

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Деевой Евгении Борисовны

«Синтез, строение и магнитные свойства нитратных комплексов переходных металлов с протяженной структурой»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Хотя общее число химических соединений, полученных и охарактеризованных химиками, исчисляется в настоящее время уже десятками миллионов, а примерно для миллиона из них известна кристаллическая структура, нитратные комплексы переходных металлов остаются, вплоть до настоящего времени, сравнительно малоизученным классом соединений. При этом нитратные комплексы переходных металлов являются весьма важными объектами фундаментальной и прикладной химии, поскольку по своему кристаллическому строению, химическим и физическим свойствам они заметно отличаются от соединений с другими лигандами. Этому способствуют геометрические и кристаллохимические особенности нитрат-иона, представляющего собой однозарядный лиганд слабого поля с треугольной геометрией, проявляющий переменную дендратность. С точки зрения исследования магнитных свойств особый интерес представляют нитраты переходных металлов с немолекулярной (протяженной – по терминологии диссертанта) структурой: цепочечные, слоистые, каркасные, в которых роль мостиковых групп выполняют нитратные анионы. При наличии у ионов металла неспаренных электронов становится возможным магнитное упорядочение с реализацией необычных основных состояний. При этом не до конца решенной остается проблема установления взаимосвязи состава, строения и реализующихся магнитных свойств нитратных комплексов.

Исследование нитратных комплексов является весьма трудоемким, поскольку сильная гигроскопичность, значительная химическая активность и ограниченный набор методов синтеза не позволяют, зачастую, получать однофазные образцы и воспроизводимые результаты.

Поэтому разработка новых методов синтеза, позволяющих получать монокристаллы нитратных комплексов высокого качества, а также систематическое изучение взаимосвязей между составом, строением и свойствами нитратометаллатов, предпринятое в диссертационной работе Деевой Е.Б., является весьма актуальным и несомненно представляет как теоретический, так и практический интерес.

Научная новизна результатов работы Деевой Е.Б. определяется тем, что она разработала новые и оптимизировала некоторые уже имевшиеся методики синтеза нитратных комплексов. В процессе работы получено пять новых соединений, для семи соединений впервые установлена кристаллическая структура методом РСА монокристалла. Несомненным достижением диссертанта является установление магнитных свойств некоторых впервые полученных и ранее известных нитратных комплексов. Кроме того, Деева Е.Б. провела кристаллохимический анализ структур ряда нитратных комплексов и установила ряд новых корреляций между проявляемыми магнитными свойствами и особенностями их строения.

Диссертационная работа Деевой Е.Б. изложена на 187 страницах машинописного текста, содержит 98 рисунков, 25 таблиц и 131 ссылку на использованные источники. Диссертация в целом имеет общепринятую структуру. Во введении обоснованы актуальность, цель и задачи работы.

В обзоре литературы рассмотрены особенности строения и свойств нитратных комплексов, обсуждены основные методы их синтеза. Значительное внимание уделено описанию низкоразмерного магнетизма, подробно охарактеризованы магнитные свойства известных нитратных комплексов меди и никеля.

В экспериментальной части диссертант охарактеризовал использованные реактивы, применявшееся научное оборудование и методы исследования: рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ, ТГА и ДТА, КР- и ЭПР-спектроскопию, спектроскопию неупругого рассеяния нейтронов, мюонную спектроскопию, XAS, а также методы измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости. Необходимо отметить, что широкий диапазон взаимодополняю-

щих современных методов исследования, использованных диссертантом, дает основание не сомневаться в достоверности полученных результатов. Также дается подробное описание использованных синтетических методик. Представленные данные показывают, что автором успешно проведена крайне трудоемкая работа по оптимизации методов синтеза, позволившая, в итоге, получить однофазные образцы нитратных комплексов, пригодные для исследования.

В обсуждении полученных результатов Деева Е.Б. аргументированно обосновала стратегию синтеза нитратных комплексов с протяженной структурой, а также привела сравнительный анализ использованных методов синтеза. В этом же разделе приводится подробное описание кристаллических структур синтезированных соединений и результаты исследования магнитных свойств $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$, $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ и PrONO_3 . Рассматриваются особенности строения и реализующихся магнитных свойств нитратных комплексов, при этом достаточно убедительно продемонстрирована взаимосвязь строения “цепей”, встречающихся в структурах различных нитратных комплексов меди и никеля с характером обменных взаимодействий внутри “цепей”. На основании установленных корреляций автор дает прогноз магнитных свойств для ряда нитратных комплексов.

Представленные результаты свидетельствуют, что диссертационная работа Деевой Е.Б. выполнена на современном научно-методическом и экспериментальном уровне. Полученные экспериментальные данные обладают несомненной новизной, представляют практический интерес для неорганического материаловедения и являются существенным вкладом в развитие химии нитратов. Диссертация и автореферат в целом хорошо оформлены, все сделанные выводы и заключения достаточно подробно аргументированы и обоснованы.

В качестве **замечаний** по диссертации можно отметить следующие.

