

# ОТЗЫВ

## официального оппонента на диссертационную работу

### Васильева Павла Николаевича

**«Молекулярные магнетики на основе пиразинкарбоксилатов, тиоцианатов и нитратов диспрозия и иттербия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. - «Физическая химия» (химические науки)**

Молекулярный магнетизм — бурно развивающееся научное направление последних лет. На его основе появились идеи создания различных функциональных магнитных материалов, таких как мономолекулярные магниты, спиновые переключатели, кубиты и другие. Уникальные свойства таких материалов определены на молекулярном уровне, то есть свойствами входящих в состав молекул. Хотя не все перечисленные материалы применяются на практике на сегодняшний день, их перспективы многообещающие. Так, мономолекулярные магниты (SMM) можно использовать как устройства сверхплотного хранения и обработки информации, спиновые транзисторы, элементы квантовых компьютеров. Несмотря на значительный прогресс в области дизайна новых SMM, не все представители этого класса могут похвастаться химической стабильностью на воздухе, устойчивой работой при высоких температурах, простым доступом к изменению квантового состояния SMM в рамках работы молекулярного устройства. Таким образом, создание новых SMM и выявление закономерностей их направленного синтеза являются, без сомнения, актуальными научными задачами.

На решение именно таких задач направлена диссертационная работа Васильева Павла Николаевича «Молекулярные магнетики на основе пиразинкарбоксилатов, тиоцианатов и нитратов диспрозия и иттербия». **Научная новизна** работы состоит в разработке методик синтеза ряда новых SMM на основе комплексов диспрозия и иттербия. Их магнитные свойства детально изучены и объяснены при помощи современных физико-химических методов. Раскрыты некоторые магнетоструктурные корреляции, важные для направленного дизайна SMM в будущем, что составляет **практическую значимость** работы.

Диссертация Васильева П.Н. имеет классическую структуру: текст состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, списка сокращений и приложения. Работа содержит 92 рисунка и 17 таблиц. Список литературы насчитывает 165 наименований. Диссертация написана грамотным языком, не имеет большого количества опечаток и достаточно легко читается.

**Во введении** раскрывается актуальность исследования мономолекулярных магнитов, как класса магнитных функциональных материалов, обосновывается выбор конкретных лигандов и металлов для создания новых SMM. Далее сформулированы цели и задачи работы, ее актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

**Литературный обзор** затрагивает явление мономолекулярного магнетизма комплексов лантанидов и является достаточно всеобъемлющим в части теоретических представлений данного феномена и методов исследования. Настоящий образ имеет массу достоинств, выгодно отличающих его от других подобных работ. Во-первых, автор начинает обзор с подробного рассмотрения явления магнетизма в целом, а потом последовательно переходит к молекулярному магнетизму. Это не только демонстрирует **высокую квалификацию** диссертанта и его глубокое понимание изучаемых явлений, но и позволяет рекомендовать данный обзор для неспециалистов в области молекулярного магнетизма. Во-вторых, особое внимание уделено проблемам практической реализации устройств на базе мономолекулярных магнитов (SMM). В частности, разобраны примеры использования SMM в качестве молекулярного транзистора, используемого для измерения одиночного спина. Таким образом, автору хорошо удалось показать **практическую значимость** данного направления науки. В-третьих, подробно обсуждается вопрос рационального дизайна новых эффективных SMM. В частности, рассматриваются наиболее важные структурные факторы и их влияние на магнитные свойства, такие как симметрия и потенциал лигандного поля.

Также следует отметить, что большинство цитируемых источников относятся к статьям в высокорейтинговых журналах, вышедших в свет в последнее десятилетие, что говорит об **актуальности** обсуждаемой информации и всего направления мономолекулярных магнитов в целом.

В **экспериментальной части** подробно описаны синтетические методики получения исследуемых комплексов, а также физико-химические методы установления их состава и строения. Отдельное внимание уделено магнитометрии, как основному методу исследования в диссертационной работе.

В главе «**Обсуждение результатов**» описаны основные результаты, полученные в ходе выполнения работы. Объекты исследования сгруппированы по типу лиганда и металла комплекса. Для каждой группы выделен раздел в рамках настоящей главы, каждый из которых оформлен единообразно: первая часть посвящена синтезу комплексов, а вторая – исследованию магнитных свойств.

**В разделе 4.1.** описан синтез пяти новых моноядерных тиоцианатов диспрозия с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином. Структуры всех комплексов подтверждены методов рентгеноструктурного анализа. Определены времена релаксации намагниченности этих комплексов в нулевом и приложенном полях. Установлены значения энергетических барьеров перемагничивания, которые составили порядка десятков Кельвинов. Наблюдаемые магнитные свойства объяснены с точки зрения электростатической модели Чилтона, которая позволила удовлетворительно описать тенденцию изменения свойств при изменении строения.

