

У Т В Е Р Ж Д АЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор



М.В.Федин

«7» декабря 2022 г.

О Т З Ы В

**ведущей организации на диссертацию 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

Диссертационная работа П.Н. Васильева посвящена получению и комплексному магнетохимическому исследованию новых комплексов диспрозия и иттербия, а именно, пиразинкарбоксилатов-ацетилацетонатов, тиоцианатов и нитратов. Данные соединения представляют собой примеры относительно нового класса функциональных материалов, молекулярных магнетиков (SMM), имеющих перспективу применения в устройствах высокоплотного хранения информации, квантовой и спиновой электронике. Координационные соединения на основе ионов $4f$ -элементов с нечетным числом электронов (крамерсовых) пользуются наибольшим интересом вследствие бистабильности их основного состояния, благодаря которому у данного вида комплексов почти всегда можно ожидать медленную магнитную

релаксацию. Однако, несмотря на то, что публикаций на тему молекулярного магнетизма комплексов, образованных крамерсовыми ионами лантанидов в мире довольно много, моноядерным комплексным соединениям на основе Yb^{3+} уделяется намного меньше внимания. Таким образом, поиск новых моноядерных соединений малоизученных крамерсовых ионов лантанидов с большими временами магнитной релаксации и высокими энергетическими барьерами по-прежнему является **актуальной научной задачей**.

Выбранная тема исследования сформулирована во **введении** и подкреплена **литературным обзором**, где Васильев П.Н. рассматривает историю и развитие научных исследований моноядерных молекулярных магнетиков на основе диспрозия и иттербия. Автор подробно описал теоретические аспекты молекулярного магнетизма и влияния особенностей строения комплексных соединений на свойства SMM. Среди множества классов изучаемых соединений автор выбрал для подробного научного анализа карбоксилатные, тиоцианатные и нитратные производные диспрозия и иттербия. Выявленные проблемы диссертант осветил в литературном обзоре и на основе сжатого анализа литературы, сформулировал **цели и задачи диссертационной работы**.

Третья глава диссертации посвящена методике синтеза объектов исследования и эксперимента. Для каждого соединения подтверждались структура и состав комплексов методами физико-химического анализа. Магнетохимическая чистота полученных соединений подтверждалась с помощью магнетометрии в статическом режиме, а релаксационные характеристики определялись измерениями динамической магнитной восприимчивости на прецизионном приборе Quantum Design PPMS-9.

Широкий комплекс использованных методик исследования соответствует современным требованиям к постановке научного эксперимента. Можно констатировать, что в **работе использована**

современная аппаратура, а квалифицированное ее применение обуславливает корректное решение поставленных в работе задач.

В четвертой главе обсуждаются основные результаты диссертационного исследования. Каждый класс соединений описан в отдельном разделе главы, где автор приводит важнейшие релаксационные характеристики исследованных соединений, такие как энергетический барьер и времена релаксации. Полученные значения подтверждаются расчетами и анализируются с точки зрения структурных особенностей.

К наиболее интересным и значимым с научной и практической точек зрения результатам, полученным в диссертационной работе, следует отнести следующее

1) Впервые получены тиоцианатные комплексы диспрозия, которые проявляют медленную магнитную релаксацию. Показано, что ось магнитной анизотропии в $[Nbpy][Dy(NCS)_4(bpy)_2] \cdot H_2O$ совпадает с прямой, соединяющей два соседних заряженных атома донорных лигандов, что подтверждает определяющее влияние геометрии координационного окружения на магнитную анизотропию.

2) Комплекс $[Yb(acac)_2(PyrCOO)(H_2O)_2]$ на момент опубликования результатов имел наивысший энергетический барьер среди карбоксилатов Yb^{3+} и среди соединений на основе иттербия в целом за счет оптимального в смысле магнитной анизотропии лигандного окружения ионов иттербия.

3) Переход от $[Ln(acac)_2(PyrCOO)(H_2O)_2]$ к $[Ln(acac)_2(PyrCOO)phen]$ приводит к увеличению энергетического барьера диспрозиевого производного практически в два раза. Наблюдаемый эффект обусловлен заменой двух молекул воды на более жесткий 1,10-фенантролин, что привело к изменению координационного окружения с двухшапочно-тригонально-призматического на квадратно антипризматическое, которое является наиболее оптимальным для получения SMM с улучшенными характеристиками.

