

«Утверждаю»

ВРИО директора

ФГБУН Институт общей и

неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН

член-корреспондент РАН

В.К. Иванов

« 16 » апреля 2021 г.



Официальный отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Иванина Сергея Николаевича «Синтез, строение и свойства гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Иванина Сергея Николаевича посвящена синтезу и изучению физико-химических свойств гетеролигандных комплексных соединений на основе стеарата гадолиния (III). Комплексные соединения подобного типа, так называемые «металлические мыла» представляют собой соли жирных кислот с ионами металлов. Изучение этих соединений является весьма актуальной задачей, поскольку они нашли широкое применение в качестве гидрофобизирующих агентов, смазывающих материалов, загустителей и т.д. Поскольку в настоящее время стремительно развиваются такие направления как магнитоэлектроника и спинтроника, то особое внимание уделяется исследованию комплексных соединений на основе стеарата гадолиния. Это связано с тем, что гадолиний (III) – высокоспиновый парамагнитный ион с семью неспаренными электронами в 4f – оболочке,

образующий мультиплет со спином $S = 7/2$, что приводит к ярко выраженным магнитным свойствам и медленной магнитной релаксации у соединений на его основе.

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы (137 источников). Работа изложена на 139 страницах, содержит 57 рисунков и 16 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, степень ее разработанности. Сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и области практического применения полученных результатов.

В первой главе представлен литературный обзор по методам синтеза стеаратов лантаноидов и исследованных гетеролигандных комплексных соединений лантаноидов с органическими кислотами и β -дикетонами. Рассмотрены основные методы исследования комплексных соединений лантаноидов, применяемые на практике и в диссертационной работе.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны методы синтеза как стеарата гадолиния, так и гетеролигандных комплексных соединений на его основе. Установлен состав синтезированных комплексных соединений. Для установления состава, автор использовал комбинацию таких методов, как элементный анализ, термогравиметрический анализ, рентгеноспектральный энергодисперсионный анализ, что весьма эффективно.

Автор умело использует метод ИК-спектроскопии, по результатам которого подтверждена координация как стеарат-аниона, так и используемого при синтезе β – дикетона. Также установлено, что у всех гетеролигандных комплексных соединений стеарат-анион имеет бидентатную хелатную координацию, а молекулы β – дикетонов могут иметь как кето-, так и енольную форму, что подтверждено квантово-химическими расчетами.

В третьей главе представлены и обсуждаются результаты экспериментальных исследований по определению структуры, а также магнитных и диэлектрических свойств. Прделана большая, трудоемкая

работа, автором получены важные результаты. В частности, весьма хорошее впечатление производят полученные результаты исследования синтезированных координационных соединений различными физическими методами.

По полученным данным рентгенофазового анализа автором установлено, что последовательность рефлексов на рентгенограммах соответствует последовательному отражению рентгеновского излучения от слоев ионов гадолиния, разделенных бислоем полностью вытянутых радикалов жирных кислот, на основании чего было установлено, что гетеролигандные комплексные соединения на основе стеарата гадолиния имеют слоистую структуру, что также подтверждается данными растровой электронной микроскопии. Также стоит отметить, что корреляция данных метода рентгенофазового анализа и квантово-химических расчетов говорит о достоверности полученных данных.

Результаты, полученные методом ЭПР-спектроскопии (величины параметров расщепления в нулевом поле D и E) соответствуют литературным данным. Стоит обратить внимание на тот факт, что методом ЭПР-спектроскопии были рассчитаны значения эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эфф}}$) иона гадолиния (III), так как обычно для этого используется магнетометрия. Полученные практические результаты коррелируют с теоретическими значениями $\mu_{\text{эфф}}$ для иона гадолиния (III) и на основании этих результатов были сделаны выводы о полиядерности полученных гетеролигандных комплексных соединений.

Интересными являются данные, полученные с помощью векторного анализатора цепей, а именно тот факт, что предел Сноека для всех гетеролигандных комплексных соединений, кроме комплексного соединения стеарата гадолиния с дибензоилметаном, имеет значение более 7 ГГц.

Научная новизна работы Иванина С.Н. заключается в том, что были синтезированы новые гетеролигандные комплексные соединения на основе

стеарата гадолия и β -дикетонов, получены важные данные о структуре комплексных соединений, их магнитных и диэлектрических свойствах.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что исследованные гетеролигандные комплексные соединения на основе стеарата гадолия и β -дикетонов открывают перспективу их использования в качестве магнитных и оптических материалов (молекулярные магнетики (SMM) или тонкие магнитные пленки), а также учитывая ЭПР-характеристики исследованных соединений, потенциально возможно их применение в качестве магнитно-релаксационных контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.

Степень достоверности полученных результатов и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается корреляцией полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными, а также обусловлена применением высокоточного оборудования для физико-химических исследований, современными измерительными методиками и воспроизводимостью результатов эксперимента.

Результаты диссертационной работы докладывали на всероссийских и международных конференциях; по материалам диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в Web of Science и Scopus, и 7 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Однако, по рецензируемой работе имеется несколько замечаний:

1. Следовало бы привести более полно результаты квантово-химических расчетов ИК-спектров для всех исследованных комплексных соединений.

2. Описание теории ЭПР-спектроскопии для комплексных соединений гадолия (III) в первой главе (литературный обзор) на наш взгляд несколько избыточно.

3. Автору работы следовало бы произвести измерения магнитной и диэлектрической проницаемостей в более широком диапазоне частот (выше 7

ГГц), так как это позволило бы определить предел Сноека для исследуемых гетеролигандных комплексных соединений.

4. В работе есть ряд опечаток и орфографических ошибок. Например, стр.64, «в таблице 6 присутствует пустая строка», стр. 88, «в качестве разделителя целой и дробной части используются как точки, так и запятые ($d_{\text{ср}} = 49.1 \pm 1,9 \text{ \AA}$)» и т.п.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы и не затрагивает основных выводов и итогов работы.

Диссертационная работа Иванина С.Н. оформлена по рекомендованным правилам, представляет собой результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии.

Диссертационная работа Иванина С.Н., соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в части 2. «Дизайн и **синтез новых неорганических соединений** и особо чистых веществ с заданными свойствами»; в части 3. «Химическая связь и **строение неорганических соединений**»; в части 5. «**Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы**»; в части 7. «**Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов**».

По объему выполненной работы, значимости полученных результатов и количеству опубликованных материалов диссертационная работа полностью соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Иванин Сергей Николаевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв на диссертационную работу С.Н. Иванина утвержден на семинаре лаборатории магнитных материалов 15 апреля 2021 года, протокол № 1.

Главный научный сотрудник лаборатории магнитных материалов
Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)

Минин Вадим Викторович



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

«Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»,

119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Тел.: (495) 952-07-87

Факс: (495) 954-12-79

e-mail: info@igic.ras.ru

