

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

Диссертационная работа А.В. Гаврикова направлена на развитие **фундаментальной проблемы**: разработки научных основ направленного синтеза координационных соединений (КС) редкоземельных элементов с заданными функциональными свойствами.

Карбоксилаты занимают особое место среди КС РЗЭ. Уникальность этих соединений обусловлена сочетанием в них ионов РЗЭ и карбоксилатных лигандов. Для РЗЭ характерны преимущественно ионный тип связи, высокие значения КЧ, а карбоксилаты способны проявлять различную дентатность и структурные функции, что можно модифицировать, варьируя заместитель при карбоксильной группе. Это позволяет получать КС различного состава и строения с широким диапазоном функциональных свойств, чему способствуют и уникальные оптические и магнитные свойства лантанидов. На примере карбоксилатов РЗЭ можно наглядно проследить фундаментальные закономерности «состав – структура – свойство». В связи с этим диссертационная работа Андрея Вячеславовича Гаврикова, посвященная синтезу, изучению структуры и физико-химических свойств комплексов РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих в качестве заместителя стабильные π -комплексы переходных металлов – цимантрен и бенхротрен – безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.

В рамках указанной проблемы сформулирована цель работы:

- синтез новых разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ и комплексное исследование полученных соединений.

Для достижения цели автором поставлены и решены следующие задачи:

- Разработка методов синтеза и выделения новых разнолигандных (гетеролептических) карбоксилатных комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислоты;
- выявление особенностей строения разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ по данным рентгеноструктурного анализа полученных монокристаллов;
- исследование магнитных свойств новых соединений методами статической и динамической магнитной восприимчивости;
- общая характеристика термического поведения новых разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ;
- синтез и характеристика сложных оксидов, образующихся в процессе термолиза полученных разнолигандных карбоксилатов РЗЭ.

Выбор в качестве объектов исследования разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов, содержащих ацетатный или ацетилацетонатный анионы, оправдан, поскольку эти лиганды принадлежат к различным классам (карбоксилат и бета-дикетонат), что позволило выявить особенности образования новых гетеролептических КС в зависимости не только от природы РЗЭ, но и анионных лигандов. В число объектов исследования включены соединения практически всего ряда РЗЭ. Разнолигандные цимантрен- и бенхротренкарбоксилаты РЗЭ представляют особый интерес ещё и потому, что по сути они являются 4f-3d гетерометаллическими КС.

Диссертационная работа А.В. Гаврикова представляет собой законченное исследование, в котором решены поставленные задачи синтеза, выявления особенностей строения, магнитного и термического поведения разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ.

При выполнении экспериментальной части работы А.В. Гавриков использовал широкий набор современных методов анализа и физико-химического исследования, привлечение которых было оправдано и соответствовало решаемым в работе задачам.

В работе выполнен достаточный большой объем экспериментальных исследований, получены новые и интересные результаты, достоверность которых не вызывает сомнений и при обсуждении которых автор проявил необходимый

уровень научной квалификации.

Научная новизна диссертационной работы состоит в том, что:

- впервые синтезированы и структурно охарактеризованы 28 новых разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ;
- на массиве полученных экспериментальных данных выявлена зависимость состава и структуры разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ от природы иона Ln^{3+} и анионов, участвующих в комплексообразовании;
- по результатам изучения магнитных свойств определены величины энергетических барьеров обращения намагниченности (перемагничивания) $\Delta E/k_B$ и времен релаксации τ_0 и выявлены 8 новых соединений ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), проявляющих свойства молекулярных магнитов;
- особенности термического поведения новых разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ изучены в широком интервале температур методами адиабатической калориметрии (5-300 К) и ТГА (20-600°C) в сочетании с методом ДСК;
- показано, что термолиз новых 4f-3d карбоксилатов на воздухе и в инертной атмосфере приводит к образованию сложных оксидов – LnMn_2O_5 , LnMnO_3 и LnCrO_3 , соответственно.

Диссертационная работа А.В. Гаврикова содержит все разделы, необходимые для квалификационных работ такого уровня. Дополнительные результаты представлены в Приложении.

Во **введении (первая глава)** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы.

Вторая глава содержит обзор литературы (105 библиографических ссылок, всего в работе 153 ссылки). В обзоре литературы рассмотрены основные особенности синтеза и строения карбоксилатных КС РЗЭ. Приведены данные и о КС с анионами карбоновых кислот, в состав заместителя которых входят устойчивые металлоорганические фрагменты – ферроценил (*бис*-(η^6 -

циклопентадиенил)железо), цимантренил (η^5 -(циклопентадиенил) трикарбонилмарганец) и бенхротренил (η^6 -бензолтрикарбонилхром). В обзор включены разделы с обсуждением особенностей магнитных и термических свойств карбоксилатов РЗЭ, рассмотрены некоторые аспекты использования $3d-4f$ координационных соединений как прекурсоров сложных оксидов. Обзор литературы завершают выводы и обоснование постановки задачи диссертационной работы.

В **третьей главе** изложена экспериментальная часть работы. Представлены данные по использованным реактивам, методам исследования и использованному оборудованию. Описаны методики синтеза 28 новых координационных соединений, приведены результаты элементного и ИК анализа, указаны условия получения монокристаллов удовлетворительного качества, пригодных для проведения структурных исследований (РСА).

