

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание учёной степени
кандидата химических наук Гребенюка Дмитрия Ильича
«Координационные полимеры и полиядерные комплексы на основе
алифатических карбоксилатов РЗЭ»
по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия

Работа, представленная Дмитрием Ильичом Гребенюком на соискание ученой степени кандидата химических наук, посвящена координационной химии РЗЭ, а именно их карбоксилатным комплексам. Следует отметить, что эта тематика достаточно давно и интенсивно изучается исследовательскими группами по всему миру. С одной стороны, этот интерес обусловлен богатством структурных типов соединений данного класса (известны дискретные комплексы различной ядерности, а также одно-, двух- и трехмерные координационные полимеры). С другой, это связано с некоторыми физико-химическими свойствами, характерными для комплексов РЗЭ и представляющими интерес для химического материаловедения – среди них особое место, без сомнения, занимает люминесценция.

Следует отметить, что, как верно указывает автор работы, число структурно охарактеризованных комплексов с алифатическими карбоксилатными лигандами, более крупными, чем формиат и ацетат, сравнительно невелико (в отличие от ароматических карбоксилатов РЗЭ, число которых измеряется тысячами). С этой точки зрения, цель работы – получение и всестороннее изучение комплексов с анионами пивалевой, циклогексилкарбоновой и (в меньшей степени) терефталевой кислот – без сомнения, отличается высокой степенью **новизны**. Вышесказанное также позволяет утверждать и об **актуальности** избранной темы.

Диссертация построена по классической схеме. Литературный обзор посвящен алифатическим карбоксилатам РЗЭ с акцентом на их структурное разнообразие. В целом данная часть производит хорошее впечатление (некоторые замечания перечислены ниже), поскольку дает достаточно полное представление

о данной области. В конце данного раздела повторно обосновывается выбор объектов исследования. Далее следует экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы и технические разделы.

Автором было получено несколько десятков (почти 70) карбоксилатных комплексов лантанидов различного состава и строения. Учитывая, что для решения задачи характеристики полученных соединений применялся расширенный набор физико-химических методов, дающих взаимодополняющие данные, а также непротиворечивость выводов фундаментальным современным представлениям о химии лантанидов, их следует признать **достоверными**. Найдет ряд частных интересных закономерностей в сериях определенных карбоксилатов – появление нескольких структурных типов в зависимости от атомного радиуса элемента, а также полиморфизм. Для ряда соединений изучены люминесцентные и магнитные, а в одном случае и каталитические свойства.

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, представляются **обоснованными** и отличающимися **высокой степенью новизны**.

В целом работа оставляет очень хорошее впечатление. Тем не менее, следует сделать ряд замечаний (не рассматривая опечатки и несущественные грамматические ошибки, которые изредка встречаются в тексте), а также вопросов:

- (1) Без сомнения, РЗЭ отличаются разнообразием координационных чисел, о чем сказано и в тексте диссертации. Однако автору стоило бы четко определить, какие расстояния Ln...O он считает соответствующими координации, а какие – нет (в том числе в обзоре литературы, где он выносит суждение о том, как меняются КЧ, см. напр. стр. 13-14, или при обсуждении собственных результатов – см. напр. стр. 56, где обсуждается удлинение связи Ln-O на 0,17 Å). Для карбоксилатных комплексов известны случаи, когда квантовохимические расчеты нередко показывают отсутствие не только координации, но даже и нековалентных взаимодействий M...O в тех

фрагментах, где интуиция химика скорее склонна предположить наличие связывания (см. напр. Bondarenko et al., Polyhedron 2021, 194, 114895).

- (2) В некоторых случаях автор употребляет термин «сольват» по отношению к координированным к атому металла молекулам карбоновой кислоты. Это сбивает с толку, поскольку возможен (и реализуется, см. рис. 2.5Б) и иной сценарий – наличие в кристалле сольватных молекул кислоты, не участвующих в координации (но вовлеченных в образование системы водородных связей).
- (3) Автор повсеместно использует термин «кластер» применительно к полиядерным комплексам, ссылаясь на определение IUPAC. Стоило бы дать соответствующую ссылку, поскольку обычно этот термин описывает соединения с химической связью металл-металл, которой не имеется в рассмотренных комплексах РЗЭ.
- (4) Чем, по мнению автора, может быть вызвана аморфность $[Ln(\text{piv})_3]_\infty$ для Ln = Eu, Gd?
- (5) Для изучения структурных изменений – гипотетических фазовых переходов в серии $[Ln(\text{piv})_3]_\infty$ было бы интересно использовать дифференциальную сканирующую калориметрию, которая позволила бы локализовать температуру перехода проще, нежели РФА при различных температурах.

Приведенные замечания совершенно не снижают общей значимости представленного исследования, которое, по мнению оппонента, представляет очевидную ценность для современной координационной химии. Часть из них носит скорее дискуссионный и/или рекомендательный характер.

По результатам работы опубликовано 6 статей в российских и международных научных журналах, в том числе одна в *Inorganic Chemistry* – это отличный показатель для кандидатской диссертации, и это косвенно позволяет судить о высокой оценке со стороны международного научного сообщества. Помимо этого, результаты представлены на нескольких крупных и значимых научных мероприятиях.

Диссертация, без сомнения, отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1 – «Неорганическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена в соответствии с приложениями № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Гребенюк Дмитрий Ильич, без сомнения, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор РАН
Ведущий научный сотрудник лаборатории синтеза комплексных соединений
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Адонин Сергей Александрович

01.11.2022

Контактные данные:

тел.: 7(923)1202427, e-mail: adonin@niic.nsc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Тел.: +73833309490; e-mail: niic@niic.nsc.ru

