ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Васильева Павла Николаевича

«МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ ПИРАЗИНКАРБОКСИЛАТОВ, ТИОЦИАНАТОВ И НИТРАТОВ ДИСПРОЗИЯ И ИТТЕРБИЯ», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия

Существование и развитие современного общества немыслимо без использования разнообразных магнитно-активных систем и материалов. Во-первых, речь идет о магнетиках, способных проявлять эффекты магнитного упорядочения во всем объеме образца. Такие материалы известны еще со времен глубокой древности и использовались для создания первых навигационных приборов. В ходе научно-технической революции потребность в материалах, обладающих заданными магнитными характеристиками, многократно возросла, что привело в ходе систематических исследований к открытию и практическому освоению обширного ряда магнетиков на основе переходных и редкоземельных металлов, их разнообразных сплавов, оксидов металлов, других бинарных и тройных соединений. Крупным достижением стало успешное использование молекулярного подхода к созданию магнитных материалов на основе органических, металлоорганических и координационных соединений, твердые фазы которых при температуре ниже критической способны претерпевать переход в ферро-, ферримагнитное состояние или слабоферромагнитное состояние. Применение молекулярного подхода к конструированию магнитный материалов вывело исследователей на новый класс – наномагнитов, так называемых одномолекулярных магнитов (SMM), особенности квантовой природы которых обусловливают проявление ими свойств постоянных магнитов уже на уровне отдельно взятой молекулы. Магнитная бистабильность таких материалов открывает возможности для их практического использования в спинтронике, в первую очередь, для создания устройств сверхплотного хранения информации, спиновых диодов и транзисторов предельно малого размера.

С химической точки зрения SMM представляют собой координационные соединения, молекулы которых содержат один или несколько ионов металлов с достаточно большим числом неспаренных электронов. Особенностью таких координационных соединений служит то, что при температурах ниже температуры блокировки они обладают способностью сохранять в течение определенного времени остаточную намагниченность. Одно из наиболее перспективных направлений развития

области SMM связано с комплексами лантанидов в связи с возможностью получения на их основе магнетиков с выдающимися характеристиками. Наиболее перспективным направлением такого поиска является синтез комплексов на основе трехзарядных катионов лантанидов, содержащих нечетное число электронов, характеризующихся дважды вырожденным (бистабильным) основным состоянием и высокой анизотропией f-электронной плотности. При этом, центр тяжести исследований образуют работы, посвященные комплексам диспрозия(III), что объясняется рекордными характеристиками SMM на основе ионов этого лантанида. Число же работ, посвященных синтезу и изучению свойств комплексов других ионов тяжелых лантанидов, например иттербия, остается относительно небольшим, хотя ион Yb^{3+} (как и Dy^{3+}) является крамерсовым ионом с бистабильным основным состоянием, что повышает вероятность проявления комплексами этого лантанида свойств SMM. Так, до настоящего времени в литературе практически отсутствуют сравнительные и систематические экспериментальные исследования магнитных свойств достаточно больших серий комплексов Yb^{3+} этого лантанида. Поэтому сравнительное изучение влияния конфигурации (геометрии, качественного и количественного состава, взаимного расположения дронорных центров различной природы) координационного окружения на свойства SMMs в сериях родственных комплексов Yb^{3+} является актуальной и практически востребованной задачей.

С целью поиска путей ее решения Васильев Павел Николаевич в своей диссертационной работе сконцентрировался на установление взаимосвязей между конфигурацией координационного окружения и динамикой релаксационных процессов для ряда семейств новых комплексов лантанидов, образованных моноядерными Ln-содержащими фрагментами, а именно, гетеролептических тиоцианатов, пиразинкарбоксилатов-ацетилацетонатов и нитратов Dy^{3+} и Yb^{3+}. Работа предполагала проведение полного цикла исследований, включая синтез и выделение новых комплексов лантанидов в виде однофазных поликристаллических образцов, пригодных для дальнейшего изучения их свойств; характеризацию новых комплексов лантанидов, включая установление их молекулярных и кристаллических структур, подтверждение однофазности полученных образцов; изучение магнитного поведения комплексов в постоянном магнитном поле (в статическом режиме) и переменных полях (в динамическом режиме); анализ результатов изучения магнитного поведения в динамическом режиме и определение важнейших характеристик SMM – энергетического барьера перемагничивания и характерных времен релаксации;

установление взаимосвязи полученных релаксационных параметров с геометрией координационного окружения, природой и взаиморасположением донорных центров.

