

**ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Кендина Михаила Павловича
на тему: «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**

Актуальность темы диссертации

Интерес к соединениям с аномальным тепловым поведением, к которым относится сжатие при нагревании, околонулевое или аномально высокое расширение при нагревании, в том числе скачкообразное при фазовом переходе, обусловлен возможностью их применения для разработки термомеханических преобразователей, выключателей и высокоточных термочувствительных устройств. Несмотря на то, что соединения с отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР) по одной или нескольким осям кристалла известны с XIX века, а применение рентгеноструктурного анализа позволило систематизировать данные о частоте встречаемости данного явления и взаимосвязи между строением соединения и особенностях теплового поведения, интерес к соединениям с аномальными КТР вырос в последние десятилетия благодаря открытию оксидных фаз с изотропным отрицательным КТР в диапазоне 0.3 – 1000 К и (металло)органических соединений, содержащих структурные фрагменты, способные к накоплению вращательной энтропии, для которых часто наблюдаются фазовые переходы со скачкообразным изменением объема элементарной ячейки или аномально высокий/низкий КТР. К таким «энтропийным резервуарам» относятся длинноцепочечные алкильные фрагменты. Исходя из этого, диссертационная работа М.П. Кендина, посвященная синтезу, физико-химическому исследованию и поиску взаимосвязей между кристаллическим строением и особенностями теплового расширения/сжатия моно- и биметаллических пропионатов, является

актуальной для направленного синтеза функциональных материалов на основе соединений, обладающих аномальным тепловым расширением.

Степень обоснованности научных положений, вынесенных на защиту, научных выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

На защиту вынесены результаты, полученные с помощью ряда физико-химических методов и квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности. Точность определения состава соединений подтверждается согласованными результатами, полученными с помощью элементного, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа. Рентгенодифракционные политермические исследования, судя по приведенным факторам расходимости, отвечают необходимым требованиям к точности результатов определения координат атомов, их теплового движения и наличия разупорядочения. Полученные данные о межатомных расстояниях были подтверждены анализом функции парного распределения, которая служила незаменимым методом анализа структурных изменений при разрушении монокристалла при изменении внешних условий. Все физико-химические исследования выполнены с использованием современного оборудования. Квантовохимические расчеты кристаллических структур и изолированных молекул проведены с использованием современного программного обеспечения (ORCA 5.0.4 и VASP 5.4.4). Уровень теории, выбранные функционалы и базисные наборы позволили воспроизвести экспериментальную геометрию соединений, сравнительную стабильность политипов и соответствуют поставленной задаче по оценке энергии межатомных взаимодействий и магнитного обмена. Таким образом, можно заключить, что выводы о строении полученных соединений, наличии фазовых переходов и относительной стабильности политипов, влиянии особенностей структурной организации и прочности межмолекулярных взаимодействий на особенности теплового расширения обоснованы в полной мере экспериментальными и теоретическими методами.

Оценка новизны и достоверности результатов

Синтезированы тридцать пять новых гомо- и биметаллических пропионатов, изучено их кристаллическое строение, выявлены новые структурные типы и обнаружено явление полиптии среди пропионатов РЗЭ. С помощью политермических структурных экспериментов подтверждено, что ряд комплексов характеризуются тепловым расширением с колоссальными положительными и отрицательными линейными КТР, обнаружен ряд обратимых и необратимых фазовых переходов, протекающих без разрушения монокристалла, в том числе для ранее синтезированных соединений, где авторы исходной работы ограничили структурные исследования измерением при одной температуре. Достоверность полученных результатов обусловлена совокупностью результатов большого числа самосогласующихся физико-химических и расчетно-теоретических методов исследования.

Оценка практической значимости работы

Полученные Кендиным М.П. изоструктурные и изотипные пропионаты РЗЭ, демонстрирующие колоссальные положительные и отрицательные линейные КТР, зависящие от природы атома-комплексобразователя могут быть использованы в термомеханических преобразователях и термоконденсаторах с возможностью тонкой настройки теплового расширения за счет изоморфного замещения катионов в структуре.

Оценка теоретической значимости работы

Полученные результаты продемонстрировали, что среди алифатических монокарбоксилатов переходных металлов, особенно, слоистого и цепочечного строения, широко распространено явление теплового расширения с колоссальными положительными и отрицательными линейными КТР, что свидетельствует о высоком потенциале данного семейства для изучения в качестве «энтропийных резервуаров». Выявленные закономерности о взаимосвязи природы атома-комплексобразователя или строения соединения с особенностями теплового расширения могут быть использованы для направленного синтеза материалов с требуемым тепловым поведением.

