

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.01

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 кандидата наук

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от «15» февраля 2017 г. протокол № 15

О присуждении Гаврикову Андрею Вячеславовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства» по специальности 02.00.01- неорганическая химия принята к защите 7 декабря 2016 года, протокол № 10, диссертационным советом Д 002.021.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Гавриков Андрей Вячеславович, 1990 года рождения, в 2012 году окончил Государственное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», в 2016 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук), работает в должности научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в лаборатории магнитных материалов.

Диссертационную работу соискатель Гавриков Андрей Вячеславович выполнял в Лаборатории магнитных материалов Федерального государственного

бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

Научный руководитель – Доброхотова Жанна Вениаминовна, доктор химических наук, главный научный сотрудник Лаборатории магнитных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

Кузьмина Наталия Петровна, доктор химических наук, главный научный сотрудник, профессор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, **Лысенко Константин Александрович**, профессор РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт «Международный томографический центр» Сибирского отделения Российской академии наук (МТЦ СО РАН), г. Новосибирск, в своем положительном заключении, подписанном ведущим научным сотрудником Лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН, доктором химических наук Фурсовой Еленой Юрьевной и научным сотрудником Лаборатории многоспиновых координационных соединений МТЦ СО РАН, кандидатом химических наук Кузнецовой Ольгой Васильевной, указала, что диссертационная работа Гаврикова Андрея Вячеславовича по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов для неорганической химии соответствует п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» от 24.09.2013 №842, и по формуле и

области исследования отвечает паспорту специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Соискатель имеет 26 опубликованных работ, в том числе 14 работ по теме диссертации, из них – 6 статей, опубликованные в профильных рецензируемых научных журналах. В опубликованных работах, в которые диссертант внес ведущий вклад, полностью отражены основные результаты диссертационной работы (1. Коротеев П.С. Особенности строения, реакционной способности, термоллиза и магнетизма цимантренкарбоксилатных комплексов лантанидов / Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Новоторцев В.М. // Координационная химия. 2016. Т. 42. № 9. С. 550-562; 2. Gavrikov A.V. Novel polymeric heteroleptic lanthanide acetylacetonates with bridging cymantrenecarboxylate groups – synthesis, magnetism and thermolysis / Gavrikov A.V., Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kirdyankin D.I., Ryumin M.A., Novotortsev V.M., Bykov M.A. // Polyhedron. 2015. V. 102. P. 48-59; 3. Koroteev P.S. Polymeric lanthanide acetates with peripheral cymantrenecarboxylate groups – synthesis, magnetism and thermolysis / Koroteev P.S., Dobrokhotova Z.V., Ilyukhin A.B., Efimov N.N., Kirdyankin D.I., Tyurin A.V., Gavrikov A.V., Novotortsev V.M. Polyhedron. 2015. Т. 85. P. 941-952; 4. Доброхотова Ж.В. Получение манганитов лантанидов LnMnO_3 и LnMn_2O_5 из индивидуальных молекулярных прекурсоров / Доброхотова Ж.В., Коротеев П.С., Кирдянкин Д.И., Кискин М.А., Ковба М.Л., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Тюрин А.В., Новоторцев В.М. // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 12. С. 1567-1578; 5. Коротеев П.С. Биядерные и полиядерные цимантренкарбоксилатные комплексы тяжелых лантанидов / Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Гавриков А.В., Новоторцев В.М. // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 3. С. 131-143; 6. Коротеев П.С. Полимерные цимантренкарбоксилаты лантанидов / Коротеев П.С., Доброхотова Ж.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Новоторцев В.М. // Координационная химия. 2015. Т. 41. № 12. С. 736-748.), обоснована перспективность исследований, новизна подходов, актуальность и ценность полученных результатов для развития данной области знаний. Так,

