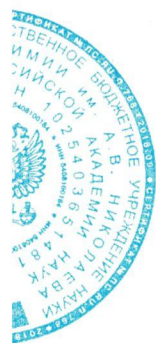


УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук



д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

« 11 » 09 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Диссертация Смирновой Ксении Сергеевны на тему «Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β -енаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в Лаборатории металл-органических координационных полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2019 г. по июль 2023 г. Смирнова Ксения Сергеевна обучалась в очной аспирантуре, в настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН. В 2019 г. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Диплом об окончании аспирантуры ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН выдан 28 июня 2023 года.

Научный руководитель – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Лаборатории металл-органических координационных полимеров ИНХ СО РАН Лидер Елизавета Викторовна.

На семинаре отдела присутствовали: 38 сотрудников отдела и приглашенные, в том числе 6 докторов наук, членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н., профессор РАН Брылев К.А., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Корнев С.В., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н. Миронов И.В., д.х.н. Потапов А.С.) и 20 кандидатов наук (к.х.н. Баширов Д.А., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Вершинин М.А., к.х.н. Виноградова К.А., к.х.н. Голубева Ю.А., к.х.н. Давыдова М.П., к.х.н. Литвинова Ю.М., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Лидер. Е.В., к.б.н. Ключова Л.С., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Макотченко Е.В., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Подлипская Т.Ю., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Садыков Е.Х., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Харламова В.Ю., к.х.н. Шапаренко Н.О.).

Слушали: доклад соискателя Смирновой Ксении Сергеевны по диссертационной работе «Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β -энамидиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства».

Рецензент – д.х.н., доцент, заведующий Лабораторией химии полиядерных металл-органических соединений Конченко Сергей Николаевич (ИНХ СО РАН).

Вопросы задавали: д.х.н. **Потапов А.С.** (Влияет ли положение заместителей бензольного кольца лигандов на время жизни возбужденного состояния комплексов? Есть ли какая-то закономерность? Пробовали ли варьировать pH в ходе синтеза, добавляя основания? В формуле используется показатель преломления, какое значение использовали для расчетов?); д.х.н. **Брылев К.А.** (По ГОСТ чистота цвета должна быть больше 90 %. Для чего нужен этот параметр? Для каких материалов прописан ГОСТ? Влияет ли длина волны возбуждения на спектр эмиссии комплекса тербия? Если изменить длину волны, как изменится спектр? Чем это обусловлено?), д.х.н. **Конченко С.Н.** (Чем обусловлен такой большой выбор растворителей? В основном использовались протонные растворители, пробовали ли использовать апротонные?), к.х.н. **Пушкаревский Н.А.** (Рассматривали ли модификацию органических лигандов с целью уменьшения тушения люминесценции по C-H колебаниям?), д.х.н. **Корнев С.В.** (В формуле присутствует параметр A, что это за константа и откуда она берется? Поскольку параметр определяет размерность излучательного времени, то какой физический смысл параметра A?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β -энамидиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства» принято следующее заключение:

Диссертационная работа Смирновой К.С. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2019 по 2023 гг. Данное исследование проводилось по плану НИР и в рамках проектов РНФ № 20-73-10207 (руководитель Е.В. Лидер), РНФ № 23-23-10028 (руководитель К.С. Смирнова). Также работа была поддержана стипендией Правительства Российской Федерации (2022 г.).

Личный вклад автора. Автором лично был проделан весь объем работ по получению координационных соединений лантанидов(III) с производными β -энамидиона, а также подбору условий для роста монокристаллов, расшифровке полученных первичных данных рентгеноструктурного анализа для установления структур большинства комплексов. Также лично автором проведены квантово-химические расчеты и пробоподготовка для всех физико-химических методов анализа. Исследование фотолюминесцентных свойств органических лигандов и полученных комплексов вместе с интерпретацией результатов выполнены совместно с к.х.н. И.П. Поздняковым (ИХКГ СО РАН). Автор принимал активное участие в постановке задач, планировании экспериментов, обработке данных, полученных с помощью физико-химических методов исследования, формулировке выводов. Подготовка статей и тезисов докладов к публикации проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Актуальность темы исследования. Интерес ученых к комплексам редкоземельных элементов (РЗЭ) неизменно возрастает, начиная с 60-х годов прошлого столетия. Данные соединения примечательны своими люминесцентными и магнитными свойствами, а также многообразием структурных возможностей. Для ионов лантанидов (Ln) характерны высокие координационные числа (обычно в диапазоне от 8 до 12), что приводит к разнообразию образующихся структур. В результате комплексы Ln являются уникальным классом

