

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГБУН Институт общей
и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
чл.-корр. РАН



В.К. Иванов

«23» ноября 2018 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН на диссертационную работу Литвиновой Юлии Максимовны **«СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КУБАНОВЫХ КЛАСТЕРНЫХ АНИОНОВ $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) И КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Литвиновой Юлии Максимовны посвящена разработке методов синтеза координационных соединений редкоземельных элементов с халькоцианидными кластерными анионами $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = халькоген) и N-донорными гетероциклическими соединениями в качестве лигандов. Как моноядерные, так и кластерные анионные комплексы с цианидными лигандами широко используются в качестве строительных блоков для получения координационных полимеров, представляющих интерес как материалы с уникальными сорбционными, магнитными и люминисцентными свойствами. При этом разнообразие способов координации цианометаллатов, особенно в случае кластерных анионов,

приводит к возникновению самых разнообразных структурных мотивов различной размерности. В отличие от комплексов переходных металлов для соединений РЗЭ влияние введения N-донорных лигандов на строение и свойства соединений с кластерными анионами практически не было изучено. При этом использование дополнительных лигандов не только влияет на структурный тип образующихся соединений, но и приводит к возникновению структур с порами, декорированными различными наборами гидрофильных и гидрофобных групп. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна данной работы заключается в разработке методик получения новых координационных соединений лантаноидов на основе цианидных кластерных халькогенид-рениевых анионов с использованием дополнительных N-донорных лигандов. Исследование строения полученных соединений методом РСА позволило выявить закономерности влияния ионного радиуса лантаноида и условий проведения реакции на структуру образующихся соединений, представляющих из себя как гетерометаллические комплексы, так и координационные полимеры с цепочечной, слоистой и каркасной структурой. При этом было показано, что размерность образующихся соединений увеличивается с ростом температуры сольвотермального синтеза.

Практическая значимость.

Полученная автором новая информация о влиянии выбора N-донорных лигандов и условий синтеза на структуру координационных полимеров лантаноидов наряду с данными о их магнитных свойствах может оказаться полезной при планировании дальнейших научных исследований по созданию магнитных материалов.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 4 таблицы и 96 рисунков, список литературы включает 150 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель работы, производит выбор объектов исследования, ставит конкретные задачи работы, формулирует научную новизну и выносимые на защиту положения, приводит информацию о практической значимости проведённых исследований.

В литературном обзоре приведены данные о использовании моноядерных цианидных комплексов для построения гетерометаллических комплексов и координационных полимеров, содержащих лантаноиды, а также о синтезе координационных соединений на основе халькоцианидных кластерных анионов рения и аквакомплексов лантаноидов.

В экспериментальной части диссертации приводятся методики синтеза всех гетерометаллических комплексных соединений, полученных в процессе выполнения работы. В этой части диссертационной работы так же приводится необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе и ссылки на оригинальные работы по получению исходных соединений, использованных в работе.

Раздел **результаты и их обсуждение** состоит из трех частей. В первой части описаны структурные особенности полученных соединений, начиная с ионных комплексов содержащих свободные анионы $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$, 1D и 2D координационных полимеров и заканчивая пористыми каркасными соединениями $[\text{Gd}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_n][\{\text{Gd}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_3\}\{\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}\}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Во второй части обсуждаются синтетические приемы использованные для получения координационных соединений, в том числе координационных полимеров, в виде кристаллов пригодных для РСА.

Во третьей части проанализированы экспериментальные данные по влиянию ионного радиуса лантаноида, используемого N-донорного лиганда, и условий синтеза комплексных соединений и координационных полимеров РЗЭ с кластерными халькоцианидными анионами рения на структурный тип образующихся продуктов. Проведен анализ супрамолекулярных взаимодействий, приводящих к образованию как плотных упаковок, так и структур содержащих поры, заполненные гостевыми молекулами растворителя.

В четвертой части для комплексов, содержащих Gd, Dy и Er, приведены результаты исследования магнитных свойств и их анализ.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы Ю.М. Литвиновой не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методов синтеза координационных соединений, изучению их свойств с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование

современных научных представлений по рассматриваемой проблеме, а также согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие **замечания и комментарии**:

1. В литературном обзоре помимо известных координационных соединений на основе кластерных халькоцианидных анионов с остовом Re_4Q_4 , подробно рассматриваются производные моноядерных цианидных анионов. При этом отсутствуют упоминания известных соединений на основе халькоцианидных анионов с остовом Re_6Q_8 и с тетраэдрическими остовами M_4Q_4 содержащими другие металлы (Mo, W).
2. В диссертации присутствуют некоторые технические погрешности и опечатки, осложняющие понимание текста:
 - На с.58 «При этом один атом рения из четырех предоставляет три CN-группы для образования связи с катионом Ce^{3+} »: катион в единственном числе не соответствует структуре.
 - Ссылка 131 на с. 66 экспериментальной части содержит только описание синтеза теллурического исходного комплекса. Также отсутствует ссылка на синтез смешаннохалькогенидного кластерного аниона.
 - На с. 103 перепутаны гидрофильные и гидрофобные фрагменты.
3. Приведение лантаноида и, возможно, его ионного радиуса прямо в таблице 4 улучшило бы ее информативность.
4. Использование кластерного аниона с нестехиометрическим составом халькогенов $\text{Re}_4\text{S}_{3,36}\text{Te}_{0,64}$ описано в экспериментальной части, но больше нигде не обсуждается.
5. Предположение о причинах отсутствия медленной магнитной релаксации в соединениях диспрозия не кажется очевидным, в том виде в котором оно изложено в работе. Этот вопрос заслуживает более подробного рассмотрения.

6. Использование оттенков серого для обозначения типов атомов на иллюстрациях в литературном обзоре несколько затрудняет их восприятие.

Приведенные замечания ни в коем случае не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация Ю.М. Литвиновой является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах 1. Фундаментальные основы получения объектов неорганической химии и материалов на их основе; 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений; 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

По материалам диссертации опубликовано 7 печатных работ в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях («Известия академии наук. Серия химическая», «Координационная Химия», Журнал структурной химии, «Polyhedron», «Journal of Molecular Structure» «Journal of Cluster Sciences», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях, в материалах конференций опубликовано 10 тезисов докладов.

Диссертационная работа Литвиновой Юлии Максимовны «Синтез и исследование соединений на основе кубановых кластерных анионов $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]_{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионных комплексов РЗЭ» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции ученого совета ИОНХ РАН «Химическое строение и реакционная способность координационных соединений» (протокол №5 от 22 ноября 2018 г.)

Старший научный сотрудник Лаборатории химии обменных кластеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук РАН,
кандидат химических наук

Скабицкий Иван Владимирович

23 ноября 2018 г

119991, Москва, Ленинский проспект 31

Тел: +7(495)954-38-41; email: skabitsky@igic.ras.ru

Я согласен на обработку моих персональных данных.

