

УТВЕРЖДАЮ



Директор
МТЦ СО РАН
академик В. И. Овчаренко

2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации МТЦ СО РАН на диссертацию Гаврикова Андрея Вячеславовича **«Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства»**, представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Актуальность темы диссертационной работы

В современной химии карбоксилаты редкоземельных элементов (РЗЭ) – интенсивно изучаемый круг соединений, в которых природа металла позволяет реализовывать высокие координационные числа. Вследствие этого координированные карбоксилаты могут выполнять самые разнообразные наборы структурных функций. Благодаря широким возможностям карбоксилатов РЗЭ, возможности их химической модификации и разнообразию проявляемых ими физико-химических свойств (люминесцентных, магнитных, каталитических и т.д.) они вызывают повышенный интерес со стороны научного сообщества и сохраняют свою актуальность, что выражается в огромном количестве публикаций (по данным базы структурных данных число соединений, имеющих структурное решение, превышает 10000) и активно обсуждается на многих российских и зарубежных конференциях на протяжении последних десятилетий. Группа металлоорганических карбоксилатных комплексов РЗЭ, содержащих в составе производные цимантрена, бенхротрена или ферроцена, принадлежит к числу малоизученных. В этом ряду большая

часть работ посвящена производным ферроцена, несколько работ – соединениям цимантрена (первая работа опубликована в 2011 г), а какие-либо данные о бенхротренкарбоксилатах РЗЭ в литературе вообще отсутствуют.

Диссертационная работа Гаврикова Андрея Вячеславовича посвящена синтезу гетерокарбоксилатных комплексов РЗЭ (Eu, Tb, Ho, Tm, Yb, Y, Gd, Dy, Nd, Gd, Dy, Er) с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена, и комплексному исследованию их магнитных и термических свойств. Подобные соединения могут представлять интерес для дизайна молекулярных магнетиков, в том числе и SMM (в случае комплексов тяжелых РЗЭ), а также перспективны в качестве прекурсоров сложных оксидов, проявляющих практически важные свойства и являющиеся ценными функциональными материалами.

Кроме этого, в последние 20 лет наблюдается повышенный интерес к мультиферроикам – функциональным материалам для элементов магнитной памяти, среди которых класс манганитов лантанидов (LnMnO_3 и LnMn_2O_5) является одним из наиболее подробно исследованных. Поэтому изучение возможности использования в качестве прекурсоров для их получения цимантренкарбоксилатных комплексов лантанидов, поиск и разработка эффективных, менее энерго- и времязатратных методов синтеза таких прекурсоров является обоснованной рациональной и важной задачей в настоящее время, решение которой необходимо для дальнейшего развития способов получения смешанных оксидов.

При этом "химическое программирование" желаемых свойств в принципе возможно уже на этапе синтеза конкретного гетерокарбоксилатного комплекса. Так, варьируя соотношение $\text{Ln}^{3+}:\text{RCOO}^-$ или/и вводя в систему дополнительные некарбоксилатные лиганды, можно управлять составом и локальной симметрией координационного окружения ионов Ln^{3+} и, таким образом, направленно конструировать соединения, обладающие наилучшими характеристиками.

В связи с этим, данную работу, направленную на решение фундамен-

тальных и прикладных задач, связанных с разработкой направленного синтеза карбоксилатных комплексов РЗЭ с заданными или прогнозируемыми структурными и функциональными характеристиками безусловно, **следует признать актуальной.**

Научная новизна полученных и практическая значимость полученных автором результатов несомненны и заключаются в следующем:

- Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 28 гетерокарбоксилатных комплексных соединений: ацетатные-цимантренкарбоксилатные комплексы РЗЭ (Nd, Gd, Dy, Er) и гетеролептические ацетилацетонаты-карбоксилаты РЗЭ (Eu, Tb, Ho, Tm, Yb, Y, Gd, Dy, Er) с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот и показано определяющее влияние природы РЗЭ и на структуру кристаллизующихся комплексов продуктов.
- Показано отсутствие низкотемпературных фазовых превращений для соединений по результатам исследования зависимостей $C_p(T)$ в интервале 5 – 300 К для отдельных представителей каждой из рассмотренных серий комплексов.
- Показано, что магнитное поведение всех новых комплексов определяется природой ионов РЗЭ. Так, например, комплекс Ho не проявляет свойства SMM, тогда как соединение Dy обладает наилучшими характеристиками SMM – высота энергетического барьера перемагничивания для него является рекордным значением для карбоксилатных комплексов РЗЭ и составляет 115 К.
- Проведен твердофазный термолиз всех комплексов, приводящий к образованию сложных оксидов, в которых сохраняется изначально заданное соотношение Ln:СумCOO (т.е., Ln:Mn) или Ln:ВсrCOO (т.е., Ln:Cr): манганитов LnMn_2O_5 и LnMnO_3 соответственно, т.е. показана принципиальная возможность использования новых комплексов в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов.

