

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Мироновой Ольги Александровны

«Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным β -дикетиминатным лигандом», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.1 – Неорганическая химия

Интерес к химии редкоземельных элементов обусловлен высоким прикладным потенциалом их соединений. В частности, благодаря присутствию f-электронов лантаноиды проявляют уникальную люминесценцию с узкими характеристичными полосами эмиссии f-f переходов в ближней ИК-области, что находит применение в лазерных установках и производстве оптоволокна. В ходе новых поисковых работ в фокусе внимания оказываются соединения, в которых лантаноиды находятся в нетипичном лигандном окружении, например, тяжёлого халькогенид аниона, что перспективно для создания люминесцентных и магнитных материалов. Получение подобных соединений и изучение их свойств остаётся нетривиальной задачей. Один из способов ее решения заключается в использовании вспомогательных лигандов, которые занимают место в координационной сфере, однако сами не участвуют в реакциях металлоцентра. Перспективными в этом отношении являются β -дикетиминатные комплексы, в частности комплексы лантаноидов с лигандом Nacnac ($\{CH(CMeNDipp)_2\}^-$). Помимо собственно стабилизации комплексов лантанидов с халькогенами, ценной представлялась возможность использования выбранного β -дикетимината для возбуждения люминесценции лантаноидов и сочетание антенных свойств β -дикетимината и халькогенид аниона в одном соединении. Вместе с тем, в литературе такие соединения практически не известны. В этой связи поиск путей получения β -дикетиминатных комплексов лантаноидов, содержащих иодидные и халькоген-донорные лиганды, изучение их свойств является актуальной задачей.

В ходе диссертационного исследования Миронова Ольга Александровна поставила перед собой цель, предполагающую разработку методов синтеза β -дикетиминатных комплексов лантаноидов, содержащих иодидные и халькоген-донорные лиганды, изучение их состава, строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств, в том числе определение взаимосвязи между содержанием ТГФ в иодо- β -дикетиминатных комплексах Sm(II), их строением и реакционной способностью.

Достижение поставленной цели предполагало решение ряда взаимосвязанных задач, в том числе:

- поиск путей получения иодо- β -дикетиминатных и β -дикетиминат-тиолатных (SPh^- , SPy^-) комплексов лантаноидов с разным ионным радиусом (Nd, Sm, Gd, Tb, Dy), а также бессольватных β -дикетиминат-тиофенолятных комплексов с катионами разных размеров (Nd и Tb);
- исследование фотофизических свойств новых иодо- β -дикетиминатных и β -дикетиминат-тиолатных комплексов в твёрдом виде и в растворе;
- разработка методов синтеза моно- и дихалькогенидных β -дикетиминатных комплексов лантаноидов с использованием реакций ионного обмена;
- изучение процесса десольватации иодо- β -дикетиминатного комплекса Sm(II) и селективное выделение продуктов разной нуклеарности;
- выявление различий в реакционной способности сольватированных и не содержащих сольватных молекул иодо- β -дикетиминатных комплексов Sm(II) по отношению к источникам халькогена.

С поставленными задачами Ольга Александровна справилась блестяще, фактически, подняв на новый уровень понимание химии β -дикетиминатных комплексов лантаноидов, содержащих иодидные и халькоген-донорные лиганды, и выявив множество корреляций структур-свойство. Если характеризовать работу в целом, то она выполнена на высочайшем уровне, полученные в ней результаты носят новаторский и пионерский характер в области координационной химии лантаноидов, выявленные закономерности важны для понимания взаимосвязи состава, строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств β -дикетиминатных комплексов лантаноидов.

Рецензируемая диссертация имеет следующую структуру: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение собственных результатов, состоящее из трех разделов, затем следуют краткое заключение, основные результаты и выводы. Завершают работу список цитируемой литературы и приложения. Общий объем диссертации 148 страниц с приложениями, список цитируемой литературы содержит 178 наименований.

