

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Михайленко Максима Васильевича

«Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Тема представленной диссертации тесно связана с важной проблемой создания новых материалов со специальными магнитными свойствами, которые могут найти эффективное применение в электронике и компьютерной технике. Развитие науки в этом направлении определяется стремлением к максимальной миниатюризации компонентов электронных схем и систем хранения информации вплоть до атомно-молекулярного уровня и переходом к новым физическим принципам взаимодействия. Рассматриваемые в диссертации обменные кластеры переходных металлов с взаимной ферромагнитной ориентацией спинов на парамагнитных центрах представляют собой весьма привлекательные объекты, на основе которых могут быть сформированы такие специфические магнитные материалы, как мономолекулярные магниты, низкоразмерные магнетики, сенсоры магнитного поля. Подобные материалы имеют перспективы использования в качестве основы сред со сверхплотной записью информации, элементов молекулярной электроники, спинтроники и квантовых компьютеров. Для направленной разработки таких материалов все еще не хватает фундаментальных знаний об особенностях магнитного поведения рассматриваемых молекулярных объектов, остается весьма узким и круг синтезированных к настоящему времени соединений соответствующего типа. Целью настоящей диссертации как раз и является изучение магнитных взаимодействий, которое может приводить к особому высокоспиновому состоянию в би- и трехъядерных комплексах некоторых 3d- и 4f-металлов, и определение полезных взаимосвязей между составом, структурой и магнитными свойствами соединений. Таким образом, исследование, представленное в диссертации, является весьма актуальным.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Михайленко М.В. занимает 150 страниц текста, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов. Содержит 77 рисунков, 2 таблицы и 3 приложения. Список литературных источников насчитывает 165 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы исследования и степень ее разработанности в мире, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описаны общая методология и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора, приведены сведения об апробации работы и степени ее достоверности.

Обзор литературы состоит из четырех разделов. В разделе 1.1 описаны редокс-активные полисопряженные лиганды, содержащие неспаренный электрон, а также магнитное взаимодействие, реализующееся в комплексах переходных металлов на основе таких лигандов. В разделе 1.2 подробно рассматриваются синтез, структура и свойства производных гексаазатрифенилена (НАТ) как лигандов-радикалов. В разделе 1.3 детально рассмотрены все известные на настоящее время комплексы металлов на основе производных НАТ. В разделе 1.4 на основе приведенных литературных данных делается заключение о целесообразности проведения исследования в выбранном направлении.

Экспериментальная часть состоит из трех разделов, в которых описаны используемые приборы и оборудование, подготовка исходных веществ, методики синтеза солей анионных лигандов и комплексов металлов на их основе.

Обсуждение результатов включает 7 разделов. В разделе 3.1 приводится большая таблица полученных соединений с классификацией по ряду признаков, что позволяет читателю лучше ориентироваться в приведенном далее анализе данных. Всего использовано четыре вида лигандов в разном зарядовом состоянии, получено 28 новых соединений. В разделе 3.2 описываются структура, спектроскопические и магнитные свойства синтезированных солей анион-радикала гексацианогексаазатрифенилена. В разделе 3.3 обсуждаются комплексы марганца и железа с одним из

нейтральных лигандов. В разделе 3.4 рассматриваются структура, оптические спектры и магнитные свойства комплексов марганца, железа и кобальта с дианионными лигандами. В разделе 3.5 рассматриваются комплексы гадолиния, тербия и диспрозия с одним из дианионных лигандов. В разделе 3.6 описываются комплексы марганца, железа и кобальта с моноанион- и трианион-радикальными лигандами, не содержащими цианогрупп. В разделе 3.7 представлены комплексы железа и кобальта с трианион-радикальными лигандами, содержащими цианогруппы.

В заключении и выводах суммируются все результаты работы, приводится сводная таблица полученных координационных соединений с их основными структурными и магнитными параметрами, формулируются основные выводы.

Выполненное исследование имеет выраженную **научную новизну**, которая заключается в следующих положениях. Разработаны оригинальные методы синтеза и получены новые высокоспиновые и низкоспиновые полиядерные комплексы 3d- и 4f-металлов с лигандом-радикалом, находящемся в различном окислительно-восстановительном состоянии. Детально изучены магнитные свойства, выполнен глубокий анализ магнитных обменных взаимодействий в полученных комплексах и установлена связь параметров обмена с молекулярным строением комплексов. Выявлены условия суммирования спинов ионов 3d-металлов обменного кластера при наличии прямого антиферромагнитного взаимодействия с делокализованным спином лиганда. Впервые получен новый тип координационных соединений – биядерные комплексы с производными гексаазатрифенилена, в которых продемонстрирована возможность достижения рекордно сильного обменного взаимодействия ион металла – лиганд, обеспечивающего сонаправленность спинов ионов 3d-металлов вплоть до комнатной температуры.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в разработке методик синтеза новых соединений, которые могут быть прототипами магнитных материалов, применимых для новых развивающихся направлений в микроэлектронике, а также в получении существенно новых объективных знаний о кристаллической структуре соединений и магнитном взаимодействии ионов в подобных обменных кластерах, что позволяет

проводить направленный поиск и синтез подобных соединений с оптимальными функциональными параметрами.

