

“УТВЕРЖДАЮ”

Первый проректор

Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения
высшего образования

"Московский технологический университет"

Прокопов Н.И.



“ 28 ” февраля 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ) о диссертации Деевой Евгении Борисовны «Синтез, строение и магнитные свойства нитратных комплексов переходных металлов с протяженной структурой», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.1 – «Неорганическая химия».

Диссертационная работа Деевой Е.Б. посвящена синтезу нитратных комплексов переходных металлов с протяженными структурами различной размерности, исследованию их кристаллического строения и магнитных свойств, а также выявлению взаимосвязи между наблюдаемыми свойствами, составом и строением этих соединений.

Актуальность темы диссертации определяется тем, что благодаря особенностям кристаллохимического поведения нитратной группы, нитратные комплексы характеризуются необычным строением и представляют значительный интерес с точки зрения неорганической кристаллохимии. Кроме того, они предоставляют богатый экспериментальный материал для изучения низкоразмерного магнетизма - одного из наиболее актуальных направлений современной химии и физики твердого тела. Действительно, за счет мостиковых нитратных групп в нитратных комплексах реализуются структуры с различной размерностью (цепочечной, ленточной, слоистой, каркасной). В таких соединениях между катионами переходных металлов, связанных нитратными группами, может устанавливаться обменное взаимодействие, приводящее к формированию магнитных низкоразмерных структур, включающих состояния с необычной спиновой архитектурой и фрустрированные состояния спинового стекла и спиновой жидкости.

Причина недостаточной изученности нитратных комплексов с протяженным строением состоит в их высокой гигроскопичности, что значительно затрудняет как получение, так и дальнейшее исследование физических свойств этих соединений. Кроме того, и сам набор известных методов синтеза нитратных комплексов достаточно ограничен.

Таким образом, цель работы, состоящая в синтезе нитратных комплексов с протяженной структурой и выявлении взаимосвязи между их составом, кристаллическим строением и магнитными свойствами является весьма актуальной.

Научная новизна работы не вызывает сомнений, кратко выделим основные положения:

Разработан ампульный метод синтеза нитратных комплексов, основанный на кристаллизации из азотнокислых растворов в присутствии оксидов азота (IV) и (V), и отличающийся от аналогичных методов возможностью управлять направлением процесса, варьируя состав реакционной смеси в широких пределах, а также получать крупнокристаллические образцы нитратометаллатных комплексов нитрозония.

В результате были синтезированы и структурно охарактеризованы ранее неизвестные моноклинная (α -) и триклинная (β -) модификации тринитратоникелата нитрозония $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$, а также триклинная модификация $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$,

Кроме того, используя уже известные синтетические подходы, была получена новая полиморфная модификация нитрата меди $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, а также однофазные поликристаллические образцы $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Предложен новый синтетический подход, основанный на взаимодействии металла с жидким оксидом азота(IV) N_2O_4 в присутствии ионных жидкостей (ИЖ). В результате применения данного метода были выделены не только нитратные комплексы, но и производные, в состав которых входят катионы и анионы ИЖ: впервые установлено кристаллическое строение NOBF_4 и ранее неизвестного димерного комплекса $(\text{BMIm})_2[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6]$

Проведено всестороннее исследование магнитной структуры нитратных комплексов с различной размерностью: цепочечного $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, лестничного $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ и каркасного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Для каждого соединения предложена модель обменных взаимодействий, основанная как на экспериментальных результатах, так и на теоретических расчетах.

На основании полученных результатов, а также данных литературы, выявлена корреляция между строением нитратных цепей, присутствующих в

протяженных нитратных комплексах Cu(II) и Ni(II), и характером обменного взаимодействия в таких цепях.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные данные по структуре исследуемых соединений депонированы в структурные базы данных и могут быть использованы для проведения различных исследований. Предложенные в настоящей работе новые синтетические подходы, несомненно, имеют большой потенциал, и могут быть использованы для получения нитратных комплексов других d-, f- и p-металлов. В целом, предложенные методы синтеза и полученные структурные данные вносят определенный вклад в современную неорганическую химию и могут быть использованы как справочный и лекционный материал.

Достоверность результатов исследований определяется совокупностью примененных в работе современных методов исследования состава и строения полученных соединений (рентгеновская дифракция поликристаллических образцов и монокристаллов, в ряде случаев КР-спектроскопия и термогравиметрия), а также всесторонним исследованием магнитных и других физических свойств нитратных комплексов.

Соответствие работы научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия в следующих пунктах:

- дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами;
- химическая связь и строение неорганических соединений;
- взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений.
- процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений.

Автореферат. Основное содержание и выводы диссертации полностью отражены в автореферате.

Основные научные результаты и их значимость для науки и производства

Во введении отражена актуальность выбранной темы, сформулированы цель, задачи и научная новизна проведенного исследования.

