

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу 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.

Работа посвящена синтезу, исследованию кристаллического строения и магнитных свойств протяженных нитратных комплексов ряда 3d-и 4f-элементов. Цель работы заключалась в синтезе нитратных комплексов с протяженной структурой и выявлении взаимосвязи между их составом, кристаллическим строением и магнитными свойствами.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 187 страницах, содержит 98 рисунков, 25 таблиц и 131 ссылку на литературные источники.

Во введении адекватно отражена актуальность работы, сформулирована цель и сопутствующие ее достижения, задачи исследования. Автором диссертации разработан ампульный метод синтеза нитратных комплексов, основанный на кристаллизации из азотнокислого раствора в присутствии оксидов азота (IV) и (V) и отличающийся от ранее известных методов возможностью управлять направлением процесса, варьируя состав реакционной смеси в широких пределах. Данным методом были получены 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 $\text{NO}[\text{Co}(\text{NO}_3)_3]$, изоструктурная производному никеля. С использованием нового метода синтеза впервые получены монокристаллы $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с размерами до 1 см и массой до 0.5 г. Разложением $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ с последующей возгонкой при атмосферном давлении получена новая полиморфная модификация нитрата меди $\gamma\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$, близкая по строению $\beta\text{-Cu}(\text{NO}_3)_2$. Изучено взаимодействие меди с жидким оксидом азота(IV) N_2O_4 в присутствии ионных жидкостей (ИЖ) – солей бутилметилимидазолия (*BMI*m).

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование магнитной структуры для цепочечного $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, лестничного $\text{Rb}_3[\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7]$ и каркасного $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Эти данные являются новым фундаментальным результатом и приведены в подразделе «научная новизна». Также во введении показана практическая значимость работы и личный вклад диссертанта в данную работу.

Диссертантом проделан огромный объем работы, связанный с разработкой новых синтетических подходов, позволяющих получать нитратные комплексы с протяженным строением, синтезом ряда этих комплексов в виде поликристаллических образцов и монокристаллов. В результате было синтезировано 12 нитратных комплексов, из них 4 впервые. Большое внимание автором уделено определению кристаллического строения новых соединений. В результате 4 новые структуры зарегистрировано в международном банке структурных данных.

Литературный обзор диссертации условно можно разделить на две части: химическую и физическую. В первой части подробно отражены особенности кристаллохимии нитратной группы, рассмотрены основные семейства нитратных комплексов. Обсуждены возможности различных методов синтеза нитратных комплексов. Подробно обсуждаются различные типы кристаллического строения нитратных комплексов Co, Ni и Cu. Физическая часть, раздел 2.6, озаглавленный «Магнитные свойства», связан с представлениями автора о магнитных свойствах, которыми, по ее мнению, могут обладать синтезированные комплексы. К сожалению, эта часть обзора не является столь удачной и продуманной, как первая. Представляет собой набор

отрывочных сведений о ряде явлений, изучаемых физикой конденсированного состояния, причем некоторые из упомянутых в этом разделе явлений обнаружены в соединениях с принципиально иной электронной структурой, и не могут быть реализованы в неорганических комплексах, синтезу которых посвящена диссертация. В **Заключении** сформулирована цель и задачи исследования.

Экспериментальная часть написана подробно и грамотно, содержит описание методов синтеза поликристаллических и монокристаллических образцов, методик исследования кристаллической структуры. Следует отметить, что в распоряжении автора были самые современные методы исследования физических свойств. Так изучались не только макроскопические магнитные свойства, но и магнитная микроструктура (мюонная спектроскопия, неупругое рассеяние нейтронов). Также использовались рентгеновская спектроскопия поглощения, спектры комбинационного рассеяния, электронный парамагнитный резонанс, измерения теплоемкости. Рентгенографические исследования проводили для всех образцов. Все рентгенограммы приведены в диссертации. **Экспериментальные результаты изложены в главе 4.** Излагается стратегия поиска нитратов с протяженной структурой. В параграфе 4.1 подробно обсуждается кристаллическое строение новых соединений. Проводится сравнение структур различных модификаций. Обсуждаются особенности координации нитратных групп. Использование широкого спектра инструментальных методов исследования обуславливает **достоверность** всех полученных результатов. Все образцы полностью охарактеризованы.

Практическая значимость работы несомненна, поскольку предложенный в настоящей работе синтетический подход может быть использован в качестве препаративной методики для получения нитратных комплексов. Практический интерес представляет также метод приготовления безводных растворов нитратов в ионных жидкостях с последующей кристаллизацией нитратных комплексов и других производных d-элементов. Впервые полученные рентгеноструктурные данные о кристаллическом строении шести соединений внесены в структурные банки данных ICSD и CSD и могут быть использованы как справочный материал и при обучении студентов.

