

### Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Гребенюка Дмитрия Ильича «**Координационные полимеры и полиядерные комплексы на основе алифатических карбоксилатов РЗЭ**», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия

Диссертационная работа Гребенюка Дмитрия Ильича посвящена синтезу координационных соединений олигоядерного и полимерного строения на основе катионов редкоземельных элементов (РЗЭ) и анионов алифатических карбоновых кислот. Хорошо известно, что карбоксилаты являются одним из наиболее распространённых типов лигандов, используемых в координационной химии для целенаправленного синтеза комплексных соединений полиядерного и полимерного строения. Своеобразной «визитной карточкой» карбоксилатных лигандов является широкая вариативность типов их координации металлоцентром. Конкретный тип координации определяется совокупностью различных факторов, наиболее важными среди которых помимо электронного строения металлоцентра являются пространственная и электронная структура заместителя при карбоксилатной группе. Большой популярностью в последние годы пользуются карбоксилатные комплексы РЗЭ, что обусловлено возможностью тонкой настройки их функциональных свойств за счёт построения систематических серий соединений, характеризующихся очень близким строением, но обладающих существенно отличающимися магнитными и/или оптическими свойствами. Несмотря на огромное количество работ, посвящённых синтезу и исследованию карбоксилатов РЗЭ, поиск надёжных методов синтеза координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе РЗЭ, а также выявление корреляций между их составом, строением и свойствами являются актуальными задачами. Систематическое исследование, выполненное Д.И. Гребенюком, существенно расширило представления о подходах к направленному синтезу комплексов РЗЭ на основе анионов пивалевой и циклогексанкарбоновой кислот. В процессе проведения исследования получены представляющие принципиальный интерес данные о структурах и функциональных свойствах широкого ряда карбоксилатов РЗЭ. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

**Научная новизна** этой работы заключается в формулировке подходов к воспроизводимому синтезу *трис*-пивалатов РЗЭ. Осуществлено широкомасштабное исследование циклогексанкарбоксилатов и гидроксопивалатов РЗЭ. Определены ценные функциональные (люминесцентные,

каталитические) свойства полученных соединений.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

Полученные результаты и сформулированные выводы расширяют представления о координационной химии карбоксилатов РЗЭ и вносят значимый вклад в совершенствование подходов к их направленному получению. Для некоторых соединений найдены практически полезные свойства (люминесцентная термометрия и каталитическая активность), существенно повышающие их прикладной потенциал.

### **Объём и структура диссертации.**

Диссертация изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, 5 схем и 75 рисунков, список литературы включает 212 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, обозначает цель и задачи диссертационной работы, производит выбор объектов и методов исследования, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, а также о структуре диссертации.

В **литературном обзоре** обобщены и систематизированы наиболее релевантные с точки зрения задач диссертационной работы данные о структурных типах и методах синтеза алифатических карбоксилатов РЗЭ. Отдельный раздел посвящён металл-органическим каркасам на основе РЗЭ.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приводятся общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы, даётся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе. Описаны общие методики проведения экспериментов по синтезу всех типов комплексных соединений, полученных в ходе выполнения диссертационной работы.

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из семи разделов, каждый из которых делится на несколько подразделов. Каждый отдельно взятый раздел посвящён рассмотрению одного класса карбоксилатов РЗМ. Первый раздел посвящён одномерным координационным полимерам с моноядерным строительным блоком  $[Ln(piv)_3]_n$ . Во втором разделе обсуждаются одномерные координационные полимеры с

моноядерным строительным блоком  $[Ln(piv)_3(en)]_{\infty}$ . Предметом рассмотрения третьего раздела являются одномерные координационные полимеры с четырёхъядерным строительным блоком  $[Ln_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_n]_{\infty}$ . В четвёртом разделе обсуждаются результаты исследований шестиядерных молекулярных гидроксопивалатных комплексов с диэтилентриамином. В пятом разделе рассматриваются одномерные координационные полимеры РЗМ на основе аниона циклогексанкарбоновой кислоты. Проблематикой шестого раздела являются металл-органические каркасы на основе катионов церия и анионов терефталевой кислоты. В каждом разделе подробно рассматриваются особенности синтеза, строения и термического поведения полученных соединений. Некоторые разделы дополнены информацией о люминесцентных, магнитных и каталитических свойствах соединений, полученных в результате диссертационного исследования. Обсуждение результатов проведено на высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физических методов исследования.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** Д.И. Гребенюка не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза комплексных соединений молекулярного и полимерного строения, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также 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, а также при обсуждении собственных результатов, автор не учёл статью, содержащую важные результаты по химии ацетатов и пивалатов РЗЭ: I.G. Fomina, A.B. Piyukhin, A.V. Gavrikov, G.G. Aleksandrov, E.V. Fatyushina, S.Yu. Gavrilkin, A.S. Bogomyakov, I.L. Eremenko, "Control of the composition and crystal structure of exchange reaction products of rare-earth acetates with pivalic acid", *Inorganica Chimica Acta*, 2018, V.482, P.8-15.
2. Несомненным достоинством литературного обзора является обсуждение методик синтеза каждого из рассматриваемых типов карбоксилатов РЗЭ. При этом было бы желательно привести обобщающие схемы синтезов, подобно тому, как это сделано диссертантом при обсуждении результатов

собственного исследования.

