

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Юлии Максимовны Литвиновой «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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Комплексные соединения переходных металлов, имеющие полимерное строение твердой фазы являются перспективными объектами для получения новых функциональных материалов, обладающих уникальными свойствами. Молекулы и ионы, из которых состоит полимерная твердая фаза привлекают особое внимание исследователей как «строительные блоки», модифицируя которые можно управлять как строением, так и свойствами синтезируемых материалов. Особую роль здесь играют цианометаллаты, которые обладают большой устойчивостью и способностью образовывать размерные структуры. Замена монометаллического ядра в таких ионах на кластерное позволяет расширить возможности как дизайна, так и модификации физических свойств твердых фаз новых материалов. Такие кластеры играют роль «электронных резервуаров», что важно для сверхпроводимости и биокатализа. Увеличение размера кластерного ядра может привести к образованию размерных структур с объемными полостями, что важно для создания материалов, применяемых в катализе и очистке газов. Использование ионов лантаноидов в качестве катионной части дает возможность дополнить полезные свойства соединений данного класса свойствами ионов *f*-элементов. Поэтому актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Оформление работы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Корректно изложены актуальность, цель, научная новизна, практическая значимость,

ИНХ СО РАН  
ВХ. № 15325-1483  
04.12.18



положения, выносимые на защиту и личный вклад соискателя. Полно и ясно сформулированы основные результаты работы и выводы. Материал хорошо иллюстрирован – на 155 страницах содержится 96 рисунков. Следует также отметить значительный объем списка цитируемой литературы – 150 наименований.

Литературный обзор посвящен координационным полимерам на основе моноядерных и полиядерных цианометаллатов и катионных комплексов лантаноидов с N- и O-донорными лигандами. Подробно рассмотрены известные на данный момент структуры и особенности моноядерных соединений, при этом литературные данные сгруппированы по возрастанию количества CN-групп вокруг центрального атома металла. В то же время, производные полиядерных цианометаллатов представлены только данными по соединениям, содержащим анион  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q = S, Se, Te). Обзор заметно выиграл бы, если бы автор привел вкратце данные для других полиядерных цианометаллатов ради общего представления о разнообразии возможных структур и на основе этого обосновал бы выбор именно производных  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  для исследования.

В экспериментальной части приводятся спектральные характеристики полученных веществ, грамотно интерпретируются полученные данные. Большое количество качественных иллюстраций значительно облегчает восприятие довольно сложных структур. Выводы о строении синтезированных комплексов представляются достаточно надежными и представляют ценность для исследователей, работающих в области координационной химии и химии кластеров.

Среди наиболее значимых результатов можно выделить следующие:

- разработаны методики синтеза 26 новых координационных соединений на основе комплексных ионов лантаноидов с N-донорными ароматическими лигандами и кубановых кластерных анионов  $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  (Q= S, Se, Te);



- исследованы физико-химические свойства новых соединений, определена их молекулярная и кристаллическая структуры, для ряда комплексов проведены магнетохимические исследования;
- автором определены факторы, влияющие на структуру и размерность полученных твердых фаз новых комплексных соединений;
- показана принципиальная возможность получения каркасных координационных полимеров на основе халькоцианидных комплексов рения и комплексных ионов лантаноидов с объемными ароматическими лигандами.

Полученные результаты полностью соответствуют цели, поставленной автором в диссертации.

Все же следует отметить, что синтезированные автором соединения в подавляющем большинстве своем (22) содержат ион  $[\text{Re}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ . С ионом  $[\text{Re}_4\text{Se}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  описаны только 2 комплекса, а с  $[\text{Re}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$  вообще один, если не считать смешанного  $[\text{Re}_4\text{S}_{3.36}\text{Te}_{0.64}(\text{CN})_{12}]^{4-}$ . К сожалению, в тексте диссертации не отражено, почему для производных S и Se удалось получить значительно меньшее количество новых соединений.

