

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.150.01 НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТА ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ГОРЕНИЯ ИМ. В. В. ВОЕВОДСКОГО  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 30.03.2022, № 9

О присуждении Летягину Глебу Андреевичу, гражданину Российской Федерации, учёной степени кандидата физико-математических наук.

Диссертация *«Компрессионная и температурная динамика кристаллической структуры комплексов Си(II) с нитроксильными радикалами»* в виде рукописи по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» принята к защите 17 января 2022 г., протокол № 2, диссертационным советом 24.1.150.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН), Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, д. 3, приказ о создании диссертационного совета № 1511/нк-от 25.11.2016 года.

Соискатель, *Летягин Глеб Андреевич*, 1995 года рождения, на момент защиты диссертации работает в должности младшего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН). В 2021 году соискатель окончил аспирантуру Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» (НГУ). С 2016 года Г.А. Летягин работает в МТЦ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН.

*Научный руководитель* – доктор химических наук **Романенко Галина Владиславовна**, главный научный сотрудник Лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН.

*Официальные оппоненты:*

1. **Багрянская Ирина Юрьевна**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник центра спектральных исследований, руководитель группы Рентгеноструктурного анализа Центра спектральных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук;

2. **Спицына Наталья Германовна**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Отдела строения вещества, лаборатории молекулярных проводников и магнетиков Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем химической физики Российской академии наук;

дали *положительные отзывы* на диссертацию.

*Ведущая организация*, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), в своём *положительном заключении*, подписанном доктором химических наук, профессором РАН, профессором кафедры физической химии химического факультета МГУ **Лысенко Константином Александровичем**, утверждённом проректором, доктором физико-математических наук, профессором РАН **Федяниным Андреем Анатольевичем**, указала, что данная диссертационная работа удовлетворяет требованиям п. 9 Положения «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённом Постановлением правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (в текущей редакции), а её автор, Летягин Г.А., заслуживает присвоения ему искомой учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

В положительном заключении ведущей организации имеются следующие замечания и вопросы.

(1) О процедуре интегрирования и усреднения данных в экспериментах при повышенном давлении. Использовались ли при интегрировании маски для учета влияния фона от ячейки высокого давления? Необходимо оценить влияние неполноты массива на наблюдаемые геометрические параметры и надежность результатов.

(2) Автор не уделил внимания исследованию влияния мозаичности кристалла на структурные превращения. Следовало исследовать изменение полуширины дифракционного пика в результате фазового перехода и оценить связь этого эффекта с наблюдаемым гистерезисом.

(3) В работе не представлен анализ параметров атомных смещений, что было бы полезно для проверки предположения о наличии «твердых растворов».

Соискатель имеет 18 научных работ (из них 5 по теме диссертации), опубликованных в отечественных и международных рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК. Восемь работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

*Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:*

1. Artiukhova N., Romanenko G., **Letyagin G.**, Bogomyakov A., Veber S., Minakova O., Petrova M., Morozov V., Ovcharenko V. Spin Transition in the  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$  Complex with (4-Ethylpyridin-3-yl)-Substituted Nitronyl Nitroxide Caused by the “Asymmetric” Structural Rearrangement of Exchange Clusters in the Heterospin Molecule // Crystals. – 2019. – V. 9. – № 6. – P. 285.

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 // Inorg. Chem. – 2019. – V. 58. – № 14. – P. 9187–9194.

3. Artiukhova N. A., Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Bogomyakov A. S., Tolstikov S. E., Ovcharenko V. I. Spin transition characteristics of molecular solvates of  $\text{Cu}^{\text{II}}$  complexes with nitroxides: sensitivity to the packing type // Russ. Chem. Bull. – 2019. – V. 68. – № 4. – P. 732–742. [Артюхова, Н. А., Романенко, Г. В., Летыгин, Г. А., Богомяков, А. С., Толстиков, С. Е., Овчаренко, В. И.]

Чувствительность характеристик спинового перехода сольватов молекулярных комплексов  $\text{Cu}^{\text{II}}$  с нитроксилами к типу упаковки // Изв. АН, Сер. хим. – 2019. – Т. 68. – № 4. – С. 732–742].

4. Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Maryunina K. Yu., Bogomyakov A. S., Nishihara S., Inoue K., Ovcharenko V. I. Effect of increasing pressure on the structure and temperature-induced changes in magnetic properties of heterospin complexes // Russ. Chem. Bull. – 2020. – V. 69. – № 8. – P. 1530–1536. [Романенко, Г. В., **Летягин, Г. А.**, Марюнина, К. Ю., Богомяков, А. С., Нисихара, С., Иноэ, К., Овчаренко, В. И. Влияние повышения давления на структуру и термически индуцируемое изменение магнитных свойств в гетероспиновых комплексах // Изв. АН, Сер. хим. – 2020. – Т. 69. – № 8. – С. 1530–1536].

