

УТВЕРЖДАЮ

Директор
ФГБУН «Институт общей
и неорганической химии
им. П. П. Курнакова РАН»
корп. РАН


В.К. Иванов

«22» августа 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН» на диссертационную работу Мироновой Ольги Александровны **«Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным β -дикетиминатным лигандом»**, представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертационная работа Мироновой Ольги Александровны посвящена синтезу молекулярных комплексов лантаноидов, содержащих объёмный β -дикетиминатный лиганд, детальному исследованию их структуры, люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств. Предшественники β -дикетиминатов, β -дикетонаты, получили широкую известность как лиганды-антенны, сенсibiliзирующие собственную люминесценцию Ln^{3+} . Несмотря на огромное количество работ, посвящённых синтезу и исследованию координационных соединений с этими лигандными системами, полноценного изучения фотофизических свойств β -дикетиминатных комплексов лантаноидов до сих пор не проводилось. В исследовании, проведённом О.А. Мироновой, были получены данные о положении триплетных уровней β -дикетимината и тиолатных лигандов (SPh, 2-SPy) и изучены люминесцентные свойства комплексов, содержащих одновременно два типа лигандов-антенн. Также было установлено доминирующее влияние геометрии ближнего координационного окружения на эмиссию тиолатных комплексов тербия по сравнению с присутствием либо

отсутствием ТГФ, который может вызывать тушение люминесценции за счёт высокоэнергетических С–Н колебаний. Впервые было показано, что получение моно- и дихалькогенидных комплексов Nd, Sm по реакциям ионного обмена не представляется возможным. Для исключительного случая взаимодействия иодидного комплекса Sm(III) и K_2Se , приводящего к образованию иододикетиминатного комплекса Sm(II), $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$, обсуждались возможные причины неожиданного восстановления. Комплекс $[Sm(Nacnac)I(thf)_2]$ был также получен напрямую по реакции ионного обмена, для которой было проведено систематическое исследование условий комплексообразования в координирующем тетрагидрофуране и некоординирующем толуоле, а также их смесях. Была изучена олигомеризация указанного комплекса при десольватации, в результате чего установлено влияние строения и состава на восстановительные свойства системы $[{Sm(Nacnac)I}_x(thf)_y]$. В результате проделанной работы, автором внесён важный вклад в расширение круга известных комплексов лантаноидов, содержащих халькогенидные лиганды, которые ранее были представлены ограниченным кругом соединений. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

Научная новизна этой работы заключается в расширении сферы применений β -дикетиминатных лигандов в химии лантаноидов. Впервые определены триплетные уровни β -дикетимината и тиолатных лигандов, установлена зависимость геометрии координационной сферы от присутствия ТГФ, установлена взаимосвязь структура-свойство. Показано, что моно- и дихалькогенидные комплексы Nd, Sm не образуются в ходе реакций ионного обмена. Были полномасштабно исследованы структурные превращения остова $\{Sm(Nacnac)I\}_x$ при удалении координирующего растворителя. Показано, что полиядерные комплексы Sm(II) могут выступать в качестве многоэлектронных восстановителей и что геометрия их остова в значительной степени влияет на их реакционную способность.

Практическая значимость.

Результаты, составляющие диссертацию О.А. Мироновой, представляют большой фундаментальный интерес. Важными с практической точки зрения являются разработанные автором методики синтеза иодо- β -дикетиминатных, β -дикетиминат-тиолатных комплексов Ln(III) и полученные данные об их фотофизических свойствах. Особого внимания заслуживает исследование зависимости реакционной способности комплексов $[{Sm(Nacnac)I}_x(thf)_y]$ от геометрии остова тяжёлых атомов, что при дальнейшем развитии темы может

внести большой вклад в применение соединений Sm(II) в (металло)органическом синтезе. Успехи, достигнутые автором в этом направлении, несомненно, окажутся полезными при планировании дальнейших научных исследований по созданию новых систем с заранее заданными фотофизическими и окислительно-восстановительными свойствами.

Объём и структура диссертации.