разработаны и подробно описаны методы синтеза не известных ранее гетеролептических карбоксилатных комплексов РЗЭ, а также новый подход к синтезу таких соединений. Исследовано магнитное поведение комплексов тяжелых РЗЭ в постоянном и переменном полях различной напряженности. Показано, что ряд комплексов демонстрируют поведение, характерное для молекулярных магнитов (а одно из исследованных соединений обладает рекордными для карбоксилатов РЗЭ характеристиками SMM), и, следовательно, могут быть использованы в качестве основы новых магнитных материалов. Исследовано термическое поведение полученных соединений в широком температурном интервале. С использованием данных низкотемпературной адиабатической калориметрии определены величины стандартных термодинамических функций для исследуемых соединений, а также показано отсутствие низкотемпературных фазовых переходов. По результатам исследования твердофазного термолиза показана принципиальная возможность использования полученных соединений в качестве удобных прекурсоров соответствующих сложных оксидов. Проведена оптимизация условий твердофазного термолиза полученных соединений, позволившая разработать конкретные методики синтеза сложных оксидов. Полученные образцы оксидов являются однофазными и демонстрируют характерное для этих веществ магнитное поведение.

На автореферат поступили отзывы доктора химических наук, профессора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Успенской Ирины Александровны**; доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» **Морозова Игоря Викторовича**; доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой общей и физической химии Таврической академии (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского»

Шульгина Виктора Федоровича; кандидата химических наук, доцента, исполняющего обязанности заведующего кафедрой неорганической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» **Румянцева Евгения Владимировича** и кандидата химических наук, доцента кафедры неорганической химии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» **Марфина Юрия Сергеевича**; профессора РАН, доктора химических наук, ведущего научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН **Калининой Марии Александровны**. В поступивших отзывах отмечается новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость и ценность полученных результатов диссертационной работы. В качестве критических замечаний в отзывах на автореферат отмечено отсутствие в тексте реферата методик синтеза и основных кристаллографических данных для новых соединений, единичные случаи вольного обращения с научной терминологией, наличие опечаток. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющих на общую высокую оценку диссертационной работы, и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

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

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований

1. Разработан оригинальный подход к синтезу карбоксилатных комплексов РЗЭ. Определены закономерности образования новых комплексов в зависимости от различных факторов (природы иона Ln^{3+} , состава сольвосистемы).
2. Существенно расширен круг известных в настоящее время карбоксилатных комплексов РЗЭ, проявляющих свойства молекулярных магнитов (SMM).

3. Предложен новый подход к синтезу сложных оксидов из нетрадиционных прекурсоров, не являющихся гетерометаллическими комплексами в классическом представлении.

Применительно к проблематике диссертации:

1. Разработан новый подход к синтезу (с высокими выходами) гетеролептических комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот. Определены закономерности образования комплексов с различной молекулярной и кристаллической структурой в зависимости от природы иона РЗЭ/состава сольвосистемы.

2. Исследовано низкотемпературное (5-300 К) термическое поведение полученных соединений. Определены величины стандартных термодинамических функций для исследуемых соединений, а также показано отсутствие низкотемпературных фазовых переходов для всех синтезированных соединений.

3. Показано, что магнитное поведение полученных комплексов в постоянном магнитном поле определяется природой иона Ln^{3+} .

4. На основании изучения магнитного поведения комплексов тяжелых РЗЭ (Тб-Уб) в переменных полях различной напряженности выявлено, что ряд комплексов демонстрируют поведение, характерное для молекулярных магнитов (single molecule magnets, SMM), а одно из исследованных соединений обладает рекордными для карбоксилатов РЗЭ характеристиками SMM.

5. По результатам твердофазного термолиза показана принципиальная возможность использования полученных соединений в качестве удобных прекурсоров соответствующих сложных оксидов. Проведена оптимизация условий твердофазного термолиза полученных соединений, позволившая разработать конкретные методики синтеза сложных оксидов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

1. *Разработан* нетрадиционный способ синтеза гетеролептических (разнолигандных) карбоксилатных комплексов РЗЭ различной размерности,

которые могут использоваться в качестве основы различных функциональных материалов – магнитных, люминесцентных и др.

