

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 003.051.01 НА БАЗЕ
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института неорганической химии имени А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук, МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ПО ДИССЕРТАЦИИ **Уркасым кызы Самары**
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 29 января 2020 года № 1

О присуждении *Уркасым кызы Самаре*, гражданке Кыргызской Республики ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «*Синтез и физико-химическое исследование летучих комплексов металлов с метокси-замещенными бета-дикетонами и гетерометаллических комплексов на их основе*» в виде рукописи по специальности 02.00.01 – неорганическая химия (химические науки) принята к защите 16 октября 2019 г., протокол № 18 диссертационным советом Д 003.051.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), (630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 № 105/нк).

Соискатель *Уркасым кызы Самара*, 1986 года рождения, в 2016 году окончила обучение в магистратуре ФГБОУ ВО «Новосибирского национального исследовательского государственного университета» по специальности – химия. С 2016 года по настоящее время соискатель является аспирантом ИНХ СО РАН. На данный момент соискатель работает в должности младшего научного сотрудника в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН.

Диссертация выполнена в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений в ИНХ СО РАН.

Научный руководитель – кандидат химических наук *Крисюк Владислав Владимирович* работает в лаборатории химии летучих координационных и металлорганических соединений ИНХ СО РАН в должности старшего научного сотрудника.

Официальные оппоненты:

– *Третьяков Евгений Викторович*, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией изучения нуклеофильных и ион-радикальных реакций ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск;

– *Зорина-Тихонова Екатерина Николаевна*, гражданка Российской Федерации, кандидат химических наук, старший научный сотрудник ФГБУН Института

общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова» г. Москва, в своем **положительном заключении**, утверждённом проректором д.ф.-м.н. Андреем Анатольевичем Федяниным, составленном главным научным сотрудником кафедры неорганической химии д.х.н., профессором Кузьминой Наталией Петровной, указала, что «...диссертация Уркасым кызы Самары является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная задача, в рамках которой были синтезированы, исследованы структуры и свойства комплексов металлов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами, что позволило получить летучие гетерометаллические комплексы на их основе и использовать их при получении тонких неорганических пленок химическим осаждением из газовой фазы, что является вкладом в современную неорганическую химию и материаловедение. Что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а ее автор Уркасым кызы Самара заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук».

Отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 9 от 23 декабря 2019 г.

По теме диссертации соискатель имеет 7 работ (3 – в рецензируемых зарубежных и 4 – в российских рецензируемых журналах). Все журналы входят в перечень журналов, индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Общий объем опубликованных работ составляет 60 стр. (3,49 печ. л.), 7 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Krisyuk V., Baidina I., Turgambaeva A., Urkasym kyzy S., Korolkov I., Koretskaya T., Igumenov I. Structure and thermal properties of Pb(II) complex with functionalized β -diketonate // *J. Organomet. Chem.* – 2016. – V. 819. – P.115-119.
2. Krisyuk V.V., Urkasym kyzy S., Rybalova T.V., Baidina I.A., Korolkov I.V., Chizhov D.L., Bazhin D.N., Kudyakova Y.S. Isomerization as a tool to design volatile heterometallic complexes with methoxy-substituted β -diketonates // *J. Coord. Chem.* – 2018. – V.71, N.14. – P. 2194-2208.
3. Уркасым кызы С., Крисюк В.В., Тургамбаева А.Е., Байдина И.А., Комаров В.Ю., Кортаев Е.В., Корольков И.В. Метокси-замещенные β -дикетонаты переходных металлов: синтез и свойства // *Журн. структур. химии.* – 2019. – Т. 60, №10. – С. 1701-1713.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило 5 отзывов. Все отзывы положительные, 2 – с замечаниями. Отзывы поступили от: *д.х.н., профессора Гиричева Георгия Васильевича*, заведующего кафедрой физики

Ивановского государственного химико-технологического университета, г. Иваново; *к.х.н, доцента Тимошкина Алексея Юрьевича*, профессора с возложением исполнения обязанностей заведующего кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургского государственного университета», г. Санкт-Петербург; *к.х.н Балашиовой Татьяны Виларьевны*, старшего научного сотрудника ФГБУН Института металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород; *д.х.н. Бургарт Янины Вальеревны*, ведущего научного сотрудника ФГБУН Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург; *д.х.н. Гатилова Юрия Васильевича*, ведущего научного сотрудника ФГБУН Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск.

Большинство замечаний к автореферату носят уточняющий характер. Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Уркасым кызы С. **полностью соответствует** требованиям, которые ВАК РФ предъявляет к кандидатским диссертациям, а ее автор Уркасым кызы С. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в области синтеза, исследования свойств координационных соединений с хелатными лигандами и получения неорганических материалов на их основе. Данные компетенции подтверждаются наличием публикаций оппонентов и сотрудников ведущей организации в данной области исследований.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

– *впервые получены 32 новых комплекса с метокси-замещенными бета-дикетонатными лигандами: 20 гомометаллических монометокси-замещенных комплексов Mn(II), Mn(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), La(III), Zr(IV) и 12 гетерометаллических комплексов, содержащих комбинации металлов Cu-Pd, Pb-Co(Ni) и Cu-M, M = Pb, Ln с моно-(R¹C(O)CHC(O)R², где R¹ = C(CH₃)₂OCH₃, R² = CH₃ (L¹); ¹Bu (L²); CF₃(L³)) и диметокси-замещенными (R¹=CR'(OCH₃)₂, R'=H (L⁴), CH₃ (L⁵), R²=CF₃) бета-дикетонатными лигандами;*