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, содержит 33 схемы, 6 таблиц, 17 рисунков и 19 приложений, список литературы включает 178 ссылок на работы отечественных и зарубежных авторов.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, даёт информацию о степени разработанности этой темы, обозначает цель и задачи диссертационной работы, производит выбор объектов и методов исследования, формулирует научную новизну, а также теоретическую, практическую значимость работы и выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, степени достоверности и апробации результатов проведённого исследования, структуре диссертации и источниках финансирования.

В **литературном обзоре** обобщены и систематизированы известные на момент написания диссертации данные по β -дикетиминатным комплексам лантаноидов в степени окисления 3+ и 2+, обсуждаются основные тенденции в их синтезе и строении, а также возможные практические применения уже известных соединений.

В **заключении** к литературному обзору кратко суммированы данные о строении и свойствах β -дикетиминатных комплексов лантаноидов, отмечена способность β -дикетимината как оставаться «непричастным» вспомогательным лигандом, так и проявлять собственную реакционную способность. Отмечено, что несмотря на многочисленность подобных комплексов, результаты изучения их фотофизических свойств до сих пор были представлены только в одной опубликованной работе.

В **главе результаты и их обсуждение** проанализированы и грамотно систематизированы данные, полученные автором в результате проведённых исследований. Эта глава состоит из трёх разделов, каждый из которых делится на несколько подразделов. Первый раздел посвящён синтезу, изучению строения и фотофизических свойств иодо- β -дикетиминатных и β -дикетиминат-тиолатных комплексов Ln(III). Во втором разделе обсуждается исследование возможности синтеза моно- и дихалькогенидных комплексов Sm, Nd по реакциям ионного обмена между иодо- β -дикетиминатными комплексами и моно- и

дихалькогенидами калия, обсуждается неожиданное специфическое восстановление Sm^{3+} до Sm^{2+} под воздействием селенида калия. В третьем разделе подробно рассматриваются процессы олигомеризации иодо- β -дикетиминатного комплекса $\text{Sm}(\text{II})$ при удалении ТГФ, влияние среды проведения реакции между диiodидом самария и дикетиминатом калия на состав продуктов, изучаются восстановительные свойства полностью и частично десольватированных комплексов по отношению к источникам халькогена и элементарному иоду. Обсуждение результатов проведено на очень высоком научном уровне с привлечением данных всех необходимых физических методов исследований.

В экспериментальной части диссертационной работы приводятся общие сведения об исходных соединениях, использованных при выполнении синтетической части работы, даётся вся необходимая информация о физических методах исследования и научном оборудовании, использованных в работе. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур, исследованных методом РСА, приводятся в приложении. Методики проведения всех экспериментов по синтезу лигандных систем и комплексов на их основе описаны достаточно подробно. Возможность воспроизведения большинства синтетических экспериментов по этим методикам не вызывает сомнений. Чистота всех соединений надёжно подтверждена методами элементного анализа, ИК-спектроскопии и порошковой дифракции.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы О.А. Мироновой не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к разработке методик синтеза координационных соединений, изучению химических и физических свойств новых соединений с помощью комплекса современных методов исследования. Экспериментально полученные различными методами результаты коррелируют между собой. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме и согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы также обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

При прочтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и комментарии:

1. В литературном обзоре (с. 17 диссертации, схема 1.5) приводится важная информация о том, что подразумевается под расстоянием d от атома лантаноида до плоскости Nacnac , состоящей из атомов $\text{NC}_1\text{C}_3\text{N}'$. При обсуждении полученных результатов на с. 76 диссертации даётся неверная

отсылка на схему 1.5 как на рисунок 1.1.5 в части 1.1.3. Кроме того, следовало сделать отсылку к этой части работы в подписи к рис. 5 автореферата. Анализировать содержание данного рисунка без понимания того, что подразумевается под расстоянием Sm-Наспас затруднительно.