1. Автору следовало бы быть более последовательным и не только описать типы координации нитрат-иона (M^2 , V^2 и др.), но и записать кристаллохимические формулы рассматриваемых комплексов. Также было бы интересно проанализировать искажение нитрат-ионов.

2. При анализе соединений Cu(II) рассматриваются удлиненные контакты Cu...O, но не приводятся аргументы в пользу того, следует ли их рассматривать как химические связи или невалентные контакты.

3. Крайне высокие R-факторы для γ -Cu(NO₃)₂ вызывают определенные сомнения в корректности предложенной модели этой структуры.

4. На стр. 7 автор указывает, что “Содержание работы представлено в тексте трех научных статей”, после чего перечисляет четыре статьи. При этом, судя по названию, статья *Nitronium salts as novel reagents for the heterocyclization of gem-bromofluorocyclopropanes into pyrimidine derivatives* не имеет прямого отношения к диссертации.

5. К сожалению, в работе встречаются опечатки (например, «NO₆[Ni₄(NO₃)₁₂](NO₃)₂(HNO₃)» вместо «(NO)₆[Ni₄(NO₃)₁₂](NO₃)₂(HNO₃)» на стр. 88, 116 и др., «Москава» вместо «Москва» на стр. 175), и не вполне удачные формулировки (например, «NO₃-группа должна проявлять повышенную суммарную дентатность»).

Сделанные замечания не дают оснований сомневаться в новизне и достоверности результатов работы, а также обоснованности сделанных выводов и заключений. Диссертационная работа свидетельствует о высоком научно-теоретическом уровне подготовки автора. Содержание работы отражено в 3 (или четырех?) научных статьях, опубликованных в журналах из перечня ВАК, а также в тезисах 10 докладов на международных или российских конференциях. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Деевой Е.Б. на тему «Синтез, строение и магнитные свойства нитратных комплексов переходных металлов с протяженной структурой» обладает актуальностью, достоверностью, новизной, научной и практической значимостью результатов, то есть соответствует всем необходимым квалификационным признакам для кандидатских диссертаций.

Содержание диссертации отвечает пунктам 3, 5, 7 областей исследования паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в Положении о присуждении ученых степеней (пп. 9-11, 13, 14), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 02.08.2016 г.), а ее автор, Деева Евгения Борисовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент,

доктор химических наук по специальности

02.00.01 – неорганическая химия, доцент,

профессор кафедры неорганической химии

Самарского национального исследовательского

университета им. академика С.П. Королева

27.02.2017

443086, Самара, ул. Московское шоссе, д. 34

E-mail: pushkin@samsu.ru

тел. 8-927-266-54-98

Денис Валериевич

Пушкин



Сведения об официальном оппоненте
по диссертации Деевой Евгении Борисовны

«Синтез, строение и магнитные свойства нитратных комплексов переходных металлов с
протяженной структурой»

по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» на соискание ученой степени кандидата
химических наук.

Фамилия, имя, отчество	Пушкин Денис Валериевич
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена кандидатская)	Доктор химических наук 02.00.01 – «Неорганическая химия»
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34 тел.: +7 (846) 334-54-45 http://www.ssau.ru , ssau@ssau.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»
Должность	профессор кафедры неорганической химии
Публикации по специальности 02.00.01 – «Неорганическая химия» по химическим наукам (4-5 публикаций за последние 5 лет, в том числе обязательно указание публикаций за последние 3 года)	
1. Сержкин В.Н., Савченков А.В., Пушкин Д.В., Сержкина Л.Б. Кристаллохимические особенности термического полиморфизма актинидов. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 6. С. 481–489.	
2. Anton V. Savchenkov, Vladislav V. Klepov, Anna V. Vologzhanina, Larisa B. Serezhkina, Denis V. Pushkin and Viktor N. Serezhkin Trinuclear $\{Sr[UO_2L_3]_2(H_2O)_4\}$ and pentanuclear $\{Sr[UO_2L_3]_4\}^{2-}$ uranyl monocarboxylate complexes (L-acetate or n-butyrate ion) // CrystEngComm. 2015. V. 17. N 4. P. 740–746.	

3. Сержкин В.Н., Сидоренко Г.В., **Пушкин Д.В.**, Сержкина Л.Б. Катион-катионные взаимодействия между ионами уранила. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 2. С. 97-113.
4. Сержкин В.Н., **Пушкин Д.В.**, Сержкина Л.Б. Особенности невалентных взаимодействий в ромбических перовскитах. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 4. С. 558 - 568.
5. Klepov V.V., Serezhkina L.B., Vologzhanina A.V., **Pushkin D.V.**, Sergeeva O.A., Stefanovich S. Yu., Serezhkin V.N. Tris(acrylato)uranylates as a scaffold for NLO materials. // Inorganic Chemistry Communications. 2014. V. 46. P. 5-8.

Официальный оппонент

Пушкин Д.В.

Подпись Пушкин Д.В. удостоверяю.
 Начальник отдела сопровождения докторантов и аспирантов
 ученых советов Самарского университета
И.В. Буф
 « 27 » февраля

