

«Утверждаю»

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН В.К. Иванов

«2» ноября 2016 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства» выполнена в Лаборатории магнитных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации, с 2012 г. – по настоящее время, соискатель Гавриков Андрей Вячеславович работает в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, вначале старшим лаборантом с высшим профессиональным образованием, а затем в должности научного сотрудника (с 2016 г.).

В 2012-2016 г.г. обучался в аспирантуре ИОНХ РАН.

Научный руководитель – главный научный сотрудник, доктор химических наук Доброхотова Жанна Вениаминовна, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Гавриковым Андреем Вячеславовичем осуществлен сбор и детальный анализ современных достоверных литературных данных по методам синтеза, структурному разнообразию и магнитным свойствам карбоксилатных комплексов РЗЭ. Проведен сравнительный анализ преимуществ и недостатков различных методов синтеза гетеролептических карбоксилатов РЗЭ (в том числе, содержащих в качестве заместителя в кислотном остатке устойчивые металлоорганические фрагменты) и их применимости в каждом конкретном случае. Обсуждается влияние природы иона РЗЭ и структуры (локального координационного окружения, расстояний между магнитными

центрами) на магнитные свойства карбоксилатных комплексов. Обозначено важнейшее направление работы в области магнетохимии карбоксилатных производных РЗЭ: поиск новых комплексов, проявляющих свойства SMM (ввиду единичного характера известных в литературе примеров). Проанализирована возможность использования цимантрен- и ферроценкарбоксилатов Ln, а также классических 3d-4f гетерометаллических карбоксилатов качестве прекурсоров сложных оксидов.

В экспериментальной части описаны использованные в работе физико-химические методы анализа, а также методики синтеза и препаративного выделения новых соединений.

Разработанные и апробированные методики позволили предложить оригинальный подход к синтезу гетеролептических карбоксилатов РЗЭ и привели к получению 28 новых комплексов. Использование современных инструментальных методов анализа позволило провести полную характеристику полученных соединений и определить область их практического применения (в частности, как основы новых магнитных материалов или в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов).

В диссертации Гаврикова Андрея Вячеславовича «Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства» предложены действенные подходы к решению одной из важнейших задач современной координационной химии: направленному синтезу координационных соединений, обладающих практически важными свойствами.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Настоящая диссертация является законченной и полноценной научно-исследовательской работой, выполненной в классических традициях российской школы по координационной химии.

Автором проведен обзор литературных источников по теме диссертации, поставлены цели и сформулированы задачи, решение которых необходимо для достижения этих целей. Автором разработаны основные синтетические методики и проведены синтезы новых соединений. Совместно с научным руководителем г.н.с., д.х.н. Ж.В. Доброхотовой проведено обобщение результатов и сформулированы выводы.

В тексте и автореферате диссертации присутствуют корректные ссылки на использовании посторонних литературных источников.

Степень достоверности результатов приведенных исследований.

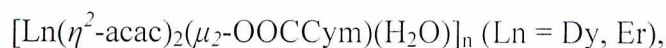
Высокая степень достоверности результатов определяется использованием широкого спектра надежных и воспроизводимых методов синтеза и исследования физико-химических свойств веществ, а также представлением и обсуждением полученных результатов на нескольких российских и международных конференциях.

Выводы, сделанные Гавриковым А.В. в результате анализа и обобщения полученных результатов, представляются обоснованными и подтверждены использованными в работе надежными методами анализа, обеспечивающими получение достоверных и воспроизводимых результатов.

Научная новизна результатов проведенных исследований.

Научная новизна диссертационной работы Гаврикова А.В. состоит в следующем:

1. Разработаны методики синтеза, получены и структурно охарактеризованы 28 новых комплексных соединения, среди которых гетерокарбоксилатные комплексы, гетеролептические ацетилацетонаты-цимантрен- и бенхротренкарбоксилаты РЗЭ
2. Рассмотрено влияние природы иона Ln^{3+} и состава сольвосистемы на структуру полученных соединений.
3. Практически для всех новых соединений выполнено исследование магнитного поведения методом статической магнитной восприимчивости, а для комплексов тяжелых РЗЭ (начиная с Tb) – также исследование магнитного поведения в динамическом режиме. Обнаружено, что ряд комплексов тяжелых РЗЭ –



$[\text{Ln}(\eta^2\text{-acac})_2(\mu_2\text{-OOCVcr})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Ln = Tb, Dy, Er, Yb) – проявляют свойства, характерные для молекулярных магнитов (SMM). Практически для всех комплексов определены важнейшие характеристики релаксационных процессов – величины энергетических барьеров обращения намагниченности (перемагничивания) $\Delta E/k_B$ и времен релаксации τ_0 .

4. Впервые проведено исследование низкотемпературного поведения новых комплексов методом адиабатической калориметрии в интервале температур 5 – 300 К. Для всех исследованных комплексов показано отсутствие низкотемпературных фазовых превращений.

5. Впервые выполнено подробное исследование термоллиза новых соединений. Установлено, что термоллиз всех комплексов носит сложный характер, а его первая стадия для гетерокарбоксилатных комплексов и гетеролептических ацетилацетонатов-цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов неодинакова и определяется строением металлоостова. Показано, что конечными продуктами термоллиза всех исследованных комплексов в атмосфере искусственного воздуха в условиях ТГ-эксперимента являются соответствующие сложные оксиды, причем соотношение атомов гетерометаллов, заданное в структуре исходных комплексов, сохраняется. Таким образом, показана принципиальная возможность использования полученных комплексов в качестве прекурсоров соответствующих сложных оксидов.