2. На с. 57 диссертации приведено очень запутанное описание работы с двухсекционной ампулой. Так, автор пишет: «Растворитель упаривался в свободную секцию ампулы (секция 2), ампула устанавливалась в градиенте температур 20–50 °С так, чтобы растворитель, конденсируясь в секции с веществом (1), смывал растворимую фазу в нижнюю секцию ампулы (2), при этом нерастворимые продукты оставались в первоначальной секции (1)». Уже на этом этапе возникает ряд вопросов и критических замечаний. В частности, ничего не сказано о том, каким образом растворитель на первом этапе упаривается в свободную секцию ампулы – самопроизвольно или принудительно; каким образом осуществлялось охлаждение свободной секции на этом этапе?
3. При описании экспериментов по синтезу новых соединений автор часто злоупотребляет обобщением методик синтеза. Это приводит к потере ценной фактической информации, необходимой для последующего воспроизведения описываемых экспериментов сторонними специалистами. Например, на с. 59 диссертации при описании синтезов серий соединений **2-Ln** и **3-Ln** автор обобщает две методики, одна из которых подразумевает использование в качестве исходных веществ предварительно синтезированных комплексов **1-Sm**, **1-Nd** и нагревание при 60-70°C в течение двух часов, тогда как в случае других лантаноидов используются их иодиды, калиевая соль лиганда и нагревание при 60-70°C в течение двух суток.
4. В работе активно используются разговорные выражения, которые не принято использовать при описании результатов исследований. Например, перемещение растворителя методом вакуумной конденсации автор называет «напариванием» (с. 69 диссертации и др.), а десольватацию, осуществляемую ступенчатым кипячением образца соединения в толуоле, именует «методом толуольного кипячения» (с. 63 диссертации и др.). В ряде случаев автор весьма специфически описывает цвета полученных соединений, например: «В указанных условиях кристаллизуется в виде травянисто-зелёных кристаллов комплекса **1-Nd·1.5thf**» (с. 58 диссертации) или «Комплекс $[{\text{Sm}(\text{Наспас})\text{I}]_4$ был выделен в виде чёрных зеленоватых пластинчатых кристаллов **7-Sm·Tol**» (с. 63-64 диссертации).

5. При описании эксперимента по синтезу соединения **4-Tb** на с 61 диссертации автор не конкретизирует какой именно эфир используется для проведения реакции. Это становится ясным только после прочтения главы «Результаты и обсуждение». При этом, к самой экспериментальной процедуре возникает вопрос: Для чего требуется перегрев диэтилового эфира в высоком вакууме до 60°C, если этот растворитель даже при стандартных условиях кипит при 34.6°C?
6. При описании фотофизических свойств комплексов сказано: «Рассчитанные квантовые выходы люминесценции **1-3-Tb** в растворе гораздо выше, чем в кристаллическом виде (3, 76 и 54% соответственно)...» (с. 85 диссертации и с. 14 автореферата). При этом, в диссертации не упоминается по какой методике определяли квантовые выходы люминесценции комплексов в растворах.

Высказанные замечания не снижают качества диссертационной работы и не затрагивают сути её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней. Диссертация О.А. Мироновой является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Международном томографическом центре СО РАН, Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Новосибирском институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Южном федеральном университете, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Проведённое исследование соответствует формуле специальности 1.4.1. Неорганическая химия: 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

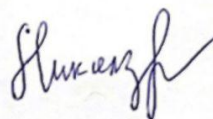
По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в журналах «Inorganic Chemistry», «New Journal of Chemistry», «Polyhedron» и «Координационная химия», соответствующих требованиям ВАК РФ к ведущим рецензируемым научным журналам. Результаты работы неоднократно обсуждались на тематических конференциях.

Диссертационная работа **«Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным β -дикетиминатным лигандом»** по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а её автор Миронова Ольга Александровна заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Отзыв о диссертации обсуждён и одобрен на заседании секции «Координационная химия» ученого совета ИОНХ РАН (протокол №4 от 17 августа 2023 г.).

Старший научный сотрудник Лаборатории химии координационных полиядерных соединений ИОНХ РАН, кандидат химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Никола́евский Станислав Александрович



22.08.2023 г.

119991, Москва, Ленинский проспект 31, ИОНХ РАН
+7(495)775-65-85 (доб. 4-02); sanikol@igic.ras.ru; info@igic.ras.ru

Подпись руки 
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным
отд. ИОНХ РАН 