С поставленными задачами Павел Николаевич справился блестяще. Ключом к решению стала разработка методов синтеза новых координационных соединений – гетеролептических тиоцианатов, пиразинкарбоксилатов-ацетилацетонатов, нитратов Dy^{3+} и Yb^{3+} в виде однофазных образцов, что позволило провести весь комплекс исследований, включающий изучение магнитного поведения новых комплексов, и выявить соединения демонстрирующие эффекты медленной магнитной релаксации (свойств характерных для SMM). Если характеризовать работу в целом, то она выполнена на высочайшем уровне, полученные в ней результаты носят новаторский и пионерский характер в области молекулярного магнетизма, они вносят существенный вклад в построение магнитно-структурных корреляций SMM на основе лантанидов.

Рецензируемая диссертация имеет следующее формальное построение: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение собственных результатов, состоящее из нескольких разделов, затем следуют выводы список цитируемой литературы и приложение. Общий объем диссертации 153 страницы, список цитируемой литературы содержит 165 наименований.

Литературный обзор посвящен основным магнетохимии, в нем рассматриваются понятия «молекулярный магнетик», обсуждаются механизмы медленной магнитной релаксации, а также излагаются литературные данные по моноядерным SMM на основе ионов лантанидов, в том числе, карбоксилатным и тиоцианатным комплексам.

Основная часть диссертационной работы Павла Николаевича посвящена изложению и обсуждению результатов, которые были получены автором при решении поставленных задач. Автором работы впервые проведено крупное систематическое исследование пиразинкарбоксилатов, тиоцианатов и нитратов диспрозия и иттербия, включающее их синтез и комплексное изучение магнитных свойств. Последнее позволило выявить влияние совокупности факторов (геометрия полиэдра, природа донорных атомов, электростатические эффекты) в серии синтезированных новых моноядерных тиоцианатных комплексов Dy с координационным числом 8 ($Dy(NCS)_3 \cdot 6H_2O$, $[Dy(NCS)_3(H_2O)(bpy)_2] \cdot 0.5(bpy) \cdot H_2O$, $[Dy(NCS)_3(H_2O)(phen)_2] \cdot phen \cdot 0.5H_2O$, $[Hbpy][Dy(NCS)_4(bpy)_2] \cdot H_2O$, $[Hphen][Dy(NCS)_4(phen)_2]$) на анизотропию 4f-электронной плотности, их магнитное поведение в динамическом режиме и величины энергетического барьера перемагничивания.

Автором впервые синтезирован ряды новых гетеролептических моноядерных комплексов $[Ln(acac)_2(PyrCOO)(H_2O)_2]$ (Ln = Dy (6), Yb (7) и $[Ln(acac)_2(PyrCOO)(phen)]$ (Ln = Dy (8), Yb (9)). Установлено, что замена двух координирующих молекул воды (6,7) на бидентатную молекулу phen (8, 9) сопровождается изменением геометрии координационного окружения Ln^{3+} с двухшапочно-тригонально-призматической на квадратно-антипризматическую. Показано, что для соединений 6-9 наблюдается медленная магнитная релаксация, индуцированная магнитным полем. Обнаружено, что переход от 6 к 8 приводит к возникновению медленной магнитной релаксации в нулевом поле (для 8 $\Delta E_{eff}/k_B$ = 149 K) и увеличению энергетического барьера перемагничивания с $\Delta E_{eff}/k_B$ = 77 K (6, H_{DC} = 1500 Э) до $\Delta E_{eff}/k_B$ = 184 K (8, H_{DC} = 1000 Э). Показано, что значение $\Delta E_{eff}/k_B$ для комплекса 8 являлось самым высоким на момент публикации. Применение электростатической модели в случае комплекса 6 и сравнение полученных результатов с результатами для известных близких по составу и строению комплексов Dy^{3+} подтвердили ее эффективность при оценке относительных значений $\Delta E_{eff}/k_B$. Совокупность полученных данных позволила втору заключить, что свойства SMM изученных комплексов определяются совокупностью химических, геометрических и электростатических факторов – природой лигандов, их взаимной ориентацией, геометрией координационного окружения Ln^{3+}, конфигурацией электронной плотности поля лигандов.

Еще одним достижением работы служит получение новых гетерометаллических комплексов $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5]\cdot ySolv$ (M = Zn, Ni; Ln = Dy, Yb; Q = Bpy и Phen; Solv = растворитель), образованных моноядерными комплексными ионами. Анионный комплекс $[Yb(NO_3)_5]_2$ относится к малочисленному семейству гомолептических десятикоординационных комплексов Yb^{3+}. Для полученных соединений релаксация намагниченности протекает сравнительно быстро, что может быть обусловлено присутствием в координационном окружении Yb^{3+} апикальных лигандов в сочетании с искаженностью условно-экваториальной плоскости лигандного поля. Автором обнаружено, что в этих соединениях замещение магнитных ионов Ni^{2+} на диамагнитные ионы Zn^{2+} приводит к существенному увеличению времени релаксации. Это важный результат, который позволяет сделать вывод о влиянии магнитных диполь-дипольных взаимодействий на магнитную релаксацию даже на расстояниях порядка 7 Å.