Четвёртая глава является основной, в ней приведены и обсуждены основные результаты, полученные в работе. К числу наиболее важных результатов работы можно отнести то, в ходе выполнения синтезов выявлена зависимость состава и строения образующихся разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ не только от природы иона РЗЭ, но и второго анионного лиганда – карбоксилата или бета-дикетоната. Так, получены и охарактеризованы биядерные и 1D-полимерные ацетато- и ацетилацетонато-цимантренкарбоксилаты, а среди ацетилацетонато-бенхротренкарбоксилатов обнаружены не только 1D-полимерные, но мооядерные соединения. При этом состав образующихся разнолигандных КС зависит и от термодинамической устойчивости исходных соединений РЗЭ: при исходном соотношении лантанид – цимантренкарбоновая кислота, равном 1:1, для ацетатов получены КС с соотношением лантанид – цимантренкарбоксилат, равным 1:2. Этот результат представляет интерес для координационной химии карбоксилатов РЗЭ. Для трех изоструктурных мооядерных ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов ($L_n = Tb, Dy, Ho$) показано влияние индивидуальных особенности электронной структуры ионов лантанидов на способность проявлять свойства молекулярных магнитов (SMM): комплекс гольмия не проявляет свойства SMM, тогда как

соединение диспрозия обладает наилучшими характеристиками SMM – высота энергетического барьера перемагничивания для него составляет 115 К, что является рекордным значением для карбоксилатных комплексов РЗЭ. Показано, что термолиз разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ приводит к образованию сложных оксидов при относительно низкой температуре (~ 600°C) как на воздухе, так и инертной атмосфере.

В пятой главе суммированы основные результаты и выводы

В целом, текст диссертации написан хорошим научным языком, работа хорошо оформлена, хотя в ней и встречаются опечатки, неудачные выражения, но это не осложняет восприятие изложенного материала.

По тексту диссертации и автореферата можно сделать следующие замечания:

1. В разделе обзора литературы, посвящённом карбоксилатам РЗЭ, следовало бы упомянуть обзор Ouchi A., Suzuki Y., Ohki Y., Koizumi Y. Structure of rare earth carboxylates in dimeric and polymeric forms. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 92, 29;
2. Таблицу П1, в которой приведены сокращения и условные обозначения, принятые в работе, удобней было бы поместить не в приложении, а в начале работы;
3. При постановке задачи синтеза и обсуждении результатов следовало объяснить, почему в синтезах не варьировали соотношение реагентов: лантанид – цимантрен- или бенхротренкарбоновая кислота;
4. Интересно было бы обсудить, почему температура начала термолиза разнолигандных цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ практически не зависит от атмосферы – аргон и воздух;
5. При обсуждении особенностей стэкинг-взаимодействий в кристаллических структурах полученных соединений следовало бы более детально охарактеризовать расстояния и углы между фрагментами, участвующими во взаимодействиях такого типа. Например, для структуры, приведенной на рис. П4, структура соединения **8**.

Сделанные замечания не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы А.В. Гаврикова. Достоверность полученных результатов

обеспечена использованием комплекса современных физико-химических методов исследования.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация Гаврикова Андрея Вячеславовича удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа Гаврикова А.В. оценивается как научно-квалификационная работа в области неорганической химии, в которой решена актуальная задача разработки методов синтеза, получения и комплексного физико-химического исследования новых разнолигандных комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот. Работа полностью соответствует «Положению о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, в том числе в пунктах 9–14), соответствует паспорту специальности по формуле и области исследования, а ее автор – Гавриков Андрей Вячеславович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

20 января 2017г.

Главный научный сотрудник
кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова,
д.х.н., профессор

Кузьмина Н.П.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
Телефон: +7(495)939383
Электронный адрес: kuzmina@inorg.chem.msu.ru

Декан химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
академик РАН

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1,
строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет
Телефон: +7(495)9393571
Электронный адрес: dekanat@chem.msu.ru



 Лунин В.В.

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	Кузьмина Наталия Петровна
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 –неорганическая химия
Ученая степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Занимаемая должность	главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет. 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1
Телефон	+7 (495) 939-38-36
Адрес электронной почты	kuzmina@inorg.chem.msu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М., Кузьмина Н.П. / Координационная химия. 2014. Т. 40. № 8. С. 494. 2. Kalyakina A.S., Utochnikova V.V., Bushmarinov I.S., Ananyev I.V., Eremenko, I.L., Volz D, Ronicke F., Schepers U., Van Deun R., Trigub A.L., Zubavichus Y.V., Kuzmina N.P. / Highly Luminescent, Water-Soluble Lanthanide Fluorobenzoates: Syntheses, Structures and Photophysics, Part I: Lanthanide Pentafluorobenzoates // <i>Chem. Eur. J.</i> 2015. V. 21. P. 17921-17932 . 3. Utochnikova V.V., Pietraszkiewicz O., Kozbial M., Gierycz P., Pietraszkiewicz M., Kuzmina N.P. / Mixed-ligand terbium terephthalates: Synthesis, photophysical and thermal properties and use for luminescent terbium terephthalate thin film deposition / <i>J. Photochem. Photobiol. A.</i> 2013. V. 253. P. 72-80. 4. <u>Martynova I., Tsymbarenko D., Kamenev A., Amelichev V., Molodyk A., Kuzmina N., Kaul A.</u> Solution deposition of ultrasmooth alumina on long-length metallic substrate for 2G superconducting tapes . <i>Materials Research Bulletin</i>, 2016, V. 78, P. 64-71 5. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Кузьмина Н.П. Разнолигандные комплексы ацетатов, пропионатов и пивалатов рзэ с

	<p>моноэтаноламином: новый подход к синтезу, состав, строение и использование для получения оксидных материалов. Координационная химия, 2016, том 42, № 10, с. 624-639</p> <p>6. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Цымбаренко Д.М., Кузьмина Н.П. Термодинамика парообразования разолигандного комплекса дипивалоилметаната натрия с о-фенантролином Na(thd)(Phen). Журнал неорганической химии, 2016, том 61, № 10, с. 1344-1347</p>
--	--

Ученый секретарь химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
кхн

М.П.



Зверева Н.Л.