В ходе чтения диссертации возникли следующие замечания:

1. Во введении, в разделе «Степень разработанности темы» (стр. 6) упоминается «лишь один пример соединения на основе тетраэдрических халькоцианидных кластерных анионов и катионных комплексов 4f-металлов с 1,10-фенантролином». Однако в Литературном обзоре никаких сведений о нем нет. Автор рассмотрел только комплексы на основе акваионов лантаноидов.



2. При рассмотрении магнитных свойств комплексов (например, на стр. 35) фраза «наличие трехмерного ферромагнитного и антиферромагнитного упорядочения ниже точки Кюри» не корректна, т.к. в таких случаях лучше приводить ее значение, а антиферромагнитное упорядочение характеризуется точкой Нееля.
3. В экспериментальной части, в методиках синтеза приводятся очень малые количества полученных соединений (до 10 мг) и в то же время приводятся элементный анализ и данные ИК-спектроскопии, а в обсуждении результатов для некоторых соединений и магнитные свойства. Это все вместе невозможно сделать на таких количествах. Если отдельные данные были получены из разных синтезов, то об этом следовало упомянуть в работе, а также привести доказательства об идентичности полученных фаз из разных синтезов.
4. Для соединения **XXVI** не приводится никаких аналитических данных, кроме данных РСА.
5. В качестве физико-химических методов анализа, использованных автором, во Введении упоминаются рентгенофазовый и термогравиметрический методы, однако в обсуждении рассматриваются практически только данные рентгеноструктурного анализа. Данных РФА и ТГА нет даже в Приложении.
6. Значительное количество ошибок в нумерации полученных соединений заметно затрудняет чтение диссертации. Например, на стр. 90, рис. 65 вместо «**IX**» должно быть «**VIII**»; там же далее вместо «**X**» следует читать «**IX**». Аналогичные ошибки в подписи к рис. 70, на страницах 86, 104. В подписи к рис. 72. вместо иона «**La<sup>3+</sup>**» должен быть ион «**Gd<sup>3+</sup>**».



7. На стр. 115 автор делает вывод, что более высокая температура при синтезе соединения **IX** привела к значительным отличиям в структуре, по сравнению с комплексом **VIII**. Однако эти комплексы с разными ионами  $Ln^{3+}$  и такое сравнение некорректно. Тем более, в методике синтеза **VIII** есть подкисление реакционной смеси до  $pH = 2,5$ , чего нет при синтезе **IX**. Кроме того, комплекс **IX** ближе по составу к **X**, который синтезирован при более низкой температуре, чем **VIII**. Для установления влияния температуры синтеза на структуру образующейся твердой фазы комплекса необходимо было использовать один и тот же ион металла и соотношения реагентов.

8. Между страницами 116 и 117, очевидно, пропал кусок текста.

Отмеченные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертации. Выполненное Юлией Максимовной Литвиновой исследование заметно расширило круг новых металл-органических координационных полимеров, основные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях, в том числе зарубежных. Работа выполнена на высоком экспериментальном уровне, достоверность полученных результатов и сделанных выводов не вызывают сомнений и свидетельствуют о достаточной профессиональной подготовке соискателя. Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации. По новизне, значимости для науки и объему полученных результатов, диссертационная работа «Синтез и исследование соединений на основе кубановых кластерных анионов  $[Re_4Q_4(CN)_{12}]^{4-}$  ( $Q = S, Se, Te$ ) и катионных комплексов РЗЭ» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842 и требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатам диссертации, а ее автор – Юлия Максимовна



Литвинова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Лаборатории многоспиновых  
координационных соединений  
ФГБУН Института  
«Международный томографический центр»  
Сибирского отделения РАН

Фокин Сергей Викторович

03.12.2018

630090, г. Новосибирск,  
ул. Институтская 3а;  
Тел.: +7(383)330-81-14  
e-mail: [fokin@tomo.nsc.ru](mailto:fokin@tomo.nsc.ru)

Подпись Фокина С.В. заверяю  
Ученый секретарь Института  
«Международный томографический центр»  
СО РАН  
Доктор химических наук

Г.В. Романенко

