

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

Всестороннее положительное тепловое расширение – широко распространенное явление среди большинства веществ и материалов. При повышении температуры возрастают амплитуды термических смещений атомов, что, с учетом ангармонизма колебаний, приводит к тепловому расширению вещества в любом агрегатном состоянии. В случае твердого тела расширение проявляется в увеличении объема или размеров физического тела, приращении объема или параметров элементарной ячейки химического соединения и т. п. Причем вариации объема или иного параметра с повышением температуры обычно лишь немногим отличаются от линейной зависимости в сторону возрастания.

С другой стороны, известно немало кристаллических систем, демонстрирующих при нагревании отрицательные деформации в одном или нескольких направлениях. Такие соединения, характеризующиеся отрицательным объемным коэффициентом термического расширения, перспективны для создания композитных материалов с заданным тепловым расширением, а кристаллические вещества, демонстрирующие анизотропные тепловые деформации (как в виде высокоанизотропного теплового расширения, так и в виде резких фазовых переходов) допускают применение для создания термомеханических преобразователей и высокоточных термочувствительных устройств, что делает поиск и разработку подходов к синтезу новых соединений с аномальным тепловым расширением крайне актуальным.

Эффективным подходом к дизайну соединений с отрицательным коэффициентом термического расширения является введение в структуру т.н. «энтропийных резервуаров» – молекулярных фрагментов, способных к вращению при повышении температуры, приводящему к анизотропным деформациям кристалла. Диссертационная работа Кендина М.П. посвящена систематическому поиску и разработке подходов к направленному синтезу координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов ($C_2H_5COO^-$, $Rgor^-$) металлов, демонстрирующих аномальное тепловое расширение и/или структурные фазовые переходы.

Диссертационная работа Кендина М.П. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, благодарностей, списка цитируемой литературы из 230 наименований и приложений. Ее содержание изложено на

279 страницах с учетом приложений. Работа содержит 119 рисунков, 0 схем, 4 таблицы и 91 приложение.

Во **введении (Глава 1)** диссертант обосновывает актуальность работы, определяет ее цели и задачи, рассматривает научную новизну и практическую значимость полученных результатов, приводит данные об апробации работы на различных конференциях, приводит количество опубликованных по теме диссертации научных публикаций, указывает личный вклад в исследованиях, а также формулирует основные защищаемые положения, которые раскрываются и обосновываются в последующих главах.

Глава 2 представляет собой достаточно подробный и детальный **обзор литературы** и обобщение данных по теме диссертации. Глава состоит из двух больших частей. В первой части представлены общие сведения о тепловом расширении кристаллических тел: рассмотрены физические основы положительного и отрицательного теплового расширения, а также тензорный подход к описанию последнего. Вторая часть посвящена кристаллохимии незамещенных алифатических монокарбоксилатов металлов. В частности, рассмотрены основные структурные особенности карбоксилатов s-, d- и f-элементов, а также приведены конкретные примеры необычной структурной динамики в алифатических карбоксилатах металлов, проявляющейся как в варианте аномального теплового расширения, так и скачкообразных фазовых переходов. В качестве одного из выводов к данной главе было указано, что карбоксилаты металлов характеризуются богатым структурным разнообразием, что позволяет создавать кристаллические структуры с заданной топологией посредством подбора металла-комплексообразователя.

Глава 3 является **экспериментальной частью**, в которой диссертантом подробно описаны методы и методики синтеза координационных соединений на основе пропионатов металлов s-, d- и 4f-блоков, а также приводится информация о методах их исследования, включая методы исследования химического состава, рентгеновские и калориметрические методы анализа, исследования по измерению магнитной восприимчивости поликристаллических образцов, а также методика квантово-химического моделирования кристаллических структур и изолированных молекул. Выбор методов исследований представляется адекватным тем целям и задачам, которые ставил перед собой диссертант. Особенно хочется отметить полноту структурных данных, полученных в широких вариациях значений температуры как на поликристаллических образцах, так и с использованием монокристаллов.

Наиболее крупная **Глава 4** посвящена **результатам и их обсуждению**. Она состоит из раздела про идентификацию синтезированных образцов (**раздел 4.1**), а основные данные о результатах химического и фазового анализа вынесены отдельно в виде Приложения к диссертационной работе.

