

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 02.021.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук по
диссертации на соискание ученой степени доктора наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от «31» мая 2018 г. протокол № _____

О присуждении Новикову Валентину Владимировичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 21 февраля 2018 г., протокол № 8, диссертационным советом Д 02.021.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 г.

Соискатель Новиков Валентин Владимирович 1984 года рождения в 2006 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева». В 2009 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Конформационные и спиновые переходы в органических, элементоорганических и координационных парамагнитных зондах по данным спектроскопии ЯМР и ЭПР» в диссертационном совете на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук. В настоящее время работает в должностях заместителя директора по научной работе и старшего научного сотрудника в лаборатории ядерного магнитного резонанса в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории ядерного магнитного резонанса Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Антипин Игорь Сергеевич, член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.03 – органическая химия, заведующий кафедрой органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»,

Бубнов Михаил Павлович, доктор химических наук по специальностям 02.00.04 – физическая химия и 02.00.08 – химия элементоорганических соединений, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Иванов Константин Львович, профессор РАН, доктор физико-математических наук по специальности 01.04.17 - химическая физика, в том числе физика горения и взрыва, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева» Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в своем положительном заключении, подписанном ведущим научным сотрудником лаборатории синтеза комплексных соединений, доктором химических наук А.Л. Гуциным и утвержден директором ИНХ СО РАН доктором химических наук, членом-корреспондентом РАН В.П. Фединым, указала, что диссертационная работа Новикова В.В. соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия, по объему проведенных исследований, их научной новизне и практической значимости отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением № 842 Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335 «О внесении изменений в Положение о присуждении ученых степеней»), а диссертант заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их специализацией, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы.

На автореферат поступили положительные отзывы от следующих организаций:

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (Баранин С.В., д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории карбоциклических соединений) – замечание: о присутствии в тексте незначительного количества опечаток и неудачных выражений.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН (Багрянская Е.Г., д.ф.-м.н., директор института органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН) – замечание: об использовании терминов «отрицательная кооперативность» и «антикооперативность».

Институт «Международный томографический центр» СО РАН (Фурсова Е.Ю., д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории многоспиновых координационных соединений; Вебер С.Л., к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории магнитного резонанса) – замечание: о идейно-аналогичных подходах к измерению больших значений расщеплений между спиновыми уровнями при помощи спектроскопии ЭПР.

Сколковский институт науки и технологий (Бучаченко А.А. д.ф.-м.н., профессор) – 2 замечания: 1) о величине времен релаксации; 2) о спин-орбитальном взаимодействии в случае иона кобальта.

Южный федеральный университет (Стариков А.Г. д.х.н, главный научный сотрудник НИИ физической и органической химии). 3 замечания: 1) об аббревиатуре лигандов; 2) о зависимости эффективного магнитного обмена комплекса 11; 3) о симметрии комплексов в растворе.

В поступивших отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющий на общую высокую оценку диссертационной работы и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работе такого уровня.

Соискатель имеет 76 опубликованных статей в рецензируемых научных журналах, в том числе 21 статью по теме диссертации. В опубликованных работах, в которые диссертант внес основной вклад, полностью отражены результаты диссертационной работы:

1. Y. Z. Voloshin. Recent advances in biological applications of cage metal complexes / Y. Z. Voloshin, V. V. Novikov, Y. V. Nelyubina // Rsc Advances. - 2015. - Т. 5. - №89. - С. 72621-72637.
2. Y. Z. Voloshin. Synthesis, X-ray structures and properties of the first tris-dioximate cobalt clathrochelates with nonequivalent chelate ribbed fragments / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, V. V. Novikov // Inorganica Chimica Acta. - 2009. - Т. 362. - №15. - С. 5144-5150.
3. Y. Z. Voloshin. Tris-Dioximate Cobalt(I,II,III) Clathrochelates: Stabilization of Different Oxidation and Spin States of an Encapsulated Metal Ion by Ribbed Functionalization / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, V. V. Novikov, N. G. Strizhakova, I. I. Vorontsov, A. V. Vologzhanina, K. A. Lyssenko, G. V. Romanenko, M. V. Fedin, V. I. Ovcharenko, Y. N. Bubnov // European Journal of Inorganic Chemistry. - 2010. - №34. - С. 5401-5415.
4. Y. Z. Voloshin. Synthesis, structural and electrochemical features of alicyclic and aromatic alpha,alpha'-N-2- and-S-2-dioximate macrobicyclic cobalt(II,III) and ruthenium(II) tris-complexes / Y. Z. Voloshin, O. A. Varzatskii, A. S. Belov, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, Y. N. Bubnov // Inorganica Chimica Acta. - 2011. - Т. 370. - №1. - С. 322-332.