4) По результатам подробного изучения гетерометаллических нитратов диспрозия и иттербия с никелем и цинком показано, что межмолекулярные взаимодействия могут влиять на магнитную анизотропию комплексов на расстояниях до 7 Å, тем самым демонстрируя важность учета влияния межмолекулярных взаимодействий на магнитные свойства мономолекулярных магнитов даже в случае, казалось бы, больших 5-7 Å межмолекулярных расстояний.

Резюмируя, можно утверждать, что автором работы разработаны фундаментальные принципы дизайна нового класса магнитоактивных функциональных материалов. Также автором было показано, что введение диамагнитных ионов непосредственно в катионную частицу позволяет точно контролировать параметры магнитного разбавления парамагнитных ионов, чего нельзя достичь при традиционном диамагнитном разбавлении.

Диссертационная работа содержит минимальное количество опечаток, материал изложен лаконично и понятно. Однако, ряд предложений целесообразно написать иначе с целью более четкого изложения доносимого смысла. В пример можно привести следующие отрывки диссертации:

(1) Страница 67. «Парамагнитные компоненты магнитной восприимчивости χ были определены с учетов диамагнитного вклада, оцененных по аддитивной схеме Паскаля, вкладов упаковки и минерального масла.»

(2) Страница 99. «Магнитный сигнал относительно трудно увидеть в спектре поглощения, поскольку он перекрывается с сигналами, которые не реагируют на магнитное поле. Однако в спектрах, разделенных на магнитное поле (MDS, magnetic division spectra) это четко прослеживается.»

Ознакомление с материалами диссертационного исследования не вызывает замечаний по его существу. При ознакомлении с экспериментальными данными возник следующий вопрос технического характера. Процесс получения магнитных характеристик исследуемых

соединений предусматривает процедуру продувки камеры с образцом с целью замещения воздуха, попадающего из атмосферы при позиционировании образца, на газообразный гелий. Особое внимание при этом следует обращать на кислород, являющийся парамагнитной молекулой, остатки которого в камере образца могут вносить вклад в измеряемые магнитные характеристики. Понятно, что в случае штатной работы оборудования атмосферных газов в измерительной камере не должно быть. Но как влияет триплетный кислород на измерения, если по каким-то техническим причинам он все-таки окажется в остаточном количестве в камере магнитометра? Например, на кривой комплекса $[Dy(acac)_2(PyrCOO)(phen)]$ можно увидеть незначительную особенность в области температур 70-75 К (рисунок 79). Может ли эта особенность быть следствием присутствием в камере триплетного кислорода?

Отмеченные недостатки не принципиальны и не влияют на общую высокую оценку представленной работы. В целом диссертация Васильева П.Н. выполнена на высоком научном уровне и представляет собой **законченное исследование** в области физической химии, в ходе которого получены важные с фундаментальной точки зрения и полезные для практики данные по физико-химическим, структурным и магнитным характеристикам координационных соединений диспрозия и иттербия.

Избранный автором подход к постановке эксперимента хорошо обоснован, корректен и согласуется с тенденциями и современными требованиями к исследованию подобных объектов, что обеспечивает высокую **достоверность полученных в работе результатов**. Автором выполнен большой объем анализов, физико-химических измерений, расчетов, что указывает на высокую теоретическую квалификацию и научную продуктивность автора. По теме диссертации опубликованы 12 работ: 3 статьи в журналах из списка ВАК и списка рекомендованных Ученым советом ИОНХ РАН, 9 тезисов докладов. Материалы работы докладывались на международных, молодежных, региональных и Всероссийских конференциях с международным участием.

Диссертация хорошо оформлена, написана ясным языком, логично структурирована. Формулировка и содержание выводов соответствует главным достижениям диссертации. **Автореферат аккуратно оформлен, полностью отражает содержание диссертации и соответствует требованиям ВАК РФ.**

Результаты диссертации могут быть использованы для дальнейшего исследования координационных соединений в качестве практически применимых молекулярных магнетиков и в методологических целях в научных и образовательных учреждениях (МТЦ СО РАН, химический и физический факультет МГУ, ИНЭОС РАН, ИМХ РАН, ИФХЭ РАН, ФИЦ ПХФ и МХ РАН).