6. Впервые проведена оптимизация условий твердофазного термоллиза полученных соединений на воздухе, что позволило получить хорошо закристаллизованные образцы соответствующих сложных оксидов – LnMn_2O_5 , LnMnO_3 и LnCrO_3 .

7. Выполнено исследование магнитного поведения образцов сложных оксидов. Показано хорошее согласование величин основных магнетохимических характеристик полученных образцов сложных оксидов (T_N и др.) с литературными данными для этих веществ.

Практическая значимость результатов проведенных исследований

Практическая значимость работы определяется поиском новых координационных соединений, проявляющих свойства молекулярных магнитов, а также являющихся потенциальными прекурсорами оксидных материалов. К числу последних относятся манганиты РЗЭ с различным соотношением атомов гетерометаллов и хромиты РЗЭ; эти вещества являются мультиферроиками и потому находят широкое применение в качестве основы магнитных материалов, элементов записи и хранения данных и т.д. Поэтому

развитие прекурсорных методов синтеза этих соединений, являющееся одной из частей диссертационной работы Гаврикова А.В., представляет несомненный интерес.

Ценность научных работ соискателя заключается в:

Разработке оригинального подхода к синтезу (с высокими выходами) гетеролептических комплексов РЗЭ с анионами цимантрен- и бенхротренкарбоновой кислот. Определены закономерности образования тех или иных комплексов в зависимости от природы иона РЗЭ/состава сольвосистемы.

- Исследовании магнитного поведения 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.
- Исследовании термического 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.

Работа Гаврикова А.В. полностью соответствует требованиям пп. 9 и 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года №842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Гаврикова Андрея Вячеславовича соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

п.1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

п.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

п.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

п.6. Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

п.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты работы полностью опубликованы в 6 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включенных Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, 8 тезисах российских и международных конференций:

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. T. 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.
7. А.В. Гавриков. Развитие методов получения манганитов РЗЭ LnMnO_3 через молекулярные прекурсоры / А.В. Гавриков, А.Б. Илюхин, Д.И. Кирдянкин, Ж.В. Доброхотова, В.М. Новоторцев. // Сборник трудов II Байкальского материаловедческого форума. Улан-Удэ. 2015. С. 49-50.
8. Гавриков А.В. Новые гетеролептические цимантренкарбоксилаты лантанидов как прекурсоры манганитов LnMnO_3 / Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В. // Сборник трудов V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2015. С. 38-39.
9. А. В. Гавриков. Трис-карбоксилаты $[\text{LnL}_3]_n$ лантанидов / А. В. Гавриков, П. С. Коротеев, Ж. В. Доброхотова, А. Б. Илюхин, Н. Н. Ефимов, В. М. Новоторцев. // Сборник трудов XII Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”. Туапсе. 2015. С. 244-245.
10. Ефимов Н.Н. Получение манганитов РЗЭ LnMnO_3 из индивидуальных молекулярных прекурсоров / Ефимов Н.Н., Гавриков А.В., Коротеев П.С., Кирдянкин Д.И., Кискин М.А., Ковба М.Л., Тюрин А.В., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. // Сборник трудов VII Всероссийской конференции “Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015)”. Воронеж. 2015. С. 342-343.
11. Vladimir Novotortsev. Magnetic behaviour of some heavy lanthanide carboxylates / Vladimir Novotortsev, Pavel Koroteev, Andrey Gavrikov, Nikolay Efimov, Rodolphe Clérac,

Mathieu Rouzières, Andrey Ilyukhin, Zhanna Dobrokhotova. // Abstracts of The ninth Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices. Japan. 2015.

12. P.S. Koroteev. Cymantrenecarboxylate complexes of rare earth and transition metals as precursors for manganites / P.S. Koroteev, A.B. Ilyukhin, N.N. Efimov, A.V. Gavrikov, D.I. Kirdyankin, A.P. Kritskaya, Z.V. Dobrokhotova. // Abstracts of 2th International Conference "Solid State Chemistry 2016". Prague. 2016. P. 104.

13. Гавриков А.В. Новые гетеролептические бенхротренкарбоксилаты лантанидов как прекурсоры хромитов LnCrO_3 / Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Кирдянкин Д.И., Ефимов Н.Н., Доброхотова Ж.В. // Сборник трудов VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. Москва. 2016. С. 46-47.

14. Рюмин М.А. Особенности термического поведения новых гетеролептических бенхротренкарбоксилатных комплексов РЗЭ / Рюмин М.А., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М. // Сборник трудов XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2016). Санкт-Петербург. 2016. С. 333-336.

Диссертационная работа «Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства» Гаврикова Андрея Вячеславовича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории магнитных материалов от 12 октября 2016 г.

Присутствовало на заседании 20 человек.

Результаты голосования: «за» – 20 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.

Протокол №4 от 12 октября 2016 г.

Председатель коллоквиума лаборатории магнитных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик



Новоторцев В.М.

Ученый секретарь коллоквиума лаборатории магнитных материалов, ведущий научный сотрудник, доктор химических наук



Эллерт О.Г.