5. Y. Z. Voloshin. Formation of the second superhydrophobic shell around an encapsulated metal ion: synthesis, X-ray structure and electrochemical study of the clathrochelate and bis-clathrochelate iron(II) and cobalt(II, III) dioximates with ribbed perfluoroarylsulfide substituents / Y. Z. Voloshin, I. G. Belaya, A. S. Belov, V. E. Platonov, A. M. Maksimov, A. V. Vologzhanina, Z. A. Starikova, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, Y. N. Bubnov // Dalton Transactions. - 2012. - T. 41. - №3. - C. 737-746.
6. Y. Z. Voloshin. Synthesis, structure, properties and immobilization on a gold surface of the monoribbed-functionalized tris-dioximate cobalt(II) clathrochelates and an electrocatalytic hydrogen production from H⁺ ions / Y. Z. Voloshin, A. S. Belov, A. V. Vologzhanin, G. G. Aleksandrov, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, O. A. Varzatskii, Y. N. Bubnov // Dalton Transactions. - 2012. - T. 41. - №20. - C. 6078-6093.
7. A. S. Belov. Template synthesis, structure and electropolymerization of the 2-thiopheneboron-capped cobalt(II) clathrochelates / A. S. Belov, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, A. V. Vologzhanina, M. V. Fedin, E. V. Kuznetsov, Y. N. Bubnov, Y. Z. Voloshin // Inorganic Chemistry Communications. - 2013. - T. 29. - C. 160-164.
8. A. V. Dolganov. Iron vs. cobalt clathrochelate electrocatalysts of HER: the first example on a cage iron complex / A. V. Dolganov, A. S. Belov, V. V. Novikov, A. V. Vologzhanina, A. Mokhir, Y. N. Bubnov, Y. Z. Voloshin // Dalton Transactions. - 2013. - T. 42. - №13. - C. 4373-4376.
9. Y. Z. Voloshin. Template synthesis, X-ray structure, spectral and redox properties of the paramagnetic alkylboron-capped cobalt(II) clathrochelates and their diamagnetic iron(II)-containing analogs / Y. Z. Voloshin, A. Y. Lebedev, V. V. Novikov, A. V. Dolganov, A. V. Vologzhanina, E. G. Lebed, A. A. Pavlov, Z. A. Starikova, M. I. Buzin, Y. N. Bubnov // Inorganica Chimica Acta. - 2013. - T. 399. - C. 67-78.
10. V. V. Novikov. Spin-Crossover Anticooperativity Induced by Weak Intermolecular Interactions / V. V. Novikov, I. V. Ananyev, A. A. Pavlov, M. V. Fedin, K. A. Lyssenko, Y. Z. Voloshin // Journal of Physical Chemistry Letters. - 2014. - T. 5. - №3. - C. 496-500.
11. V. V. Novikov. Transition Ion Strikes Back: Large Magnetic Susceptibility Anisotropy in Cobalt(II) Clathrochelates / V. V. Novikov, A. A. Pavlov, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, A. Savitsky, Y. Z. Voloshin // Journal of Physical Chemistry Letters. - 2014. - T. 5. - №21. - C. 3799-3803.
12. O. A. Varzatskii. Chloride Ion-Aided Self-Assembly of Pseudoclathrochelate Metal Tris-pyrazoloximates / O. A. Varzatskii, L. V. Penkova, S. V. Kats, A. V. Dolganov, A. V. Vologzhanina, A. A. Pavlov, V. V. Novikov, A. S. Bogomyakov, V. N. Nemykin, Y. Z. Voloshin // Inorganic Chemistry. - 2014. - T. 53. - №6. - C. 3062-3071.
13. A. S. Belov. Molecular design of cage iron(II) and cobalt(II,III) complexes with a second fluorine-enriched superhydrophobic shell / A. S. Belov, G. E. Zelinskii, O. A. Varzatskii, I. G. Belaya, A. V. Vologzhanina, A. V. Dolganov, V. V. Novikov, Y. Z. Voloshin // Dalton Transactions. - 2015. - T. 44. - №8. - C. 3773-3784.
14. A. V. Dolganov. First iron and cobalt(II) hexabromoclathrochelates: structural, magnetic, redox, and electrocatalytic behavior / A. V. Dolganov, A. S. Belov, V. V. Novikov, A. V. Vologzhanina, G. V. Romanenko, Y. G. Budnikova, G. E. Zelinskii, M. I. Buzin, Y. Z. Voloshin // Dalton Transactions. - 2015. - T. 44. - №5. - C. 2476-2487.
15. V. V. Novikov. A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior / V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, M. E. Boulon, O. A. Varzatski, Y. Z. Voloshin, R. E. P. Winpenny // Journal of the American Chemical Society. - 2015. - T. 137. - №31. - C. 9792-9795.
16. A. V. Vologzhanina. Synthesis and Temperature-Induced Structural Phase and Spin Transitions in Hexadecylboron-Capped Cobalt(II) Hexachloroclathrochelate and Its Diamagnetic Iron(II)-Encapsulating Analogue / A. V. Vologzhanina, A. S. Belov, V. V. Novikov, A. V. Dolganov, G. V. Romanenko, V. I. Ovcharenko, A. A. Korlyukov, M. I. Buzin, Y. Z. Voloshin // Inorganic Chemistry. - 2015. - T. 54. - №12. - C. 5827-5838.

