

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук
Решение диссертационного совета от «23» сентября 2025 г. № 187

О присуждении Кендину Михаилу Павловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук

Диссертация «Направленный синтез координационных полимеров и полиядерных комплексов с аномальным тепловым расширением и фазовыми переходами на основе пропионатов металлов» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите диссертационным советом «06» июня 2025 г., протокол № 181.

Соискатель Кендин Михаил Павлович, 1998 года рождения, в 2022 году с отличием окончил магистратуру факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по специальности 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов». В 2025 году Кендин М.П. досрочно выполнил индивидуальный план по программе обучения в очной аспирантуре факультета наук о материалах ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (срок обучения с 01.10.2022 г. по 30.09.2026 г.). Соискатель работал на кафедре неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова» в должности инженера с 2022 по 30 июня 2025 г. С июля 2025 года временно не трудоустроен.

Диссертация выполнена в лаборатории химии координационных соединений кафедры неорганической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель:

Цымбаренко Дмитрий Михайлович – кандидат химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», химический факультет, кафедра неорганической химии, старший научный сотрудник.

Официальные оппоненты:

Аксенов Сергей Михайлович – доктор химических наук, ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Центр наноматериаловедения, лаборатория арктической минералогии и материаловедения, заведующий лабораторией,

Вологжанина Анна Владимировна – кандидат химических наук, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН», лаборатория рентгеноструктурных исследований, старший научный сотрудник,

Хрусталев Виктор Николаевич – доктор химических наук, профессор, профессор РАН, ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы», Факультет физико-математических и естественных наук, Кафедра общей и неорганической химии, заведующий кафедрой

дали положительные отзывы на диссертацию.

Выбор официальных оппонентов обосновывался их компетентностью, высокой квалификацией и богатым опытом научной работы в областях неорганической химии, координационной химии и кристаллохимии, а также наличием публикаций по соответствующей сфере исследования.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 6 работ, из них 6 статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности 1.4.1. Неорганическая химия и отрасли химических наук.

1. **Kendin M.**, Shaulskaya M., Tsymbarenko D. Polytypism and Packing-Dependent Colossal Positive and Negative Thermal Expansion in a 2D Layered Cerium-Based Coordination Polymer // *Crystal Growth & Design*. 2024, Vol. 24, No. 3, P. 1474–1484. Импакт-фактор 3,2 (JIF). 0,69 п.л. Доля участия 40%.

EDN: SOOIGY

2. **Кендин М.П.**, Лысенко К.А., Цымбаренко Д.М. Кристаллическая структура и низкотемпературный структурный фазовый переход нитрата оксопропионата железа(III) $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6](\text{NO}_3)\cdot(\text{HNO}_3)$ // Журнал структурной химии. 2023, Т. 64, № 3, 107594. Импакт-фактор 1,2 (JIF). 0,94 п.л. Доля участия 35%.

EDN: KBMRKG

3. **Кендин М.П.**, Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Аносов А.А., Цымбаренко Д.М. Моногидрат пропионата лантана и разнолигандный комплекс с диэтилентриамином: синтез, кристаллическая структура, применение в химическом осаждении тонких пленок никелата лантана // Журнал неорганической химии. 2023, Т. 68, № 9, С. 1293–1302. Импакт-фактор 1,4 (JIF). 0,63 п.л. Доля участия 35%.

EDN: WODXEF

4. **Кендин М.П.**, Цымбаренко Д.М. Кристаллические структуры пропионатов аммония: $(\text{NH}_4)[\text{HProp}_2]$ и $(\text{NH}_4)\text{Prop}$ ($\text{Prop}^- = \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$) // *Журнал структурной химии*. **2023**, Т. 64, № 4, 109501. Импакт-фактор 1,2 (JIF). 0,75 п.л. Доля участия 50%.

EDN: WGEUAI

5. **Kendin M.**, Nikiforov A., Svetogorov R., Degtyarenko P., Tsymbarenko D. A 3D-Coordination Polymer Assembled from Copper Propionate Paddlewheels and Potassium Propionate 1D-Polymeric Rods Possessing a Temperature-Driven Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition // *Crystal Growth & Design*. **2021**, Vol. 21, No. 11, P. 6183–6194. Импакт-фактор 3,2 (JIF). 0,75 п.л. Доля участия 40%.

EDN: ZNDWON

6. **Kendin M.**, Tsymbarenko D. 2D-Coordination Polymers Based on Rare-Earth Propionates of Layered Topology Demonstrate Polytypism and Controllable Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transitions // *Crystal Growth & Design*. **2020**, Vol. 20, No. 5, P. 3316–3324. Импакт-фактор 3,2 (JIF). 0,56 п.л. Доля участия 50%.