Работа Павла Николаевича вносит заметный вклад в развитие дизайна SMM. Полученные в данной работе результаты представляют собой не только новые примеры SMM на основе комплексов лантанидов, но и вносит существенный вклад в понимание

релаксационных процессов и развитие дизайна SMM. Особую ценность представляют данные о синтезе и свойствах новых гетеролептических моноядерных комплексов $[Ln(acac)_2(PyrCOO)(H_2O)_2]$ (Ln = Dy, Yb) и $[Ln(acac)_2(PyrCOO)(phen)]$ (Ln = Dy, Yb), демонстрирующих эффекты медленной магнитной релаксации, индуцированной магнитным полем. Более того, значение $\Delta E_{eff}/k_B$ для комплекса $[Dy(acac)_2(PyrCOO)(phen)]$, полученного автором, является самым высоким в комплексах подобного типа.

Нужно сказать, что достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подобно изложены в экспериментальной части. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское использование спектральных методов, рентгеноструктурного анализа, магнетометрии, умением анализировать большие массивы сложных экспериментальных данных в области магнетохимии.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, из которых 2 статьи – в международных журналах и 1 в российском журнале. Опубликованы тезисы 9 докладов на российских и международных конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа недостаточно тщательно подготовлена, в ней присутствует изрядное количество опечаток, а также неудачных выражений. В качестве примера можно привести цитату: «...молекулярные магнетики (single molecule magnets, SMM), направленным конструированием и исследованием которых занимается относительно новая междисциплинарная область – магнетохимия». В контексте выполненного в работе исследования можно было бы использовать более точное определение, данное Р. Карлиным в 1986 г.: «Магнетохимия изучает магнитные свойства основных состояний ионов металлов». В выводах, в утверждении «Показано, что значение $\Delta E_{eff}/k_B$ для комплекса 7 являлось самым высоким на момент публикации» речь, по-видимому, идет о комплексе $[Dy(acac)_2(PyrCOO)(phen)]$, обозначенным номером 8.

Замечаний по диссертации нет, за исключением того, что некоторые публикации последних лет на тему молекулярного магнетизма комплексов лантанидов в литературный обзор не попали. Вместе с тем, в ходе прочтения работы возникло несколько вопросов.

1. Характеризуя магнитное поведение гетеролептических моноядерных тиоцианатов диспрозия, автор приводит значения χT(300 K) для пяти различных комплексов. Эти значения, в некоторых случаях (13.70, 14.35 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$) существенно отличаются от величины χT(теор), равной 14.17 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$. Также существенно отличаются от теоретического значения величины χT(300 K) для пиразин-2-карбоксилатов–ацетилацетонатов Dy, например, 15.10 $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$. С чем это может быть связано?

2. В чем заключалась идея, предпосылки получения гетерометаллических комплексов $[M(Q)_3][Ln(NO_3)_5] \cdot ySolv$ (M = Zn, Ni; Ln = Dy, Yb; Q = Bpy и Phen; Solv = растворитель) с точки зрения магнетизма? Есть ли подобные гетерометаллические комплексы, в которых расстояния $M^{2+}\ldots Ln^{3+}$ также велики, как и в полученных системах (~ 6.9 Å), и в которых межионные магнитные взаимодействия (а также другие, например, Ln^{3+}…органический радикал) оказывают влияние на динамику релаксационных процессов? Каков механизм такого влияния?

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Васильева Павла Николаевича «МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАГНЕТИКИ НА ОСНОВЕ ПИРАЗИНКАРБОКСИЛАТОВ, ТИОЦИАНАТОВ И НИТРАТОВ ДИСПРОЗИЯ И ИТТЕРБИЯ» полностью соответствует современным требованиям ВАК России. Ее следует квалифицировать как добротную квалификационную работу в области физической химии, внесшую существенный вклад в область магнитно-структурных корреляций молекулярных магнетиков на основе комплексов диспрозия и иттербия. Результаты исследования представляют интерес для дальнейшей разработки Dy- и Yb-содержащих молекулярных магнетиков, демонстрирующих, помимо высоких рабочих характеристик, достаточную термическую и химическую стабильность, что является необходимым требованием при использовании таких соединений для создания на их основе функциональных магнитоактивных материалов для записи, обработки и хранения информации. Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация соответствует критериям раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. 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 Павел Николаевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Отзыв подготовил
Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем Федерального государственного бюджетного учреждение науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.
Тел.: +7 499 137-29-44
e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н. И. К. Коршевец
e-mail: ikk@ioc.ac.ru