17. A. A. Pavlov. Polymorphism in a Cobalt-Based Single-Ion Magnet Tuning Its Barrier to Magnetization Relaxation / A. A. Pavlov, Y. V. Nelyubina, S. V. Kats, L. V. Penkova, N. N. Efimov, A. O. Dmitrienko, A. V. Vologzhanina, A. S. Belov, Y. Z. Voloshin, V. V. Novikov // *Journal of Physical Chemistry Letters*. - 2016. - Т. 7. - №20. - С. 4111-4116.
18. G. E. Zelinskii. Template Synthesis and X-Ray Structure of the First Cobalt(II) Glyoximate Clathrochelate with Terminal Formyl Groups / G. E. Zelinskii, A. S. Belov, A. V. Vologzhanina, V. V. Novikov, A. A. Pavlov, Y. V. Zubavichus, Y. Z. Voloshin // *Macroheterocycles*. - 2016. - Т. 9. - №4. - С. 402-405.
19. A. A. Pavlov. Trigonal Prismatic Tris-pyridineoximate Transition Metal Complexes: A Cobalt(II) Compound with High Magnetic Anisotropy / A. A. Pavlov, S. A. Savkina, A. S. Belov, Y. V. Nelyubina, N. N. Efimov, Y. Z. Voloshin, V. V. Novikov // *Inorganic Chemistry*. - 2017. - Т. 56. - №12. - С. 6943-6951.
20. G. E. Zelinskii. A new series of cobalt and iron clathrochelates with perfluorinated ribbed substituents / G. E. Zelinskii, A. A. Pavlov, A. S. Belov, I. G. Belaya, A. V. Vologzhanina, N. N. Efimov, Y. V. Nelyubina, Y. V. Zubavichus, Y. N. Bubnov, V. V. Novikov, Y. Z. Voloshin // *ACS Omega*. - 2017. - Т. 2. - №10. - С. 6852-6862.
21. Varzatskii O.A. Pseudoclathrochelate n-hexadecylboron-capped metal(II) tris-pyrazoloximates: synthesis, X-ray structure, spectral and magnetic characteristics / O.A. Varzatskii, S.K. Kats, A.A. Pavlov, A.S. Belov, I.G. Belaya, Yu.V. Nelyubina, V.V. Novikov, Ya.Z. Voloshin // *Inorganica Chimica Acta*. – 2018. – Т. 471. - №413-418.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Разработаны физико-химические основы создания нового класса мономолекулярных магнитов на основе высокоспиновых тригонально-призматических комплексов кобальта(II). Показано, что большие величины аксиальной магнитной анизотропии и эффективного барьера перемагничивания обусловлены практически полной вырожденностью основного электронного состояния инкапсулированного иона металла в соединениях этого класса и связанным с ней вкладом орбитального момента в общий магнитный момент системы.
2. Сформулированы основные принципы молекулярного дизайна инкапсулирующих макрополициклических лигандов, направленные на стабилизацию заданного спинового состояния инкапсулированного иона кобальта(II).
3. В ряду клатрохелатов кобальта(II) впервые обнаружены спиновые переходы, которые для ряда из них обладают отрицательной кооперативностью. Впервые экспериментально доказано, что даже очень слабые межмолекулярные взаимодействия могут приводить к стабилизации Ян–Теллеровского искажения в кристалле, полностью определяя макроскопические магнитные свойства комплекса, в том числе – возможность температурно-индуцированного спинового перехода.
4. Разработан новый метод измерения энергии расщепления в нулевом поле с использованием спектроскопии ЭПР термически-возбужденных состояний для соединений, обладающих очень высокой отрицательной магнитной анизотропией, которые ранее считались непригодными для регистрации спектров ЭПР.