Диссертационная работа Кендина Михаила Павловича состоит из списка сокращений, введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов, благодарностей, списка использованных источников и приложения. Приложение содержит пример написанного автором работы скрипта для визуализации тензора теплового расширения, данные о некоторых представителях ранее изученных соединений, обладающих аномальным тепловым расширением или содержащих в своей структуре монокарбоксилат-анионы, а также результаты физико-химических исследований полученных автором комплексов. Объем диссертации составляет 195 страниц; работа содержит 4 таблицы и 119 рисунков, а также 91 позицию в приложении. Во введении сформулированы актуальность и научная новизна работы, цель и задачи диссертационного исследования, описаны объекты и методы исследования, приведена теоретическая и практическая значимость, указана информация о личном вкладе диссертанта, апробации работы и публикациях. В литературном обзоре рассмотрены физические основы теплового расширения с указанием факторов, способствующих возникновению аномального положительного или отрицательного расширения. Поскольку одним из таких факторов является тепловое движение алифатических групп, в следующем подразделе литературного обзора систематизируются данные о строении, фазовых переходах и аномальном тепловом расширении алифатических монокарбоксилатов металлов, которые показали высокую встречаемость аномального теплового расширения среди комплексов этого семейства. В экспериментальной части приведены все сведения, позволяющие воспроизвести синтез полученных соединений и оценить достоверность использованных экспериментальных и теоретических методов исследования. Обсуждение результатов состоит из пяти подразделов, в первом из которых приведено обоснование выбранных физико-химических методов анализа и идентификации полученных соединений, три подраздела содержат информацию о строении и особенностях теплового поведения комплексов, а

последний подытоживает обнаруженные закономерности между строением и свойствами веществ. Подразделы, описывающие полученные автором соединения (пропионаты РЗЭ, биметаллические пропионаты меди, монометаллические пропионаты меди и железа), построены по общему принципу. В каждом подразделе рассматривается кристаллическое строение синтезированных соединений, затем особенности их теплового поведения, изученные с помощью рентгеновской дифракции. Также приводятся дополнительные физико-химические данные (об особенностях функции парного распределения, магнитных свойствах или энергии межмолекулярных взаимодействий), которые подтверждают предположения о характере теплового движения структурных единиц.

Таким образом, диссертационная работа Кендина М.П. соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия, а именно следующим ее направлениям:

2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.
3. Химическая связь и строение неорганических соединений.
5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Вопросы и замечания

1. По тексту диссертации сформулирован ряд замечаний и вопросов, касающихся в основном описания особенностей проведения измерений, описания результатов и неудачных фраз и выражений.
2. Выявлены ли корреляции между значением или направлением линейного коэффициента теплового расширения и прочностью координационных или межмолекулярных взаимодействий?
3. К сожалению, подробное описание того, как проводились политермические эксперименты: полнота собранных данных, измерения и

при нагревании, и при охлаждении для одного монокристалла, случаи двойникования и разрушения монокристаллов – содержится только в полном тексте диссертации, тогда как, по мнению рецензента, оно должно было быть приведено и в автореферате диссертации, как принципиально важное для понимания надежности проведенных измерений.

4. В тексте диссертации отсутствуют экспериментальные подробности изучения процессов дегидратации/регидратации.
5. На рис. 4.3. диссертации и рис. 1 автореферата есть расхождения в строении пропионата празеодима, полученного по методикам 1.1 и 1.2.
6. Ссылка [195] – не самый удачный выбор для того, чтобы сослаться на программу Shape. Есть более ранние работы с описанием этого подхода, например, [Alvarez et al. // New J. Chem. 2002. 26 (8), 996], есть обзорная работа [Alvarez et al. Coord. // Chem. Rev. 2005. 249 (17-18), 1693], а также статья, посвященная отдельно девятивершинникам [Ruiz-Martinez et al. // Chem. – Eur. J. 2008. 14 (4), 1291].

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует 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, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Кендин Михаил Павлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
лаборатории рентгеноструктурных исследований
ФГБУН «Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»

Вологжанина Анна Владимировна

04.09.2025

Контактные данные:

тел.: +7(965) 3360212, e-mail: vologzhanina@mail.ru
Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119334, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28,
ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
РАН, лаборатория рентгеноструктурных исследований
Тел.: +7(499) 135-92-02; e-mail: larina@ineos.ac.ru

Подпись старшего научного сотрудника
ИНЭОС РАН А.В. Вологжаниной удостоверяю:

УЧЁНЫЙ СЕКРЕТАРЬ ИНЭОС РАН
К.Х.Н. ГУЛАКОВА Е.Н.