5. Romanenko G. V., **Letyagin G. A.**, Ovcharenko V. I. Effect of pressure on the structure of multispin complexes // Russ. Chem. Rev. – 2022. – V. 91. – RCR5028. [Романенко Г.В., **Летягин Г.А.**, Овчаренко В.И. Влияние давления на структуру многоспиновых комплексов // Успехи химии. – 2022. – Т. 91. – RCR5028].

На автореферат диссертации поступило 8 отзывов. Все отзывы положительные, из них шесть содержат замечания. Отзывы поступили от:

- доктора химических наук, доцента **Барташевич Екатерины Владимировны**, профессора кафедры теоретической и прикладной химии, ведущего научного сотрудника, заведующей НИЛ многомасштабного моделирования многокомпонентных функциональных материалов Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»;

- доктора химических наук **Бубнова Михаила Павловича**, ведущего научного сотрудника лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук (ИМХ РАН);

- доктора химических наук, доцента **Зуевой Екатерины Михайловны**, профессора кафедры неорганической химии имени профессора Н.С. Ахметова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»;

- доктора химических наук **Нелюбиной Юлии Владимировны**, ведущего научного сотрудника, заведующей лабораторией «Центр исследования строения молекул» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук;

- доктора химических наук **Старикова Андрея Георгиевича**, главного научного сотрудника НИИ физической и органической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»;

- доктора химических наук, профессора РАН **Фукина Георгия Константиновича**, ведущего научного сотрудника сектора рентгенодифракционных исследований ИМХ РАН;

- кандидата химических наук **Николаевского Станислава Александровича**, старшего научного сотрудника лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук;

- кандидата химических наук **Смирнова Владимира Ильича**, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией структурных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского института химии;

Из отзывов на автореферат два не содержат замечаний (*Зуева Е.М., Фукин Г.К.*). В остальных имеются следующие вопросы и замечания: (1) о неясности, предпринимались ли автором попытки установления корреляций значений объема элементарной ячейки от давления и температуры (*Николаевский С.А.*); (2) о

двусмысленности формулировки утверждения на с. 13 о свойствах исследованных кристаллосольватов (*Николаевский С.А.*); (3) может ли трансформация невалентных взаимодействий при варьировании гостевой молекулы в сольвате быть причиной изменения магнитных свойств исследованных кристаллосольватов (*Смирнов В.И.*); кроме того есть ряд замечаний терминологического характера (*Барташевич Е.В., Бубнов М.П., Нелюбина Ю.В., Стариков А.Г.*), например, об использовании термина “спиновый переход” применительно к изменению эффективного магнитного момента исследованных комплексов Cu(II) с нитроксилами.

В положительных отзывах оппонентов имеются следующие замечания и вопросы:

*Багрянская И.Ю.:*

- об отсутствии номеров Кембриджского структурного банка данных для структур двух исследованных комплексов, затрудняющих возможности проведения кристаллохимического анализа указанных структур коллегами;
- о необходимости расшифровки термина «модель наездника» применительно к уточнению атомов водорода в структуре;
- о возможности «дышащих кристаллов» конкурировать с другими известными сенсорами давления, например, с пьезодатчиками;
- об оценке соискателем полученного им обширного массива данных об изменениях структур комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами в приближении к решению сверхзадачи о предсказании кристаллической/супрамолекулярной структуры и свойств кристалла по известной структуре соединения и соответствующих рекомендациях химикам-синтетикам по направленному получению таких соединений.
- Сделан ряд замечаний технического и стилистического характера.

*Спицына Н.Г.:*

- в тексте автореферата не указано, что использовалось в качестве «меры отклика» на давление, позволяющей говорить о более высокой

чувствительности рассматриваемых соединений по сравнению со спин-кроссоверными соединениями Fe(II);

- о корректности использования термина «спин-кроссовер» применительно к соединениям Cu<sup>2+</sup> (конфигурация d<sup>9</sup>). В чем различие между изменением магнитного момента за счёт изменения спина и за счёт смены параметра обменного взаимодействия для парамагнитных центров в молекуле?

- Именно молекула растворителя обуславливает тип упаковки кристаллосольвата, в связи с чем возникает вопрос к формулировке вывода №5: «... мало чувствительны к типу включённой молекулы, но чувствительны к смене упаковки, наблюдающейся при варьировании типа сольватной молекулы».

- Удалось ли провести на основе структурных исследований, либо DFT расчетов соотнесение термочувствительных полос в спектре среднего ИК-диапазона для биядерного комплекса Cu(II) с этил-пиридил-замещённым нитроксильным радикалом?

- Об использовании описательной терминологии в тексте автореферата. Вместо «гигантские петли гистерезиса» следовало указать численное значение.

- Указывается ряд замечаний стилистического характера.