Работа хорошо оформлена, изложена литературным языком, легко читается. Замечаний, которые ставили бы под сомнение достоверность результатов, нет. Однако избежать вопросов и замечаний не удастся.

Вопросы и замечания.

1. Обменные взаимодействия не передаются, а осуществляются.
 2. Что понимается под «ранг J»? В русском языке есть: величина, диапазон величин, знак J.
 3. В автореферате в суммарной таблице 2 (4-я строка, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) -ошибка. Неправильно посчитан фактор фрустрации. А вообще такие значения, как $f=0.15, 0.18$ не имеют физического смысла. Система практически не фрустрирована. Это 3D ферромагнетик, магнитная микроструктура которого сформировалась в результате взаимодействия двух неэквивалентных антиферромагнитных подрешеток, в одной из которых (кагоме) наблюдается неколлинеарный (120°) антиферромагнетизм. Да, обменные взаимодействия очень слабые, однако они приводят к 3D переходу, поэтому никак не могут считаться «подавленными».
 4. Отсутствует предметное сравнительное обсуждение экспериментальных данных различных физических методов исследования для каждого комплекса. Особенно это касается макроскопических магнитных свойств (температурные зависимости магнитной восприимчивости, намагниченности, эффективные магнитные моменты).
- Стр 141; 4.3.1 **Магнитные свойства $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$** Обсуждение результатов начинается с малопонятных, вызывающих вопросы результатов расчетов обменных параметров по

разным направлениям в структуре этого комплекса, которые ранее были выполнены другими авторами. Предлагается принять на веру вывод, что «такая топология магнитной системы предотвращает формирование дальнего магнитного порядка и, возможно, является первым примером реализации **двумерной!** модели «флага конфедераций». В следующей фразе читателя отсылают в обзор литературы ознакомиться с ограничениями этой теоретической модели (например, модель «получена на основе измерений до 1.8К») и сообщают, что данное предположение (какое?) вообще-то опровергалось третьими, уже зарубежными авторами. И отсюда вытекает задача диссертанта «провести высокоточные низкотемпературные эксперименты на монокристаллических образцах для проверки возможности **трехмерного** упорядочения при более низкой температуре!». То есть хотели опровергнуть или подтвердить применимость **двумерной!** модели? С помощью μ SR спектроскопии обнаружили переход в **трехмерное** упорядоченное состояние при 0.58 К, при этом результат хорошо согласуется с данными теплоемкости. Эти результаты означают, что $\text{NO}[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ обладает 3D магнитной подрешеткой с переходом в упорядоченное AF состояние. Но, по-видимому, еще остались какие-то сомнения. Поэтому методом **неупругого рассеяния нейтронов** устанавливают, что, оказывается, обменные взаимодействия наблюдается исключительно вдоль цепей с большой величиной $J = -142\text{K}$ в слоях, а между слоями ничего не найдено. Итак, обнаружена **одномерная** магнитная структура. Ничего трехмерного. Правда, эксперимент проводили всего лишь до 5.5 К. До перехода в 3-D не дошли по температуре. Однако делается вывод, что это **ярко выраженный одномерный** магнетик. То есть получаем результат, противоречащий двум предыдущим. Но это еще не окончательный вывод. Оказывается, что по данным μ SR **фрустрация!** межцепочечных взаимодействий соответствует модели «флага конфедераций» той, «двумерной» модели обменных взаимодействий?).

4.3.2. **Магнитные свойства $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.** Стр. 146. Второй абзац.

- Непонятная фраза: «...решетки типа кагоме с $S=1$ обычно демонстрируют либо отсутствие дальнего порядка, либо AF состояние **спиновой жидкости**, что типично для систем с геометрической фрустрацией». Требуется пояснение или ссылка.
- Почему в работе приводятся квадраты эффективных магнитных моментов? Информативными являются $\mu_{\text{эфф}}$, рассчитанные на один магнитный ион в данной молекуле. Это практически справочные величины, по которым можно судить о степени окисления магнитного иона, спиновом состоянии, координационном окружении и даже об искажениях координационного полиэдра, а также о присутствии того или иного типа магнитных обменных взаимодействий. Если извлечь квадратный корень из экспериментального и теоретического значений квадратов моментов для $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, то получатся величины 2.83 и 3.01, что вообще говоря, одно и то же. При этом они соответствуют табличной величине $\mu_{\text{эфф}}$ для Ni^{2+} в октаэдре (высокоспиновое состояние).
- В связи с вышесказанным представляется странным использование дополнительного метода (рентгеновская абсорбционная спектроскопия) для определения спинового состояния иона Ni^{2+} , в октаэдре. По фундаментальным причинам он может находиться только в высокоспиновом состоянии. Экспериментальные результаты это подтверждают.
- Стр.149. Данные расчетов из первых принципов дают в данном случае разумные небольшие отрицательные значения обменных параметров для магнитной подрешетки кагоме. Наблюдается фазовый переход при $T = 5.5\text{ K}$. В этой связи странным является утверждение, что **«обмен полностью подавляется»**. А как же совсем ненулевые рассчитанные обменные параметры?