– Оптимизация условий твердофазного термоллиза комплексов на воздухе позволила получить соответствующие сложные оксиды в виде чистых образцов высокой степени кристалличности.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 177 страницах, содержит 61 рисунок и 24 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 153 наименований из отечественных и зарубежных источников.

Первая глава диссертационной работы посвящена **введению**, где отражена научная новизна и практическая значимость работы, обоснована актуальность и определена основная цель работы, сформулированы задачи, решение которых необходимо для ее достижения.

Во второй главе диссертационной работы достаточно подробно и связно изложен **литературный обзор**, в котором обсуждаются известные комплексы карбоксилатов РЗЭ, в том числе комплексы с анионами карбоновых кислот, в состав заместителя которых входят такие металлоорганические фрагменты, как ферроценил, цимантренил и бенхротренил. Довольно подробно и методично изложены их методы синтеза, структурное разнообразие, магнитные свойства и термическое поведение. Рассматривается возможность и преимущество использования гетерометаллических 3d-4f карбоксилатов, содержащих 3d-металлоорганический фрагмент, в качестве прекурсоров для получения смешанных оксидов, являющиеся ценными функциональными материалами. В конце некоторых разделов литературного обзора сформулированы краткие выводы, что помогает связать содержание структурных составляющих литературного обзора в единое целое. В завершающем разделе обзора литературы представлены обобщающие выводы, сформулирована постановка задачи и цель диссертационной работы.

В третьей главе работы изложена **экспериментальная часть**, где представлены методики синтеза 28 цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ, а также большой арсенал методов исследования физико-химических

свойств полученных соединений.

В четвертой главе обсуждаются синтез, молекулярные и кристаллические структуры новых соединений, а также их магнитные свойства и термическое поведение в широком температурном интервале.

Среди ацетатов-цимантренкарбоксилатов в сольвосистеме получены цепочно-полимерные комплексы для Nd, Gd, Dy, Er, содержащие в зависимости от используемой сольвосистемы (H_2O -MeOH-THF или H_2O - ${}^i\text{PrOH}$ -THF) смеси растворителей) разные координированные молекулы растворителя, а также биядерные комплексы Ho, Er, Tm (объяснение автором их образования связано с уменьшением ионного радиуса). Среди цепочно-полимерных комплексов Nd, Gd, Dy, Er автор выделил 4 структурных типа с одинаковым фрагментом и отличающимися координацией цимантренкарбоксилатных остатков. Таким образом, строение цепочек определяется кооперативным действием ацетат- и цимантренкарбоксилат-анионов в процессе кристаллизации комплекса.

Изоструктурные полимерно-цепочечные ацетилацетонат-цимантренкарбоксилатные комплексы были получены для Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er в смеси растворителей CHCl_3 -EtOH- H_2O . Было проведено сравнение строения данных комплексов со строением единичных описанных в литературе смешанных дикетонато-карбоксилатных комплексов. Комплексы для данной группы РЗЭ с иным составом и структурным мотивом получить не удалось, не зависимо от состава используемой сольвосистемы, что объясняется автором существенно меньшей растворимостью полимерных ацетилацетонат-цимантренкарбоксилатных комплексов по сравнению с соответствующими моноядерными для данных лантанидов.

Ацетилацетонаты-бенхротренкарбоксилатные комплексы были получены в виде моноядерных комплексов для Eu, Gd, Tb, Dy, Ho и полимерных цепочек для Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y в зависимости от состава используемой в реакции сольвосистемы (EtOH или ${}^i\text{PrOH}$ /THF/ H_2O). Причем для комплексов Eu и Gd состав образующегося моноядерного продукта не зависит от

состава используемой сольвосистемы, отличие лишь в выходе образуемых соединений. Комплексы же Er-Yb и Y напротив независимо от сольвосистемы кристаллизуются в виде полимеров с высокими выходами, т.е. обладают наименьшей растворимостью по сравнению с моноядерными комплексами. Для Tb, Dy, Ho возможно образование как моноядерных, так и полимерных комплексов при варьировании состава сольвосистемы (а именно, содержание в ней воды). Исследования по влиянию состава сольвосистемы на структуру образующихся комплексов важны, поскольку в перспективе это может позволить контролировать ядерность получаемых комплексов, а также их важные физико-химические свойства.

