

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Глеба Андреевича Летягина «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

Дизайн, синтез и исследования физических свойств магнитоактивных материалов на основе многоспиновых координационных соединений переходных металлов со стабильными органическими радикалами, – одно из наиболее интересных на наш взгляд, направлений развития современной науки, в котором проявляется симбиоз химии и физики конденсированного состояния. Новые магнитоактивные материалы – молекулярные магнетики, спин-кроссоверные соединения, призваны стать альтернативой традиционным материалам, послужить основой для молекулярной электроники и спинтроники, найти применение в технике, стремящейся к миниатюризации. Новые физические явления, обнаруженные в магнитоактивных материалах, установление присущих им магнито-структурных корреляций, существенно обогащают фундаментальную науку.

В этой проблематике, исследования температурной и компрессионной динамики кристаллических структур комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами (НР), установление магнито-структурных корреляций и анализ механизмов обменных взаимодействий между парамагнитными центрами (ПМЦ), занимают особое место. Изучение термоиндуцированных спиновых и структурных фазовых переходов в широком интервале температур методом рентгеноструктурного анализа ведется достаточно давно и является в настоящее время неотъемлемой частью характеристики магнитоактивных соединений, в то время как влияние давления изучено в существенно меньшей степени. Первые структурные эксперименты при повышенном давлении для магнитоактивных соединений были проведены в конце 1980-х годов на порошках. Плюсом данной работы является то, что исследования температурной динамики изменения структуры при атмосферном давлении и под внешним давлением, проведены на монокристаллических образцах многоспиновых систем, что подчеркивает достоверность сделанных корреляций.

Физическая идея, заложенная в основу примененного подхода исследований, базировалась на предположении существенной перестройки кристаллической структуры и, как следствие, изменениях характера взаимодействий между ПМЦ под действием давления, и направлена на решение одной из актуальных проблем молекулярного магнетизма – выявлению корреляций между откликом структуры и магнитных свойств на внешние воздействия.

Диссертационную работу Г.А. Летягина, несомненно, можно считать этапом систематических исследований мономолекулярных магнетиков (SMM), проводимых в лаборатории многоспиновых координационных соединений Международного Томографического Центра СО РАН. Актуальность работы подтверждается 2-мя проектами РНФ и проектом РФФИ, в рамках которых проводилась данная работа, а также Стипендией Президента РФ молодым ученым и аспирантам, присужденной соискателю.

Диссертационная работа состоит из Введения, 3-х глав, Заключения, Выводов, Списка используемых сокращений, Списка литературы и Приложения. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, содержит 60 рисунков и 26 таблиц, список литературы включает 218 наименований.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. В ней обсуждаются литературные данные по изучению влияния внешнего давления на структуру и свойства магнитноактивных соединений разных классов, дается краткий обзор экспериментальных методов создания высокого давления, приводятся примеры компрессионно-индуцированных эффектов и магнито-структурных корреляций для молекулярных магнетиков. Сделан акцент на анализе свойств «дышащих» кристаллов координационных соединений Cu(II) с нитроксильными радикалами под внешним давлением. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая значимость, указаны области применения полученных результатов работы.

В Экспериментальной части (Глава 2) содержится описание каждой из комплекса использованных экспериментальных методик по изучению температурной и компрессионной динамики кристаллических структур, магнитных, ЭПР и ИК – спектральных свойств координационных соединений Cu(II) с нитроксильными радикалами.

В Главе 3 представлены результаты исследований температурной и компрессионной динамики кристаллических структур 11 новых комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами и их детальное обсуждение.