Вторая глава представляет собой обзор данных литературы. Приводятся сведения о кристаллическом строении и методах синтеза нитратных комплексов кобальта, никеля и меди, представлены имеющиеся в литературе данные о магнитных свойствах этих соединений. Приведены сведения о низкоразмерном магнетизме, в также примеры низкоразмерных магнетиков, в которых наблюдаются состояния геометрической фрустрации, спинового стекла и

спиновой жидкости. В заключении литературного обзора проведено обобщение представленного материала, обозначены основные проблемы исследования в данной области, а так же обосновывается постановка задачи.

В последующих **третьей и четвертой** главах представлена экспериментальная часть и излагаются основные результаты работы: сопоставляются использованные методы синтеза, рассматривается кристаллическое строение полученных соединений и их магнитные свойства, в конце работы полученный материал обобщается.

Основное внимание в работе уделено разработке методов синтеза нитратных комплексов и определению кристаллического строения новых соединений. Автор демонстрирует прекрасные навыки химика - синтетика при реализации различных способов получения неустойчивых на воздухе комплексов. Кроме того, для проведения дальнейших исследований Евгения Борисовна применяла специальные приемы пробоподготовки, исключая контакт полученных образцов с влагой воздуха (работа в сухом боксе, помещение образцов в специальные капилляры, и т.д.).

Подробно описано кристаллическое строение полученных новых нитратометаллатных комплексов нитрозония каркасного строения: полиморфных модификаций $\text{NO}[\text{Ni}(\text{NO}_3)_3]$ (триклинной и моноклинной), $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$; новой полиморфной модификации безводного нитрата меди $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Приводятся результаты исследования магнитных свойств нитратных комплексов различной размерности, три из которых были всесторонне изучены, были предложены модели описания магнитных взаимодействий с привлечением теоретических расчетов.

Отдельный раздел посвящен обобщению полученных экспериментальных данных, а также сведений из литературы, на основании которого выявлена взаимосвязь кристаллического строения нитратных комплексов с их магнитными свойствами. Сформулирован ряд структурных признаков, на основании которых можно качественно оценить характер обменных взаимодействий в нитратах с протяженной структурой.

Недостатки по содержанию и оформлению диссертации

1. В уравнениях 1 и 2 на странице 10 автореферата в растворе указано наличие кристаллогидратов, которые в растворе существовать не могут. Если автор хотел подчеркнуть образование аквакомплексов, то следовало бы с помощью скобок показать, что вода входит в координационную сферу металла.

2. Для установления фазовой чистоты полученных соединений в работе используется метод рентгенофазового анализа. Означает ли это, что для проведения дальнейших исследований, в соответствии с точностью метода РФА, в полученных соединениях допускается содержание примесей до 5%?
3. В качестве преимущества «ампульного» метода синтеза автором работы указывается возможность изменения концентрации оксидов азота в азотнокислых растворах в широких пределах, с другой стороны, говорится, что избыток N_2O_5 не должен превышать 10-20% над стехиометрическим, что является противоречивой формулировкой.
4. В работе утверждается, что полученные результаты позволяют оценить перспективность дальнейшего изучения магнитных свойств новых нитратных комплексов с протяженным строением на основании структурных данных, что требует установления кристаллического строения. Не легче ли просто изучить их магнитные свойства?

Указанные замечания носят частный характер, могут быть пояснены в процессе обсуждения и не снижают в целом научной ценности проведенного диссертационного исследования.

Общая характеристика диссертационной работы

В целом, работа представляет собой законченное научное исследование, в котором на примере нитратных комплексов переходных металлов с протяженной структурой изучены магнитные свойства соединений различной размерности.

Разработаны методы синтеза нитратных комплексов с протяженной структурой в виде монокристаллов или однофазных поликристаллических образцов, в результате чего было синтезировано 12 нитратных комплексов, из которых 4 соединения были получены впервые. Исследованы магнитные свойства семи полученных нитратных комплексов.

Детально исследованы магнитные свойства и характер обменного взаимодействия для образцов нитратных комплексов различной размерности: цепочечного $NO[Cu(NO_3)_3]$, ленточного $Rb_3[Ni_2(NO_3)_7]$, каркасного $Ni(NO_3)_2$. Установлено что, магнитное поведение $NO[Cu(NO_3)_3]$ описывается моделью цепей Гейзенберга $S = 1/2$, а слабое фрустрированное взаимодействие между цепями соответствует модели Нерсесяна-Цвелика; ферромагнитное поведение $Ni(NO_3)_2$ объясняется присутствием конкурирующих АФМ обменных взаимодействий, включающих в том числе и геометрически фрустрированную подрешетку «кагоме» из атомов никеля, тогда как для изоструктурного $Co(NO_3)_2$ доминирует АФМ характер обменного взаимодействия. Магнитные

свойства $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ соответствуют модели спиновой лестницы, у которой обменное взаимодействие вдоль перекладины примерно в 7 раз превышает взаимодействие вдоль направляющей.

На основании полученных результатов, а также данных литературы, выявлена корреляция между строением нитратных цепей, присутствующих в протяженных нитратных комплексах 3d-элементов, и характером обменного взаимодействия, передающегося в таких цепях. Показано, что наиболее сильное обменное взаимодействие антиферромагнитного типа устанавливается в цепях, построенных за счет мостиковых NO_3 -групп анти-анти типа.