Литературный обзор посвящен известным β -дикетиминатным комплексам Ln(II), Ln(III) разного состава и строения. В обзоре, в том числе, обсуждаются данные о способах получения и строения исходных β -дикетиминов, их солей с щелочными металлами и комплексов лантаноидов, рассмотрены β -дикетиминатные комплексы трёхвалентных и двухвалентных лантаноидов.

В следующей главе описаны методики синтеза всех представленных в работе соединений и данные об их характеристизации методами ИК-спектроскопии, порошковой дифракции, рентгеноструктурного, элементного и термогравиметрического анализа. Изученные в работе соединения неустойчивы к действию кислорода и влаги воздуха, поэтому все синтезы и исследования комплексов проводились в инертных условиях. Синтезы и экспериментальные манипуляции соединений описаны скрупулезно, со множеством деталей, так, как это может сделать только влюбленный в свою работу химик. Вопросы к характеристизации продуктов нет.

Основная часть диссертационной работы Ольги Александровны посвящена изложению и обсуждению результатов, полученных при решении сформулированных в диссертации задач. Автором работы проведено крупное систематическое исследование, в результате которого предложен подход к синтезу иодо- β -дикетиминатных и β -дикетиминат-тиолатных комплексов Ln(III). Ценна работа насыщенностью экспериментальных деталей, относящихся к выделению и характеристизации соединений, подробным рассмотрением молекулярных структур и подробным обсуждением фотофизических свойств.

В работе впервые показано, что реакции ионного обмена являются удобным и универсальным методом получения иодо- β -дикетиминатных и β -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов. Установлено, что уменьшение радиуса катиона приводит к искажению геометрии иодидных комплексов и уходу одной молекулы THF. Аналогичное влияние оказывает использование недонорного растворителя при кристаллизации.

Автором впервые определены положения триплетных уровней, присущих β -дикетиминатным и тиолатным (SPh, 2-SPy) лигандам, и установлено, что данные лиганды могут служить антеннами разной эффективности для ионов Tb³⁺ и Dy³⁺, излучающих в видимой области. Установлено, что геометрия соединений оказывает большее влияние на эффективность люминесценции тиофенолятных комплексов Tb, чем удаление координированных молекул THF.

Найдено, что частично сольватированные комплексы [Sm(Nacnac)I(THF)₂] образуются селективно в реакции K(Nacnac) и SmI₂ в THF; при проведении реакции в толуоле с добавлением THF всегда образуется смесь продуктов с комплексом [Sm(Nacnac)₂] в качестве основного компонента. В то же время, показано, что частичное удаление THF из комплекса [Sm(Nacnac)I(THF)₂] приводит к ступенчатой олигомеризации с образованием комплексов типа [Sm(Nacnac)I]_x(THF)_y, где x = 2, 3; y

= 1; x = 4, y = 0, 2. Формы с промежуточным содержанием THF могут быть получены при добавлении этого растворителя к полностью десольватированному комплексу $[\text{Sm}_4(\text{Nacnac})_4\text{I}_4]$. Данный комплекс, как его сольватированные аналоги имеют редкое плоское строение остова тяжёлых атомов $\{\text{SmI}\}_x$ с отклонением атомов самария и иода от плоскости не более 0.15 Å.

Впервые показано, что свойства многоэлектронных восстановителей способны проявлять полиядерные комплексы $[\text{Sm}_3(\text{Nacnac})_3\text{I}_3(\text{THF})]$ и $[\text{Sm}_4(\text{Nacnac})_4\text{I}_4]$. При окислении $[\text{Sm}_4(\text{Nacnac})_4\text{I}_4]$ источником халькогена (SePPh_3 или TePnBu_3) происходит фрагментация комплекса и перераспределение иодидных лигандов; при частичном окислении $[\text{Sm}_3(\text{Nacnac})_3\text{I}_3(\text{THF})]$ комплекс присоединяет дителлуридный фрагмент в виде мостикового лиганда. Ценность данных изысканий в том, что они позволили впервые получить β -дикетиминатные комплексы самария с дихалькогенидными мостиками $\mu^3\text{-Se}^{2-}$, $\mu^3\text{-Te}^{2-}$, $\mu\text{-Te}_2^{2-}$.

