

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию 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 ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

Гетерометаллические летучие комплексы металлов, способные к переносу через газовую фазу, представляют значительный интерес в связи с возможностью их использования для получения многокомпонентных функциональных неорганических покрытий на поверхностях со сложным рельефом и на трубчатых и пористых объектах методом химического осаждения из газовой фазы. Кроме того, применение летучих комплексов металлов позволяет получать молекулярные тонкопленочные материалы для изучения их оптических, магнитных, сенсорных и др. свойств, без использования растворных методов.

На фоне большого массива летучих монометаллических комплексов ряд устойчивых гетерометаллических комплексов с органическими лигандами, т.е. как раз тех, что необходимы для получения содержащих различные металлы пленок, весьма ограничен. Опыт исследований предыдущих лет подсказывает, что для расширения ряда необходимых летучих гетерометаллических комплексов необходимо концентрироваться на разработке синтеза и изучении свойств специальных  $\beta$ -дикетонатных комплексов металлов, в которых лиганд помимо собственно дикетонатной содержит дополнительные функциональные группы. Разумным выбором такой группы служит в достаточной степени химически инертная метокси-группа, атом кислорода которой способен координироваться ионами металлов и, таким, образом способствовать формированию гетерометаллических комплексов. Вместе с тем, если обратиться к литературе, то до выполнения диссертационного исследования Уркасым Кызы Самарой химия летучих комплексов на основе  $\beta$ -дикетонатов, содержащих метокси-группу в концевом заместителе, была относительно мало



исследованной областью. Фактически были известны несколько комплексов Ce(IV), Pd(II), Pt(II), Cu(II) и Ba(II), для которых приведены только данные о кристаллической структуре (за исключением комплексов бария) и данные термогравиметрического анализа (ТГА). При этом было описано только 2 гетерометаллических комплекса, содержащих метокси-замещенный дикетонат. В связи с этим, разработку способов получения и исследование летучих комплексов металлов с метокси-замещенными  $\beta$ -дикетонами, создание гетерометаллических комплексов на их основе и выявление характеристик переноса этих комплексов в газовой фазе, равно как и структуры образующихся в ходе химического осаждения пленок следует считать актуальной задачей.

С целью ее решения Самара Уркасым Кызы выполнила крупномасштабное исследование в области неорганической химии дикетонатных комплексов металлов, нацеленное на разработку новых методов синтеза комплексов металлов с метокси-замещенными  $\beta$ -дикетонатными лигандами, провела исследование их структуры и свойств, а также изучение возможности синтеза летучих гетерометаллических комплексов на их основе и получение тонких неорганических пленок химическим осаждением из газовой фазы.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих взаимосвязанных задач. Необходимо было:

- 1) реализовать синтез новых комплексов Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Zr(IV) с монометокси-замещенными  $\beta$ -дикетонатами и провести их физико-химическое исследование;
- 2) разработать способы получения гетерометаллических комплексов, провести изучение их состава, структуры, летучести и термической устойчивости;
- 3) изучить состав и морфологию неорганических пленок, образующихся из гетерометаллических комплексов методом MOCVD.

В ходе проведенного исследования все поставленные в работе задачи были полностью решены. Было проведено комплексное исследование ряда комплексов, в том числе гетерометаллических, с метокси-замещенными дикетонатными лигандами. Получено 32 новых комплекса, в том числе 20 монометалльных комплексов  $ML_n$ ,  $n = 2-4$ ,  $M = Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), La(III), Zr(IV)$ ; и 12 гетерометаллических комплексов Cu-M,  $M = Pb, Pd, Ln, Pb-Co(Ni)$ . Определена кристаллическая структура для 20 соединений.



Получены высокоценные данные о закономерностях образования летучих гетерометаллических соединений и их свойствах, которые вносят существенный вклад в развитие химии летучих координационных соединений.

Рецензируемая диссертация имеет следующее формальное построение: введение, литературный обзор, обсуждение собственных результатов, состоящее из нескольких разделов, экспериментальная часть, заключение, выводы. Работа изложена на 120 страницах, не считая приложения, список цитируемой литературы содержит 125 ссылок.