соединений в координационной химии переходных металлов. Благодаря уникальным фотофизическим свойствам (длительные времена жизни возбужденных состояний, высокие квантовые выходы и узкие полосы излучения), получение новых комплексных соединений лантанидов с улучшенными спектроскопическими характеристиками является актуальным направлением химии. Данные вещества находят широкое применение в светоизлучающих диодах в качестве компонентов эмиссионного слоя; служат агентами для биовизуализации, поскольку способны окрашивать внутриклеточные структуры; в люминесцентной дефектоскопии – в качестве индикаторных веществ, способных проникать в поверхностные дефекты для обнаружения трещин, и во многих других областях. Поскольку имеющиеся у ионов лантанидов 4f-орбитали практически нечувствительны к лигандному окружению, это приводит к характерному для конкретного РЗЭ виду спектров поглощения и эмиссии, состоящих из узких полос. Учитывая, что f-f-переходы являются запрещенными по правилу Лапорта, прямое возбуждение лантанидов является неэффективным. Эта проблема решается при использовании органических соединений в качестве лигандов, способных поглощать свет и передавать энергию центральному атому металла («антенный эффект»). Таким образом, подбор подходящих для указанных целей лигандов, является одним из ключевых моментов для синтеза новых комплексов РЗЭ. Наиболее распространенным классом органических лигандов, используемым для синтеза комплексов лантанидов, являются производные β-дикетоната, демонстрирующие в основном хелатный способ координации, а в ряду лантанидов наибольший интерес представляют координационные соединения европия(III), самария(III), тербия(III) и диспрозия(III), поскольку именно они демонстрируют люминесценцию в видимой области электромагнитного излучения. Разумеется, производные β-дикетоната – не единственный класс лигандов, который используется для получения комплексов РЗЭ, применение также находят азотсодержащие гетероциклы наряду с фосфор- и сераорганическими соединениями, и круг возможных лигандов для получения веществ с наилучшими люминесцентными характеристиками продолжает расширяться. Одним из таких примеров «новых» малоизученных лигандов являются соединения, содержащие в качестве функциональной группы фрагмент енаминона $R_2N-C(H)=C(H)-C(H)=O$ – известно не более двадцати комплексов РЗЭ на основе производных енаминона. По данным Кембриджской базы структурных данных (КБСД) с β-енаминдионом, производные которого были выбраны в качестве лигандов в данной работе, известен только один комплекс неодима(III). В результате настоящего исследования, направленное на разработку методик синтеза координационных соединений ряда лантанидов(III) – Eu(III), Sm(III), Tb(III), Dy(III) и Gd(III) – на основе производных β-енаминдиона, а также сравнительный анализ их строения и фотолюминесцентных свойств, является актуальным и значимым для координационной химии 4f-металлов.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза новых комплексных соединений лантанидов(III) с производными β-енаминдиона, а также проведена их структурная характеристика, что внесло существенный вклад в развитие координационной химии РЗЭ. Получено 34 новых соединений европия(III), самария(III), тербия(III), диспрозия(III) и гадолиния(III) на основе 2-[(фениламино)метилена]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона и его метокси-, метил- и хлорзамещенных производных, состав и строение новых комплексов установлены набором физико-химических методов. Данные соединения синтезированы впервые, методом рентгеноструктурного анализа установлены молекулярные и кристаллические структуры 25 комплексов.

Для шести серий комплексов с различными производными β -енаминдиона методики синтеза подбирались индивидуально для каждого случая, при этом варьировались мольное соотношение реагентов, растворители, температура, время реакции и другие параметры. После проведенных многочисленных синтезов удалось подобрать единые условия для получения координационных соединений РЗЭ. Экспериментально продемонстрировано формирование моноядерных комплексов лантанидов(III) на основе лигандов, не содержащих заместителей в бензольном кольце (2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-дион, L¹), наряду с соединениями, у которых заместитель присутствует в *орто*-положении бензольного кольца (L⁴ и L⁷). В случае производных, содержащих заместители в *пара*- (L², L⁵ и L⁶) или *мета*-положении (L³) бензольного кольца, образуются полимерные комплексные соединения.

