

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Гаврикова Андрея Вячеславовича

«Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

02.00.01 – Неорганическая химия

Последние 20 лет отмечены значительным ростом интереса к использованию редкоземельных элементов (РЗЭ), которые становятся все более интегрированными в новые технологии, как в гражданском, так и в военном секторах экономики. Для применения индивидуальных комплексов РЗЭ наибольшие перспективы открываются в каталитических превращениях непредельных углеводородов, а также в создании материалов, обладающих уникальными оптическими и магнитными свойствами, включая создание молекулярных магнитов (SMM).

Среди различных классов соединений исторически большое внимание уделяется карбоксилатным комплексам РЗЭ. При этом среди большого ряда известных лигандов можно выделить карбоновые кислоты, содержащие стабильные металлоорганические производные. Данные лиганды, с одной стороны, абсолютно подобны «обычным» карбоксилатам РЗЭ, поскольку атом  $3d$ -металла не может участвовать в координации и, следовательно, металлоорганический фрагмент во многом только задает стерический объем лиганда. С другой стороны, наличие в составе лиганда  $3d$ -металла позволяет получать  $3d-4f$  комплексы, представляющие несомненный интерес в качестве прекурсоров для получения оксидных керамических материалов. Исходя из этого, разработка методов синтеза комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот и комплексное исследование данных  $3d-4f$  комплексов как прекурсоров мультиферроиков (манганитов и хромитов, соответственно) следует считать **актуальным**.

Рецензируемая диссертация Гаврикова А.В. построена традиционным способом: она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, библиографии и приложения. Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы и 61 рисунок. Список литературы включает 153 наименования.

В *обзоре литературы* (58 стр.) представлены сведения об известных карбоксилатных комплексах редкоземельных элементов (РЗЭ). В обзоре описаны методы синтеза комплексов, особенности структур в зависимости от основности карбоновой кислоты, природы заместителя в карбоксилат-анионе, природы иона РЗЭ. Рассмотрены особенности магнитных свойств

карбоксилатов РЗЭ. Особое внимание авторы уделили комплексам РЗЭ с карбоновыми кислотами, содержащими стабильные металлоорганические производные в качестве заместителя в кислотном остатке, а именно ферроцен- и цимантренкарбоксилатам РЗЭ. Поскольку для бенхротренкарбоксилатов комплексы РЗЭ ранее не были описаны, то для данного лиганда были рассмотрены известные в литературе данные для переходных металлов. Отдельное внимание уделено вопросу использования гетерометаллических 3d-4f карбоксилатов в качестве прекурсоров оксидных керамических материалов.

После тщательного критического анализа имеющихся данных автор приходит к выводу, что комплексы РЗЭ с карбоновыми кислотами, содержащими стабильные металлоорганические производные в качестве заместителя в кислотном остатке являются одними из наименее исследованных (за исключением ферроценкарбоксилатов). При этом они представляют интерес как с точки зрения дизайна магнитных материалов, в частности SMM, так и в качестве прекурсоров для получения соответствующих сложных оксидов – хромитов и манганитов.

На основании изучения литературы и после определения актуальности данной тематики автором сформулирована следующая **цель** работы: *синтез и комплексное физико-химическое исследование новых гетеролептических комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот.*

Для достижения поставленной цели автор решал следующие **задачи**:

- Разработка методик направленного синтеза новых гетеролептических цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ;
- Исследование строения полученных комплексов методами РСА и РФА;
- Изучение магнитного поведения новых соединений в постоянном поле (все соединения), а в случае комплексов тяжелых РЗЭ (начиная с Tb) – и в переменных полях различной напряженности на предмет проявления ими свойств SMM.
- Исследование низкотемпературного поведения полученных новых соединений (метод адиабатической калориметрии) с целью установления наличия/отсутствия фазовых переходов, а также определения важнейших термодинамических характеристик новых соединений;
- Анализ процессов твердофазного термолиза новых соединений с целью установления принципиальной возможности получения сложных оксидов – хромитов/манганитов РЗЭ.
- Исследование магнитного поведения полученных сложных оксидов на предмет соответствия важнейших магнетохимических характеристик литературным данным;

В результате проведенного оппонентом анализа диссертации можно однозначно заявить, что поставленные задачи полностью выполнены. Действительно, синтезированы и структурно охарактеризованы новые комплексы РЗЭ; изучено их низкотемпературное поведение; проанализировано магнитное поведение для всех новых комплексов; обнаружены свойства SMM для соединений, включающих кримеровские ионы; получены сложные оксиды – манганиты и ортохромиты – и изучены их магнитные свойства.