Литературный обзор охватывает имеющиеся литературные данные по синтезу и исследованию структуры, физико-химических свойств комплексов металлов первого переходного ряда, лантаноидов, щелочных и щелочноземельных металлов с  $\beta$ -дикетонами. В обзоре рассмотрены корреляции между наличием и структурой концевых заместителей в  $\beta$ -дикетонатном лиганде и свойствами комплексов. Основное внимание уделено рассмотрению летучих гетерометаллических комплексов, в том числе редких примеров гетерометаллических комплексов с  $\beta$ -дикетонатами, содержащих  $\text{OCH}_3$ -группу. Структура обзора хорошо продумана; по причине своей полноты (более 25 стр., >100 ссылок), тщательности анализа литературных данных и синтетических процедур, сделанным в итоге заключениям он, безусловно, будет широко востребован химиками-неорганиками, работающими в области дизайна и практических приложений летучих гетерометаллических комплексов.

В основной части диссертационной работы Самарой Уркасым Кызы проведено комплексное исследование ряда монометальных и гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными дикетонатными лигандами. Получено 32 новых комплекса, включая 12 гетерометаллических комплексов  $\text{Cu-M}$ ,  $\text{M=Pb, Pd, Ln, Pb-Co(Ni)}$ . Определена кристаллическая структура для 20 соединений. Установлено, что монометальные комплексы  $\text{ML}_n$  имеют биядерное молекулярное строение, за исключением мономерных комплексов циркония(IV). Показано, что при получении гетерометаллических комплексов из двух монометальных может происходить обмен лигандами и изомеризация исходных субстратов. Установлено, что строение исходного монометального комплекса определяют состав и структуру гетерометаллического комплекса. При исследовании продуктов



сокристаллизации в Cu-Pb системе, выявлено, что увеличение объема концевых заместителей, а также числа метокси-групп в  $\beta$ -дикетонатном лиганде приводит к уменьшению степени олигомерзации гетерометаллических комплексов. Показано, что в структуре Cu-Pb, Cu-Ln гетерометаллических комплексов с диметокси-замещенными  $\beta$ -дикетонатными лигандами только одна метокси-группа участвует в образовании мостиковых связей.

Показано, что практически все гетерометаллические комплексы обладают достаточной для переноса через газовую фазу летучестью и термической устойчивостью. При этом в гетерометаллических соединениях Cu-Pb с увеличением числа метокси-групп в  $\beta$ -дикетонатном лиганде термическая устойчивость комплексов снижается. Установлено, что из двухъядерного гетерометаллического комплекса  $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$  в диапазоне температур осаждения 250-400 °С получаются медно-палладиевые пленки состава 1:1. Из трехъядерных комплексов  $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$ , где M = Ni или Co, образуются многокомпонентные пленки  $\text{CoO}+\text{PbF}_2$  и  $\text{NiO}+\text{NiPbF}_6$ .

В целом, представленная работа может служить образцом оформления, тщательности описания синтетических процедур и характеристики веществ. Исследование Уркасым Кызы Самары выполнено на высочайшем экспериментальном уровне с привлечением современных физико-химических методов. Полученные комплексы были охарактеризованы следующими физико-химическими методами: рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализ, элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ , инфракрасная спектроскопия, комплексный термический анализ (КТА) (термогравиметрия–дифференциально-термический анализ, ТГ-ДТА). Для некоторых комплексов был проведен масс-спектрометрический анализ и исследование термолиза. Также были исследованы магнитные свойства комплексов на установке типа «Весы Фарадея». Полученные пленки были исследованы методами РФА, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомноабсорбционной спектрометрии (ААС).

Основные результаты работы в достаточной степени отражены в научной печати. По материалам диссертации опубликовано 7 статей в изданиях,



индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и входящих в рекомендованный ВАК РФ список, а также опубликованы тезисы 7 (семи) докладов, представленных 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.

Что касается замечаний по работе и вопросов дискуссионного характера, то их несколько.

1. В работе для получения гетерометаллических структур выбор сделан в пользу метокси-замещённых  $\beta$ -дикетонатных лигандов. Является ли этот выбор наиболее оптимальным? Не лучше ли было для выхода на гетерометаллические комплексы сконцентрироваться на использовании  $\beta$ -дикетонатных лигандов, несущих заведомо более сильные донорные группировки, например, пиридинильные или пиридинильные?