Показано, что β -енаминдионы демонстрируют в основном ярко выраженную флуоресценцию, при этом цвет излучения для всей серии лигандов меняется от синего до бирюзового. При комплексообразовании перенос энергии с лиганда на ион лантанида(III) наблюдается для всех комплексов европия(III) и большинства соединений самария(III). Установлена зависимость эффективности сенсбилизации от наличия и положения функциональной группы в бензольном кольце. Все данные по люминесценции соединений такого класса получены впервые, поскольку согласно литературным данным фотолюминесцентные свойства β -енаминдионов и комплексов лантанидов(III) на их основе практически не изучались ранее.

Теоретическая и практическая значимость работы. В результате представленного исследования собрана фундаментальная информация о способах получения, кристаллических структурах и фотолюминесцентных свойствах новых координационных соединений редкоземельных элементов на основе 2-[(фениламино)метил]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона и его метокси-, метил- и хлорзамещенных производных. Полученные в ходе работы структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных и доступны для научного общества. Синтезированные комплексы лантанидов(III) вносят значительный вклад в координационную химию РЗЭ с производными β -енаминдиона, поскольку до начала исследования данное направление было представлено единичными примерами.

Методология и методы диссертационного исследования. Работа проведена в области синтетической химии координационных соединений. Методология исследования включает в себя разработку методик синтеза новых координационных соединений редкоземельных элементов(III) на основе производных β -енаминдиона, получение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, детальную характеристику полученных комплексов и изучение их фотолюминесцентных свойств. Установление состава и строения соединений лантанидов(III) проводилось набором физико-химических методов: элементный (CHN), рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, ИК-спектроскопия, термический анализ, спектроскопия диффузного отражения. Расшифровка и уточнение структур новых комплексов проводились в графическом интерфейсе OLEX2 с использованием пакета программ SHELXTL. Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT) проводились на вычислительном кластере Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН с использованием программы Amsterdam Density Functional (ADF2020). Часть исследований проводились в сотрудничестве с Новосибирским национальным исследовательским государственным университетом (ЯМР-спектроскопия для подтверждения чистоты синтезированных лигандов) и Институтом химической кинетики

и горения им. В.В. Воеводского СО РАН (регистрация спектров возбуждения люминесценции и эмиссии для органических лигандов и комплексов, а также кинетических кривых лигандов). Для установления значений энергий триплетных уровней органических лигандов, а также для корректной интерпретации данных ИК-спектроскопии проводились квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности.

Положения, выносимые на защиту:

- методики синтеза новых координационных соединений редкоземельных элементов(III) с производными β-енаминдиона;
- данные о составе и строении полученных поликристаллических веществ, установленные с помощью элементного и рентгенофазового анализов, а также ИК-спектроскопии;
- информация о молекулярных и кристаллических структурах 25 новых комплексов;
- результаты детального исследования фотолюминесцентных свойств органических лигандов и синтезированных комплексных соединений.

Степень достоверности результатов исследований. Полученные экспериментальные данные установлены набором различных физико-химических методов анализа. Согласованность и воспроизводимость этих сведений свидетельствует о достоверности результатов исследования. Публикации в рецензируемых международных журналах и обсуждение полученных результатов на российских и международных научных конференциях также подтверждают достоверность представленных данных.

Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует следующим направлениям исследований специальности 1.4.1. Неорганическая химия: п.1 «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п.2 «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы» и п.7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов».

Полнота опубликования результатов

Результаты диссертационной работы опубликованы в виде 3 статей в международных рецензируемых журналах, входящих в перечень индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, а также тезисов 9 докладов на российских и зарубежных конференциях. Основные результаты работы изложены в следующих публикациях в рецензируемых изданиях:

1. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Sukhikh T.S., Pozdnyakov I.P., Dotsenko V.V., Lider E.V. Luminescent properties of Ln(III) complexes with 2-[(phenylamino)methylene]-5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione as an antenna // *Inorganica Chimica Acta* – 2021 – V.525. – 120490.
2. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Pozdnyakov I.P., Russkikh A.A., Eltsov I.V., Dotsenko V.V., Lider E.V. 2D polymeric lanthanide(III) compounds based on novel bright green emitting enaminone ligand // *Inorganica Chimica Acta* – 2022 – V.542. – 121107.
3. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Eltsov I.V., Pozdnyakov I.P., Russkikh A.A., Dotsenko V.V., Lider E.V. Polymeric REE coordination compounds based on novel enaminone derivative // *Polyhedron* – 2022 – V.227. – 116122.

Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:

1. Смирнова К.С., Лидер Е.В., Сухих Т.С., Поздняков И.П., Доценко В.В. Комплексы лантанидов с производным β -енаминдиона: структурные особенности и люминесцентные свойства // Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель», 17-19 февраля 2020, г. Новосибирск, с. 66.
2. Смирнова К.С., Сухих Т.С., Поздняков И.П., Доценко В.В., Лидер Е.В. Строение и люминесцентные свойства координационных соединений редкоземельных металлов с производным β -енаминдиона // XVII Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 10–13 сентября 2020, г. Краснодар, с.108-109.
3. Smirnova K.S. Structural features and luminescent properties of lanthanide complexes with enaminedione derivatives // XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, 17-20 мая 2021, г. Томск, с. 228-229.
4. Смирнова К.С., Иванова Е.А., Поздняков И.П., Доценко В.В., Лидер Е.В. Структурные особенности и люминесцентные свойства комплексов лантанидов(III) с производными β -енаминдиона // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии, 03-08 октября 2021г. с. Ольгинка Краснодарский край, с.206.
5. Smirnova K.S., Ivanova E.A., Pozdnyakov I.P., Dotsenko V.V., Lider E.V. Lanthanide(III) complexes with β -enamindione derivatives: structure and photoluminescent properties // Всероссийская конференция с международным участием «VII Российский день редких земель», 14-16 февраля 2022 г., г. Казань, с. 52-53.
6. Смирнова К.С., Иванова Е.А., Поздняков И.П., Доценко В.В., Лидер Е.В. Строение и фотолюминесцентные свойства комплексов лантанидов(III) с производными енаминона // XIX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений», 18-23 сентября 2022 г., г. Туапсе, с.73.
7. Смирнова К.С., Иванова Е.А., Поздняков И.П., Доценко В.В. Координационные соединения лантанидов(III) с производными енаминона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства // VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022, 27-30 сентября 2022 г., Академгородок, г. Новосибирск, с. 99.
8. Смирнова К.С., Иванова Е.А., Поздняков И.П., Доценко В.В., Лидер Е.В. Координационные соединения лантанидов(III) с производными β -енаминдиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства // XXVI Всероссийская конференция молодых ученых – химиков (с международным участием), 18-20 апреля 2023г., г. Нижний Новгород.
9. Smirnova K.S., Ivanova E.A. Photoluminescent lanthanide(III) complexes with β -enamindione derivatives // XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова, 15-19 мая 2023г., г. Томск.

Ценность научных работ соискателя ученой степени заключается в том, что впервые были разработаны подходы к синтезу координационных соединений лантанидов(III) с производными β -енаминдиона, что расширяет круг доступных соединений для поиска новых люминофоров.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Смирновой К.С. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Решение о рекомендации работы к защите

Автор диссертации Смирнова К.С. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет высокие теоретические и практические навыки. Смирнова К.С. способна планировать стратегию развития и решать поставленные научные задачи, осуществлять исследования, связанные с синтезом, характеристикой и изучением свойств комплексных соединений лантанидов. Ксения Сергеевна обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Смирновой К.С., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

В обсуждении работы выступили: научный руководитель к.х.н. Лидер Е.В., рецензент д.х.н., доцент Конченко С.Н., д.х.н., доцент Потапов А.С., д.х.н., профессор Корнев С.В.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Смирновой Ксении Сергеевны является завершённым исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном и теоретическом уровне. Работа содержит большой объём материала с глубокой проработкой исследованных процессов и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа посвящена разработке методов синтеза координационных соединений лантанидов с производными β -энамидиона, изучению структурных особенностей новых соединений и их фотолюминесцентных свойств.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

ПОСТАНОВИЛИ: диссертация «**Координационные соединения лантанидов(III) (Eu, Sm, Tb, Dy и Gd) с производными β -энамидиона: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства**» СМИРНОВОЙ КСЕНИИ СЕРГЕЕВНЫ рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 38 человек. Результаты голосования «за» – 38 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 291 от 8 сентября 2023 г.

Председатель семинара
в.н.с. лаборатории металл-органических
координационных полимеров
д.х.н., доцент

Андрей Сергеевич Потапов

Секретарь семинара
с.н.с. лаборатории химии комплексных
соединений
к.х.н.

Евгения Васильевна Макотченко