

«Утверждаю»

Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»



А.А.Федянин

«10» марта 2022 г.

ОТЗЫВ ведущей организации

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» на диссертационную работу Летягина Глеба Андреевича на тему **«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

Диссертационная работа Летягина Г.А. посвящена важной научной проблеме – выявлению корреляций между откликом структуры и магнитных свойств на внешние воздействия, в т.ч. в условиях повышенного давления

Очевидно, что наблюдаемые физико-химические свойства кристаллических фаз, включающие фазовые и полиморфные превращения, динамические, магнитные, оптические и нелинейно-оптические, каталитические, адсорбционные и прочие характеристики, определяются особенностями всех межатомных взаимодействий в системе: их морфологией и прочностью. Однако для поиска и предсказания корреляций между строением и свойствами необходимо однозначно оценивать роль различных структурных аспектов, ответственных за то или иное физическое явление. Получение корреляций структура-свойство, необходимых для дизайна магнитно-активных материалов, возможно за счет химически реализуемых

подходов к изменению строения соединений, но этот подход ограничен химическим шагом варьирования заместителей. С другой стороны, в пределах одного состава полученную информацию можно дополнить за счет изучения влияния физических факторов, допускающих более плавное воздействие на кристаллическую структуру. **Исходя из этого, исследование по влиянию внешнего давления на структуру и свойства потенциальных магнитно-активных материалов является актуальной задачей.**

Научная новизна исследования характеризуется тем, что автором диссертации впервые начаты экспериментальные исследования изменения структур координационных соединений Cu(II) с нитроксильными радикалами под воздействием высокого давления. Данный класс координационных соединений, проявляющий магнито-структурные аномалии, активно изучается с начала 1990-х годов. На данный момент исследование строения магнитноактивных соединений методом их рентгеноструктурного анализа в широком интервале температур стало неотъемлемой частью их характеристики. **Напротив, аналогичные исследования трансформаций кристаллической структуры под давлением проводятся заметно реже, а в случае высокого давления для указанного класса координационных соединений такие работы в принципе неизвестны.**

Очень бы хотелось отметить, что отсутствие подобных исследований обусловлено не тем, что данные эксперимента не особо нужны, а *существенной сложностью проведения рентгенодифракционных экспериментов для монокристаллов при высоких давлениях. Подобная работа требует специальных навыков, тщательности и продуманности экспериментальной работы, что существенно отличает ее от обычных рутинных рентгенодифракционных экспериментов.*

Анализ работы по главам. В введении обоснована актуальность темы и степень ее разработанности; сформулированы цель и задачи работы; представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость;

определены методы и методология исследования; приведены положения, выносимые на защиту, достоверность полученных результатов и выводов, связь темы диссертации с плановыми исследованиями, сведения о публикациях и апробации на различных конференциях.

В **Главе 1**, посвященной обзору литературы, проанализированы работы, посвященные влиянию внешнего давления на структуру и свойства магнитноактивных соединений, рассмотрены избранные примеры имеющихся в литературе данных по изучению компрессионно-индуцированных трансформаций кристаллических структур магнитноактивных соединений разных классов, а также приведён краткий обзор экспериментальных методов создания высокого давления. Сделан акцент на свойства дышащих кристаллов координационных соединений Cu(II) с нитроксилам, обладающими аномально высокой чувствительностью к внешнему давлению. В целом, литературный обзор дает достаточно полное представление об исследованиях в данной области. Хотелось бы отметить, что высокий уровень данного обзора можно независимо подтвердить тем, что он стал основой публикации в высокорейтинговом журнале «Успехи Химии». Важно, что выводы из обзора полностью подтверждают новизну и актуальность проведенных исследований

В **Главе 2 (Экспериментальная часть)** подробно описаны объекты исследования, методики проведения экспериментов, используемое оборудование и программное обеспечение, применяемое для проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных.

В **Главе 3** приводятся результаты по температурно- и компрессионно-индуцированным трансформациям структуры в комплексах Cu(II) с нитроксильными радикалами. В данной главе есть четыре раздела, в каждом из которых описаны результаты решения конкретной подзадачи рассматриваемой работы.

Так в **разделе 3.1** рассмотрены особенности трансформаций кристаллической структуры комплекса $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ с гигантским

термическим гистерезисом. В данном разделе представлены крайне интересные результаты. Показано, что для реализации полного перехода из высокотемпературной фазы в низкотемпературную кристаллы необходимо охладить не менее чем до 150 К, а для обратного – нагреть до ~350 К. То, что кристалл низкотемпературной фазы может существовать и при комнатной температуре, подтвердили данные о наличии термического гистерезиса.

В разделе 3.2 рассмотрены температурно-индуцированные трансформации структуры сольватов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyR}}]_2 \cdot \text{Solv}$ (R= Me, Et). В рамках данной части работы была установлена взаимосвязь между изменением магнитных свойств и структурой соединений при изменении температуры. Хотелось бы только отметить, что утверждение о том, что характеристики спиновых переходов в данных сольватах более чувствительны к типу упаковки, нежели к природе молекул растворителя, сродни спору «курица или яйцо», ибо тип упаковки и так учитывает влияние молекул растворителя.