Диссертационная работа Васильева Павла Николаевича соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия по пунктам п1. Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик, п5. Изучение физико-химических свойств изолированных молекул и молекулярных соединений при воздействии на них внешних электромагнитных полей, потока заряженных частиц, а также экстремально высоких/низких температурах и давлениях.

Полученные автором результаты актуальны, оригинальны, достоверны, имеют научную и практическую значимость. Защищаемые положения и выводы обоснованы, а поставленные в диссертации цели достигнуты. По своей актуальности, научной новизне, достоверности, практической значимости, объемы выполненных исследований диссертационная работа полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №852 и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям

на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Васильев П.Н., заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Диссертационная работа Васильева П.Н. и отзыв на нее были заслушаны и одобрены на общеинститутском семинаре МТЦ СО РАН 22 ноября 2022 года (протокол №18).

Отзыв составил старший научный сотрудник Лаборатории ЭПР спектроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

к.ф.-м.н. Вебер Сергей Леонидович

07.12.2022 г.

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН),

630090 Россия, г. Новосибирск, Институтская, 3а

e-mail: itc@tomo.nsc.ru

телефон: +7 (383) 333-14-48

Ученый секретарь МТЦ СО РАН, к.х.н.



Яньшоле Л. В.

07.12.2022

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

По диссертационной работе 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

Полное наименование Организации в соответствии с Уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с Уставом	МТЦ СО РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России)
Почтовый адрес организации	630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3А
Веб-сайт	https://www.tomo.nsc.ru
Телефон	+7 (383) 333-14-48
Адрес электронной почты	itc@tomo.nsc.ru
Список основных публикаций работников по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет.	<ol style="list-style-type: none">1. J. Nehrkorn, I. A. Valuev, M. A. Kiskin, A. S. Bogomyakov, E. A. Suturina, A. M. Sheveleva, V. I. Ovcharenko, K. Holldack, C. Herrmann, M. V. Fedin, A. Schnegg, S. L. Weber. Easy-plane to easy-axis anisotropy switching in a Co(II)single-ion magnet triggered by the diamagnetic lattice // Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9. – №30. – P. 9446-9452.2. Ovcharenko, V.; Romanenko, G.; Polushkin, A.; Letyagin, G.; Bogomyakov, A.; Fedin, M.; Maryunina, K.; Nishihara, S.; Inoue, K.; Petrova, M.; Morozov, V.; Zueva, E. Pressure-Controlled Migration of Paramagnetic Centers in a Heterospin Crystal(2019) Inorganic Chemistry, 58 (14), pp. 9187-9194.3. Maryasov, A.G.; Bowman, M.K.; Fedin, M.V.; Weber, S.L. Theoretical basis for

- switching a kramers single molecular magnet by circularly-polarized radiation (2019) Materials, 12 (23), 3865.
4. Bryleva, Y.A.; Glinskaya, L.A.; Agafontsev, A.M.; Rakhmanova, M.I.; Bogomyakov, A.S.; Sukhikh, T.S.; Gorbunova, E.A.; Tkachev, A.V.; Larionov, S.V. Synthesis, Structure, Magnetic and Photoluminescent Properties of Lanthanide(III) Complexes with a Ligand Based on 1,10-Phenanthroline and (+)-3-Carene (2019) Journal of Structural Chemistry, 60 (8), pp. 1314-1326.
 5. Romanenko, G.V.; Fokin, S.V.; Letyagin, G.A.; Bogomyakov, A.S.; Ovcharenko, V.I. Structure and Magnetic Properties of Lanthanide Compounds with the 3,6-Di(Tert-Butyl)-1,2-Benzoquinone Radical Anion (2019) Journal of Structural Chemistry, 60 (7), pp. 1091-1100.
 6. Artiukhova, N.; Romanenko, G.; Letyagin, G.; Bogomyakov, A.; Veber, S.; Minakova, O.; Petrova, M.; Morozov, V.; Ovcharenko, V. Spin transition in the Cu(hfac)₂complex with (4-ethylpyridin-3-yl)-substituted nitronylnitroxide caused by the “asymmetric” structural rearrangement of exchange clusters in the heterospin molecule(2019) Crystals, 9 (6), 285.
 7. Bubnov, M.P.; Teplova, I.A.; Cherkasova, A.V.; Baranov, E.V.; Fukin, G.K.; Romanenko, G.V.; Bogomyakov, A.S.; Starikov, A.G.; Cherkasov, V.K.; Abakumov, G.A. Metal-ligand ferromagnetic exchange interactions in heteroligandbis-o-semiquinonato nickel complexes with 2,2'-dipyridine and 1,10-phenanthroline (2019) Polyhedron, 158, pp. 262-269.
 8. Bazhin, D.N.; Kudyakova, Y.S.; Bogomyakov, A.S.; Slepukhin, P.A.; Kim, G.A.; Burgart, Y.V.; Saloutin, V.I. Dinuclear lanthanide-lithium complexes based on fluorinated β -diketonate with acetal group:

