

«УТВЕРЖДАЮ»:
зам. директора
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН,
Чл.-корр. РАН д.х.н. К.Ю. Жижин

«26» ОКТЯБРЯ 2022 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук

Диссертация «Молекулярные магнетики на основе
пиразинкарбоксилатов, тиоцианатов, нитратов диспрозия и иттербия»
выполнена в Лаборатории магнитных материалов Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
(ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2016-2020 гг. соискатель Васильев
Павел Николаевич обучался в очной аспирантуре ИОНХ РАН и работал в
Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным
образованием с сентября 2016 года по сентябрь 2020 года и в должности
младшего научного сотрудника с сентября 2020 года.

Научный руководитель – кандидат химических наук Ефимов Николай
Николаевич, ведущий научный сотрудник Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, заведующий Лабораторией
магнитных материалов.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Васильевым Павлом Николаевичем выполнен большой объем работ по изучению магнитных свойств моноядерных тиоцианатов, пиразинкарбоксилатов, а также нитратов диспрозия и иттербия. Полученные соединения являются молекулярными магнетиками – материалами, которые могут быть использованы в квантовой и спиновой электронике, а именно – потенциально могут быть использованы в качестве материалов устройств хранения информации нового поколения. Данная тема весьма актуальна в настоящее время, так как развитие технологий и увеличение количества информации в мире создает необходимость в появлении новых методов обработки и хранения информации. На данном этапе развития этой отрасли знаний формируются её фундаментальные основы. Работа соискателя состоит из трех разделов. Первый раздел описывает разработку основ дизайна высокоэффективных моноядерных молекулярных магнетиков, синтез, подтверждение структуры и состава объектов исследования. Во втором разделе описано исследование полученных координационных соединений в постоянном и переменном магнитном поле, приводятся данные по определению основных параметров магнитной релаксации. В третьем разделе приведены результаты исследования влияния особенностей координационного окружения на свойства молекулярных магнетиков. Полученные в работе результаты позволили сделать выводы о преимущественных механизмах релаксации в синтезированных соединениях и предложить наиболее эффективные способы увеличения магнитной анизотропии диспрозия и иттербия для дизайна мономолекулярных магнитов.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором. Личный вклад соискателя

Васильева П.Н. состоял в планировании и проведении измерений статической и динамической восприимчивости, изучении характера релаксационных процессов в системах, обобщении и интерпретации результатов, написании статей и диссертации. Помимо этого, Васильевым П.Н. лично были синтезированы моноядерные тиоцианаты, пиразинкарбоксилаты и гетерометаллические нитраты диспрозия и иттербия, подтверждены состав и структура соединений комплексом методов физико-химического анализа.

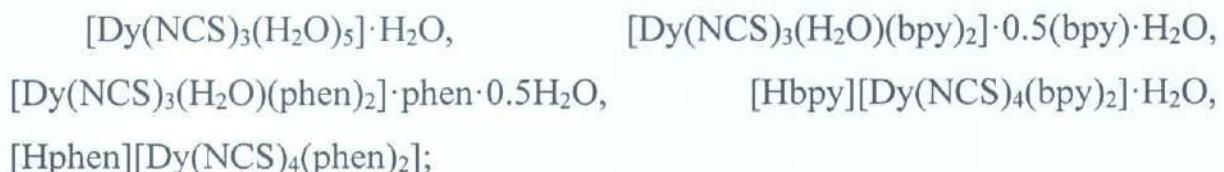
Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность результатов исследования подтверждается согласованностью данных, полученных с применением комплекса современных инструментальных методов, таких как рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения, магнитометрия в статическом и динамическом режиме.

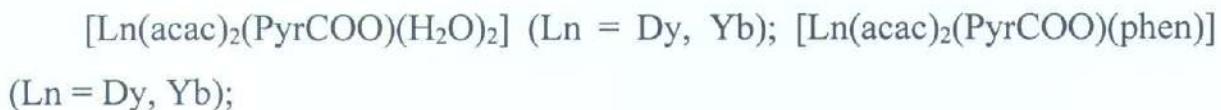
Новизна и практическая значимость исследования.

Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 17 новых координационных соединения:

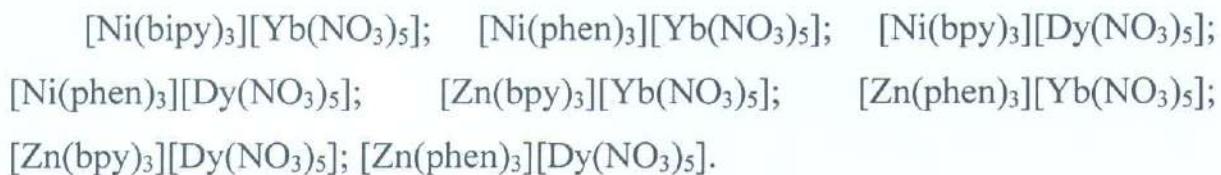
1. Гетеролептические тиоцианаты диспрозия:



2. Пиразинкарбоксилаты-ацетилацетонаты иттербия и диспрозия:



3. Нитраты иттербия и диспрозия:



Для всех координационных соединений впервые проведены исследования статической и динамической магнитной восприимчивости. Показано, что все полученные в работе координационные соединения Dy и Yb обнаруживают медленную магнитную релаксацию в приложенных магнитных полях различной напряженности, а соединение $[\text{Hbpy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ проявляет свойства SMM даже в нулевом магнитном поле. Для всех полученных координационных соединений впервые определены важнейшие релаксационные параметры Орбаховского механизма релаксации: величины эффективного энергетического барьера перемагничивания $\Delta E_{\text{eff}}/k_B$ и времена релаксации τ_0 . Также оценен вклад других процессов релаксации намагниченности.

Ценность научных работ соискателя состоит в исследованиях статической и динамической магнитной восприимчивости, на основании которых показано, что все исследованные гетеролептические тиоцианатные комплексы диспрозия, а также пиразинкарбоксилаты-ацетилацетонаты иттербия и диспрозия демонстрируют медленную магнитную релаксацию в ненулевом внешнем магнитном поле. При этом, комплексы $[\text{Hbpy}][\text{Dy}(\text{NCS})_4(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{PyrCOO})(\text{phen})]$ обладают свойствами мономолекулярных магнетиков даже в нулевом внешнем магнитном поле. В результате аппроксимации зависимостей времен релаксации от температуры определены важнейшие характеристики процессов релаксации намагниченности во всех образцах, проявляющих свойства мономолекулярных магнитов. По результатам исследований определено влияние структурных особенностей координационного окружения ионов диспрозия и иттербия на механизмы и основные параметры механизмов их магнитной релаксации.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Васильева Павла Николаевича соответствует паспорту специальности 1.4.4 – Физическая химия

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.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 12 печатных работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и входящих в перечень изданий, утвержденных Ученым советом ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертаций, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН. Результаты работы опубликованы в 9 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Публикации в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ:

1. S. P. Petrosyants. Mononuclear Dysprosium Thiocyanate Complexes with 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline: Synthesis, Crystal Structures, SIM Behavior, and Solid-Phase Transformations / S. P. Petrosyants, Zh. V. Dobrokhotova, A. B. Ilyukhin, N. N. Efimov, A. V. Gavrikov, **P. N. Vasilev**, V. M. Novotortsev // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. Vol. 2017. N. 29. P. 3561–3569.

2. A. V. Gavrikov. Novel mononuclear Ln complexes with pyrazine-2-carboxylate and acetylacetone co-ligands: remarkable single molecule magnet behavior of a Yb derivative / A. V. Gavrikov, N. N. Efimov, Z. V. Dobrokhotova, A. B. Ilyukhin, **P. N. Vasilev**, V. M. Novotortsev, // *Dalt. Trans.* – 2017. Vol. 46.N. 35.N. 11806–11816.,

3. **Васильев П.Н.** Синтез, строение и магнитные свойства новых ионных нитратных комплексов Ni-Yb с 2,2'-бипиридилом и 1,10-

фенантролином / **Васильев П.Н.**, Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. // Координационная химия – 2022. Т. 48. № 4. с. 248-256.

Публикации по результатам конференций:

4. **Васильев П.Н.** Исследование магнитного поведения новых тиоцианатных комплексов диспрозия с 2,2'-бипиридилом и 1,10-фенантролином / **Васильев П.Н.**, Петросянц С.П., Дорохотова Ж.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Новоторцев В.М: // VII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 11–14 апреля, Москва, 2017.