Во всех отзывах отдельно отмечается, что указанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертационной работы. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Летягина Г.А. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК предъявляет к кандидатским диссертациям, а её автор – Летягин Г.А. – заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества».

*Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов и сотрудников ведущей организации в области рентгеноструктурного анализа и молекулярных магнетиков, что подтверждается наличием у них публикаций ряда научных работ в данной области исследований, в*

том числе соответствующих тематике диссертационного исследования соискателя и опубликованных в ведущих российских и международных журналах и изданиях.

**Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:**

- впервые экспериментально *продемонстрировано* влияние повышения давления до ~1 ГПа на структуры комплексов Cu(II) с нитронилнитроксильными радикалами на примере четырех полимерно-цепочечных комплексов;

- *установлена* причина подавления аномалий термомагнитных свойств в области умеренно-высоких давлений до 0.1 ГПа для полимерно-цепочечного комплекса Cu(II) с метилпиразолил-замещенным нитронилнитроксильным радикалом;

- *показано*, что значительные перестройки молекулярной и кристаллической структуры создают существенные стерические затруднения для фазового перехода и служат причиной необычно широкого термического гистерезиса магнитных свойств биядерного молекулярного комплекса Cu(II);

- *установлены* аспекты температурно-индуцированных трансформаций структур серии сольватов многоспиновых комплексов Cu(II) с пиридил-замещёнными нитролнитроксилами и ряда комплексов Cu(II) с нитролнитроксилами со спироциклическими заместителями, приводящие к возникновению особенностей их термомагнитных свойств.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что в результате проделанной работы была существенно расширена база знаний по магнито-структурным корреляциям для комплексов Cu(II) с нитронилнитроксильными радикалами, улучшено понимание природы магнито-структурного перехода в данных соединениях под действием внешнего давления. Полученный массив структурных данных может послужить базой для теоретических квантово-химических исследований.**

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики заключается в подтверждении высокой чувствительности исследованных комплексов Cu(II) с нитронилнитроксильными радикалами к внешнему давлению и установлении структурных перестроек в твердых фазах этих соединений при давлениях до 1.1 ГПа, что делает данные соединения перспективными для создания на**



их основе датчиков давления. Результаты рентгеноструктурного исследования новых гетероспиновых комплексов вошли в активно используемую научной общественностью Кембриджскую базу структурных данных (CCDC) и могут быть полезны другим исследователям.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:** *сделанные выводы и полученные научные результаты* основаны на квалифицированном применении современных экспериментальных методов рентгеноструктурного анализа монокристаллов; *проведено* тщательное сопоставление полученных результатов с большой совокупностью экспериментальных данных, полученных методами магнетохимии и ряда спектроскопических исследований, а также с результатами теоретических расчётов. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на отечественных и международных конференциях с известными специалистами, работающими в области молекулярного магнетизма и рентгеноструктурного анализа.

**Личный вклад соискателя состоит в** поиске, анализе и обобщении литературных данных по теме исследования, проведении всех этапов монокристалльных рентгенодифракционных исследований при атмосферном давлении и варьировании температуры, в условиях повышенного давления, визуализации и анализе полученных данных, выявлении магнито-структурных корреляций. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке научных задач, решаемых в данной диссертационной работе, разработке плана исследований, анализе и обсуждении полученных результатов исследований, формулировке выводов. Подготовка тезисов докладов и статей проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Диссертация выполнена на высоком научном уровне и представляет собой законченное исследование с актуальными задачами и содержательными, фундаментальными и практически важными результатами. Материалы диссертации соответствуют требованиям специальности 1.3.17 «химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (п. 2 «Структура и свойства кристаллов, аморфных тел, жидкостей; поведение веществ и структурно-фазовые переходы в экстремальных условиях – в электрических и магнитных полях, в

условиях статического и динамического сжатия, в полях лазерного излучения, в плазме и в гравитационных полях, при сверхнизких температурах и в других условиях»). Соискатель Летягин Г.А. успешно ответил на все задаваемые ему вопросы присутствующими на заседании, на замечания, приведенные в отзыве ведущей организации и отзывах на автореферат. Соискатель дал четкие аргументированные ответы по научным вопросам и согласился со всеми техническими замечаниями и пожеланиями.

На заседании 30 марта 2022 г. диссертационный совет постановил: за решение научной задачи обнаружения компрессионно-индуцированных структурных перестроек и установления магнито-структурных корреляций при внешнем давлении от атмосферного до 1 ГПа для ряда комплексов меди(II) с нитронилнитроксильными радикалами присудить *Летягину Глебу Андреевичу* учёную степень кандидата физико-математических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 13 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании и голосовании, из 24 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени - 20, против присуждения учёной степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель диссертационного совета,

д-р хим. наук, доцент



Онищук Андрей Александрович

Ученый секретарь диссертационного совета,

канд. хим. наук

Поздняков Иван Павлович

01.04.2022 г.