

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Диссертационная работа А.В. Гаврикова посвящена синтезу и комплексному физико-химическому исследованию новых гетеролептических (разнолигандных) координационных соединений РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих устойчивые металлоорганические фрагменты в качестве заместителя в кислотном остатке. Актуальность данной темы связана с перспективами использования координационных соединений лантанидов в качестве основы функциональных материалов (магнитных, люминесцентных, каталитических и т.д.).

Основой диссертационной работы является эксперимент, выполненный тщательно и профессионально. В ходе выполнения работы был разработан оригинальный подход к синтезу гетеролептических карбоксилатных комплексов РЗЭ. Применение этого, а также известных в литературе методов синтеза позволило синтезировать в препаративных количествах 28 новых карбоксилатных комплексов в виде кристаллов хорошего качества. Для всех полученных соединений установлены молекулярные и кристаллические структуры (РСА), кроме того, показана (РФА) однофазность всех полученных образцов комплексов.

На основании исследования магнитного поведения в статическом режиме (в постоянном внешнем поле) был сделан вывод о том, что магнитное поведение всех комплексов в этих условиях определяется практически исключительно природой ионов РЗЭ, образующих тот или иной комплекс. В результате исследования магнитного поведения в переменном внешнем поле (в динамическом режиме) было установлено, что ряд соединений проявляют свойства молекулярных магнитов, причем величина энергетического барьера перемангничивания для одного из соединений является рекордной величиной

для карбоксилатных комплексов РЗЭ, что является наиболее интересным и практически значимым результатом работы.

В работе также представлено подробное исследование термического поведения полученных соединений в широком температурном интервале. Методом низкотемпературной (5-300 К) адиабатической калориметрии в совокупности с данными РФА показано отсутствие для всех синтезированных соединений низкотемпературных фазовых превращений. Результаты подробного исследования термолитиза комплексов в атмосфере искусственного воздуха свидетельствуют о возможности использования новых соединений в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов.

Существенных замечаний по работе нет, однако, в результате ознакомления с текстом автореферата были замечены следующие недочеты:

1. При написании формул комплексов хелатная функция ацетилацетонат- и карбоксилат-анионов обозначена не в соответствии с действующими правилами IUPAC:  $\eta^2$ -, тогда как правильное обозначение  $\kappa^2$ -.
2. В тексте автореферата допущен ряд опечаток: Так, написание формулы цимантрена содержит символ  $\eta^5$ -, обозначающий характер координации циклопентадиенил-аниона, однако в написании формулы ферроценового фрагмента (с аналогичным характером координации циклопентадиенил-аниона) по неясным причинам фигурирует уже символ  $\eta^6$ - (стр. 3). Присутствуют опечатки и в чисто текстовой части автореферата, например, «гидролитическое» (стр. 18), «определяется природой ионы РЗЭ» (стр. 22). Также к опечаткам, по всей видимости, относится некоторая неоднозначность трактовки понятия «крамеровский ион», т.е., ион, содержащий нечетное количество f-электронов. К числу таких ионов, согласно тексту автореферата, относятся не только  $Dy^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  (что справедливо), но почему-то и  $Tb^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$   $Tm^{3+}$  (стр. 15-16).
3. Кроме того, столь подробное описание магнитных свойств сложных оксидов, (полученных в результате термолитиза соответствующих комплексов) представляется не столь важным, поскольку эти вещества исследу-

ются достаточно давно, а полученные автором результаты полностью согласуются с литературными данными.

Приведенные замечания, тем не менее, не отражаются на качестве и ценности выполненного исследования. Диссертационная работа Гаврикова Андрея Вячеславовича на тему «Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства», полностью отвечает критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а соискатель заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник  
Института физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН, д.х.н.(специальность  
02.00.04 – физическая химия), проф. РАН

М. А. Калинина

119071, Москва, Ленинский проспект 31 строение 4,  
E-mail: [kalinina@phycbe.ac.ru](mailto:kalinina@phycbe.ac.ru)  
Тел. +74959554680

18 января 2017 г

*Подпись М.А. Калининой заверено  
Удостоверен секретарь ИФХЭ РАН,  
К.Х.Н. Варшавская И.Г.*