Работа Мироновой Ольги Александровны вносит заметный вклад в развитие химии β -дикетиминатных комплексов лантаноидов, содержащих иодидные и халькоген-донорные лиганды, она открывает возможность реализации направленного синтеза целого ряда иодидных, тиолатных и халькогенидных комплексов лантаноидов, стабилизированных объемными β -дикетиминатными лигандами. Суммарно было охарактеризовано 29 новых β -дикетиминатных комплексов лантаноидов с галогенидными и халькоген-донорными лигандами. Все результаты рентгеноструктурных исследований новых соединений включены в Кембриджскую базу структурных данных. Диссертационная работа Ольги Александровны может быть отнесена к числу образцовых в области координационной химии, поскольку не так часто в наше время встречается подробнейшее обсуждение влияния экспериментальных условий на структуры полученных комплексов лантаноидов. Безусловно, это обусловлено влиянием химической школы высокого уровня, в которой была выполнена данная работа.

Достоверность полученных в работе результатов не вызывает сомнений, все они достаточно подобно изложены в экспериментальной части. Автором проделано крупное систематическое исследование, продемонстрировавшее высокую квалификацию автора, мастерское и целенаправленное использование спектральных методов, рентгеноструктурного анализа и целого ряда других методов, умение анализировать массивы сложных экспериментальных данных.

Основные результаты работы в полной степени отражены в научной печати. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в журналах, рецензируемых Web of Science и Scopus, из них 3 статьи в международных журналах и 1 статья в российском журнале. Опубликованы тезисы 9-ти докладов на российских и международных конференциях. Основные теоретические положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми. Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа тщательно подготовлена; количество опечаток в ней не велико, также как и неудачных выражений, таких как “заметных магнитных свойств”, “невероятно объёмными”, “задепонированы”. Замечаний по диссертации нет, целесообразно лишь задать вопросы дискуссионного характера. Во введении сказано, что “необычное связывание лантаноида и тяжёлого халькогена перспективно для создания люминесцентных и магнитных материалов”, в то же время далее в работе говорится, что “все соединения РЗЭ, включенные в работу, чувствительны к влаге и воздуху”. Вопрос, целесообразно ли на такой элементной базе создавать люминесцентные материалы?

Существует ли альтернатива THF для проведения синтезов описанных в работе соединений? Что известно о применении 2-Ме-THF в синтезе комплексов лантанидов, насколько он легче удаляется из комплексов по сравнению с THF и перспективно ли использование 2-Ме-THF для получения десольватированных систем?

В заключении следует подчеркнуть, что диссертационная работа Мироновой Ольги Александровны «Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объёмным β -дикетиминатным лигандом» полностью соответствует требованиям ВАК России. Данная работа, выполненная в области координационной химии, внесла существенный вклад в разработку методов синтеза β -дикетиминатных комплексов лантаноидов, содержащих иодидные и халькоген-донорные лиганды, изучение их состава, строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств; определение взаимосвязи между содержанием сольватных молекул в иодо- β -дикетиминатных комплексах Sm(II), их строением и реакционной способностью. Считаю, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационное исследование соответствует критериям раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства

Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор Миронова Ольга Александровна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. – Неорганическая химия.

Отзыв подготовил

Заместитель директора по научной работе, заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

Третьяков Евгений Викторович

Адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)
Российская Федерация, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.
Тел.: +7 499 137-29-44
e-mail: tretyakov@ioc.ac.ru

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова удостоверяю
Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.
e-mail: ikk@ioc.ac.ru

И. К. Коршевец

22 августа 2023 г.