5. **Васильев П.Н.** Новые гетерометаллические ионные комплексы Yb(III) с переходными металлами по данным РСА, ИК, ЭПР и магнетохимии / **Васильев П.Н.**, Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Минин В.В., Дорохотова Ж.В. // XIV Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 24–30 сентября, Туапсе, 2017.

6. **Васильев П.Н.** Новые гетерометаллические ионные комплексы Yb(III) с переходными металлами по данным РСА, ИК, ЭПР и магнетохимии. / **Васильев П.Н.**, Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Минин В.В. // Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель». Школа-конференция для молодых ученых «Соединения лантаноидов для органической фотоники и функциональных материалов», 15-16 февраля, г. Москва, 2018.

7. **Васильев П.Н.** Синтез и исследование новых моноядерных пиразинкарбоксилатов-ацетилацетонатов лантанидов / **Васильев П.Н.**, Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Дорохотова Ж.В., Илюхин А.Б., Новоторцев В.М. // VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 10-13 апреля, г. Москва, 2018.

8. **Васильев П.Н.** Синтез и исследование новых молекулярных магнетиков – гетеролептических тиоцианатных комплексов диспрозия / **Васильев П.Н.**, Петросянц С.П., Дорохотова Ж.В., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. Новоторцев В.М. // XV Международная конференция

«Спектроскопия координационных соединений», 30 сентября -6 октября, г. Туапсе, 2018.

9. **P.N. Vasiliyev**. Remarkable SMM properties of pyrazine-2-carboxylic complexes with some rare earth elements / **P.N. Vasiliyev**, A.V Gavrikov, N.N. Efimov, Zh.V. Dobrohotova, A.B. Ilyukhin, V.M. Novotortsev // 13th Japanese-Russian Workshop on “Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices”, November 10-13, 2019, Awaji.

10. **Васильев П.Н.** Влияние структурных особенностей на свойства SMM гетерометаллических 3d-4f ионных нитратных комплексов/ **Васильев П.Н.**, Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Минин В.В., Уголкова Е.А. // XVI Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 16 сентября - 21 октября, г. Туапсе, 2019

11. **Васильев П.Н.** Новые гетерометаллические ионные комплексы Yb(III) и Dy(III) с переходными элементами по данным РСА, ИК, ЭПР и магнетохимии / **Васильев П.Н.**, Гавриков А.В., Ефимов Н.Н., Илюхин А.Б., Минин В.В., Уголкова Е.А. // IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 9-12 апреля, г. Москва, 2019

12. **Васильев П.Н.** Влияние конфигурации координационного окружения на свойства SMM пиразинкарбоксилатных-ацетилацетонатных комплексов лантанидов / **Васильев П.Н.**, Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н. // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 18 сентября - 23 сентября, г. Туапсе, 2022

Таким образом, диссертация Васильева Павла Николаевича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для физической химии – определение основных характеристик процессов медленной магнитной релаксации моноядерных комплексных соединений диспрозия и иттербия.

Диссертационная работа Васильева П.Н. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от

физической химии – определение основных характеристик процессов медленной магнитной релаксации моноядерных комплексных соединений диспрозия и иттербия.

Диссертационная работа Васильева П.Н. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положение 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 наук.

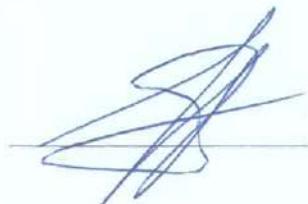
Диссертационная работа «Молекулярные магнетики на основе пиразинкарбоксилатов, тиоцианатов, нитратов диспрозия и иттербия» Васильева Павла Николаевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Заключение принято на заседании секции «Координационная химия» Учёного совета ИОНХ РАН от 19 октября 2022 г. Присутствовало на заседании 28 человек, из них докторов химических наук – 10, кандидатов химических наук – 9.

Результаты голосования: «за» - 28 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

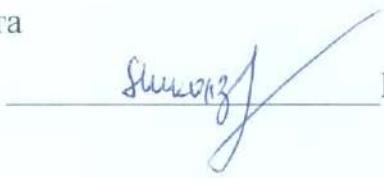
Протокол №6 от 19 октября 2022 г.

Председатель секции Ученого совета
академик РАН, д.х.н.



Еременко И.Л.

Секретарь секции Ученого совета
к.х.н.



Николаевский С.А.