

## Отзыв официального оппонента

о диссертационной работе Уркасым кызы Самары «Синтез и физико-химическое исследование летучих комплексов металлов с метокси-замещенными бета-дикетонами и гетерометаллических комплексов на их основе», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа Уркасым кызы Самары посвящена синтезу, исследованию структуры и свойств комплексов металлов с метокси-замещенными  $\beta$ -дикетонатными лигандами и изучению возможности синтеза летучих гетерометаллических комплексов на их основе, а также получению тонких неорганических пленок химическим осаждением из газовой фазы. Интерес к получению и исследованию свойств гетерометаллических комплексов с органическими лигандами, которые можно транспортировать через газовую фазу, в значительной степени обусловлен возможностью их применения в качестве исходных соединений для получения многокомпонентных функциональных неорганических покрытий на больших поверхностях со сложным рельефом и на трубчатых и пористых объектах методом химического осаждения из газовой фазы (Metallorganic Chemical Vapor Deposition, MOCVD). Кроме того, летучесть таких соединений позволяет также получать молекулярные тонкопленочные материалы для изучения их оптических, магнитных, сенсорных и др. свойств, не используя растворные методы. Метокси-замещенные  $\beta$ -дикетонаты, имеющие донорные атомы в концевых заместителях лиганда, перспективны для получения новых гетерометаллических структур за счет дополнительной возможности связывания разных гомометаллических составляющих. В связи с вышеизложенным, **актуальность** настоящего диссертационного исследования не вызывает сомнений.

**Научна новизна** данной работы заключается в получении 32 новых комплексов с метокси-замещенными  $\beta$ -дикетонатными лигандами. Впервые проведено количественное исследование летучести ряда полученных гетерометаллических комплексов методом потока. Синтезирован и исследован новый летучий прекурсор для получения медно-палладиевых пленок методом MOCVD.

### **Практическая значимость.**

Двухъядерные и трехъядерные комплексы, полученные в данной работе, исследованы как прекурсоры для получения неорганических пленок методом MOCVD. Новый Cu-Pd комплекс рекомендован для осаждения пленок медно-палладиевых сплавов.

### **Объём и структура диссертации.**

Диссертационная работа включает в себя список использованных сокращений, введение, литературный обзор (глава 1), результаты и их обсуждение (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), заключение, основные результаты и выводы, список использованной литературы из 125 наименований, приложения. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста и включает 22 таблицы и 63 рисунка.

Во **введении** автор обосновывает актуальность темы исследования, приводит степень разработанности темы, формулирует цель работы, ставит конкретные задачи работы, обозначает научную новизну и практическую значимость работы, описывает методологию и методы диссертационного исследования, выдвигает выносимые на защиту положения, приводит информацию о своём личном вкладе в работу, апробации и степени достоверности результатов исследования, данные о публикациях и соответствии

специальности, структуре диссертации.

**Литературный обзор** хорошо согласуется с выбранной темой и посвящён синтезу и особенностям строения гомо- и гетерометаллических координационных соединений металлов с  $\beta$ -дикетонатными лигандами, а также летучих гомометаллических комплексов с функционализированными  $\beta$ -дикетонами. Приведены данные по известным гетерометаллическим комплексам с метокси-замещёнными  $\beta$ -дикетонатными лигандами. Отдельный раздел посвящён летучим гетерометаллическим соединениям с различными органическими лигандами.

В заключении к литературному обзору сделан вывод об актуальности темы настоящей диссертационной работы и сформулирована цель работы.

В главе **результаты и их обсуждение** проанализированы и систематизированы данные, полученные в результате диссертационного исследования. Приведены данные по синтезу и строению новых гомометаллических комплексов 3d-металлов, циркония(IV) и гетерометаллических Cu-Pd, M-Pb (M = Co, Ni, Cu), Cu-Ln комплексов с метокси-замещёнными  $\beta$ -дикетонатными лигандами. Методом рентгеноструктурного анализа достоверно установлено строение 20 полученных соединений. Состав остальных комплексов подтверждён косвенными методами (масс-спектрометрия, элементный анализ). Исследованы термические свойства и летучесть комплексов. Для отдельных соединений приведены данные магнитных измерений и рентгенофазового анализа (РФА). Раздел 2.3 диссертации посвящён возможности практического применения полученных гетерометаллических комплексов. Автором впервые продемонстрировано использование новых летучих трехъядерных гетерометаллических прекурсоров, содержащих только дикетонатные лиганды, в процессах CVD.

В **экспериментальной части** диссертационной работы приведены перечень используемых реактивов, описаны методики синтеза летучих гомо- и гетерометаллических комплексов с метокси-замещёнными  $\beta$ -дикетонатными лигандами и их характеристики. Кроме того, приведены условия осаждения и методы исследования многокомпонентных неорганических тонких пленок.

**Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационной работы** Уркасым кызы Самары не вызывают сомнений. Они подтверждаются системным подходом автора к синтезу координационных соединений, а так же изучению их свойств с помощью комплекса современных методов исследования. Использование современных научных представлений по рассматриваемой проблеме, а также согласованность результатов, полученных автором, с данными литературы дополнительно обеспечивают достоверность и обоснованность научных положений и выводов, выносимых на защиту.

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

1. На стр. 41 диссертации на рис. 17 приведено сравнение дифрактограмм полученных гомометаллических комплексов с фторированными и нефторированными лигандами. В тексте диссертации указано: «Дифрактограммы аморфных комплексов с фторированными лигандами представляют собой огибающие кривые основных групп пиков в дифрактограммах кристаллических нефторированных аналогов (рис. 17). Из этого можно предположить, что в твердом виде полученные комплексы  $M(L^3)_2$  как и  $M(L^2)_2$  состоят из димерных молекул.» Выводы о схожести строения соединений на основе приведенной дифрактограммы являются некорректными, поскольку они основываются на

только визуальном восприятии, математический анализ данных отсутствует. С другой стороны, автор утверждает, что соединения аморфные, т.е. они не должны отражать вовсе. Таким образом, не совсем понятно это аморфные или плохо закристаллизованные соединения.