В разделе 4.2 приведены результаты синтеза пропионатов редкоземельных элементов и определения их кристаллических структур, а также рассмотрены особенности политипии и аномального теплового расширения. Установлено, что соединение α -[Ce₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (**Iα-Ce**) кристаллизуется в триклинной сингонии (пр. гр. *P*-1), в то время как β -модификация (**Iβ-Ce**) кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. *P*₂/c. Показано, что основные различия между модификациями связаны с характером укладки полимерных слоев, что и свидетельствует о политипии. Несмотря на то, что политипия достаточно распространена для слоистых соединений, данное явление среди алифатических карбоксилатов РЗЭ было установлено впервые. Выполненные терморентгенографические исследования показали, что обе модификации (α,β)-[Ce₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ демонстрируют высокоанизотропное тепловое расширение ввиду низкой кристаллографической симметрии и выраженной неравнозначности внутри- и межслоевых взаимодействий. Аналогичный политипный характер строения был также установлен и для α - и β -модификаций соединения [Tm₂(H₂O)₂Prop₆]_∞ (**IIIα,β-Tm**), где α -модификация характеризуется триклинной сингонией (пр. гр. *P*-1), а β -модификация – моноклинной (пр. гр. *P*₂/c). Расположение полимерных слоев в структуре триклинной α -модификации может быть описано как упаковка по искаженному ABAB мотиву, в то время как в моноклинной β -модификации – по искаженному ABCABC мотиву. Показано, что отличительной характеристикой политипов **III(α,β)-Ln** по сравнению со слоистыми структурами **I(α,β)-Ln** является то, что в последнем случае два политипа характеризуются различной ориентацией полимерных цепей в соседних слоях: параллельной в случае фазы **Iα-Ln** и упаковкой типа крест-накрест в случае фазы **Iβ-Ln**. Установлено, что именно различия во взаимной ориентации цепей не позволяют осуществлять твердофазные переходы между поли типами **I(α,β)-Ln** ввиду высокого энергетического барьера, в то время как для модификаций **III(α,β)-Ln**, в которых соседние слои связаны друг с другом параллельным переносом, политип **IIIα-Ln** может быть гипотетически получен из **IIIβ-Ln** посредством простого сдвига слоев.

Раздел 4.3. посвящен результатам исследования пропионатов меди и щелочных элементов, меди и аммония, меди и щелочноземельных элементов, а также меди и редкоземельных элементов. В соединении [HNCu₂Prop₆]_∞ (**VIII-K**), основу кристаллической структуры которого составляют димеры [Cu₂Prop₄] типа «китайский фонарик», обнаружены анионные пары типа [Prop[−]⋯H⁺⋯Prop[−]], связывающие димеры в трехмерный координационный полимер. Наличие сильной симметричной водородной связи, в которой «кислый» атом водорода равноудален от двух карбоксильных атомов кислорода, подтверждается соответствующим расстоянием O⋯O = 2.46 Å. Общим свойством всех представителей структурного типа [HMCu₂Prop₆]_∞ (**VIII-M**) является существование низкотемпературных фазовых переходов, которые, согласно данным

политермических дифракционных экспериментов, сопровождаются понижением кристаллографической симметрии и возникновением сверхструктурного упорядочения. Для карбоксилатных комплексов меди со структурой «китайского фонарика» достаточно подробно исследованы магнитные свойства — как экспериментальными, так и теоретическими методами. Все соединения семейства **VIII-M** демонстрируют схожие температурные зависимости $\chi_m(T)$, характеризующиеся плавным ростом при температурах выше 50–100 К и гиперболической особенностью в криогенном диапазоне. Подробный анализ кристаллических структур обнаружил возможный канал слабого взаимодействия между соседними димерами, а именно — водородосвязанную пару $[\text{HPror}_2]^-$, сочленяющую два димера $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$ по апикальным позициям. В отличие от двойных пропионатов семейства **VIII-M**, родственное соединение с катионами натрия $[\text{H}_6\text{Na}_4\text{Cu}_6\text{Pror}_{22}]_\infty$ (**IX-Na**) не претерпевает качественных структурных переходов в аналогичном интервале температур (100–300 К). Показано, что пропионат гексамеди-тетранатрия **IX-Na** обладает положительными линейными КТР вдоль всех главных осей. Биметаллические пропионаты **XI-Cs**, **XII-Rb** и **XIII-Rb** образуют семейство каркасных соединений, содержащих в своей структуре блоки $[\text{M}_4\text{CuPror}_4]^{2+}$, обладающие формой ромбически искаженного тетраэдра. Среди пропионатов меди-ЩЗЭ были выделены монокристаллы нового соединения $[\text{BaCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Pror}_8]_\infty$ (**XVI-Ba**), для которых была расшифрована структура. В отличие от родственных соединений **XIV-Ca** и **XV-Sr**, в структуре **XVI-Ba** содержатся полимерные ленты $[\text{Ba}_2\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Pror}_8]_\infty$, которые объединяются через димеры $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$ в трехмерный каркас. В рамках работы исследовано тепловое расширение координационных соединений, одновременно содержащих димеры $[\text{Cu}_2\text{Pror}_4]$ и полиядерные блоки на основе пропионатов РЗЭ. Показано, что кристалл соединения $\{[\text{Nd}_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Pror}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (**XVIII-Nd**) демонстрирует знакопеременные тепловые деформации, причем в окрестности комнатной температуры наблюдается двусное отрицательное, а при температурах 100–250 К — всестороннее положительное тепловое расширение.

