

Отзыв на автореферат диссертации  
Гаврикова Андрея Вячеславовича

«Комплексы РЗЭ с анионами карбоновых кислот, содержащих металлоорганические производные цимантрена и бенхротрена: синтез, структура и физико-химические свойства», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия»

Работа Гаврикова А.В. посвящена синтезу и всестороннему исследованию ряда новых комплексов редкоземельных элементов с анионами карбоновых кислот, содержащих в качестве заместителя R стабильные металлорганические фрагменты, а именно, цимантрен ( $\eta^5$ -циклопентадиенилтрикарбонилмарганец) и бенхротрен ( $\eta^6$ -бензолтрикарбонилхром). Такое необычное сочетание в одном соединении 4f- и 3d-(марганца или хрома) элементов делает их весьма интересными объектами для изучения кристаллического строения, магнитных свойств, а также поведения при нагревании, так как определенное соотношение 4f- и 3d-элементов относительно легко задается на стадии синтеза и позволяет конструировать молекулярные магниты с оптимальными характеристиками, а в результате разложения на воздухе получать мanganиты или хромиты заданной стехиометрии. Таким образом, актуальность решаемых в работе задач не вызывает сомнений.

В ходе решения поставленных задач автором было впервые синтезировано 28 новых цимантрен- и бенхротренкарбоксилатов РЗЭ, содержащих также ацетатные или ацетилацетонатные группы. В состав некоторых соединений кроме перечисленных анионов входят молекулы воды, спирта или тетрагидрофурана. Кристаллическое строение полученных соединений было установлено методом монокристального рентгеноструктурного анализа. Среди полученных соединений многие образуют изоструктурные ряды, большинство структур являются цепочечными, некоторые содержат биядерные или моноядерные фрагменты.

В результате проделанной работы автору удалось выявить ряд закономерностей, связывающих природу катиона лантанида и состав сольвосистемы с качественным и количественным составом образующихся комплексов, их строением и растворимостью.

Свойства полученных соединений были изучены рядом методов. Так, практически для всех новых соединений выполнено исследование магнитного поведения методом статической магнитной восприимчивости, а для комплексов тяжелых РЗЭ проведено также исследование магнитного поведения в динамическом режиме. Обнаружено, что ряд комплексов тяжелых РЗЭ проявляет свойства, характерные для молекулярных магнитов, а моноядерный комплекс диспрозия **17a** показал рекордное для карбоксилатов РЗЭ значение величины энергетического барьера перемагничивания  $\Delta E/k_B$  и времени релаксации.

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.

Изучение термического разложения методами калориметрии и термогравиметрии позволило установить последовательность стадий их термического разложения и оптимизировать условия получения однофазных кристаллических образцов сложных оксидов. В результате автор получил ряд индивидуальных мanganитов и хромитов, магнитные свойства которых полностью соответствуют литературным данным.

Таким образом, автором проделана большая работа, основное содержание которой изложено в 14 публикациях, включая 6 статей в журналах, аккредитованных ВАК. Научная новизна и достоверность полученных результатов не вызывают сомнений и подтверждаются совокупностью современных методов физико-химического анализа, примененных в работе. Материал, изложенный в автореферате, хорошо структурирован, снабжен достаточным количеством таблиц и иллюстраций, что существенно облегчает восприятие изложенной информации.

По содержанию автореферата можно сделать следующие замечания:

1. Одно из достижений работы состоит в установлении кристаллической структуры для 28 новых комплексов РЗЭ. К сожалению, в автореферате не приведены данные о сингонии и параметрах элементарных ячеек изученных соединений, а также информация, дающая представление о качестве решения кристаллических структур.
2. Хотелось бы видеть, какие различия в условиях синтеза позволили автору для одного и того же ряда РЗЭ получить две серии изоструктурных ацетилацетонатов-бенхротренкарбоксилатов, различающихся размерностью (моноядерных и цепочечных) и имеющих одинаковый качественный состав.
3. Из текста автореферата неясно, как автор устанавливает природу магнитного упорядочения для ряда полученных мanganитов и хромитов: происходит ли упорядочение в подрешетке РЗЭ или d-элемента.

Высказанные замечания не влияют на высокую положительную оценку представленной работы, которая обладает актуальностью, достоверностью, новизной, а также научной и практической значимостью результатов, и, тем самым, отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенными в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9-14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Гавриков Андрей Вячеславович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Химического факультета  
МГУ им. М.В.Ломоносова

И.В. Морозов

ФИО

Морозов Игорь Викторович

Ученая степень, звание:

доктор химических наук, доцент

Шифр специальности:

неорганическая химия, 02.00.01

Основное место работы:

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет Московского  
государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Должность: ведущий научный сотрудник кафедры неорганической  
химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Почтовый адрес:

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1

корп.3, ГСП-1, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, кафедра  
неорганической химии

Телефон:

+7(495)9392870

Адрес электронной почты:

[morozov@inorg.chem.msu.ru](mailto:morozov@inorg.chem.msu.ru)

дхн, вns  
30января 2017 г.

И.В. Морозов