Материал диссертации аккуратно оформлен, хорошо иллюстрирован. Результаты сформулированы в виде шести выводов, которые находятся в полном соответствии с полученными автором результатами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертационного исследования могут быть полезны для химических и естественно-научных факультетов государственных университетов (Московского, Санкт-Петербургского, Нижегородского, Южного федерального, Казанского, Новосибирского, Дальневосточного), РХТУ им. Д.И. Менделеева, Московского технологического университета, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН, ИПХФ РАН, ИНХ СО РАН, ИХТТ УрО РАН.

Заключение

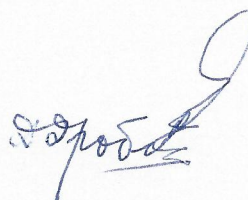
Диссертация Деевой Е.Б. представляет собой **завершенную научно-квалификационную работу**, выполненную на актуальную тему, в ходе которой с использованием как известных, так и новых синтетических подходов были получены нитратные комплексы с протяженным строением в виде монокристаллов и поликристаллических образцов, для ряда соединений впервые определено кристаллическое строение и изучены магнитные свойства, что позволило выявить взаимосвязь между кристаллическим строением нитратных комплексов с протяженным строением и проявляемыми магнитными свойствами.

Диссертационная работа представляет собой оригинальное научное исследование, которое по поставленным задачам, актуальности, а также новизне результатов удовлетворяет всем требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а ее автор Деева Евгения Борисовна, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв на диссертацию обсужден на заседании кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ). (Протокол № 5 от 1.02.2017)

Отзыв подготовили:

Доктор химических наук,
профессор кафедры химии и технологии
редких и рассеянных элементов,
наноразмерных и композиционных
материалов имени К.А. Большакова,
Институт тонких химических технологий



Дробот Д.В.

Доктор химических наук,
профессор кафедры химии и технологии
редких и рассеянных элементов,
наноразмерных и композиционных
материалов имени К.А. Большакова,
Институт тонких химических технологий



Семенов С.А.

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский технологический университет»
(МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ)

Почтовый адрес:

119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78,

Телефон: 8(495)2460555, доб. 257

E-mail: semenov@mitht.ru

Подпись Семенова С.А. заверяю:

Первый проректор

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»



Прокопов Н.И.

Сведения о ведущей организации
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.

Название	ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ)
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119454, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 78, https://www.mirea.ru , rector@mirea.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет» (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ)
Публикации по специальности 02.00.01 – «неорганическая химия» по химическим наукам	
Musatova V. Yu., Semenov S. A., Drobot D. V., Pronin A. S., Pomogailo A. D., Dzhardimalieva G. I., Popenko V. I. Synthesis and thermal conversions of unsaturated nickel (II) dicarboxylates as precursors of metallopolymer nanocomposites // Russ. J. Inorg. Chem. 2016, Volume 61, Issue 9, pp 1111–1124	
Mel'nikova T.I., Kuz'micheva G.M., Rybakov V.B., Bolotina N.B., Dubovsky A.B. Synthesis, Composition, and Structure of Sillenite-Type Solid Solutions in the Bi ₂ O ₃ -SiO ₂ -MnO ₂ System // Inorg Chem., 2011, Vol 50, № 5, P. 2002-2009	
S.A.Semenov, D.V.Drobot, V.Yu. Musatova, A.S. Pronin, A.D. Pomogailo, G.I. Dzhardimalieva, V.I.Popenko. Synthesis and Thermal Conversions of Unsaturated Cobalt (II) Dicarboxylates as Precursors of Metallopolymer Nanocomposites // Russ. J. Inorg. Chem. 2015, Vol. 60, № 8, P. 897 - 905.	
Novikov G. V., Kulikova L. N., Bogdanova O. Yu., Sychkova G. I., Dara O. M., I. G. Lugovskaya. Synthesis and sorption properties of layered hydrous manganese dioxide saturated with s-, p-, and d-metal cations // Russ. J. Inorg. Chem. 2009, Vol. 54, № 2, P 180–190	
Semenov S.A., Drobot D.V., Musatova V.Yu., Pronin A.S., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Effect of intramolecular hydrogen bond in unsaturated dicarboxylic acid molecules on the formation of cobalt(II) and nickel(II) carboxylates // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 61, № 1, P. 59-62	
Semenov S.A., Drobot D.V., Musatova V.Yu., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kalinina K.S., Calculation of energetic characteristics for the complexation of unsaturated dicarboxylic acids with cobalt(II) // Russ. J. Inorg. Chem. Vol. 59, № 4, 2014, P. 345-348	
Zibrov I.P., Filonenko V.P., Zakharov N.D., Werner P., Drobot D.V., Nikishina E.E., Lebedeva E.N., New high pressure rare earth tantalates RE _x Ta ₂ O _{5+1.5x} (RE = La, Eu, Yb) // Journal of Solid State Chemistry, 2013, Vol. 203, P. 240- 246.	

Первый проректор

ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

28 февраля 2017 г.



Прокопов Н.И.