Рассмотрены свойства и особенности трансформаций кристаллической структуры комплексов гексафторацетилацетоната Cu(II) с нитроксильными радикалами, содержащими четыре метильных заместителя в 4 и 5 положениях 2-имидазолинового цикла (L^{PyR} , см. рис. 34а). Проанализированы особенности трансформации биядерных молекулярных комплексов $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$, с этил-пиридил-замещенным нитронилнитроксидом, демонстрирующими необычный гигантский термический (более 100 К) гистерезис магнитных свойств. Изучено влияние молекул растворителя, входящих в кристаллическую структуру, на структурные и магнитные свойства сольватов $[Cu(hfac)_2L^{PyR}]_2 \cdot Solv$ (R= Me, Et; Solv = PhH, PhMe, PhBr, *o*-Xyl, *p*-Xyl).

В данной главе с целью выяснения влияния заместителей в 2-имидазолиновом цикле НР приводятся данные сравнительных исследований термоиндуцированных структурно-магнитных переходов, наблюдаемых для биядерного $[Cu(hfac)_2L^{*PyEt}]_2$ и тетраядерного $[[Cu(hfac)_2]_4(L^{*PyEt})_2]$ комплексов Cu(hfac)₂ со стабильным нитронилнитроксильным радикалом, содержащим спироциклопентильные заместители в 4 и 5 положениях 2-имидазолинового цикла, (L^{*PyEt} , см. рис. 51), и комплексов $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$, $[Cu(hfac)_2L^{PyR}]_2 \cdot Sol$, содержащих четыре метильных заместителя в указанных положениях имидазолинового цикла НР (L^{PyR} , см. рис. 34а).

Представлены интереснейшие результаты исследования компрессионно-индуцированной динамики структур «дышащих» кристаллов комплексов Cu(hfac)₂ с

пиразолил-замещенными нитронилнитроксилами (L^{*PzR} , см. рис. 26a), которые имеют цепочечно-полимерное строение и проявляют обратимые магнитно-структурные переходы при атмосферном давлении. Исследование терромагнитных свойств $[Cu(hfac)_2L^{PzMc}]_n$ -II, $[Cu(hfac)_2L^{PzEt}]_n$ и $[Cu(hfac)_2L^{PzAllyl}]_n$ под давлением продемонстрировало, исчезновение аномалий терромагнитных свойств при приложении относительно небольшого давления $\sim 0.05-0.1$ ГПа. Впервые обнаружен необычный механический отклик на сдавливание (отрицательная линейная сжимаемость) кристаллической структуры $[Cu(hfac)_2L^{PzMc}]_n$ -II, что представляет довольно редкое явление для магнитоактивных координационных соединений. Механическая эластичность «дышащих» кристаллов, позволила проследить изменения в кристаллической структуре до и после точки фазового перехода и объяснить природу наблюдавшихся магнитно-структурных аномалий. Автор высказывает предположения о перспективности данных соединений для практического применения в качестве сенсоров давления.

Каждый Раздел заканчивается заключением. В разделах Заключение и Выводы кратко сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Перейдем к оценке работы в целом. Проведенный выше анализ результатов показывает, что автором проделана большая, трудоемкая и кропотливая работа по установлению структур молекулярных и полимерно-цепочечных комплексов гексафторацетилацетоната Cu(II) с нитроксильными радикалами и анализу природы их физических свойств. Проведение экспериментов с мономолекулярными магнетиками под давлением, служит стимулирующим фактором для построения корреляций структура-свойство с целью разработки эффективных подходов для дизайна новых SMM.

Отметим, что приоритет в открытии большинства новых SMM соединений принадлежит соискателю и его уважаемым соавторам. На пути исследования структуры $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ перед автором стояли большие трудности, обусловленные растрескиванием кристаллов в ходе эксперимента. Данное явление вызывает, казалось бы, непреодолимые проблемы при проведении рентгеноструктурного эксперимента по стандартной методике – R-фактор выше, качество полученного массива ниже. Тем не менее, Г.А. Летягин с ними прекрасно справился, показав высокую квалификацию физика-экспериментатора. При проведении корреляций структура-свойства от автора потребовались глубокие знания физики твердого тела, современных математических программ для обработки данных, понимание проведенных коллегами результатов квантово-химических расчетов. И здесь Г.А. Летягин успешно справился с поставленными задачами.

