

**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**

Диссертационная работа М.П. Кендина посвящена систематическому поиску и разработке подходов к направленному синтезу координационных полимеров и полиядерных комплексов на основе пропионатов металлов, демонстрирующих аномальное тепловое расширение и/или структурные фазовые переходы. Вообще говоря, твердые вещества с отрицательными линейными коэффициентами теплового расширения (КТР) известны еще с XIX века. Однако, структурные исследования кристаллических фаз, испытывающих изотропный отрицательный КТР, получили развитие лишь в конце прошлого столетия. Безусловно, кристаллы с изотропным отрицательным расширением представляют как фундаментальный, так и прикладной интерес, например, для создания композитов с тонко настраиваемым тепловым расширением. Кроме того, кристаллические вещества, демонстрирующие анизотропные тепловые деформации (как в виде высоко анизотропного теплового расширения, так и в виде резких фазовых переходов) предполагают применение для создания термомеханических преобразователей и высокоточных термочувствительных устройств, что делает поиск и разработку подходов к синтезу новых соединений с аномальным тепловым расширением весьма актуальным. Совершенно очевидно, что подобные структурные исследования приобретают особую ценность, если они являются систематическими и выполнены для широкого круга объектов. Тем не менее, обзорные работы по

данному направлению в литературе отсутствуют, а частные примеры кристаллических фаз с необычным тепловым расширением представлены отрывочными данными. В этом свете, автором представленной работы впервые проведено систематическое кристаллохимическое исследование пропионатов различных металлов, среди которых: а) выявлен ряд новых структурных типов, б) обнаружено явление политипии и разработаны подходы к направленному синтезу каждого из политипов, в) обнаружен ряд кристаллических фаз, демонстрирующих необычную структурную динамику, выражающуюся в аномальном тепловом расширении и/или структурных фазовых переходах. На основании проведенного анализа сделаны выводы о взаимосвязи природы металла-комплексообразователя, мотива кристаллической структуры и особенностей теплового расширения в исследованных системах.

Учитывая вышесказанное, диссертационная работа М.П. Кендина соответствует специальности 1.4.1. Неорганическая химия, а именно, следующим ее направлениям: 1) Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами; 2) Химическая связь и строение неорганических соединений; 3) Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений; 4) Определение надмолекулярного строения синтетических и природных неорганических соединений, включая координационные.

Диссертационная работа М.П. Кендина, изложенная на 195 страницах, построена традиционным образом и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, благодарностей, списка цитированной литературы (включает 230 наименований) и приложения.

Литературный обзор посвящен непосредственно тепловому расширению кристаллических тел и кристаллохимии незамещенных алифатических монокарбоксилатов некоторых s-, d- и f-металлов. В нем подробно рассмотрены: а) физические основы положительного и

отрицательного теплового расширения, а также тензорный подход к описанию последнего; б) ряд кристаллических соединений, демонстрирующих рекордные коэффициенты теплового расширения с указанием конкретных механизмов термических деформаций; в) основные структурные особенности карбоксилатов s-, d- и f-металлов, а также их важнейшие структурные типы; г) примеры необычной структурной динамики в алифатических карбоксилатах металлов, проявляющейся как в аномальном тепловом расширении, так и скачкообразных фазовых переходах. В конце обзора литературы сформулированы выводы, а также аргументирован выбор объектов и задач настоящего исследования.

В главе «Экспериментальная часть» описываются методики синтеза и экспериментальные методы исследования полученных соединений. Следует отметить, что работа имеет комплексный характер, поскольку для решения поставленных задач применяется значительный набор физико-химических методов анализа в совокупности с теоретическими квантово-химическими расчетами. К отдельному и важному достижению следует отнести отработку как различных методик роста монокристаллов, без которых практически невозможно однозначное установление структуры соединений нового типа методом РСА, так и методики направленного синтеза полиморфных модификаций  $I\alpha-Ln$  и  $I\beta-Ln$ . Использование синхротронного излучения для решения поставленных в работе задач показывает, что автор диссертации достаточно хорошо ориентируется в современных методах исследования и выбирает наиболее оптимальные из них. В итоге М.П. Кендиным 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.

Изложение собственных результатов и их обсуждение в диссертационной работе разбито на несколько подразделов в зависимости от класса исследуемых объектов. Первый подраздел обсуждения результатов

посвящен рассмотрению общей схемы химического и фазового анализа синтезированных образцов. В последующих подразделах рассмотрены подходы к синтезу, кристаллические структуры и особенности теплового расширения для различных групп соединений, синтезированных в работе. Описание кристаллических структур исследованных комплексов выполнено на высоком уровне, с указанием характерных и важных структурных аспектов. В конце главы резюмированы важнейшие результаты и сформулированы закономерности, выведенные из экспериментальных данных.

