

ОТЗЫВ

научного руководителя

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

Диссертация Гаврикова А.В. посвящена синтезу и комплексному физико-химическому исследованию новых представителей двух семейств комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот – кислот, содержащих устойчивые металлоорганические фрагменты (соответственно, цимантрен ((η^5 -циклопентадиенил)трикарбониламарганец) и бенхротрен (η^6 -бензол)трикарбонилхром)) в качестве заместителей в кислотном остатке. От этих соединений можно ожидать проявления интересных и практически важных магнитных свойств (в первую очередь, свойств SMM в случае комплексов тяжелых РЗЭ). Кроме того, возможность варьирования соотношения $\text{Ln}^{3+}:\text{RCOO}^-$ (и, следовательно, соотношения атомов гетерометаллов) путем тщательного подбора условий синтеза позволяет рассматривать полученные комплексы как удобные прекурсоры соответствующих сложных оксидов – манганитов LnMn_2O_5 , LnMnO_3 и хромитов LnCrO_3 – являющихся мультиферроиками и находящих широкое применение в качестве основы функциональных материалов (в первую очередь, для устройств магнитной записи и хранения информации).

В ходе выполнения диссертационной работы А.В. Гавриковым были успешно синтезированы и охарактеризованы 28 новых координационных соединений – гетеролептических цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ. Стоит особо отметить, что синтезированные бенхротренкарбоксилаты лантанидов (12 соединений) являются первыми известными представителями комплексов f-элементов и бенхротренкарбоновой кислоты. Поэтому, с учетом дальнейшего интереса к этим соединениям (как гипотетическим молекулярным магнитам или прекурсорам соответствующих хромитов РЗЭ), Гавриковым А.В. были тщательно проанализировано и описано влияние природы катиона РЗЭ и условий синтеза (состава сольвосистемы) на структуру образующихся соединений. Кроме того, диссертантом было продолжено систематическое исследование цимантренкарбоксилатов РЗЭ, впервые начатое и проводящееся в лаб. магнитных материалов ИОНХ РАН. Гавриковым А.В. синтезировано и полностью охарактеризовано 16 новых цимантренкарбоксилатных комплексов РЗЭ, проанализировано влияние природы иона РЗЭ и условий синтеза на структуру образующихся соединений.

Чрезвычайно важной и актуальной частью работы Гаврикова А.В. является исследование магнитного поведения полученных соединений. Диссертантом установлены, что свойства молекулярных магнитов проявляют лишь комплексы, образованные крамеровскими ионами тяжелых РЗЭ – Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} . Причем одно из исследованных соединений – моноядерный комплекс $[\text{Dy}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})]$ – демонстрирует рекордные для карбоксилатов РЗЭ характеристики SMM (высоту энергетического барьера перемагничивания), что является несомненным достоинством данной работы. Наконец, на

примере новых соединений диссертантом были подтверждены некоторые фундаментальные закономерности, определяющие взаимосвязь структуры и магнитных свойств координационных соединений РЗЭ. На примере трех изоструктурных соединений – $[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\eta^2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) – показано влияние природы иона РЗЭ, а также геометрии координационного окружения на свойства SMM (поведение в переменном магнитном поле). Кроме того, на примере близких по составу бенхротренкарбоксилатных комплексов Dy показано негативное влияние присутствия в одной молекуле нескольких однотипных магнитных центров на SMM свойства. Поскольку далеко не всегда удается сравнить настолько подобные (по составу) соединения (зачастую в силу невозможности получения подобной серии соединений для одного РЗЭ), эта часть работы Гаврикова А.В. также представляется актуальной и полезной.

Третья часть работы посвящена исследованию термического поведения полученных соединений в широком температурном интервале, а также исследованию сложных оксидов – манганитов LnMn_2O_5 , LnMnO_3 и хромитов LnCrO_3 – полученных в результате препаративного термолиза соответствующих комплексов. Исследование низкотемпературного поведения выполнено методом адиабатической калориметрии, позволившим с высокой точностью определить важнейшие термодинамические характеристики новых соединений, а также показавшим отсутствие фазовых переходов, которые затруднили бы интерпретацию магнитного поведения. По результатам исследования твердофазного термолиза показана возможность использования новых соединений в качестве простых прекурсоров соответствующих сложных оксидов. Оптимизация условий термолиза на воздухе позволила получить чистые практически однофазные образцы сложных оксидов высокой степени кристалличности. Показано, что полученные образцы оксидов демонстрируют поведение, характерное для этого класса соединений, все величины магнитных переходов хорошо согласуются с литературными данными. Таким образом, можно утверждать, что диссертантом был сделан вклад в развитие прекурсорных методов получения сложных оксидов, являющихся более экспрессной и удобной альтернативой традиционным керамическим методам.

Вышесказанное позволяет заключить, что диссертационная работа Гаврикова А.В. является законченным, подробным и обстоятельным научным исследованием, носящим фундаментальный характер и соответствующим требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а Гавриков Андрей Вячеславович заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник,

доктор химических наук

Ж.В. Доброхотова
11.11.2016

ИОНХ РАН

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 31

Телефон: +7(495) 952-07-87.

e-mail: zhdobro@yandex.ru

