

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертацию Мироновой Ольги Александровны
«Йодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов,
стабилизированные объемным β -дикетиминатным лигандом»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.1. Неорганическая химия»

Диссертация, представленная Мироновой О.А., является достаточно неклассической работой в области химии координационных соединений лантаноидов. Уникальность работы заключается в том, что в качестве объектов исследования были выбраны несимметричные комплексы как двух- так и трехвалентных лантаноидов, содержащие объемный β -дикетиминатный лиганд Наспас. Необходимо отметить, что комплексы лантаноидов стремятся к симметризации, поэтому получение несимметричных соединений является чрезвычайно сложной и актуальной задачей. Еще одной особенностью представленной работы является исследование как фотофизических свойств, так и реакционной способности получаемых новых соединений.

Хорошо известно, что узкополосная люминесценция лантаноидов, расположенная в зависимости от иона в ультрафиолетовом, видимом или инфракрасном диапазонах, находит применение в современных технологиях таких как дисплеи, лазеры, биовизуализация и другие области. Подбор лигандного окружения, обеспечивающего наибольшую эффективность люминесценции ионов для соответствующих применений, по-прежнему является актуальной задачей. Кроме того, наличие в исследуемых соединениях ионов Sm в степени окисления 2+ и халькогенид дианионов обуславливает высокий потенциал этих объектов в качестве многоэлектронных восстановителей.

Диссертационная работа Мироновой О.А. обладает классической структурой для кандидатских диссертаций и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, результаты и обсуждение, а также список литературы, составленный из актуальных работ – всего 178 источников.

Диссертация логически выстроена и написана грамотно. Такой результат достигается благодаря качественному введению и исчерпывающему литературному обзору, в котором обобщены и структурированы способы синтеза как непосредственно самих β -дикетиминатов, так и гомо- и гетеролептических комплексов двух- и трехвалентных лантаноидов на их основе.

В основе диссертационных исследований находится объемный β -дикетиминатный лиганд Наспас, стерические особенности которого позволяют получать несимметричные

комплексы лантаноидов. В качестве гетероанионов в структуры комплексов были введены анионные тиолатные (тиофенолятный и 2-пиридилтиолатный), галогенидные (I) и халькогенидные (Se^{2-} и Te^{2-}) лиганды. Цель, поставленная диссертантом в работе, а именно синтез подобного рода соединений и исследование их реакционной способности и фотофизических свойств, была успешно реализована Мироновой О.А. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, так как строение полученных соединений было установлено с применением современных методов исследования таких как рентгеноструктурный анализ, а фотофизические свойства комплексов изучены на высоком уровне, в частности определены квантовые выходы фотолюминесценции видимого диапазона как в растворе, так и в твердом состоянии, а также определены времена жизни возбужденных состояний.

Новизна диссертационного исследования Мироновой О.А. заключалась не только в получении и исследовании новых объектов, которые, безусловно, таковыми являются. Также впервые было показано, что β -дикетиминатный лиганд Наспас является «антенной», сенсibiliзирующей металл-центрированную люминесценцию Tb^{3+} . Обнаружена возможность восстановления Sm^{3+} до двухвалентного состояния селенидом калия, связанная со стерической загруженностью металлоцентра. Также была выявлена зависимость нуклеарности иодо- β -дикетиминатных комплексов Sm(II) от количества координированных молекул тетрагидрофурана.

Таким образом, следует заключить, что в диссертации Мироновой О.А. содержатся научные результаты, имеющие высокую степень актуальности, новизны и достоверности.

А именно:

(i) разработаны методики синтеза иодо- β -дикетиминатных и β -дикетиминат-тиолатных (SPh^- , SPy^-) комплексов ряда лантаноидов с различным ионным радиусом (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy), а также бессолеватных β -дикетиминат-тиофенолятных комплексов с катионами разных размеров (Nd и Tb);

(ii) изучены фотофизические свойства полученных иодо- β -дикетиминатных и β -дикетиминат-тиолатных комплексов в твердом виде и в растворе;

(iii) исследованы возможности получения моно- и дихалькогенидных β -дикетиминатных комплексов лантаноидов по реакциям ионного обмена;

(iv) изучена десольватация иодо- β -дикетиминатного комплекса Sm(II) и селективное выделение продуктов различной нуклеарности;

(v) проведено сравнение реакционной способности частично сольватированного и десольватированного иодо- β -дикетиминатных комплексов Sm(II) по отношению к источникам халькогена.

Вышеупомянутые результаты, опубликованные в ведущих Российских (Координационная химия) и зарубежных изданиях высокого квартиля (Polyhedron, New Journal Chemistry, Inorganic Chemistry), составляют основу диссертационной работы Мироновой О.А. Данная научно-квалификационная работа содержит сведения о взаимосвязи строения, фотофизических свойств и реакционной способности координационных соединений лантаноидов с объемными β -дикетиминатными лигандами, которые можно охарактеризовать как достижение в области координационной химии лантаноидов.

Необходимо отметить, что наряду с очевидными сильными сторонами работы, упомянутыми выше, в ней имеются некоторые недостатки. В частности, следует упомянуть следующие замечания:

(i) При рассмотрении факторов, обуславливающих различие в люминесцентном поведении при переходе от твердого состояния к раствору комплексов Tb^{3+} , содержащих тиолатные лиганды, авторы не принимают во внимание возможную диссоциацию (нестойкость) комплексов в растворах, связанную с наличием в их структуре мягкоосновных тиолатных лигандов.

(ii) Хорошо известно, что ион двухвалентного самария может проявлять $f-d$ люминесценцию, зависящую от лигандного окружения. В работе получен ряд новых соединений Sm^{2+} , однако отсутствуют какие-либо сведения об их люминесцентной активности.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции). Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия (по химическим наукам).

Таким образом, соискатель Миронова Ольга Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук (02.00.08 – химия элементоорганических соединений, 02.00.04 – физическая химия)

Старший научный сотрудник сектора комплексов редкоземельных элементов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт
металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук

Адрес места работы:

603950, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

Тел.: +7 (831) 435 4021; e-mail: ilichev@iomc.ras.ru

Ильичев Василий Александрович

28 августа 2023

Подпись сотрудника Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева
В.А. Ильичева удостоверяю:

Ученый секретарь ИМХ РАН
к.х.н. К.Г. Шальнова