2. В диссертационной работе представление данных магнитных измерений лучше было сделать в виде зависимостей  $\mu_{\text{эфф}}(T)$  или  $\chi T(T)$ , а не температурных зависимостей обратной магнитной восприимчивости. Первый вариант общепринят для описания парамагнетиков, он дает наглядное представление об асимптотиках, и, в определенных случаях, о доминирующих обменных взаимодействиях. Следует также обратить внимание, что для комплекса  $[(\text{Ln}(\text{L}^4)_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$  величина  $\mu_{\text{эфф}} = 1.66 \mu_{\text{в}}$  гораздо меньше чисто-спинового значения, которое следует ожидать исходя из состава комплекса; для комплекса  $[(\text{Gd}(\text{L}^4)_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$ , наоборот, экспериментально наблюдаемая величина  $\mu_{\text{эфф}} = 11.89$  слишком велика. В результате аппроксимации экспериментальных зависимостей с использованием уравнения Кюри-Вейса, были получены отрицательные значения константы Вейса для  $[(\text{Pr}(\text{L}^4)_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$  и  $[(\text{Gd}(\text{L}^4)_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$ , и положительное значение для  $[(\text{Ln}(\text{L}^4)_2\text{dpm})_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$ . Далее автор делает вывод о том, что "такое разнообразие вполне соответствует принципу: чем ближе расположены два парамагнитных центра, тем больше они должны быть в антипараллельных спиновых состояниях." На самом деле, обменное взаимодействие между спинами определяется множеством



факторов; автору работы полезно ознакомиться с ними, например, в книге Koichi Itoh and Minoru Kinoshita «Molecular Magnetism: New Magnetic Materials».

3. Экспериментальная часть диссертации выполнена весьма тщательно и на современном уровне. В то же время, без каких-либо объяснений автор для ряда соединений приводит ряд элементных анализов с расхождением по содержанию углерода между найденным и рассчитанным значениями, существенно превышающим допустимое.

4. Местами в диссертации встречаются опечатки и неудачные выражения. Стоят упоминания, например, выражения

“атом железа координирован четырьмя атомами кислорода от двух дикетонатных лигандов” (вместо: атом железа координирует четыре атома кислорода двух дикетонатных лигандов);

“в спектрах ЯМР в растворе наблюдается только один набор сигналов, что свидетельствует о такой динамике атомов в молекуле, что некоторые или все атомы обмениваются эквивалентными по симметрии позициями” (вместо: во временной шкале ЯМР в молекуле реализуются быстрые конформационные переходы);

на стр. 49 “среди первичных газообразных продуктов термолиза наблюдаются как молекулярные, так и радикальные”, хотя на рисунках, иллюстрирующих составы газовых фаз, приведены только катионы.

Сделанные по работе замечания не влияют на высокую итоговую оценку работы. В диссертационном исследовании получены сведения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, имеющее большое значение для химии и практических приложений летучих комплексов металлов. Работа Уркасым Кызы Самара «СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С МЕТОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕТА-ДИКЕТОНАМИ И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ» полностью соответствует современным требованиям ВАК России, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук; по своей актуальности, научной новизне и практической значимости она соответствует критериям раздела II "Положения о присуждении ученых степеней", утвержденного постановлением Правительства



Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. Автор диссертации, УРКАСЫМ  
КЫЗЫ Самара, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата  
химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заместитель директора по научной работе,  
заведующий лабораторией  
изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Новосибирского института органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова  
Сибирского отделения Российской академии наук

Доктор химических наук

Третьяков Евгений Викторович

13 января 2020 г.

Контактные данные:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский  
институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения  
Российской академии наук (НИОХ СО РАН)  
Российская Федерация. 630090. г. Новосибирск,  
проспект Академика Лаврентьева, д.9  
e-mail: [tretyakov@nioch.nsc.ru](mailto:tretyakov@nioch.nsc.ru) / 8(383) 330-91-71

Подпись д.х.н. Е.В. Третьякова заверяю.

Н,

Бредихин Роман Андреевич