3. В экспериментальной части работы имеется ряд недочётов, затрудняющих восприятие материала, в частности:
  - На с. 46 диссертации сообщается о методиках осушения ацетонитрила и бензола, однако в дальнейшем автор не отмечает в каких именно случаях он использовал абсолютированные растворители.
  - На с. 46 диссертации сказано: «Раствор  $\text{HPriv}$  (20 ммоль) в 11 мл воды смешивали с 9 мл 1М раствора  $\text{NH}_3\dots$ ». Здесь допущена фактическая ошибка. Пивалевая кислота трудно растворима в воде. С большой вероятностью можно предположить, что  $\text{HPriv}$  добавляли к водному раствору аммиака либо в твёрдом виде, либо в виде суспензии в воде.
  - В экспериментальной части диссертации отсутствуют данные ИК спектроскопии и элементного анализа, в некоторых случаях не приведены выходы соединений.
4. Недостаточно внимания уделено обсуждению деталей синтеза и характеристики соединений (а точнее, твёрдых растворов) типа  $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{piv})_3(\text{en})]_n$  и их предшественников  $[\text{Eu}_x\text{Tb}_{(1-x)}(\text{piv})_3]_n$  (раздел 4.2 диссертации). Из материалов экспериментальной части можно догадаться какими методами определяли точное содержание Eu и Tb в таких системах, однако, в диссертации отсутствует информация об изначальных соотношениях солей этих металлов, вводимых в синтез. Было бы полезно сравнить насколько сильно отличаются молярные соотношения Eu и Tb, определяемые экспериментально от соотношений, изначально задаваемых при синтезе.
5. Имеются недочёты при описании магнитных свойств полиядерных гидроксо-карбоксилатов (раздел 4.3, подраздел 4.3.5). В частности, на с. 82 сказано: «В то же время отсутствие максимумов на зависимостях  $\chi''(T)$  и  $\chi'(T)$  в отсутствие внешнего поля не позволило оценить времена релаксации при различных температурах. Отсутствие максимума типично для лантанид-содержащих молекулярных магнетиков и происходит из-за квантового туннелирования намагниченности...». Это утверждение в корне неверно. Во-первых, известно достаточно большое количество молекулярных магнетиков на основе РЗМ, демонстрирующих выдающиеся операционные характеристики в нулевом поле, что не согласуется с типичностью релаксации по механизму квантового туннелирования намагниченности для Ln-содержащих соединений [например, C.A. Gould, R. McClain, D. Reta et al. // Science, 2022, Vol. 375, Issue 6577, pp. 198-202, DOI:

10.1126/science.abl5470]. Во-вторых, молекулярных магнетиков, демонстрирующих достаточно хорошие операционные характеристики в нулевом внешнем магнитном поле, известно достаточно много даже среди карбоксилатов РЗМ [например, A.V. Gavrikov, P.S. Koroteev, N.N. Efimov et al. // Dalton Trans., 2017, Vol. 46, pp. 3369-3380, doi:10.1039/C6DT04895A].

6. На с. 83 диссертации выдвинуто вполне логичное предположение об окислении  $Ce^{3+}$  до  $Ce^{4+}$  кислородом воздуха. Было бы интересно провести аналогичный синтез с использованием техники Шленка, чтобы удостовериться в источнике окислителя, а заодно сравнить строение и свойства получающихся продуктов.

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути большинства её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова.** Диссертация Д.И. Гребенюка является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации. Диссертация 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 ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах «Inorganic Chemistry», «Journal of Applied Crystallography», «Polymers», «European Journal of Inorganic Chemistry», «Journal of Solid State Chemistry» и «Журнал структурной химии», являющихся рецензируемыми научными изданиями, входящими в базы данных Web of Science и Scopus. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа Гребенюка Дмитрия Ильича «Координационные полимеры и полиядерные комплексы на основе алифатических карбоксилатов РЗЭ» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода., а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Официальный оппонент – старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Николаёвский Станислав Александрович



11.11.2022 г.

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН.  
Телефон: 8(495)775-65-75 (доб. 4-02); E-mail: [sanikol@igic.ras.ru](mailto:sanikol@igic.ras.ru)

