

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Летягина Глеба Андреевича «Компрессионная и температурная динамика кристаллической структуры комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Актуальность темы диссертации

С начала 1990-х годов и по сей день в МТЦ СО РАН успешно развивается химия таких координационных соединений (КС), как комплексы Cu(II) с нитроксильными радикалами (НР), проявляющие магнито-структурные аномалии в широком интервале температур. Сверхзадачей научных сотрудников МТЦ СО РАН, работающих в этой области, является разработка методов синтеза вышеназванных соединений с заранее заданными свойствами. Для решения этой задачи необходимо установление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами, в том числе при разных внешних воздействиях, например, температуры и/или давления. Ключевым моментом является их детальная структурная характеристика, поэтому на данный момент проведение рентгеноструктурных экспериментов (РСЭ) для установления строения магнитно-активных соединений в широком интервале температур стало неотъемлемой частью таких исследований. Однако исследования трансформаций кристаллических структур под давлением проводятся заметно реже в связи с техническими сложностями высоко-барических экспериментов (причем, не только в нашей стране, но и во всей мировой науке). Таким образом, **актуальность работы и научная новизна** диссертационной работы Летягина Глеба Андреевича заключается в определении строения методом рентгеноструктурного анализа (РСА) 11 новых комплексов Cu(II) с НР в широком интервале температур и/или давления. Установлены причины возникновения термоиндуцированных магнитных аномалий для ряда вышеназванных комплексов. Также впервые получены экспериментальные данные о структуре полимерно-цепочечных комплексов Cu(II) с НР в условиях повышенного давления, в которых обнаружена аномально высокая чувствительность структуры к внешнему давлению.

Диссертационная работа изложена на 158 стр. печатного текста, содержит введение, три главы, заключение и основные выводы, а также 26 таблиц и 60 рисунков. Библиография включает 218 наименований.

Во введении обоснована актуальность рентгеноструктурного и кристаллохимического исследования комплексов Cu(II) с НР в широком диапазоне температур и/или давлений. Сформулированы цели и задачи, стоявшие перед диссертантом в ходе выполнения работы.

В первой главе Летягин Глеб Андреевич сделал обширный (на 43 страницах) литературный обзор методов и объектов исследования и очень подробно описал экспериментальную методику создания высокого давления при проведении рентгеноструктурных экспериментов.

Вторая глава диссертации посвящена получению экспериментальных данных по РСА, магнитным измерениям, ИК спектроскопии и ЭПР спектроскопии. Большая часть отведена описанию РСЭ, в том числе при повышенном давлении. Здесь становится понятным, с какими трудностями приходилось сталкиваться Глебу Андреевичу в ходе выполнения РСЭ вышеназванных соединений, особенно при повышенном давлении. Это и проблемы с центрировкой кристалла на гониометре, и непростой выбор стратегии сбора данных в высоко-барических экспериментах (в рутинных экспериментах выбор делается автоматически программой), и удаление вручную рефлексов от алмазных наковален. При этом, из-за затенения части отражений стальным корпусом ячейки высокого давления, полнота сбора данных для низкосимметричных структур не превышала 40%, что приводило к невысокому соотношению «число отражений»/«число уточняемых параметров», что вызывало трудности с расшифровкой и уточнением структур, а также в некоторых случаях к высокому значению R-фактора.

Третья глава диссертации посвящена рассмотрению особенностей как температурно-индуцированных трансформаций структур комплексов Cu(II) со стабильными НР, так и компрессионно-индуцированным трансформациям структур полимерно-цепочечных комплексов Cu(II) с НР. В данной главе показано, что на наблюдаемые структурно-магнитные аномалии данных комплексов при изменении температуры и/или давления влияет изменение геометрических параметров (длин связей и/или валентных углов, обратимые или необратимые) в координационном окружении атомов Cu(II).

Практическая значимость данной работы заключается в том, что сделан очередной кристаллохимический шаг (большой или маленький - покажет будущее) на

пути дизайна твёрдых тел с заранее заданными свойствами на основе КС Cu(II) с НР. Полученные в ходе выполнения данной диссертационной работы Летягиным Глебом Андреевичем данные о структурах комплексов Cu(II) с НР депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД).

Достоверность выполненных автором исследований не вызывает сомнений.

Диссертация написана ясным языком, с использованием принятой терминологии, оформление диссертации замечаний не вызывает.

Содержание диссертации в достаточной степени отражено в публикациях автора, по теме работы диссертант имеет 5 опубликованных работ, в том числе в таких журналах как Crystals, Inorg. Chem, Успехи Химии.