**В разделе 4.2.** подобно предыдущему разделу описываются синтез и магнитные свойства нескольких новых комплексов — моноядерных пиразинкарбоксилатов-ацетилацетонатов диспрозия и иттербия. Одним из наиболее интересных результатов является рекордный барьер перемагничивания комплекса 7 среди любых ранее известных карбоксилатных комплексов иттербия. О причинах такого поведения выдвинуты лишь предположения, но детальные причины этого результата не обсуждаются.

**В разделе 4.4.** обсуждаются синтез и магнитные свойства восьми новых гетерометаллических комплексов, объединяющих ион лантанида (Dy или Yb) и ион 3d-металла (Zn или Ni). Установлено, что все комплексы являются изоструктурными, что создает возможность для изучения влияния магнитных взаимодействий между металлами на магнитные свойства в отрыве от других факторов. Было показано, что даже на расстояниях около 7 Å наличие парамагнитного металла (Ni) значительно влияет на характеристики комплекса как SMM, хотя обычно считается, что столь дальние контакты оказывают слабое влияние.

В **приложение** вынесены все основные кристаллографические данные, а также дополнительные таблицы и рисунки.

Таким образом можно заключить, что диссертационная работа Васильева П.Н. представляет собой цельное законченное научное исследование в области молекулярного магнетизма. Важным достоинством работы является объединение как синтетической работы по получению новых координационных комплексов, так и применение наиболее современных магнитных методов для исследования их магнитных свойств. Все части работы выполнены на высоком научном уровне, а достоверность результатов не вызывает сомнений. В частности, структуры всех полученных соединений подтверждены рентгеноструктурным анализом. В части исследования магнитных свойств диссертант не только определяет различные магнитные характеристики (время релаксации

намагниченности, барьер перемагничивания), но и моделирует полученные значения, чтобы определить вклад механизмов протекающей релаксации. Васильев П.Н. показал, что владеет методом магнитометрии на высоком профессиональном уровне, применяя ее в разных вариациях для решения разнообразных задач диссертационного исследования. Кроме того, исследуется взаимосвязь между наблюдаемыми свойства и строением лигандного окружения, что крайне важно для будущего направленного дизайна молекулярных магнетиков.

Представленная к защите диссертация не имеет существенных недостатков, препятствующих успешной защите. Тем не менее, следует сделать несколько замечаний по работе, а также обратить внимание на ряд неточностей и опечаток.

### **Замечания**

- 1) В литературном обзоре рассматриваются в основном комплексы Dy и Yb, что логично, так как именно этим комплексам посвящена диссертационная работа. Тем не менее, было бы желательно провести сравнение и с комплексами других лантанидов и 3d-металлов. Так, например, упущены из виду некоторые яркие представители мономолекулярных магнитов, обладающие высокими температурами блокировки намагниченности.
- 2) Вызывает вопросы вывод на стр. 62 о перспективах изучения комплексов иттербия как мономолекулярных магнитов, ведь в подавляющем большинстве случаев они уступают по своим магнитным характеристикам комплексам других лантанидов, таких как диспрозий и тербий. Было бы замечательно привести еще и другие причины перспективности комплексов иттербия, помимо только лишь недостатка исследований в этом направлении.
- 3) В экспериментальной части в разделе 3.4 уравнения (7) и (8) не объясняются и не выводятся. Если это стандартные выражения, используемые при описании данных магнитометрии, следовало бы привести ссылку. Также опущена информация о том, как обрабатывались данные магнитометрии в переменном магнитном поле.
- 4) В разделе 4.1. времена релаксации намагниченности комплекса 4 в нулевом поле описываются двумя механизмами (Орбаховский и туннелирование), а в приложенном поле — тремя (Орбаховский, прямой и Рамановский). Приложенное поле обычно подавляет квантовое туннелирование, но не влияет на другие механизмы. Непонятно почему было решено учитывать прямой и Рамановский механизмы в одном случае и не учитывать в другом.

### **Неточности**

- 1) Стр. 8. Автор использует неудачную формулировку: "спин электронов в атомах вносит наибольший вклад в общий магнетизм системы, вклад от орбитального углового момента электрона существенно меньше". Однако далее автор использует концепцию полного углового момента  $J = S + L$ , где орбитальный момент может вносить существенный вклад.
- 2) Стр. 8. "Магнитные диполи ("спины") при наложении внешнего магнитного будут направлены параллельно силовым линиям внешнего магнитного поля". В реальности только маленькая доля диполей будет направлены таким образом, поэтому данную формулировку следовало бы дополнить словом "частично".
- 3) Стр. 20. В обсуждении уравнения (3) указано, что "значение параметра расщепления в нулевом поле  $D$  неявно зависит от общего спина системы", однако, в самом уравнении зависимость вполне явная, так как в нем фигурируют обе величины  $D$  и  $S$ . Также в уравнении (3) отсутствуют обозначения величин.
- 5) Стр. 22. "прибор ... регистрирует изменение момента  $dM$ ". Дифференциал здесь неуместен - следовало написать " $\Delta M$ ".