– *определены кристаллические структуры 20 комплексов, показано, что наличие дополнительных донорных метокси-групп в бета-дикетонатном лиганде и увеличение их числа приводит к образованию гетерометаллических комплексов дискретной или цепочечной структуры;*

– *установлено, что все полученные гомометаллические и гетерометаллические комплексы с метокси-замещенными бета-дикетонатными лигандами являются летучими и сублимируются в вакууме без разложения;*

– *проведено количественное исследование летучести полученных гетерометаллических комплексов методом потока;*

– *при изучении сокристаллизации метокси-замещенных комплексов меди Cu(L¹)₂, Cu(L³)₂, Cu(L⁴)₂, Cu(L⁵)₂ с гексафторацетилацетонатом свинца выявлено, что состав и структура гетерометаллических комплексов зависит от числа метокси-групп в лиганде исходного гомометаллического комплекса. Увеличение объёма концевых заместителей в сочетании с наличием метокси-групп в лиганде*

уменьшает степень олигомеризации и снижает термическую устойчивость гетерометаллических комплексов;

– при изучении сокристаллизации диметокси-замещенных комплексов меди $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$, $\text{Cu}(\text{L}^5)_2$ с дипивалоилметанатами лантаноидов $\text{Ln}(\text{dpm})_3$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}$, показано, что две смежные метокси-группы в заместителе лиганда участвуют в образовании гетерометаллических комплексов состава $[(\text{Ln}(\text{L}^4)_2(\text{dpm}))_2\text{Cu}(\text{dpm})_2]$. Эти соединения являются линейными координационными полимерами, в которых чередуются димерные гетеролигандные Ln-содержащие и медный комплексы, связанные смежными мостиковыми метокси-группами;

– получены многокомпонентные неорганические пленки из $[\text{Pd}(\text{L}^3)_2\text{Cu}(\text{hfac})_2]$ и $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) гетерометаллических комплексов методом химического осаждения из газовой фазы;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– получена фундаментальная информация о кристаллической структуре, летучести, термических и магнитных свойствах гомометаллических и гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами;

– обнаружено, что большинство полученных гомометаллических комплексов с монометокси-замещенными лигандами образуют димеры в кристаллическом состоянии за счет мостиковых связей с участием атомов кислорода как хелатных, так и метокси-групп;

– установлено, что соединения $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ имеют биядерное строение. Кристаллы комплексов $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{La}(\text{III})$ образованы центросимметричными димерами. В комплексе $\text{Pb}(\text{II})$ димеры упакованы в слои за счет мостиковых связей с участием атомов кислорода метокси-групп. Комплексы $\text{Zr}(\text{IV})$ образуют кристаллы с островной структурой на основе тетракис-дикетонатных молекул, где все метокси-группы лигандов остаются свободными;

– установлено, что, согласно данным масс-спектрометрии, комплексы переходных металлов и свинца с фторированным лигандом L^3 сублимируются в виде димеров, а с нефторированными L^2 – в виде мономеров;

– показано, что в летучих трехъядерных гетерометаллических комплексах состава $[\text{Pb}(\text{L}^3)_2\text{M}_2(\text{hfac})_4]$, где $\text{M} = \text{Co}$ или Ni , металлические центры связаны мостиковыми атомами кислорода, как хелатных так и метокси-групп;

– показано, что структура и термические свойства полученных гетерометаллических соединений зависят от числа метокси-групп в лиганде.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

– полученные данные о кристаллической структуре, летучести, термических и магнитных свойствах комплексов могут быть использованы как справочные при синтезе новых соединений и материалов на их основе;

– данные рентгеноструктурного анализа синтезированных комплексов депонированы в Кембриджской кристаллографической базе данных и являются общедоступными;

– установлено, что из двухъядерного медь-палладиевого комплекса получают медно-палладиевые пленки с постоянным соотношением металлов ~1:1 в диапазоне температур осаждения 250-400°C;

– показано, что из трехъядерных кобальт-свинцовых и никель-свинцовых комплексов получают многокомпонентные пленки $\text{CoO} + \text{PbF}_2$ и $\text{NiO} + \text{NiPbF}_6$.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

Достоверность представленных результатов определяется высоким методическим уровнем проведения работы, надежностью использованных методик, и основывается на согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов. Информативность и достоверность основных результатов работы подтверждается их публикациями в рецензируемых отечественных и международных научных специализированных журналах.

Личный вклад автора в работу заключается в поиске и анализе литературных данных в области выполняемых исследований, проведении описанных в экспериментальной части синтезов гомометаллических и гетерометаллических комплексов, участие в проведении экспериментов по получению и исследованию многокомпонентных неорганических пленок. Автор принимал участие в определении цели работы и постановке задач совместно с научным руководителем. Обсуждение полученных результатов и подготовка статей проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Диссертационный совет Д 003.051.01. на заседании 29 января 2020 г., протокол № 1 пришел к выводу о том, что диссертация соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», т. е. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой получены и исследованы физико-химические свойства новых гомометаллических и гетерометаллических комплексов с метокси-замещенными β -дикетонатными лигандами, исследованы неорганические пленки из летучих гетерометаллических комплексов методом химического осаждения из газовой фазы, и принял решение присудить *Уркасым кызы Самаре* ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 25 (двадцати пяти) человек, из них 7 (семь) докторов наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, участвовавших в заседании и голосовании, из 33 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 25 (двадцать пять), против присуждения ученой степени – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

Председатель диссертационного совета
чл.-к. РАН, д.х.н.

В.П. Федин

Ученый секретарь диссертационного совета
д.ф.-м.н.

В.А. Надолинный

29 января 2020г.