5. Предложен общий подход к интерпретации спектров ЯМР парамагнитных соединений, позволяющий одновременно проводить отнесение всех сигналов в спектрах ЯМР и определять характеристики их магнитной анизотропии. Разработанный подход является общим и может быть использован для широкого круга парамагнитных комплексов переходных металлов, не требует их выделения в индивидуальном состоянии и является доступным методом определения возможности использования соединений этого класса в качестве мономолекулярных магнитов.

6. Предложенный подход, основанный на использовании парамагнитной спектроскопии ЯМР, позволил осуществить направленный дизайн новых мономолекулярных магнитов с очень большими барьерами перемагничивания. Показана важность учета всех возможных механизмов магнитной релаксации в спиновую динамику такой системы и установлено влияние геометрии молекулы комплекса на относительные вклады этих механизмов.

7. Впервые обнаружено влияние конформационного полиморфизма на величину барьера перемагничивания, что однозначно указывает на необходимость учета супрамолекулярной организации кристаллов при оценке перспектив практического использования новых мономолекулярных магнитов.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что в ходе ее выполнения впервые детально сформулированы принципы молекулярного дизайна новых магнитных материалов на основе тригонально-призматических комплексов кобальта(II), которые могут быть перенесены и на другие молекулярные системы с практически значимыми свойствами, перспективными для создания материалов и устройств будущего. Разработаны новые подходы на основе спектроскопии ЯМР и ЭПР для определения свойств параметров магнитной анизотропии молекулярных комплексов. Такие методы могут быть использованы в работе научных коллективов МГУ им. М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, ИМХ им. Г.А. Разуваева РАН, МТЦ СО РАН и других институтов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

1. Результаты физико-химических и структурных методов исследования получены на современном оборудовании мирового уровня, проходящем необходимые процедуры поверки и калибровки по современным сертифицированным, и постоянно обновляемым методикам.
2. Данные экспериментов, полученные в диссертационной работе, проверены на самосогласованность при использовании различных методов исследования в тех случаях, когда это было возможно. Полученные результаты согласуются с литературными данными в тех случаях, когда такое сравнение допустимо.

3. Теоретическая основа работы опирается на общепризнанные фундаментальные подходы, что обеспечивает надежность трактовки полученных результатов.

Личный вклад соискателя включал выбор темы, постановку задач исследований, обобщение полученных результатов и формулировку научных выводов. Проведение физико-химических измерений выполнено автором лично или совместно с сотрудниками Центра изучения строения молекул ИНЭОС РАН, а также в сотрудничестве с лабораторией магнитных материалов ИОНХ РАН и группой молекулярного магнетизма Университета Манчестера (Великобритания). Вклад автора в постановку задач исследований и интерпретацию результатов исследований, выполненных в соавторстве, является определяющим. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертацией на соискание ученой степени кандидата химических наук А.А. Павлова (2015 г. ИНЭОС РАН, Диссертационный совет Д 002.250.01), научным руководителем которой являлся автор.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах:

1. Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ. 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов. 3. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Новикова В.В. является **законченной научно-квалификационной работой**, в которой решена важная проблема – разработка подхода к направленному дизайну мономолекулярных магнитов с рекордными значениями барьера перемагничивания.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Новикова Валентина Владимировича «Молекулярный магнетизм клеточных комплексов кобальта» соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в редакции Постановления Правительства РФ №335 от 21.04.2016), а ее автор – Новиков Валентин Владимирович – заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

На заседании 31 мая 2018 г. диссертационный совет принял решение присудить В.В. Новикову ученую степень доктора химических наук.

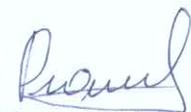
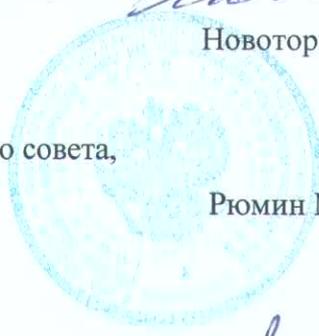
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве человек, из них 7 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета проголосовали: за 17, против 0, недействительных бюллетеней 0. (протокол заседания счетной комиссии №_13а_ от 31.05.2018).

Председатель диссертационного совета,
академик



Новоторцев Владимир Михайлович

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук,
31.05.2018



Рюмин Михаил Александрович