В Разделе 4.4 приводятся результаты исследования монометаллических полимерных и полиядерных пропионатов меди и железа. На основе анализа дифракционных картин для монокристалла $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_4]$ (**VII-Cu**) при 150 К и ниже было показано наличие слабых сверхструктурных отражений, индицируемых в элементарной ячейке с удвоенным параметром c . Это позволило сделать вывод о том, структура $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Pror}_4]$ претерпевает частичное «замораживание» ротационных степеней свободы алифатических групп, что, аналогично соединениям группы **VIII-M**, приводит к возникновению сверхструктурного упорядочения. Для изоморфных соединений **VIII-M** ($M^+ = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{NH}_4^+$) была предположена взаимосвязь между увеличением прочности ионных или водородных связей $M\text{--O}$ и повышением температуры фазового перехода, свидетельствующая о корреляциях состав-структура-свойства.

Раздел 4.5 подводит итог полученным результатам поиска и направленного синтеза новых соединений с необычной структурной динамикой. В частности, показано, полученные в работе кристаллохимические данные по пропионатам металлов, в совокупности с некоторыми литературными примерами ($[\text{Ca}_2\text{BaProp}_6]_\infty$, $[\text{Ca}_2\text{SrProp}_6]_\infty$, $[\text{Ca}_2\text{PbProp}_6]_\infty$), указывают на то, что структурные фазовые переходы и аномальное (нелинейное, колоссальное отрицательное и/или положительное и т.д.) тепловое расширение – достаточно распространенные явления в данных системах.

В **Выводах** коротко сформулированы основные результаты диссертационной работы.

Автореферат в полной мере отражает содержание текста диссертации.

По результатам проведенных исследований диссертантом опубликованы 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus (из них 3 – в журналах первого квартиля), а основные результаты были представлены и доложены на 18 всероссийских и международных конференциях.

Вопросы и замечания:

1. Было бы интересно проанализировать вклад термического расширения в топологию кристаллических структур, например, в изменение молекулярного полиэдра Вороного–Дирихле.
2. Поскольку полученные соединения характеризуются интересной топологией, то в качестве дополнения к анализу геометрии координационных полиэдров можно было привлечь пакет ToposPro, который служил бы отличным дополнением к имеющимся теоретическим вычислениям.
3. К настоящему времени детально развит аппарат тополого-симметричного анализа симметрии политипов (например, OD-теория), который, в дальнейшем, можно также использовать при установлении структурного родства пропионатов металлов.
4. Поскольку симметричные водородные связи достаточно редкие, было бы интересно провести отдельное спектроскопическое исследование, в том числе методами КР и ^1H ЯМР спектроскопии.
5. Диссертантом отмечено, что топология структуры $[\text{BaCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]_\infty$ напоминает таковую для соединений семейства $[\text{HMCu}_2\text{Prop}_6]_\infty$, но данный факт следовало бы аргументировать с помощью соответствующего анализа с использованием современных топологических методов.
6. Применительно к соединению $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_4]$, интересным является поиск спутанных отражений, которые могли бы свидетельствовать о промежуточных состояниях с образованием несоразмерно модулированных фаз.

Сделанные комментарии и вопросы не влияют на значимость полученных диссертантом результатов и ее общую положительную оценку. Все полученные

экспериментальные и теоретические данные, приведенные в диссертации, являются новыми, а выводы, сделанные на их основе, не вызывают сомнений.

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, 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 и №6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, нет никаких сомнений, что автор диссертации Кендин Михаил Павлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

08.09.2025

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующий Лабораторией арктической
минералогии и материаловедения
Центра наноматериаловедения
Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр РАН»
Аксенов Сергей Михайлович

Контактные данные:

Телефон: +7 (916) 717-90-54

e-mail: aks.crys@gmail.com; s.aksenov@ksc.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

1.4.4. Физическая химия (хим. науки)

Адрес места работы:

184209, Мурманская область, г. Апатиты, ул. Ферсмана, д. 14

Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН»,

Центр наноматериаловедения, Лаборатория арктической минералогии и материаловедения

Подпись *Аксенова С.М.*
ПО МЕСТУ РАБОТЫ УДОСТОВЕРЯЮ

/ Начальник общего отдела
ФИЦ КНЦ РАН

«08» сентября 2025 **Л. В. Костров**
ГОЛОВА
ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РАН»