В разделе 3.3 рассмотрены температурно-индуцированные трансформации структуры комплексов $[\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{PyEt}}]_2$ и $[[\text{Cu}(\text{hfac})_2]_4(\text{L}^{\text{PyEt}})_2]$, и обнаружены и детально изучены необычные структурно-магнитные переходы молекулярных биядерного и тетраядерного гетероспиновых комплексов.

В разделе 3.4. рассмотрены компрессионно-индуцированные трансформации структуры полимерно-цепочечных комплексов. Обнаруженное для ряда комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами подавление магнитных эффектов при охлаждении в результате приложения относительно небольшого внешнего давления – до 0.1 ГПа – свидетельствует о гигантской чувствительности магнитных свойств дышащих кристаллов, благодаря которой они перспективны для использования в качестве сенсоров внешнего давления.

Список литературы включает в себя публикации, связанные с тематикой диссертационной работы. Публикации достаточно полно отражают результаты выполненных в диссертационной работе исследований.

По диссертации Летьгина Г.А. имеются следующие вопросы и замечания:

1. Тщательность рентгенодифракционных исследований, проведенных автором, вызывает несомненное уважение. Однако остаются закономерные вопросы, связанные с процедурой интегрирования и усреднения данных в экспериментах, выполненных при повышенном давлении. В частности, хотелось бы понять, использовали ли авторы маски при интегрировании для уменьшения вероятности «попадания» в дифракционный массив отражений, интенсивность которых подвержена значительному влиянию фона от ячейки? Также интересно, проводил ли автор дополнительный анализ эквивалентных отражений перед процедурой полуэмпирического учета поглощения. Было бы логично «сконструировать» сходный массив рентгенодифракционных данных с той же полнотой (40%) и избыточностью (redundancy) и оценить, насколько неполнота массива по сравнению с массивом с полнотой 100% влияет на наблюдаемые геометрические параметры и надежность результатов. Подобная работа имела бы очень важное методическое значение.
2. Вызывает сожаление, что автор в своей работе абсолютно не уделил внимания исследованию влияния мозаичности кристалла на структурные превращения. Обсуждение роли закалки образца на фазовые переходы однозначно указывает, что фазовый переход происходит в результате образования зародыша и его последующего роста. Было бы логично на основе полуширины пика оценить, какие параметры предпочтительны для стабилизации той или иной фазы, а также вызывают гистерезис.
3. Очень жаль, что в работе абсолютно отсутствует анализ параметров атомных смещений. Я понимаю, что в условиях эксперимента при повышенном давлении, как и при многотемпературных исследованиях,

вызывающих растрескивание кристалла, точность данных может вызывать определенные сомнения, но все-таки анализ динамики параметров атомных смещений атомов меди и кислородов мог бы очень много сказать как о природе разупорядочения, так и корректности предположения о наличии «твердых растворов». Важно помнить, что, только анализ параметров атомных смещений, является единственным корректным методом оценки точности и выявления статической и динамической разупорядоченности.

Результаты диссертационной работы являются новыми, выводы обоснованными, их достоверность подтверждается результатами применения современных физических методов. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Основные положения работы апробированы на конференциях различного уровня и опубликованы в 5 статьях - в журналах, входящих в базы данных Scopus, Web of Science.

Полученные результаты и выводы диссертационной работы представляют интерес для исследователей, специализирующихся в изучении магнитных материалов, фазовых переходов и кристаллохимии могут быть использованы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте проблем химической физики РАН, Институте элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.

Учитывая вышеизложенное, можно утверждать, что диссертационная работа Летягина Г.А. «Компрессионная и температурная динамика кристаллической структуры комплексов Cu(II) с нитроксильными радикалами» представляет собой самостоятельно выполненную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи в области химической физики: поиск магнитно-структурных корреляций в ряду координационных соединений Cu(II) с нитроксильными

радикалами на основе исследований влияния температуры и внешнего давления на свойства и структуру кристаллов. Полученные автором результаты расширяют представления о магнитно-структурных аномалиях и вносят весомый вклад в изучение компрессионной динамики структур комплексов меди.

Работа соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а ее автор, Летягин Глеб Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Отзыв заслушан и утвержден на расширенном заседании кафедры физической химии химического факультета МГУ (протокол № 3 от 01.03.22).

Отзыв подготовил

Лысенко Константин Александрович

Профессор РАН, доктор химических наук по специальностям 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и 02.00.04 – физическая химия, профессор кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Лысенко

Горюнков Алексей Анатольевич

доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,

Горюнков

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ)

119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1,


Телефон: +7495939-12-40

Электронная почта: www@phys.chem.msu.ru

к.х.н.

 Л.А. Засурская

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по
научной работе,
д.х.н

 М.Э. Зверева

«09» марта 2022 года