Материал диссертации в достаточной степени представлен в публикациях и докладах на российских и международных конференциях.

Следует подчеркнуть, что серьезных замечаний к работе нет. Однако, некоторые замечания по представлению материала имеются.

1. На мой взгляд, в литературном обзоре слишком большое внимание уделено описанию явления аномального теплового расширения в оксидах металлов и неорганических солях, которые прямого отношения к теме диссертации не имеют. В этой части работы указано, что аномальное тепловое расширение кристаллических веществ может быть связано с двумя основными факторами: непосредственно с увеличением межатомных расстояний при нагревании, а также со смещением и/или разворотом жестких многоатомных структурных блоков, например, металлокислородных полиэдров в оксидных соединениях. Однако, совершенно понятно, что оба этих фактора практически не работают в кристаллических комплексах с органическими лигандами. А вот выбор для исследования именно пропионатных комплексов металлов, строго говоря, остался не вполне очевидным.

2. На каком основании полиморфные модификации  $I\alpha-Ln$  и  $I\beta-Ln$  обозначены именно таким образом? Рассчитывались ли значения разницы в энергиях между кристаллическими комплексами  $I\alpha-Ce$  и  $I\beta-Ce$  и  $I\alpha-La(Pr)$  и  $I\beta-La(Pr)$ ? Тем более, что образцы  $I\alpha-Ln$  и  $I\beta-Ln$  не претерпевали фазовых

изменений при варьировании температуры в диапазоне 100-350 К и/или механическом перетирании в ступке. Каким образом наличие аномального теплового расширения для изученных комплексов связано с их стабильностью? Как стабильность полиморфных модификаций соотносится с их кристаллической плотностью?

3. В идеале хотелось бы, чтобы концепция «энтропийных резервуаров» как источника аномального теплового расширения в изученных комплексах была бы подтверждена расчетом суммы энергий основных коротких межмолекулярных взаимодействий. Такой расчет мог бы помочь не только в понимании механизма перестройки кристаллической структуры при изменении температуры, но, возможно, также и в предсказании наличия эффекта аномального теплового расширения в новых комплексах подобного типа.

4. Все экспериментально полученные геометрические параметры для изученных комплексов следовало бы привести с погрешностями измерений.

5. Имеется ряд опечаток и неудачных выражений. Так, в научных работах лучше не использовать фразы, представляющие прямой перевод с английского языка, в частности, «синхротронной линии», «Столбцы, помеченные астерисками», а также избегать таких слов как «напоследок», «к примеру» и т.п. Вводные слова, такие как «– например,», «– в частности,», «, а именно –», «: таким образом,», «В то же время» следует выделять запятыми, а не писать через дефис или двоеточие. Единица измерения температуры должна указываться английской буквой «К», а не кириллицей «К».

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) и 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. Работа выполнена на самом современном уровне. Полученные в ней основные результаты надежны и достоверны.

Результаты, полученные автором, могут использоваться на Факультете наук о материалах и Химическом факультете МГУ, в Санкт-Петербургском и Новосибирском государственных университетах, в Казанском и Южном федеральных университетах, в Институте общей и неорганической химии РАН и Институте неорганической химии СО РАН. Их можно также использовать в курсах кристаллохимии и физико-химического материаловедения в ряде высших учебных заведений.

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

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор, профессор РАН,  
заведующий Кафедрой общей и неорганической химии,  
директор Объединенного института химических исследований  
факультета Физико-математических и естественных наук  
Федерального государственного автономного образовательного  
учреждения высшего образования «Российский университет  
дружбы народов имени Патриса Лумумбы» (РУДН)

Хрусталеv Виктор Николаевич

Контактные данные:

тел.: 7-909-1666096, e-mail: khrustalev-vn@rudn.ru

Специальности, по которым официальным оппонентом  
защищены диссертации:

02.00.01 – Неорганическая химия

(диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук);

02.00.04 – Физическая химия,

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

(диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук)

Адрес места работы:

117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6,

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Российский университет  
дружбы народов имени Патриса Лумумбы»,

факультет Физико-математических и естественных наук,

Кафедра общей и неорганической химии,

Тел.: +7-495-9550976; e-mail: khrustalev-vn@rudn.ru

Подпись сотрудника РУДН имени Патриса Лумумбы

Хрусталева Виктора Николаевича удостоверяю:

Ученый секретарь Ученого Совета

РУДН имени Патриса Лумумбы,

доктор исторических наук, профессор

К.П. Курылев

08.09.2025