

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Голомолзиной Ирины Владимировны
«Синтез гетероспиновых комплексов Cu(II) с нитроксилами и особенности их фазовых превращений», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Представленная работа посвящена разработке методов синтеза, получения монокристаллов рентгеноструктурного качества, и физико-химической характеристики ряда гетероспиновых комплексов ионов переходных металлов с нитроксильными радикалами и их диамагнитными аналогами. Гетероспиновые комплексы являются важными представителями класса обменно-связанных систем и самыми успешными в настоящее время представителями молекулярного магнетизма с перспективой создания на их основе реальных функциональных материалов. Особое значение при этом играет изучение фазового поведения новых соединений, иногда ведущих себя при смене внешних условий не как инертное вещество, а как живое существо: дышащие, прыгающие, меняющие окраску и, конечно меняющие свое магнитное состояние, что позволяет в принципе создавать на их основе функциональные элементы с несколькими устойчивыми состояниями. Одним из определяющих факторов такого поведения является изменение параметров обменного взаимодействия в многоспиновых системах при малых структурных изменениях. Поскольку в настоящее время в силу сложности проблемы пока еще не представляется возможным разрабатывать системы с требуемыми обменными параметрами «из первых принципов», для осознанного использования подобных эффектов очень большую роль играет систематический синтез и анализ свойств рядов соединений. В этой связи актуальность работы и адекватность выбранных для ее реализации методов не вызывает никаких сомнений.

Я не буду пытаться комментировать синтетическое содержание работы, поскольку не являюсь специалистом по синтезу комплексов, но хочу подтвердить, что полученные автором системы представляют большой интерес с физико-химической стороны. В работе проведен значительный объем экспериментальных исследований и предложена убедительная интерпретация их результатов. Считаю, что автор вполне продемонстрировал свою квалификацию во всех ключевых аспектах современного исследования на стыке неорганической, физической химии и материаловедения. Работа весьма логично поставлена и выполнена, хорошо опубликована и апробирована. Я бы хотел особо выделить предпринятое автором исследование нежестких, структурно активных систем – комплексов ян-теллеровских ионов с ациклическими стерически затрудненными лигандами, демонстрирующих богатое фазовое поведение в широком диапазоне температур, что значительно повышает сложность работы и требования к тщательности ее проведения для выделения и характеристики индивидуальных фаз и анализа их взаимных превращений. В качестве примера можно привести описанное автором получение различных индивидуальных полиморфов комплекса ГФА меди с такими лигандами при проведении реакции в *n*-гексане, *n*-октане и *n*-нонане.

Автореферат написан логично и понятно и дает достаточно полное представление о предпринятом исследовании и его месте в современной науке, можно только отметить некоторую беду с пунктуацией в тексте, особенно выделением причастных и деепричастных оборотов. После изучения автореферата у меня остались следующие вопросы общеобразовательного плана:

- В нескольких местах (например, на с. 12, с. 15) при проведении реакции первоначально кристаллизуется метастабильная модификация соединения, которая затем

превращается в термодинамически более стабильную форму. Насколько такое поведение характерно для подобных систем и можно ли указать какие-то его причины?

- Неоднократно указывается, что небольшое укорочение расстояния между парамагнитными центрами ($O_{NO}-O_{NO}$, $O_{NO}-Cu$) в Ваших системах приводит к переключению характера обменного взаимодействия с ферромагнитного на антиферромагнитный. Происходит ли при этом также изменение относительной геометрии участвующих в обмене орбиталей, и какой фактор, расстояние или геометрия, может здесь быть решающим?

- Наиболее богатое фазовое поведение из представленных демонстрируют системы на основе меди и парамагнитных лигандов, замена иона меди на ион марганца или цинка или использование диамагнитных аналогов лигандов убирает многие из наблюдаемых явлений. Можно ли попытаться сформулировать, с чем связано такое особое положение именно этой комбинации ион-лиганд среди формально близких по структуре соединений?

Результаты проведенных исследований опубликованы в профильных международных физико-химических журналах и неоднократно докладывались на конференциях. Считаю, что диссертационная работа «Синтез гетероспиновых комплексов $Cu(II)$ с нитроксилами и особенности их фазовых превращений» соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, и является научно-квалификационной работой, в которой решена задача разработки методов синтеза и характеристики ряда новых гетероспиновых комплексов меди со стереохимически нежесткими парамагнитными лигандами и изучения их фазового поведения в широком диапазоне температур, что может быть использовано в том числе для создания новых функциональных материалов, а ее автор, Голомолзина Ирина Владимировна, заслуживает присуждения ей искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия.

Стась Дмитрий Владимирович,

К.ф.-м.н., специальность 01.04.17 - химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества,

доцент, старший научный сотрудник Лаборатории быстропротекающих процессов

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского

Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Новосибирск, Институтская ул., 3; <http://www.kinetics.nsc.ru/>

Телефон (раб.): (383) 333 1561, электронная почта: stass@ns.kinetics.nsc.ru

08 декабря 2022 г

Согласен на включение моих персональных данных в документы,

связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку

Подпись: Стась Д.В. удосто



Ученый секретарь
ИХКГ СО РАН
К.ф.-м.н.
Пырева А.П.