Работа выполнена на высоком научном уровне, сравнимым с мировым. Основные результаты содержатся в семи статьях, опубликованных в высокорейтинговых рецензируемых международных научных журналах, индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science. Работа хорошо апробирована на ряде международных и всероссийских конференций. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Достоверность результатов диссертационной работы несомненна и обусловлена использованием эффективной методологии, заключающейся в отработке воспроизводимого синтеза рассматриваемых соединений, в их надежной идентификации рядом современных инструментальных методов, в профессиональном и глубоком анализе полученных данных по кристаллической структуре и по магнитным свойствам с подтверждением результатов магнитных исследований квантово-химическими расчетами.

К работе имеются следующие вопросы и замечания, многие из которых носят дискуссионный характер.

1. Общее замечание к приводимым магнитным параметрам. Отсутствуют погрешности определения параметров. Полученные параметры достаточно хорошо описывают кривые намагниченности, однако возможные корреляции могут приводить к существенному снижению точности определения, что может затруднить анализ и сравнение данных.
2. С. 75, рис. 46. Почему при аппроксимации магнитной восприимчивости учтено расщепление в нулевом поле D, а при анализе ЭПР спектра – нет?
3. С. 94-95, рис. 66. Обсуждается, что по данным магнитных измерений можно оценить J в комплексе кобальта, и на рисунке приведена величина $J = -626 \text{ см}^{-1}$. Однако, из рис. 66 а, б, в и г следует, что величину J определить невозможно. При этом аппроксимация, когда величина J не учтена (т. е. стремится к минус бесконечности), выглядит даже несколько лучше. Все то же самое относится к комплексу железа (с. 95-96, рис. 67а,б,в,г).
4. С. 94, рис. 66а. Серьезное увеличение магнитной восприимчивости в комплексе 18 по сравнению с теорией объясняется автором наличием ненулевого вклада орбитального момента. Однако в этом случае модель расщепления в нулевом поле, рассматриваемая для орбитально

невырожденного состояния, не подходит для анализа данных. Какой смысл тогда имеет параметр D ? Для комплекса 18 были проведены расчеты методом CASSCF. Этим методом обычно определяют электронное строение: пользуясь полученными данными, можно смоделировать магнитные свойства, а также получить информацию об орбитальном вкладе и магнитной анизотропии. Проводили ли такой анализ?

5. С. 94, рис. 66в,г. Величина межмолекулярного обменного взаимодействия J_{inter} приводится как для температурной зависимости восприимчивости, так и для полевой зависимости намагниченности. Однако в программе РНІ эта величина определяется в теории среднего поля только для восприимчивости. А описание намагниченности остается соответствующим случаю $J_{\text{inter}} = 0$, поэтому совместный анализ намагниченности и восприимчивости может быть не совсем корректным.

6. Текст диссертации содержит очень мало языковых опечаток, однако встречаются смысловые неточности, несколько затрудняющие анализ работы. Некоторые из них перечислены ниже. По тексту приводятся энергетические величины в см^{-1} , в эВ, либо в К. Удобнее было бы проводить обсуждение, используя одинаковые единицы измерения. С. 57-60. Неточности в описании синтеза: остается не совсем понятным, в каких условиях кристаллизуются искомые соединения, и как кристаллизующийся комплекс отделяли от графита. С. 72. Указывается, что соединения 1-4 исследовали методом магнитометрии и ЭПР (3 – только ЭПР). Однако результаты магнитометрии описаны только для 1 и 4, а ЭПР – только для 2. С. 83, рис. 54. Нет рисунка 54г, хотя соответствующая подпись имеется. С. 84 и рис. 56. В тексте речь идет о полевой зависимости намагниченности, однако этих зависимостей на рисунках (например, на рис. 56) не приводится. С. 104, рис. 74. На рисунках обозначены соединения 26, 27, 28, а в подписях к этим рисункам – 7, 8, 9.

Заключение.

Диссертационная работа Михайленко Максима Васильевича является **самостоятельным и завершенным исследованием**, в котором решена задача синтеза комплексов 3d- и 4f-металлов с производными гексаазатрифенилена и определения связей между кристаллической структурой соединений и характером обменных магнитных взаимодействий. Содержание работы

соответствует паспорту специальности 1.4.4 – физическая химия, пунктам 1, 5 и 11. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов диссертационное исследование «Обменные взаимодействия в комплексах 3d-металлов с восстановленными производными гексаазатрифенилена» соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г №842 к диссертациям на соискание степени кандидата наук, а ее автор Михайленко Максим Васильевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Официальный оппонент: доктор химических наук
по специальности 02.00.21 – химия твердого тела,
профессор кафедры неорганической химии
Химического факультета Московского
государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, строение 3



Казин Павел Евгеньевич
06.05.2025

Контактная информация:
E-mail: kazin@inorg.chem.msu.ru
телефон: +7(495)939-34-40

Подпись П.Е. Казина заверяю
И.о. декана Химического факультета МГУ
им. М.В. Ломоносова
профессор РАН, д.х.н.



С.С. Карлов
06.05.2025

Я, Казин Павел Евгеньевич, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в этом документе. 