Основные научно-практические достижения представленной работы, определяющие ее новизну и практическую значимость, могут вкратце быть выражены следующим образом:

- Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 28 новых комплексов РЗЭ: 1D-полимерные ацетаты-цимантренкарбоксилаты, биядерные ацетаты-цимантренкарбоксилаты, гетеролептические ацетилацетонаты РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот: 1D-полимеры и моноядерные. При этом показано, что на структуру полученных продуктов в большей степени влияет природа РЗЭ (ионный радиус) и, в меньшей степени, состав сольвосистемы. Исследование зависимостей  $C_p(T)$  в интервале 5-300 К показало отсутствие низкотемпературных фазовых переходов.
- Показано, что магнитное поведение всех новых комплексов в статическом режиме определяется природой иона РЗЭ. Так для комплексов европия экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости могут быть описаны в приближении свободного иона. В полимерных комплексах гадолиния, в зависимости от особенностей геометрии, были обнаружены, как слабые антиферромагнитные, так и ферромагнитные обменные взаимодействия.
- Для трех изоструктурных моноядерных ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов ( $L_n = Tb, Dy, Ho$ ) показано, что комплекс Ho не проявляет свойства SMM, тогда как соединение Dy обладает наилучшими характеристиками SMM – высота энергетического барьера перемагничивания для него составляет 115 К, что является рекордным значением для карбоксилатных комплексов РЗЭ. В свою очередь, среди однотипных исследованных полимерных комплексов свойства SMM проявляются только у соединений, образованных кримеровскими ионами ( $Dy^{3+}, Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ ).
- Показана принципиальная возможность использования новых комплексов в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов. При этом твердофазный термолиз всех изученных комплексов (как на воздухе, так и инертной атмосфере) носит стадийный характер и приводит к образованию соответствующих сложных оксидов, в которых сохраняется изначально заданное соотношение  $L_n:Mn$  или  $L_n:Cr$ : манганитов  $L_nMn_2O_5$  и  $L_nMnO_3$  в случае цимантренкарбоксилатных комплексов и ортохромитов  $L_nCrO_3$  в случае гетеролептических бенхротренкарбоксилатов.

• Оптимизация условий твердофазного термоллиза комплексов на воздухе позволила получить соответствующие сложные оксиды в виде чистых образцов высокой степени кристалличности, магнитное поведение которых хорошо согласуется с литературными данными.

В *экспериментальной части* приводятся данные, необходимые для анализа и понимания полученных автором результатов, а также проверки их достоверности. Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных научных экспериментальных подходов – РСА, РФА, элементный анализ, ИК-спектроскопии., ДСК, ТГА и магнитных измерений.

Основное содержание диссертационного исследования отражено в 14 работах, в том числе в 6 статьях, опубликованных в журналах, включенных в перечень научных изданий ВАК РФ, и в 8 тезисах докладов на конференциях различного уровня. Приведенный список публикаций убедительно свидетельствует о высокой оценке химическим сообществом работ автора. Таким образом, на основании анализа текста работы и публикаций автора можно заявить, что **цель работы, сформулированная в постановочной части, автором достигнута**. Представленные в работе **научные положения, выводы и рекомендации** являются обоснованными. Автореферат и публикации **полностью отражают** содержание диссертации.

Работа практически лишена методических и стилистических недостатков. Тем не менее, по работе могут быть сделаны некоторые замечания и заданы вопросы, которые могут стать основой для полезной дискуссии:

1) Из текста работы не вполне понятно, почему автор остановил свой выбор именно на ацетатах и ацетилацетонатах лантанидов в качестве прекурсоров новых комплексов. Почему не были использованы пивалаты, нитраты и/или хлориды? Еще менее очевидно, почему при получении цимантренкарбоновой кислоты авторы использовали как ацетаты, так и ацетилацетонаты лантанидов, а в случае бенхротренкарбоксилатов, только ацетилацетонаты.

2) В целом при обсуждении молекулярной геометрии было бы логично оценить телесный угол или толмановский (конусный) угол для двух металлорганических фрагментов. Это позволило бы найти аналогичные по стерическому объему карбоксилатные лиганды. В результате у авторов могла бы появиться возможность выявить особенности анализируемых в работе лигандов в стабилизации той или иной структуры.

3) Ряд вопросов связан с полученными в работе манганитами  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LnMnO}_3$  и хромитами  $\text{LnCrO}_3$ . К сожалению, в диссертации не приведены диффрактограммы полученных сложных оксидов и разностные кривые. Отсутствие этих данных не позволяет достоверно оценить ни

однофазность образца, ни возможное наличие аморфной фазы, ни размер частиц. При этом из литературы известно, что размер частиц может влиять на магнитные свойства сложных оксидов (см., например, Tajiri, T., Terashita, N., Hamamoto, K. Deguchi, H. Mito, M., Morimoto, Y., Konishi, K. Kohno, A., *Size dependences of crystal structure and magnetic properties of DyMnO<sub>3</sub> nanoparticles* J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 345, 288-293, 10.1016/j.jmmm.2013.06.055. Также авторы не сопоставляют полученные ими параметры кристаллической ячейки, с литературными данными.