Автореферат диссертации соответствует ее содержанию.

По содержанию диссертации имеются следующие **замечания и предложения**:

1. На стр.7 (цели и задачи) одна из задач работы сформулирована, на мой взгляд, размыто и неконкретно: «изучить влияние давления на кристаллические структуры полимерно-цепочечных комплексов...». Конкретизировать в соответствии результатам работы можно было бы, например, так: «выявить наличие трансформаций кристаллических структур под давлением...».
2. Определение термина «дышащий кристалл» уместнее было дать не на стр.48, а на стр.5, где он встречается первый раз.
3. Несмотря на то, что cif-файлы структур депонированы в КБСД, хорошо было бы создать электронное приложение к диссертации с cif- и res-файлами. Так как большинство рисунков очень мелкие, и на них очень трудно разглядеть аспекты, обсуждаемые автором работы (например, на стр. 75 плохо видно различия в упаковках), было бы неплохо иметь возможность одним кликом получить объемную картинку структуры в большом формате. Кроме того, для комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{*PzEt}}]$ (табл.П1) и $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ (табл. П6 и П7) не приведены номера CCDC.
4. При описании методов уточнения автор указывает, что положение атомов водорода уточнялось в «модели наездника» (стр. 61). Для неспециалистов в области рентгеноструктурного анализа (РСА) было бы хорошо добавить расшифровку данного термина.
5. В главе 2 автор указывает, какие источники рентгеновского излучения (в

зависимости от используемого прибора) использовали при проведении экспериментов. Несмотря на это стоило бы и в таблицах экспериментальных данных по РСА в каждом столбце указать вид используемого источника. Особенно это важно в тех таблицах, где для одной и той же структуры при разных температурах использовали трубки как с Mo, так и с Cu излучением.

6. На стр. 60 в начале раздела 2.1 перечислены названия исследованных соединений, но их структурные формулы не приведены, что сильно затрудняет чтение. По тексту диссертации эти структурные формулы имеются, но некоторые из них даны раньше по тексту, а некоторые будут даны позднее. Лучше было бы добавить их в «Список сокращений» или в разделе 2.1 «Объекты исследования» указать страницы диссертации, где они приводятся.
7. В тексте диссертации мною найдено всего три опечатки: на стр. 76 (11 строка) пропущен предлог «на»; на стр. 80 использовано странное сокращение «tPhMe»; на стр. 98 вместо «низкоспиновая фаза» скорее всего имеется ввиду «низкотемпературная фаза».

После знакомства с текстом диссертации и выводами возникают вопросы общего характера:

1. Могут ли «дышащие кристаллы» конкурировать с другими известными сенсорами давления, например, с пьезодатчиками?
2. Сверхзадача инженерии кристаллов с заданными свойствами – из информации о структуре соединения предсказать кристаллическую/супрамолекулярную структуру и свойства кристалла. Вами получены обширные данные о структуре кристаллов в комплексах Cu(II) с нитроксильными радикалами, изменении структуры при изменении температуры и/или давления, влиянии этих изменений на магнитные свойства кристаллов. Как бы Вы оценили вклад этих результатов в приближении к решению упомянутой сверхзадачи? Какие бы рекомендации Вы дали химикам-синтетикам?

Приведенные замечания в целом не меняют общего положительного впечатления о выполненной диссертационной работе, которая выполнена на актуальную тему, обладает научной новизной, практической ценностью, является самостоятельной и законченной научно-квалификационной исследовательской

работой.

Считаю, что диссертационная работа «Компрессионная и температурная динамика кристаллической структуры комплексов $Cu(II)$ с нитроксильными радикалами» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в текущей редакции), а ее автор, Летыгин Глеб Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Багрянская Ирина Юрьевна

доктор химических наук, специальность 02.00.04 – физическая химия,
ведущий научный сотрудник, руководитель группы
Рентгеноструктурного анализа Центра спектральных Исследований
Федерального государственного бюджетного
Учреждения науки Новосибирского института
органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)
630090, Россия, г.Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9
Тел. 8(383) 330 78 64,
Электронная почта: bagryan@nioch.nsc.ru

03 марта 2022 г.

Багрянская И.Ю.

Согласна на включение моих персональных данных
в документы, связанные с работой диссертационного совета,
и их дальнейшую обработку.

Подпись д.х.н, в.н.с. И.Ю. Багрянской

Подтверждаю

Ученый секретарь Федерального государственного
бюджетного Учреждения науки Новосибирского
института органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук

03 марта 2022 г..



Бредихин Р.А.