

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова,
профессор А.А. Федянин



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
о диссертации Уркасым кызы Самары, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: «Синтез и физико-химическое исследование летучих комплексов металлов с метокси-замещенными бета-дикетонами и гетерометаллических комплексов на их основе» по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Актуальность работы

Интерес к летучим β -дикетонатам металлов имеет фундаментальный и прикладной аспекты. Первый связан со стремлением установить взаимосвязь между составом, строением β -дикетонатов и их летучестью, второй – с использованием этих соединений в аналитической химии, в качестве прекурсоров в процессах осаждения пленок и покрытий из сложных оксидных материалов, в процессах газофазного легирования неорганических и органических материалов. Эти аспекты взаимно дополняют друг друга и инициируют исследования в области химии летучих β -дикетонатов металлов.

Уникальность координационных металл-органических соединений (КС), к которым принадлежат и β -дикетонаты, связана с тем, что целенаправленное сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов позволяет изменять состав и строение КС, в широких пределах варьировать их функциональные свойства и создавать на их основе новые материалы. Летучесть – одно из наиболее важных в практическом отношении функциональных свойств, поскольку на использовании летучих КС в качестве предшественников (прекурсоров) тонкопленочных металлических и оксидных материалов основан метод химического осаждения таких материалов из паровой фазы (Metal Organic Chemical Vapor Deposition – MOCVD). При этом летучесть – это структурно-обусловленное свойство, на примере проявления которого можно установить корреляции между составом, строением КС, летучестью и термической устойчивостью. Знание таких закономерностей позволяет целенаправленно варьировать состав соединения для достижения требуемых свойств. Одним из перспективных направлений модифицирования строения и свойств летучести β -дикетонатов металлов является введение в состав лигандов дополнительных

функциональных групп, содержащих донорные атомы. Примером таких лигандов являются метокси-замещённые β-дикетоны, имеющие донорные атомы в концевых заместителях. Эти дикетоны перспективны для получения новых гетерометаллических структур за счет дополнительной возможности связывания разных монометаллических β-дикетонатных фрагментов посредством метокси-групп. Синтез и выявление закономерностей образования гетерометаллических КС представляют особый интерес для фундаментальной координационной химии и прикладных аспектов, например для получения летучих молекулярных предшественников (прекурсоров) гетерометаллических материалов. Такие летучие прекурсоры неорганических тонкопленочных материалов, осаждаемых паровой фазы, должны обладать летучестью и термической устойчивостью, обеспечивающими транспорт прекурсора к подложке, и в то же время легко разлагаться при соответствующем воздействии с образованием чистой неорганической фазы на подложке. В связи с этим *диссертационная работа Уркасым кызы Самары, посвящённая синтезу и физико-химическому исследованию летучих комплексов металлов с метокси-замещёнными бета-дикетонами и гетерометаллических комплексов на их основе, безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.*

Цели и задачи работы

Целями диссертационной работы были синтез, исследование структуры и свойств комплексов металлов с метокси-замещёнными β-дикетонатными лигандами и изучение возможности синтеза летучих гетерометаллических комплексов на их основе, а также получение тонких неорганических пленок химическим осаждением из газовой фазы.

В качестве лигандов выбраны монометокси-замещённые $R^1C(O)CHC(O)R^2$, где $R^1 = C(CH_3)_2OCH_3$; $R^2 = CH_3$ (**HL¹**), *t*-Bu (**HL²**), CF_3 (**HL³**), и диметокси-замещённые β-дикетоны $R^1C(O)CHC(O)R^2$, где $R^2 = CF_3$, $R^1 = CR'(OCH_3)_2$, $R' = H$ (**HL⁴**), CH_3 (**HL⁵**). Выбор лигандов продуман и обоснован, варьирование стерических и электронных характеристик концевых заместителей, не содержащих метокси-группы, позволяет изменять летучесть, термическую устойчивость монометаллических и гетерометаллических КС.

Для достижения цели в работе были поставлены и решены следующие задачи:

- синтез новых комплексов Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Zr(IV) с монометокси-замещёнными бета-дикетонатными лигандами **L²**, **L³** и их физико-химическое исследование;
- исследование возможности образования гетерометаллических комплексов при взаимодействии полученных монометаллических комплексов; изучение состава, структуры, летучести и термической устойчивости полученных комплексов;

- тестирование выбранных гетерометаллических комплексов в качестве прекурсоров для получения многокомпонентных неорганических пленок методом MOCVD

Содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа Уркасым кызы Самары содержит все разделы, необходимые для квалификационных работ такого уровня.