4) При изучении магнитных свойств комплексов гадолиния (**2a**, **2б**, **9** и **15**) авторы обнаружили, что в комплексе **2a** и **9** преобладают антиферромагнитные взаимодействия, а в комплексе **2б** положительное значение  $J_{Gd-Gd'}$  свидетельствует о наличии ферромагнитного обмена. При этом в работе не дано объяснение наблюдаемых различий, хотя ранее в литературном обзоре (стр. 26 и стр. 43) отмечается, что величина  $J_{Gd-Gd'}$  зависит от расстояния Gd...Gd' (работы 53 и 58 в списке литературы).

5) Указанное выше замечание в целом взаимосвязано с более общим. По всему тексту диссертации автор не приводит никаких геометрических параметров изученных комплексов. Исключение составляет представленные в тексте параметры С-Н...О контактов и стекнинг-взаимодействий. Подобное «инвертирование» описания молекулярной и кристаллической структуры удивляет. Действительно, в диссертации нельзя найти ни диапазоны расстояний Lп...О, ни параметры искажений полиэдров, ни параметры водородных связей О-Н...О, а вот слабые взаимодействия, роль которых в стабилизации той или иной структуры не настолько очевидна, обсуждаются и приводятся в тексте.

В целом, несмотря на отмеченные замечания и вопросы, диссертация представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему дизайна комплексов редкоземельных металлов с заданным составом и физико-химическими свойствами.

**Диссертационная работа «Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства» Гаврикова Андрея Вячеславовича может считаться законченной научно-квалификационной работой**, в которой решен ряд важных задач современной неорганической химии, как то: разработка методов синтеза комплексов РЗЭ с анионами бенхротренкарбоновой кислоты (являющихся первыми представителями этой практически не исследованной группы карбоксилатов), направленный синтез комплексов РЗЭ, проявляющих свойства молекулярных магнитов (SMM), развитие прекурсорных методов получения сложных оксидов РЗЭ (манганитов

$\text{LnMnO}_3$ ,  $\text{LnMn}_2\text{O}_5$  и хромитов  $\text{LnCrO}_3$ ) – мультиферроиков – в виде однофазных поликристаллических образцов.

Работа соответствует паспорту заявленной специальности 02.00.01 – Неорганическая химия в области исследований: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы; 6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

На основании проведенного анализа можно заявить, что представленная работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатской диссертации в соответствии с «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., №842 (в пунктах 9–14), а её автор, Гавриков Андрей Вячеславович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Главный научный сотрудник

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,

доктор химических наук

Лысенко Константин Александрович

119991, Москва, ул. Вавилова, д.28

тел +7 916 475 65 35

email: kostya@ineos.ac.ru,

31 января 2017 г.

Подпись Лысенко К.А. заверяю

Ученый секретарь

ИНЭОС РАН, д.х.н.

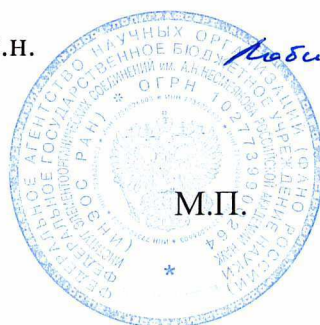


Любимов С.Е.

**Сведения об оппоненте**  
 по диссертационной работе Гаврикова Андрея Вячеславовича на тему  
**«Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих  
 металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез,  
 структура и физико-химические свойства»**  
 представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук  
 по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Лысенко Константин Александрович</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.04 – физическая химия 02.00.08 – химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	Профессор РАН
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
Занимаемая должность	главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28
Телефон	+7 499 135-92-14
Адрес электронной почты	<a href="mailto:kostya@xray.ineos.ac.ru">kostya@xray.ineos.ac.ru</a>
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Trifonov A.A., Shestakov B., Lyssenko K., Long J., Guari Y., Larionova J. / An organoytterbium (III) complex exhibiting field-induced single-ion magnet behaviour // <i>Inorg. Chem.</i> 2015. V. 54. P. 7667-7669. 2. Roitershtein D.M., Vinogradov A.A., Nifant'Ev I.E., Yakovlev V.A., Kostitsyna N.N., Lyssenko K.A., Nelyubina Y.V., Anan'ev I.V. / Di- and triphenylacetates of lanthanum and neodymium. Synthesis, structural diversity and application in diene polymerization // <i>Organometallics</i> . 2013. V. 32. P. 1272-1286. 3. Kuzmina N.P., Martynova I.A., Tsymbarenko D.M., Lyssenko K.A. / Novel mononuclear mixed ligand Ce (III) pivalate with protonated cationic form of monoethanolamine as ancillary ligand // <i>Inorg. Chem. Comm.</i> 2011. V. 14. P. 180-183.

Ученый секретарь ИНЭОС РАН, д.х.н.



Любимов С.Е.