## Опечатки

Пропущен раздел 4.3.

Стр. 9, последняя строка. Слово "объектами" лишнее.

Стр. 29. "отетить" вместо " отметить".

Стр. 30. Нет закрывающей скобки.

Стр. 30. "началось" вместо "началась".

Стр. 50. Скорее всего перепутана нумерация формул: вместо уравнения (6) фигурирует уравнение (3).

Указанные замечания носят локальный характер и **не умаляют достоинства работы**.

Автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации. Основные результаты работы опубликованы в 12 печатных работах, в том числе 3 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России и Учёным советом ИОНХ РАН, и 9 тезисах докладов. Диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. – физическая химия.

По актуальности, новизне и значимости полученных результатов диссертационная работа Васильева П.Н. отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п.9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от 28.08.2017) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук.

Автор Васильев Павел Николаевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия (химические науки).

Павлов Александр Александрович, кандидат химических наук по специальностям 02.00.08 (элементоорганическая химия) и 02.00.04 (физическая химия), старший научный сотрудник лаборатории ЯМР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, Ул. Вавилова, 28

Тел.: +7 (916) 075-89-39

e-mail: alex90pavlov@mail.ru



/Павлов А.А./

12 декабря 2022 г.

Подпись Павлова А.А. удостоверяю,

Ученый секретарь ИНЭОС РАН,

К.х.н. Гулакова Е.Н.



Председателю  
диссертационного совета  
01.4.004.93  
Академику Еременко И.Л.

Я, Павлов Александр Александрович, согласен выступить официальным оппонентом по диссертации Васильева Павла Николаевича на тему: «Молекулярные магнетики на основе пиразинкарбоксилатов, тиоцианатов, нитратов диспрозия и иттербия» по специальности 1.4.4 – физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук. Согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело и их дальнейшую автоматизированную обработку.  
Совместных публикаций по теме диссертации с соискателем не имею.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

Фамилия, имя, отчество (последнее - при наличии) официального оппонента	Павлов Александр Александрович
Ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименования отрасли науки, научных специальностей, по которым им защищена диссертация, дата присуждения ученой степени.	Кандидат химических наук (1.4.4 – физическая химия), дата присуждения ученой степени – 15.10.2015 г.
Ученое звание, дата присвоения ученого звания	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента на момент представления им отзыва в диссертационный совет, и занимаемая им в этой организации должность (в случае осуществления официальным оппонентом трудовой деятельности)	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, старший научный сотрудник
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Pavlov A. A. et al. A Synergy and Struggle of EPR, Magnetometry and NMR: A Case Study of Magnetic Interaction Parameters in a Six-Coordinate Cobalt (II) Complex

- //Inorganic Chemistry. – 2020. – T. 59. – №. 15. – C. 10746-10755.
2. Pavlov A. A. et al. Detailed electronic structure of a high-spin cobalt (II) complex determined from NMR and THz-EPR spectroscopy //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – T. 21. – №. 16. – C. 8201-8204.
3. Pavlov A. A. et al. Analysis of reduced paramagnetic shifts as an effective tool in NMR spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – T. 24. – №. 2. – C. 1167-1173.
4. Pankratova Ya A. et al. High-Spin Cobalt(II) Complex with Record-Breaking Anisotropy of the Magnetic Susceptibility According to Paramagnetic NMR Spectroscopy Data // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2021. – T. 47. – №. 1. – C. 10-16.
5. Nikovskiy I. et al. Towards molecular design of spin-crossover complexes of 2, 6-bis (pyrazol-3-yl) pyridines //Chemistry–A European Journal. – 2020.
6. Pavlov A et al, Trigonal Prismatic Cobalt(II) Complex as a Single Molecule Magnet with a Reduced Contribution from Quantum Tunneling// ChemPhysChem. – 2019–T.20. – №.8.– C.1001-1005.
7. Novikov V. V. et al. Influence of Polymorphism on the Magnetic Properties of Single-Molecule Magnets According to the Data of EPR Spectroscopy in the Terahertz Range //Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2020. – T. 46. – №. 11. – C. 756-761.

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Лаборатории ядерного магнитного резонанса  
Института элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмиянова РАН



/Павлов А.А.

02.11.2022

Подпись Павлова А.А. заверяю  
Ученый секретарь Института  
элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмиянова РАН  
Кандидат химических наук



/Гулакова Е.Н.