- Magnetism and effect of crystal packing on mechanoluminescence (2019) Inorganic Chemistry Frontiers, 6 (1), pp. 40-49.
9. Romanenko, G.V.; Fursova, E.Y.; Letyagin, G.A.; Bogomyakov, A.S.; Petrova, M.V.; Morozov, V.A.; Ovcharenko, V.I. Crystal Structure of Metal Complexes with 2-Imidazoline Nitroxides and Dicyanamide(2018) Journal of Structural Chemistry, 59 (6), pp. 1412-1420.
 10. Nehrkorn, J.; Veber, S.L.; Zhukas, L.A.; Novikov, V.V.; Nelyubina, Y.V.; Voloshin, Y.Z.; Holldack, K.; Stoll, S.; Schnegg, A. Determination of Large Zero-Field Splitting in High-Spin Co(I) Clathrochelates (2018) Inorganic Chemistry, 57 (24), pp. 15330-15340.
 11. Kostin, G.A.; Borodin, A.O.; Kuratieve, N.V.; Bogomyakov, A.S.; Mikhailov, A.A. Tetranuclear Ru₂Ln₂ complexes of heavier lanthanides (Gd, Tb, Dy, Ho, Lu) with [RuNO(NO₂)₄OH]₂⁻ anion, combining SMM properties and photoswitchable Ru-NO group (2018) InorganicaChimicaActa, 479, pp. 135-140.
 12. Litvinova, Y.M.; Gayfulin, Y.M.; Bogomyakov, A.S.; Samsonenko, D.G.; Mironov, Y.V. Synthesis, Structure and Magnetism of Coordination Polymers Based on [{Re₄Te₄(CN)₁₂}]₄⁻ Cluster Anions and [Ln(phen)(H₂O)₃Ln(phen)(H₂O)₂(μ-OH)₂]₄⁺ (Ln = Dy, Ho, Er) Dimeric Fragments (2017) Journal of Cluster Science, 28 (6), pp. 3103-3114.
 13. Fedushkin, I.L.; Yambulatov, D.S.; Skatova, A.A.; Baranov, E.V.; Demeshko, S.; Bogomyakov, A.S.; Ovcharenko, V.I.; Zueva, E.M. Ytterbium and Europium Complexes of Redox-Active Ligands: Searching for Redox Isomerism (2017) Inorganic Chemistry, 56 (16), pp. 9825-9833.

14. Eugeny P. Ivakhnenko, Galina V. Romanenko, Vladimir I. Simakov, Pavel A. Knyazev, Artyom S. Bogomyakov, Konstantin A. Lyssenko, Vladimir I. Minkin, Synthesis and structure of nonacoordinated tris-chelate lanthanide (III) complexes with tridentate 2,4,6,8-tetrakis(tert-butyl)-9-hydroxyphenoxazin-1-one ligands, Inorganica Chimica Acta, Volume 458, 2017, Pages 116-121,

Ученый секретарь МТЦ СО РАН, к.х.н.

7 декабря 2022 г.

Яньшоле Л.В.



07.12.2022