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, представлены научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава диссертации содержит обзор литературы (118 ссылок, всего 125 ссылок), в котором приведены методы синтеза, данные по исследованию структуры и физико-химическим свойствам β -дикетонатов переходных и непереходных элементов, в основном элементов, включённых в объекты исследования. Особое внимание уделено соединениям с асимметричными и метокси-замещёнными β -дикетонами, а также гетерометаллическим КС на основе β -дикетонатов. При рассмотрении физико-химических свойств акцент сделан на летучести и термической устойчивости монометаллических и гетерометаллических β -дикетонатов. Обзор литературы завершает заключение, в котором сделан вывод о перспективности выбранного направления исследования, о возможности создания прекурсоров для метода CVD на основе гетерометаллических КС, полученных из метокси-замещённых β -дикетонатов.

Вторая глава является основной, поскольку в ней приведены и обсуждены результаты, полученные в работе. Глава состоит из трех частей **1)** синтез и исследование свойств монометаллических комплексов Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Zr(IV) с метокси-замещёнными β -дикетонами; **2)** получение гетерометаллических комплексов на основе синтезированных комплексов и исследование их свойств; **3)** тестирование выбранных гетерометаллических комплексов в качестве прекурсоров для получения многокомпонентных неорганических пленок методом MOCVD. При обсуждении результатов особое внимание оправданно уделено исследованию кристаллической структуры, термическим свойствам и летучести новых полученных КС.

В третьей главе описаны основные детали экспериментальной части работы. В ней приведены данные по использованным реактивам, оборудованию, методам исследования, методики синтеза КС, методики получения их монокристаллов. Описаны методики определения термических свойств (ТГА, сублимационный тест, анализ состава газовой фазы при нагревании с помощью масс-спектрометрической методики, определение температурной зависимости давления насыщенного пара и устойчивости при массопереносе методом потока). Исследование магнитных свойств некоторых соединений было проведено методом Фарадея. Многокомпонентные неорганические пленки

получены методом МОСVD, их состав и свойства охарактеризованы методами РФА, атомно-абсорбционной (ААС) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), энергодисперсионного анализа (ЭДС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Основные кристаллографические характеристики представлены в **Приложении**.

Диссертацию завершают разделы «**Заключение**» и «**Основные результаты и выводы**», в которых автор суммировала основные достижения работы и установленные корреляции.

В результате проведенного исследования Уркасым кызы Самарой получен большой по объему массив новых экспериментальных данных по синтезу и идентификации новых монометаллических и Cu-M (M = Pb, Pd, Ln), Pb-Co и Pb-Ni гетерометаллических комплексов, производных метокси-замещенных β-дикетонатов, по строению, термической устойчивости и летучести этих КС, по осаждению и характеристике металлических Cu-Pd и композитных Pb-Ni- и Pb-Co-содержащих пленок. Систематизация и обобщение полученных результатов позволили выявить особенности синтеза, установить закономерности изменения состава, строения, термических свойств в рядах синтезированных КС с метокси-замещенных β-дикетонами.

Достоверность и надежность полученных результатов и установленных корреляций подтверждена совокупностью данных различных физико-химических методов исследования, выбор которых логичен и адекватен поставленным в работе задачам.

В качестве наиболее значимых и новых результатов можно указать следующее:

- впервые получены и охарактеризованы 32 новых комплекса с метокси-замещенными β-дикетонатными лигандами: 20 монометаллических монометокси-замещенных комплексов Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), La(III), Zr(IV) и 12 гетерометаллических комплексов, содержащих комбинации металлов Cu-Pd, Pb-Co(Ni) и Cu-M, M = Pb, Ln, с моно- (**L¹**, **L²**, **L³**) и диметокси-замещенными (**L⁴**, **L⁵**) бета-дикетонатными лигандами;
- определена кристаллическая структура 20 новых комплексов. Показано, что использование дополнительных донорных метокси-групп в β-дикетонатном лиганде и увеличение их числа приводит к образованию гетерометаллических комплексов дискретной или цепочечной структуры. В структурном мотиве образующихся Cu-Pb гетерометаллических КС определяющую роль играет лиганд, связанный с ионом меди: увеличение объема концевых заместителей в сочетании с наличием метокси-групп (дополнительного донорного атома) уменьшает степень олигомеризации гетерометаллических КС;
- при сокристаллизации диметокси-замещенных комплексов меди Cu(L⁴)₂, Cu(L⁵)₂ с дипивалоилметанатами лантаноидов Ln(dpm)₃, Ln= La-Gd, обнаружен обмен лигандами и

образование гетерометаллических КС $[(Ln(L^4)_2(dpm))_2Cu(dpm)_2]$, в линейных координационных полимерах которых чередуются димерные гетеролигандные КС лантанидов и дипивалоилметанат меди, связанные смежными мостиковыми метокси-группами;