2. Синтезированные комплексы, образованные крамеровскими ионами РЗЭ – проявляют свойства молекулярных магнитов, причем одно из соединений (моноядерный комплекс диспрозия, $[\text{Dy}(\text{acac})_2(\text{VcrCOO})(\text{H}_2\text{O})_2]$) демонстрирует рекордные для данного класса соединений характеристики релаксационного процесса. Таким образом, эти соединения (главным образом, комплексы Dy) могут быть использованы в качестве основы новых магнитных материалов, в том числе, для устройств спинтроники.

3. Показана возможность использования полученных соединений в качестве удобных прекурсоров соответствующих сложных оксидов – манганитов LnMn_2O_5 и LnMnO_3 и хромитов LnCrO_3 . В случае манганитов использование комплексов с различным соотношением атомов гетерометаллов позволяет говорить о возможности контроля состава продукта термолиза путем подбора соответствующего комплекса-прекурсора. Разработаны конкретные методики синтеза однофазных кристаллических образцов сложных оксидов путем термолиза новых комплексов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- 1) Синтетические эксперименты выполнены с применением общелабораторного оборудования, по простым методикам, что обуславливает возможность проверки и подтверждения применимости синтетических методик, представленных в работе.
- 2) Применение конкретных методик синтеза и физико-химического исследования новых комплексов аргументировано и научно обосновано.
- 3) Реализация физико-химических методов анализа осуществлялась в соответствии с апробированными методиками на современном оборудовании мирового уровня, прошедшем необходимую сертификацию, что позволяет гарантировать получение достоверных результатов.

- 4) Достоверность и корректность интерпретации полученных результатов инструментальных методов анализа обусловлены использованием новейших версий сертифицированных и постоянно обновляемых программ и баз данных, что позволяет полностью исключить возможность неоднозначной интерпретации.
- 5) Использование современных методик анализа и обработки полученных данных позволяет утверждать о практически полном нивелировании влияния отрицательных факторов, как то: случайных погрешностей, выбросов и др., на результаты эксперимента.
- 6) Данные, полученные в работе, согласуются с достоверными литературными сведениями (если сравнение возможно и допустимо).

Личный вклад соискателя – Гаврикова Андрея Вячеславовича – определяется непосредственным участием в постановке задач работы, осуществлении сбора и систематического анализа литературных данных; планировании и проведении экспериментов по синтезу и выделению образцов целевых комплексов в виде монокристаллов, пригодных для РСтА. Автор принимал участие в комплексном физико-химическом исследовании новых соединений (методами ИКС, ДСК и ТГА). С участием автора проведена оптимизация условий термолиза полученных комплексов и препаративный синтез хорошо закристаллизованных образцов соответствующих сложных оксидов. Автор принимал непосредственное участие в физико-химических исследованиях выделенных сложных оксидов, в обсуждении всех полученных результатов и подготовке их к публикации в рецензируемых изданиях, а также к представлению на российских и международных конференциях.

Таким образом, диссертация Гаврикова Андрея Вячеславовича «Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства» является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача современной неорганической химии – разработаны методы направленного синтеза и выделения новых комплексов РЗЭ с анионами

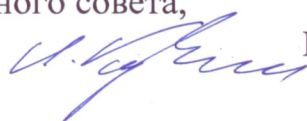
цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот, проявляющие свойства молекулярных магнитов (SMM) и являющиеся прекурсорами соответствующих сложных оксидов – манганитов LnMnO_3 , LnMn_2O_5 и хромитов LnCrO_3 .

Диссертационная работа Гаврикова Андрея Вячеславовича соответствует критериям, установленным в пп. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

На заседании от «15» февраля 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Гаврикову Андрею Вячеславовичу учёную степень кандидата химических наук.

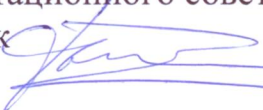
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 15 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 25 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту - нет человек, проголосовали: за 23, против - нет, недействительных бюллетеней -нет (протокол заседания счетной комиссии №5 от 15.02.2017).

Председатель диссертационного совета,
академик



Кузнецов Николай Тимофеевич

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Быков Александр Юрьевич

15.02.2017