В диссертационной работе довольно подробно описано исследование магнитных свойств полученных соединений и природа лантанид-иона является важнейшим фактором, который определяет эти свойства. Исследование магнитного поведения в переменном поле показали, что среди однотипных комплексов свойства SMM проявляются только у Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} (так называемые Крамеровские ионы с нечетным числом f-электронов), тогда как ионы Tb, Ho, Tm их практически не проявляют, что было подтверждено в сравнении с литературными данными. Кроме того, известно, что наибольшее число комплексов, проявляющих свойства SMM - комплексы Dy, и в данной работе именно моноядерный ацетилацетонат-бенхротренкарбоксилатный комплекс Dy обладает максимальной из известных величиной потенциального барьера изменения намагниченности молекулы 115 К. Также было показано, что наличие нескольких атомов Dy в одной молекуле негативно сказывается на свойствах SMM из-за наличия диполь-дипольных взаимодействий.

В диссертационной работе описываются результаты исследования термического поведения полученных комплексов в широком температурном диапазоне. Исследование низкотемпературного поведения методом адиабатической калориметрии было проведено для нескольких комплексов среди изоструктурных соединений в каждой серии, оно показало отсутствие низкотемпературных фазовых превращений исследуемых соединений и, таким об-

разом, автор заключил об отсутствии превращений для всех синтезированных соединений. Исследование высокотемпературного термического поведения были проведены для всех полученных комплексов РЗЭ, они носят стадийный характер на воздухе и инертной атмосфере. Проведено подробное сравнение различных стадий термоллиза среди разных серий полученных карбоксилатов друг с другом. Установлено, что конечными продуктами термоллиза комплексов являются сложные оксиды - манганиты состава LnMn_2O_5 в случае ацетатов-цимантренкарбоксилатов РЗЭ (Nd, Gd, Dy, Er, Ho, Er, Tm), манганиты LnMnO_3 в случае ацетилацетонатов-цимантренкарбоксилатов Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er и ортохромиты LnCrO_3 в случае ацетилацетонат-бенхротренкарбоксилатных комплексов Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Y. Также автором были оптимизированы условия получения однофазных хорошо закристаллизованных образцов соответствующих сложных оксидов в лабораторных условиях, подробно изучено их магнитное поведение и проведен сравнительный анализ с литературными данными. Таким образом, было показано, что полученные комплексы могут быть использованы в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов.

Пятая глава посвящена основным результатам и выводам диссертации. Их обоснованность и достоверность не вызывает сомнений.

По тексту диссертации имеются вопросы и замечания:

1. Вопрос – соотношение реагентов при синтезе цимантренкарбоксилатных комплексов $\text{Ln}(\text{OAc})_3:\text{CymCOOH} = 1:1$, а соотношение $\text{Ln}^{3+}:\text{OAc}:\text{CymCOO}^-$ в полученных комплексах 1:1:2. Были ли проведены реакции при других соотношениях реагентов, в том числе и при мольных соотношениях $\text{Ln}(\text{OAc})_3:\text{CymCOOH} = 1:2$, соответствующих уравнению реакции получения карбоксилатов данных РЗЭ? Этот же вопрос относится и к другим гетерокарбоксилатам РЗЭ, насколько варьировались соотношения реагентов при проведении реакций? Это могло бы послужить подтверждением индиви-

дуальности выделенных твёрдых фаз.

2. В разделе “Экспериментальная часть” вычисленные данные элементного анализа для комплексов 14, 15, 16a-18a, 16b-18b, 19, 20-22 не совпадают с приведенной брутто-формулой для данных соединений. Интересно заметить, что для всех полученных 28 комплексов экспериментальные данные элементного анализа приведены с точностью до сотых, и рассчитанные по брутто-формуле значения отличаются лишь во втором знаке после запятой, что является крайне редким событием для таких сложных соединений.

3. Чем обусловлен выбор сольвосистемы для получения смешанно-карбоксилатных комплексов: в случае ацетилацетонат-бенхротренкарбоксилатных комплексов это EtOH и ⁱPrOH/THF/H₂O, в случае ацетилацетонат-цимантренкарбоксилатных – CHCl₃/EtOH/H₂O и в случае ацетат-цимантренкарбоксилатов – это H₂O/MeOH/THF или H₂O/ⁱPrOH/THF?

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней.

Несмотря на незначительные отмеченные замечания, которые не затрагивают достоверность полученных экспериментальных данных и обоснованности сформулированных выводов, в целом диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствуют цели и задачам исследования. Автореферат и опубликованные работы всецело отражают содержание диссертации. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте «Международный томографический центр» СО РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Институте проблем химической физики РАН.