- термические свойства и летучесть новых полученных моно- и гетерометаллических КС охарактеризованы методами термического анализа, масс-спектрометрии, а некоторых соединений и тензиметрии (метод потока);

- летучий гетерометаллический комплекс $[Pd(L^3)_2Cu(hfa)_2]$ успешно использован в качестве прекурсора при осаждении методом МOCVD пленок Pd-Cu с постоянным соотношением металлов $\sim 1:1$ в диапазоне температур осаждения 250-400°C. При использовании трехъядерных комплексов $[Pb(L^3)_2M_2(hfac)_4]$ ($M = Co, Ni$) как прекурсоров получены многокомпонентные пленки состава $CoO + PbF_2$ и $NiO + NiPbF_6$, соответственно.

Практическая значимость работы

В работе получены данные о кристаллической структуре, летучести, термических и магнитных свойствах монометаллических β и гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами, которые следует использовать как справочные при получении новых соединений и материалов на их основе. Результаты рентгеноструктурного анализа синтезированных комплексов депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных и являются общедоступными. Двухъядерные и трехъядерные летучие гетерометаллические КС, полученные в данной работе, протестированы как прекурсоры для получения неорганических пленок методом химического осаждения из газовой фазы (МOCVD). Новый Cu-Pd комплекс можно рекомендовать для осаждения пленок медно-палладиевых сплавов.

По тексту диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. В обзоре литературы следовало бы более подробно охарактеризовать метокси-замещенные бета-дикетоны, использованные в работе, обсудить их кислотность в сопоставлении с незамещенными аналогами. Если известны, то привести данные о константах устойчивости КС с метокси-замещенными бета-дикетонами. Это способствовало бы более глубокому пониманию процессов синтеза и обмена лигандами.
2. В обзоре и во всей работе отсутствует обоснование выбора элементов-металлов.
3. При обсуждении результатов следовало бы более подробно обсудить особенности синтеза КС – использование избытка солей металлов (10- 35%, например на с.94 синтеза КС **1** и **11**), порядок сливания реагентов, образование щелочных солей метокси-дикетонов (нейтрализация таких слабых кислот протекает во времени).

4. Очень интересным аспектом образования гетерометаллических КС с метокси-замещёнными асимметричными бета-дикетонами является транс-цис-изомеризация соединений меди. В обсуждении следовало бы не только констатировать обнаружение этого явления, но обсудить возможные причины и его механизм – на какой стадии образования гетерометаллического соединения происходит изомеризация.
5. Некоторые замечания по форме представления результатов и терминологии:
 - в табл. 20 и 22 не везде указаны или вообще отсутствуют ошибки определения величин,
 - не очень понятно, почему автор использует разные термины – монометальный и гетерометаллический. Логичнее было бы единообразие.

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы Уркасым кызы Самары. Это серьезное и детальное исследование, компоненты которого (синтез, кристаллические структуры, магнитные свойства, термические характеристики, осаждение плёнок из газовой фазы) органично дополняют друг друга.

Диссертационная работа Уркасым кызы Самары является законченным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. Основные результаты работы представлены в 14 публикациях, в том числе 7 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ и тезисах 7 докладов в трудах конференций. Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации.

С результатами диссертационной работы Уркасым кызы Самары следует ознакомить специалистов ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, СПбГУ, РХТУ, ДВГУ, ИФП РАН, ИМОХ РАН, Физико-химического Института им. А.В. Богатского НАН Украины, РНЦ «Курчатовский институт», ИПХФ РАН.

Заключение

Таким образом, диссертация Уркасым кызы Самары является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная задача, в рамках которой были синтезированы, исследованы структуры и свойств комплексов металлов с метокси-замещёнными β -дикетонатными лигандами, что позволило получить летучие гетерометаллические комплексы на их основе и использовать их при получении тонких неорганических плёнок химическим осаждением из газовой фазы, что является вкладом в современную неорганическую химию и

материаловедение. Диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а ее автор Уркасым кызы Самары заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Отзыв подготовила
ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
д.х.н., профессор
Телефон: +7(495)9393836
Электронный адрес: nataliakuzmina4@gmail.com



Кузьмина Наталия Петровна

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 9 от 23 декабря 2019г.

Заведующий кафедрой неорганической химии
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор



Шевельков А.В.

Ученый секретарь
кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
к.х.н.



Маркелова М.Н.

Зам. декана химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор
Телефон: +7(495)9393571
Электронный адрес: dekanat@chem.msu.ru



Зверева М.Э.

Почтовый адрес:

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,
Телефон: +7(495)9393571
Факс: +7(495)9328846
Электронный адрес: dekanat@chem.msu.ru