EDN: DKUENO

На диссертацию и автореферат поступил 1 дополнительный отзыв, отзыв положительный.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является **научно-квалификационной работой**, в которой на основании выполненных автором исследований Кендиным Михаилом Павловичем:

1. Синтезированы и охарактеризованы 45 новых координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов металлов; из них 35 соединений синтезированы впервые. Установлены 27 новых кристаллических структур
2. Впервые проведено систематическое кристаллохимическое исследование пропионатов металлов; среди синтезированных соединений выявлен ряд новых структурных типов, для которых определены границы кристаллохимической устойчивости. Для слоистых пропионатов РЗЭ впервые обнаружено явление политипии и разработаны подходы к направленному синтезу каждого из политипов
3. Среди синтезированных соединений обнаружен ряд кристаллических фаз, демонстрирующих необычную структурную динамику, выражющуюся в аномальном тепловом расширении и/или структурных фазовых переходах. В частности, обнаружено семейство координационных полимеров,

демонстрирующих анизотропное тепловое расширение с колоссальными положительными и отрицательными линейными КТР. Для ряда моно- и биметаллических соединений выявлено наличие контролируемых температурой фазовых переходов типа монокристалл-монокристалл

4. На основании анализа полученных кристаллохимических данных для пропионатов металлов сделаны выводы о взаимосвязи природы металла-комплексообразователя, мотива кристаллической структуры и особенностей теплового расширения в данных системах

Полученные в работе результаты расширяют представления о кристаллохимии и особенностях структурной динамики алифатических карбоксилатов металлов с конформационно гибкими алифатическими заместителями, а также вносят вклад в совершенствование подходов к их направленному синтезу. Для низкомолекулярных представителей данного класса соединений – пропионатов металлов – проведено структурное исследование с привлечением методов рентгеновской дифракции при переменной температуре. Установлены структурные типы пропионатов металлов и определены области их кристаллохимической стабильности; обнаружен ряд новых соединений, демонстрирующих фазовые переходы и/или аномальное тепловое расширение. На основании результатов работы сделан ряд **теоретических выводов** о взаимосвязи природы металла-комплексообразователя и особенностей кристаллической структуры с характером теплового расширения соответствующих соединений, что представляет **теоретическую значимость** для разработки подходов к направленному синтезу кристаллических соединений с аномальным тепловым расширением. В ходе исследований обнаружено семейство изоморфных соединений на основе пропионатов РЗЭ, демонстрирующих колоссальные положительные и отрицательные линейные КТР, численные значения которых значимо возрастают при уменьшении ионного радиуса РЗЭ. Данный результат представляет **практическую значимость** для разработки термомеханических преобразователей и термоконденсаторов с возможностью тонкой настройки теплового расширения за счет изоморфного замещения ионов РЗЭ в структуре.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. **Положения, выносимые на защиту**, содержат новые научные результаты и свидетельствуют о личном вкладе автора в науку:

1. Разработанные методики синтеза позволяют воспроизведимо получать координационные полимеры и полиядерные комплексы на основе пропионатов s-, d- и 4f-металлов определенного состава и кристаллической структуры

2. Слоистые пропионаты церия, иттрия и тяжелых (Ho–Lu) лантаноидов демонстрируют политипию, причем каждый из политипов может быть синтезирован в индивидуальном виде. Термомеханические свойства слоистых пропионатов РЗЭ чувствительны к радиусу иона РЗЭ и мотиву упаковки полимерных слоев. Пропионаты лантана, церия и празеодима демонстрируют колоссальное анизотропное тепловое расширение в диапазоне температур 160–215 К
3. Пропионаты меди-калия, меди-рубидия и меди-аммония образуют структурный тип $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ ($\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$). Все соединения $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ демонстрируют фазовые переходы типа монокристалл-монокристалл; при этом наблюдается положительная корреляция между прочностью связей М–О и температурой фазового перехода. Все соединения $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$ демонстрируют одноосное отрицательное тепловое расширение в высокотемпературной фазе
4. Молекулярные и ионные кристаллы на основе пропионатов меди и железа демонстрируют структурные фазовые переходы и знакопеременное тепловое расширение
5. Между особенностями кристаллической структуры и характером теплового расширения координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов металлов наблюдается ряд взаимосвязей.

На заседании № 187 от «23» сентября 2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Кендину М.П. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета (дополнительно введены на разовую защиту 0 человек), проголосовали: за 20, против - нет, недействительных бюллетеней - нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета МГУ.014.8,

член-корр. РАН

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь

диссертационного совета МГУ.014.8

Еремина Е.А.

Дата 23.09.2025 г.

Печать структурного подразделения МГУ