Проведенное исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: фундаментальные основы полу-

чения объектов неорганической химии и материалов на их основе; дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

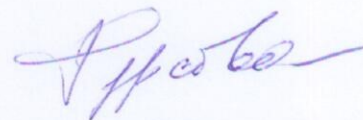
Что касается апробации работы, результаты выполненных исследований были представлены на 9 конференциях всероссийского и международного уровня, а по материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах. Диссертационная работа Гаврикова А. В. “Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства” по объему выполненных исследований, научной новизне, актуальности и практической значимости соответствует требованиям ВАК РФ, изложенным в п.9-14 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” № 842 от 24.09.2013 г), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Гавриков Андрей Вячеславович, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсужден и одобрен на заседании ученого совета МТЦ СО РАН (протокол №1 от 30.01.2017 г)

Таким образом, правомерно считать, что диссертация Гаврикова А. В. **“Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства”** отражает высокую исследовательскую квалификацию и соответствует требованиям ВАК РФ (п. 9 “Положения о порядке присуждения ученых степеней” № 842 от 24.09.2013 г), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Гавриков Андрей Вячеславович, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Ведущий научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых
координационных соединений
МТЦ СО РАН

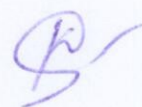
д.х.н.



Фурсова Елена Юрьевна

Научный сотрудник
Лаборатории многоспиновых
координационных соединений
МТЦ СО РАН

к.х.н.



Кузнецова Ольга Васильевна



Фурсова Елена Юрьевна

доктор химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Кузнецова Ольга Васильевна

кандидат химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская 3а, МТЦ СО РАН

+8(383)330-81-14; fursova@tomo.nsc.ru, olya@tomo.nsc.ru

Сведения о ведущей организации

по кандидатской диссертации Гаврикова Андрея Вячеславовича «Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства»

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	МТЦ СО РАН
Ведомственная принадлежность	Федеральное агентство научных организаций
Почтовый индекс, адрес организации	630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а
Телефон	+7 (383) 333-14-48
Адрес электронной почты	http://www.tomo.nsc.ru/
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Fursova, E. Yu., Romanenko G. V., Sagdeev R. Z., Ovcharenko V. I. <i>Synthesis of a tetranuclear mixed-ligand CoII with pivalate and acetate</i> // Russ. Chem. Bull., 2015, 64, 626-629. 2. Elena Fursova, Galina Romanenko, Renad Sagdeev, Victor Ovcharenko. <i>Mononuclear Mn(II), Co(II), and Cu(II) Pivalates</i>// Polyhedron, 2014, 81, 27–31. 3. Г. В. Романенко, О. В. Кузнецова, Е. Ю. Фурсова, В. И. Овчаренко. <i>Структура многоядерных комплексов пивалата Ni(II) с бутандиолом</i> // Ж. структ. химии, 2014, 55 (3), 500-505. 4. Elena Fursova, Galina Romanenko, Victor Ovcharenko. <i>Unpredictable polynuclear Ni(II) lactate formation</i> // Polyhedron, 2013, 62, 274-277. 5. Fursova, E. Yu., Ovcharenko V. I., Bogomyakov, A. S. Romanenko G. V. <i>Structure of the complex of hexanuclear manganese pivalate with isonicotinamide</i> // J. Struct. Chem., 54, 164-167. 6. V. Ovcharenko, O. Kuznetsova, E. Fursova, G. Romanenko, A. Bogomyakov. <i>A New Method for the Synthesis of Heterospin Complexes</i> // Crystals, 2015, 5, 634-649.

7. V. Ovcharenko, O. Kuznetsova, E. Fursova, G. Romanenko, A. Polushkin, Renad Sagdeev. *Redox-Induced Change in the Ligand Coordination Mode* // Inorg. Chem., 2014, **53**, 10033-10035
8. V. Ovcharenko, O. Kuznetsova, E. Fursova, G. Romanenko, A. Bogomyakov. *A New Method for the Synthesis of Heterospin Complexes*, Crystals, 2015, 5(4), 634-649
9. О.В. Кузнецова, Е. Ю. Фурсова, Г. В. Романенко, А. С. Богомяков, Р. З. Сагдеев, В. И. Овчаренко. *Гетероспиновый комплекс Mn^{III} — продукт индуцированного в ходе окислительно-восстановительной реакции изменения способа координации лиганда* // Изв. Акад. наук. Сер. Хим., 2016, № 5, 1167-1170.

Верно

Ученый Секретарь Института, Романенко Г.В.