Достоверность результатов обеспечена использованием современных экспериментальных методов рентгеновской дифракции и не вызывает сомнений, везде, где необходимо, приводятся соответствующие ссылки и оценки. Сделанные выводы согласуются с результатами магнетохимических, спектральных (ИК и ЭПР) и квантово-химических исследований. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в престижных научных журналах (5 научных статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus), неоднократно обсуждались на авторитетных международных и российских научных конференциях и семинарах (тезисы 8 докладов).

Результаты работы могут представлять интерес для целого ряда научных учреждений страны: например, Российский научный центр «Курчатовский институт», Институт физики металлов УрО РАН, Институт проблем химической физики РАН и др.

В то же время работа не свободна от замечаний.

1. Отчетливо не прозвучало в тексте автореферата, что взято за "меру отклика" на давление, что позволяет утверждать о лучшей чувствительности рассматриваемых соединений по сравнению со спин-кроссоверными соединениями Fe(II) ?
2. Почему в тексте употребляется термин "спин-кроссовер", когда центр Cu(2+) d^9 не способен проявлять спиновый переход? В чем тогда состоит различие между изменением магнитного момента за счёт изменения спина и за счёт смены параметра обменного взаимодействия для парамагнитных центров в молекуле?
3. В выводах выражение "мало чувствительны к **типу** включённой молекулы, но чувствительны к смене упаковки, наблюдающейся при варьировании типа сольватной молекулы", вызывает вопрос. Разве из этого не следует, что именно молекула растворителя обуславливает тип упаковки? Не ясно по каким свойствам молекулы-растворителя произведена их классификация на **типы**?
4. В тексте диссертационной работы встречается ряд терминологических смешений (отмечены в тексте работы), желательно придерживаться какой-то одной выбранной терминологии; стр. 60, 70, 81 - *PhH*, *mPhMe*, *бромбензол PhBr*, *о-* и *п-ксилол о-Xyl* и *р-Xyl*; *фенилбромного сольвата*, *сольвата с бромбензолом*, и др.
5. Изучение спектров среднего ИК-диапазона $[Cu(hfac)_2L^{PyEt}]_2$ при термоциклировании $300 \rightarrow 5 \rightarrow 300$ К, выявило термочувствительность полос поглощения при 1648 см^{-1} в районе 80-110 К. Удалось ли провести их соотнесение, на основе структурных исследований, либо DFT расчетных ИК спектров?
6. В тексте автореферата используется описательная терминология: «гигантские петли гистерезиса», хотелось бы видеть численные значения. В табл. 3 приводятся результаты при 125 и 110 К, а в тексте при обсуждении этих данных говорится, что они приведены для структур при 100 К.
7. Особо стоит отметить, что очень легко читается диссертация, выбрана приятная манера изложения материала. Однако, в тексте диссертации много сокращений, что затрудняет чтение текста, имеется ряд грамматических и стилистических ошибок.

Приведенные выше замечания совсем не умаляют высокой оценки диссертационной работы, ее научную новизну и практическую ценность.

Подводя итог обсуждения диссертационной работы Г.А. Летягина, можно сделать уверенный вывод, что она явилась важным этапом на пути поиска новых органических материалов с уникальными физическими свойствами. По объему и значимости полученных результатов, диссертационная работа «Компрессионная и температурная

динамика кристаллической структуры комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами», удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по физико-математическим наукам, в том числе отвечает критериям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в ред. Постановлений Правительства РФ от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426, от 11.09.2021 № 1539), а ее автор – Глеб Андреевич Летягин бесспорно заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент

Спицына Наталья Германовна

кандидат химических наук

специальность 05.17.07 – Технология топлива и газа

ведущий научный сотрудник лаборатории

молекулярных проводников и магнетиков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН)

142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

Тел. +7(496) 522 -12 -03,

Электронная почта: spitsina@icp.ac.ru

03.03.2022

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

Подпись Спицыной Н.Г. заверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН

д.х.н.

03.03.2022



Б.Л. Психа