

О Т З Ы В

на автореферат диссертации **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 », представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Химия координационных полимеров в настоящее время является одним из бурно развивающихся направлений науки. На основе таких соединений разрабатываются новые материалы с уникальными свойствами, например, для хранения низкомолекулярных веществ (газов, растворителей), энергии, разделения сложных смесей (этан и этилен), в качестве химических источников тока, различных сенсоров. Традиционным подходом к синтезу координационных полимеров являются реакции самосборки, в ходе которых предварительно синтезированные «строительные блоки», состоящие из моно- и полиядерных металлоорганических и неорганических соединений, соединяются между собой при помощи различных линкеров. Наиболее перспективными синтонами для получения таких полимеров являются халькогенцианидные кластерные анионы, в том числе и тетраэдрические соединения рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te). Благодаря большим линейным размерам и количеству цианогрупп, по сравнению с моноядерными цианометаллатами, эти соединения имеют большее число координационных мест и, следовательно, могут быть более эффективно использованы для получения новых координационных соединений разных геометрических форм и размеров, и, соответственно, обладающих широким спектром функциональных свойств. В качестве линкеров между такими строительными блоками ранее использовались катионные комплексы 3d-металлов, однако, взаимодействие кластерных анионов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) с f-элементами практически не изучалось. В связи с этим диссертационная работа Литвиновой Юлии Максимовны, посвященная разработке методов синтеза новых координационных соединений, содержащих кластерные анионы $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) и катионные комплексы лантанидов Ln^{3+} с N-донорными органическими лигандами, изучению их строения и физико-химических свойств, является актуальной.

Автором выполнен большой объём работы, разработаны методики синтеза и получены 26 новых соединений, состав и структура которых определены комплексом физико-химических методов исследования и анализа. Для всех соединений определена кристаллическая структура методом РСА. Показано, что взаимодействие кластерных анионов рения $[\text{Re}_4\text{Q}_4(\text{CN})_{12}]^{4-}$ (Q = S, Se, Te) с катионами лантанидов Ln^{3+} (Ln = La, Pr, Nd, Sm–Yb) в присутствии ароматических N-донорных лигандов 1,10-фенантролина и 4,4'-бипиридила приводит к образованию соединений с ионной, олигомерной, цепочечной, слоистой и каркасной структурой. Установлено, что кластерные комплексы способны связываться с катионными комплексами лантанидов через две или три цианогруппы, образуя координационные полимеры различной размерности. Наиболее важным и интересным результатом проведенной работы является установление факторов (ионный радиус катиона

ИНХ СО РАН
ВХ. № 15325-1527
ОТ
10.12.18

лантанида, природа его лигандного окружения и условия проведения синтеза), влияющих на структуру образующихся соединений и укладку структурных мотивов в упаковке, что позволяет в перспективе проводить целенаправленный дизайн соединений. Проведено исследование магнитной восприимчивости некоторых соединений.

Работа выполнена на высоком экспериментальном и научном уровне. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования. Материал диссертации опубликован в 7 статьях, 3 из которых в отечественных рецензируемых изданиях и 4 в зарубежных рецензируемых журналах (Web of Science) и прошел успешную апробацию на конференциях различного уровня.

Вместе с тем, по тексту автореферата возникли некоторые вопросы:

- 1 Из автореферата непонятно, чем обоснована необходимость уменьшения количества координационных мест в катионе лантанида путем введения N-донорных органических лигандов.
- 2 Не обосновано использование именно этих лигандов (1,10-фенантролина и 4,4'-бипиридила) для решения поставленных в работе задач.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

По актуальности темы, объему выполненных исследований, совокупности используемых методов, новизне и практической значимости диссертация Литвиновой Юлии Максимовны является научно-квалификационной работой и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г., № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор - Литвинова Юлия Максимовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Главный научный сотрудник лаборатории молекулярной спектроскопии и анализа Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», доктор химических наук

Бурмакина Галина Вениаминовна

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, д. 50, стр.24

Тел. (391)205-19-54; e-mail: bgv@icct.ru

Дата составления отзыва 30.11.2018 г.

Подпись Бурмакиной Г. В. заверяю,
Врио ученого секретаря ИХХТ СО РАН,
кандидат химических наук



Зайцева Юлия Николаевна