12 декабря 2022 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ

по диссертационной работе Васильева П.Н. «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»

Фамилия, имя, отчество официального оппонента	Третьяков Евгений Викторович
Ученая степень, обладателем которой является официальный оппонент, и наименования отрасли науки, научных специальностей. по которым им защищена диссертация, **дата** присуждения ученой степени.	Доктор химических наук (02.00.03 - Органическая химия), дата присуждения ученой степени - 09.07.2010 г.
Ученое звание, **дата** присвоения ученого звания	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы официального оппонента на момент представления им отзыва в диссертационный совет (в случае осуществления официальным оппонентом трудовой деятельности)	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук
Адрес организации	119991, г. Москва. Ленинский проспект, 47
Занимаемая оппонентом в этой организации должность	Зам. директора по научной работе; Заведующий лабораторией
Наименование структурного подразделения	Лаборатория парамагнитных материалов и молекулярных спиновых систем
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Zayakin I. A., Bagryanskaya I. Y., Stass D. V., Kazantsev M. S., **Tretyakov** E. V. Synthesis and structure of (nitronylnitroxide-2-ido) (tert-butyldiphenylphosphine) gold(I) and-(di(tert-butyl)phenylphosphine) gold(I) derivatives; their comparative study in the cross-coupling reaction // Crystals. - 2020. - V. 10(9). - P. 770. 2. Romanenko G. V., Fokin S. V., Chubakova E. T., **Tretyakov E. V.,** Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I. Structural features of the 12-nuclear Cu(hfac)2 complex with spin-labeled pyrazole // J. Struct. Chem. - 2021. - V. 62(12).-P. 1857-1862. 3. Kadilenko E. M., Gritsan N. P., **Tretyakov E. V.,** Fokin S. V., Romanenko G. V.. Bogomyakov A. S., Gorbunov D. E., Schollmeyer D., Baumgarten M.,

Ovcharenko V. I. A black-box approach to the construction of metal-radical multispin systems and analysis of their magnetic properties // Dalton Trans. - 2021. - V. 49(46). - P. 16916-16927.
4. Audran G., Bagryanskaya E. G., Bagryanskaya I. Y., Edeleva M. V., Kaletina P. M., Marque S. R., Parkhomenko D., **Tretyakov E.V.,** Zhivetyeva S. I. The effect of the oxophilic Tb(III) cation on C-ON bond homolysis in alkoxyamines // Inorg. Chem. Commun. - 2018. - V. 91. - P. 5-7.
5. Golovanov I. S., Malykhin R. S., Lesnikov V. K., Nelyubina Y. V., Novikov V. V., Frolov K. V., Stadnichenko A. I., **Tretyakov E. V.,** Ioffe S. L., Sukhorukov A. Y. Revealing the Structure of Transition Metal Complexes of Formaldoxime // Inorg. Chem. - 2021. - V. 60(8). - P. 5523-5537.
6. **Tretyakov E. V.,** Petunin P. V., Zhivetyeva S. I., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Fedin M. V.. Stass D. V., Samoilova R. I., Bagryanskaya I. Y., Shundrina I. K., Bogomyakov A. S. Platform for High-Spin Molecules: A Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Triradical with Quartet Ground State // J. Am. Chem. Soc. - 2021. - V. 143(21). - P. 8164-8176.
7. Cao C. K., **Tretyakov** E. V., Chen C. T ransition-metal-free trifluoromethylthiolation-acylation of arynes by insertion into the C-S bonds // Green Synthesis and Catalysis. - 2021.-V. 2(1).-P.62-65.
8. Tretyakov E. V., Zhivetyeva S. I., Petunin P. V., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Bagryanskaya I. Y., Bogomyakov A. S., Postnikov P. S., Kazantsev M. S., Trusova M. E., Shundrina I. K. Ferromagnetically Coupled S = 1 Chains in Crystals of Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Diradicals // Angew. Chem. Int. Ed. - 2020.-V. 59(46).-P. 20704-20710.
9. Zayakin I. A., Korlyukov A. A., Gorbunov D. E., Gritsan N. P., Akyeva A. Ya., Syroeshkin M. A., Stass D. V., Tretyakov E. V., Egorov M. P. Au-Au Chemical Bonding in Nitronyl Nitroxide Gold(I) Derivatives // Organometallics. - 2022. - V. 41. - P. 1710-1720.

Доктор химических наук,
зам. директора по научной работе,
заведующий Лабораторией парамагнитных материалов
и молекулярных спиновых систем,
Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

Третьяков Евгений Викторович

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.
e-mail: ikk@ioc.ac.ru

И. К. Коршевец

12 декабря 2022 г.