5. Раздел 4.4, в котором рассматривается взаимосвязь кристаллического строения нитратных комплексов с протяженным строением, встречающихся в литературе, с их магнитными свойствами, было бы целесообразно включить в литературный обзор. Выводы и обсуждение данных в этом разделе могли бы стать интересной предысторией и обоснованием магнетохимических исследований автора. В то же время совместное

обсуждение структурных и магнитных данных должно проводиться в обсуждении экспериментальных результатов для каждого изучаемого комплекса.

В целом диссертация Е.Б. Деевой представляет собой законченное научное исследование, в ходе которого решена задача по поиску и изучению новых нитратных комплексов переходных металлов с протяженной структурой. Результаты исследования представляют собой существенный вклад в развитие химии нитратных комплексов переходных элементов.

Результаты работы представлены на 10 конференциях, основные положения и выводы диссертации отражены в 3 публикациях в международных научных журналах. Основное содержание диссертации полностью отражено в автореферате. Личный вклад автора не вызывает сомнений.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия и удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, в редакции от 30.07.2014 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертационной работы – Деева Евгения Борисовна – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Официальный оппонент
ведущий научный сотрудник ИОНХ РАН,
доктор химических наук

27.02.2017


Эллерт Ольга Георгиевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31
телефон: +7 495 954-24-42
e-mail: oellert@yandex.ru

Подпись О.Г. Эллерт удостоверяю

Ученый секретарь ИОНХ РАН,
доктор химических наук



М.Н. Бреховских

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	Эллерт Ольга Георгиевна
Гражданство	РФ
Ученая степень (с указанием с указанием шифра специальности научных работников, по которой защищена кандидатская)	Доктор химических наук 02.00.04 – «физическая химия»
Место работы:	
Почтовый индекс, адрес, web-сайт, электронный адрес организации	119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31 Тел.: +7 (495) 954-24-42 E-mail: oellert@yandex.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки, институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Должность	Ведущий научный сотрудник
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. Nikolaev S.A., Ellert O.G., Maksimov Yu V., Imshennik V.K., Maslov D.A., Bukhtenko O.V., Egorysheva A.V., Tsodikov M.V. <i>Structure and magnetic properties of multi-layered ZrO₂ nanoparticles embedded in Al₂O₃ matrix and doped with ⁵⁷Fe³⁺ ions.</i> // Materials Chemistry and Physics, 2016. Vol. 178, P. 31-38	
2. .O.G. Ellert , A.V. Egorysheva, Yu.V. Maksimov, O.M. Gajtko, N.N. Efimov R.D. Svetogorov V.M. <i>Isomorphism in the Bi_{1.8}Fe_{1.2}(1-x)Ga_{1.2x}SbO₇ pyrochlores with spinglass transition</i> // Journal of Alloys and Compounds., 2016, V 688, P 1-7	
3. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Gajtko O.M., Efimov N.N., Svetogorov R.D., Zubavichus Y.V., Grigorieva A.V. <i>The Bi₂O₃-Fe₂O₃-Sb₂O₅ system phase diagram refinement, Bi₃FeSb₂O₁₁ structure peculiarities and magnetic properties</i> // Journal of Solid State Chemistry, 2015 Vol. 225, P. 278-284	

4. Cherkashina N.V., Kochubey D.I., Kanazhevskiy V.V., Zaikovskii V.I., Ivanov V.K., Markov A.A., Klyagina A.P., Dobrokhotova Z.V., Kozitsyna N.Y., Baranovsky I.B.a, Ellert O.G.a, Efimov N.N.a, Nefedov S.E.a, Novotortsev V.M., Vargaftik M.N., Moiseev I.I. *Platinum acetate blue: Synthesis and characterization* // Inorganic Chemistry, 2014. Vol 53, № 16, P. 8397-840
5. M.V. Tsodikov, O.G. Ellert, S.A. Nikolaev, O.V. Arapova, G.I. Konstantinov, O.V. Bukhtenko, A. Yu. Vasil'kov *The role of nanosized nickel particles in microwave-assisted dry reforming of lignin*// Chemical Engineering Journal 309, 2017, 628–637

Официальный оппонент

Д.х.н. Эллерт О.Г.

Верно

Ученый секретарь ИОНХ РАН



Д.х.н. Бреховских А.А.

« 1 » *Февр* 2017 г.