine Substituted by Nitronyl Nitroxide. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 2426–2431

4. Michael Bubnov, Anna Cherkasova, Irina Teplova, Eugenia Kopylova, Georgy Fukin, Maxim Samsonov, Artem Bogomyakov, Sergey Fokin, Galina Romanenko, Vladimir Cherkasov, Victor Ovcharenko, Bis-*o*-semiquinonato nickel complexes with pyridine and pyridine modified by nitronyl-nitroxide moiety. *Polyhedron* 119 (2016) 317–324

5. Michael P. Bubnov, Nina A. Skorodumova, Alla V. Arapova, Natalia N. Smirnova, Maxim A. Samsonov, Georgy K. Fukin, Vladimir K. Cherkasov, Gleb A. Abakumov, Lattice-Modulated Phase Transition Coupled with Redox-Isomeric Interconversion of *o*-Semiquinone-Catecholato into Bis(*o*-semiquinonato) Cobalt Complexes. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 7767–7773

6. Alexey A. Zolotukhin, Michael P. Bubnov, Artem S. Bogomyakov, Natalia A. Protasenko, Georgy K. Fukin, Ivan D. Grishin, Vladimir K. Cherkasov, Binuclear bis(*o*-semiquinonato)cobalt(II) complexes with bridging tetradentate N-donor ligand. *Inorganica Chimica Acta* 440 (2016) 16–20

7. Michael Bubnov, Nina Skorodumova, Alla Arapova, Natalya Smirnova, Artem Bogomyakov, Maxim Samsonov, Vladimir Cherkasov and Gleb Abakumov, New bis-*o*-semiquinonato cobalt complexes with 1,10-phenanthroline ligands. *Polyhedron* 85 (2015) 165–171

8. А. В. Арапова,, М. П. Бубнов, Н. Н. Смирнова, А. В. Маркин, И. А. Летянина, Н. А. Скородумова, А. С. Богомяков, Г. А. Абакумов, Термодинамические свойства *o*-семихинонового комплекса кобальта с ди-(2-пиридил)амином в интервале от Т-0 до

370 К. Журн. физ. химии. 2014, 88, №1, 5.
8. М. Р. Bubnov, N. A. Skorodumova, A. A. Zolotukhin, A. V. Arapova, E. V. Baranov, A. Stritt, A. Ünal, A. Grohmann, F. W. Heine-
mann, A. S. Bogomyakov, N. N. Smirnova, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, Novel
Dinuclear Redox-isomeric Complexes with a
Tetrapodal Pyridine-based Ligand. Z. Anorg.
Allg. Chem., 2014, 640, (11), 2177–2182

Сведения заверяю

Ученый секретарь ИМХ РАН

к. х. н.

27 апреля 2018 года

К. Г. Шальнова