2. Автор некорректно описывает строение ряда островных полиядерных соединений и координационных полимеров, называя структурные или мономерные фрагменты «молекулами». Тогда как молекулой является само соединение в целом, не зависимо от размерности упаковки. Приведу несколько примеров.

а) На стр. 56 диссертации приведено описание соединения 14: «Основной структурный мотив в данном соединении – цепочки чередующихся молекул с мостиковыми связями между атомами меди и кислорода метокси-групп комплекса палладия».

б) На стр. 67 при описании соединения 19: «Медный комплекс находится в центре комплекса и имеет *транс*-конфигурацию...Комплекс свинца имеет типичное непланарное строение...». Под словами «медный комплекс» и «комплекс свинца» подразумевается фрагмент, содержащий соответствующий металл.

в) На стр. 68 для соединения 20: «Рентгеноструктурный анализ монокристаллов новой фазы показал, что структурными единицами гетерокомплекса являются цепочки координационных полимеров из чередующихся молекул комплексов меди и свинца состава [*транс*-Cu(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>Pb(hfac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (20)».

3. Автор употребляет разговорные выражения и слова в тексте:

а) гетерометаллические комплексы автор называет «гетерокомплексы»;

б) вместо словосочетаний на стр. 60 – «никелевый комплекс», на стр. 62 – «свинцовый комплекс», на стр. 79 – «медный комплекс» следует употреблять комплекс никеля, свинца и меди, соответственно.

4. Присутствует еще ряд неточностей в используемой терминологии:

а) Автор классифицирует комплексы как «монометалльные» и «гетерометаллические». Термин «монометалльный», вероятно, является калькой с английского языка. В русском языке данные тип комплексов называется: «гомометаллические» (а не «монометалльные»).

б) На стр. 46 диссертации автор при описании соединений циркония(IV) называет их мономерными комплексами. Употребление определения «мономерный» в данном случае неверно, следует использовать термин «моноядерные».

в) На стр. 51 фразу «Атом свинца координирован четырьмя атомами кислорода...» следовало бы написать как «Атом свинца координирует четыре атома кислорода ...».

5. Есть ряд вопросов к части работы, касающейся магнитных измерений.

а) На стр. 66-67 диссертации приведены исследования магнитных свойств Pb-Co(Ni) гетерометаллических комплексов (раздел 2.2.4). Автор пишет, что «...для комплекса с Co наблюдается различный ход кривых при охлаждении и нагревании (рис. 41), которое указывает на фазовый переход». Разница в ходе кривых незначительна, поэтому в данном случае необходимо указать на графике (рис. 41, слева) погрешность измерений, так как не ясно различный ли это ход кривых, или просто погрешность измерений.

б) На стр. 81-82 описаны исследования магнитных свойств медно-лантанидных гетерометаллических комплексов (раздел 2.2.7). При описании свойств соединения 28 автор указывает, что «...положительные величины константы Вейса для La-комплекса

указывает на ферромагнитное взаимодействие между атомами меди». Однако, в данном случае вероятность обмена между атомами меди пренебрежимо мала, что подтверждается величиной постоянной Вейса с учетом её погрешности.

в) Автор приводит расшифровку не для всех величин, использующихся в описании магнитных свойств, например таких как,  $\mu_{эфф}^{полн}$ ,  $\mu_{эфф}^{3d}$ ,  $n_e^0$ .

б. В экспериментальной части диссертации не приведены выходы для гетерометаллических комплексов с  $\beta$ -дикетонатами металлов (раздел 3.3.).

Высказанные замечания не подвергают сомнению общую положительную оценку диссертационной работы и не затрагивают сути большинства её результатов, выводов и положений, выносимых на защиту.

**Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней.**

Диссертация Уркасым кызы Самары является законченным фундаментальным научным трудом. Автореферат и публикации автора полностью отражают основное содержание диссертации.

По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, в изданиях, индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и входящих в рекомендованный ВАК РФ список, из них 4 – в рецензируемых российских журналах и 3 – в рецензируемых зарубежных журналах. В частности, в журналах Journal of Organometallic Chemistry, Журнал структурной химии, Journal of Coordination Chemistry, Vacuum.

Рецензируемая работа на соискание степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержатся решения **научных задач** по разработке методов синтеза координационных соединений металлов с метокси-замещенными  $\beta$ -дикетонатными лигандами и изучению возможности синтеза летучих гетерометаллических комплексов на их основе, а также получению тонких неорганических пленок химическим осаждением из газовой фазы. Представленные данные имеют важное значение для развития неорганической химии. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при проведении научных исследований в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Южном федеральном университете, Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Проведённое исследование соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе; 3. Химическая связь и строение неорганических соединений. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

Диссертационная работа Уркасым кызы Самары «Синтез и физико-химическое исследование летучих комплексов металлов с метокси-замещенными бета-дикетонами и гетерометаллических комплексов на их основе» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует критериям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук в соответствии с пунктами 9-14 Положения о присуждении ученых степеней (утверждено

Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в действующей редакции), а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Старший научный сотрудник  
Лаборатории химии координационных полиядерных соединений  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
кандидат химических наук  
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна  
14.01.2020

Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект 31;  
Телефон: +7(495)955-48-17; E-mail: [kamphor@mail.ru](mailto:kamphor@mail.ru)

