

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.086.01, СОЗДАННОГО НА БАЗЕ  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК, МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ МИРОНОВОЙ ОЛЬГИ АЛЕКСАНДРОВНЫ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ  
СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 13 сентября 2023 года № 19

О присуждении Мироновой Ольге Александровне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным  $\beta$ -дикетиминатным лигандом» в виде рукописи по специальности 1.4.1. Неорганическая химия принята к защите 14.06.2023 г. (протокол заседания № 14) диссертационным советом 24.1.086.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, действующего на основании приказа Минобрнауки РФ от 11.04.2012 г. № 105/нк.

Соискатель Миронова Ольга Александровна, 30 июля 1997 года рождения, в 2020 году окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по настоящее время Миронова Ольга Александровна обучается в очной аспирантуре ИНХ СО РАН; с декабря 2020 г. по настоящее время работает младшим научным сотрудником в Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Диссертация выполнена в Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН, Минобрнауки РФ.

Научный руководитель — кандидат химических наук Пушкаревский Николай Анатольевич, старший научный сотрудник Лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН.

Официальные оппоненты:

**Третьяков Евгений Викторович**, доктор химических наук, заместитель директора по научной работе; заведующий Лабораторией гетероциклических соединений им. академика А.Е. Чичибабина, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва;

**Ильичев Василий Александрович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Сектора комплексов редкоземельных элементов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» Российской академии наук, г. Нижний Новгород.

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

*Ведущая организация* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», г. Москва в своем **положительном** отзыве, подписанном директором института доктором химических наук, чл.-корр. РАН Ивановым Владимиром Константиновичем, подготовленным Николаевским Станиславом Александровичем, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, указала, что диссертационная работа О.А. Мироновой на тему «Йодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным  $\beta$ -дикетиминатным лигандом», представленная к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, является законченным фундаментальным научным исследованием, которое по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в редакции от 20.03.2021 г.), а ее автор, Миронова Ольга Александровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия. Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании ученого совета ИОНХ РАН (протокол № 4 от 17 августа 2023 г.).

Соискатель имеет 22 опубликованных работы, в том числе 13 работ по теме диссертации, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 статьи. Все журналы входят в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, и индексируются базами данных Web of Science и Scopus. Общий объем опубликованных по теме диссертации работ составляет 53 стр. (6.6 печ. л.), личный вклад автора – 5.0 печ. л. Недостоверные сведения о работах, опубликованных автором диссертации, отсутствуют.

*Наиболее значимые работы по теме диссертации:*

1. O.A. Mironova, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko, N.A. Pushkarevsky, Synthesis, structural and IR spectral studies of lanthanide (Nd, Sm) phenyl- and 2-pyridylthiolates supported by bulky 2,6-diisopropylphenyl substituted  $\beta$ -diketiminatate ligand // Polyhedron. — 2019. — Vol. 159. — P. 337–344.

2. О.А. Миронова, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Н.А. Пушкарёвский, Исследование возможности применения реакций ионного обмена для синтеза  $\beta$ -дикетиминат-халькогенидных комплексов неодима и самария. Неожиданное восстановление Sm(III) до Sm(II) // Коорд. химия. — 2020. — Т. 46. — С. 221–231.

3. O.A. Mironova, A.A. Ryadun, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko, N.A. Pushkarevsky, Synthesis and luminescence studies of lanthanide complexes (Gd, Tb, Dy) with phenyl- and 2-pyridylthiolates supported by a bulky  $\beta$ -diketimate ligand. Impact of the ligand environment on terbium(III) emission // New Journal of Chemistry. — 2020. — Vol. 44. — Is. 45. — P. 19769–19779.

4. O.A. Mironova, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko, N.A. Pushkarevsky, Structural Diversity and Multielectron Reduction Reactivity of Samarium(II) Iodido- $\beta$ -diketimate Complexes Dependent on Tetrahydrofuran Content // Inorganic Chemistry. — 2022. — Vol. 61. — P. 15484–15498.

На диссертацию и автореферат диссертации поступило **семь** отзывов. Все отзывы положительные, шесть из них содержат замечания. Отзывы поступили от:

1. **Осиповой Елены Сергеевны**, кандидата химических наук, научного сотрудника ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», содержит вопрос: «В каком диапазоне могут варьироваться энергии триплетных уровней лиганда для эффективного переноса энергии на возбужденный уровень лантаноида, т.е. для того, чтобы лиганд демонстрировал антенные свойства? Можно ли предсказать, будет ли проявлять люминесценцию комплекс лантаноида с выбранным лигандом?»

2. **Додонова Владимира Алексеевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника, зав. лаб. ФМОС ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» РАН, содержит вопрос: «Не пробовала ли автор использовать в качестве исходных соединений другие бессольватные галогениды двухвалентных и трёхвалентных лантаноидов (помимо иодида тербия) для синтеза титульных комплексов? Насколько такой синтетический подход оправдан?»

3. **Шаповалова Сергея Сергеевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории химии обменных кластеров ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» РАН, содержит вопросы и замечания: «1) На странице 21 автореферата указано, что для комплекса **14-Sm** «длины связей Sm–N говорят о делокализации положительного заряда по всем трём катионам самария». Однако, в двух металлоцентрах с иодидными и дителлуридными лигандами эти значения составляют 1.10 и 1.07 Å, а в третьем (со связью Sm–O<sub>THF</sub>) наблюдается существенное удлинение до 1.76 Å. 2) Вместо фосфинсодержащих источников халькогена (SePPh<sub>3</sub>, TeP<sup>n</sup>Bu<sub>3</sub>) можно использовать ряд циклических селено- и теллуромочевин. Чем определялся выбор реагентов?»

4. **Мустафиной Асии Рафаэлевны**, доктора химических наук, главного научного сотрудника, заведующего Лабораторией физико-химии супрамолекулярных систем обособленного структурного подразделения ФИЦ КазНЦ РАН «Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова» и **Заирова Рустэма Равильевича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника той же лаборатории, содержит замечания: «1) В разделе «актуальность» автор рассуждает о роли дикетиминатов в кинетической стабилизации комплексов с тиолатами. В то время как речь идёт о термодинамической стабилизации смешанно-лигандных комплексов. Более того, в целях и содержании работы нет никаких упоминаний о кинетических параметрах комплексов. 2) Рассуждая о симметрии комплексов с различными лигандами, логично оценивать симметрию путем оценки отношения интенсивностей электродипольных и магнитнодипольных переходов.»

5. **Вацадзе Сергея Зурабовича**, доктора химических наук, профессора, заведующего Лабораторией супрамолекулярной химии ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН», не содержит замечаний и вопросов.

6. **Ройтерштейна Дмитрия Михайловича**, кандидата химических наук, доцента, старшего научного сотрудника ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского» РАН, содержит замечания: «представленный автореферат, на мой взгляд, не содержит существенных недостатков, в качестве замечания можно отметить некоторые неудачные выражения: Стр. 17: «при выдерживании порошка в динамическом вакууме в градиенте температуры», Стр. 15: «за исключением сочетания **1-Sm** и  $K_2Se$ . В описании спектров поглощения, зарегистрированных в растворах (стр. 13), в тексте следовало бы привести численные значения максимумов, не ограничиваясь классификацией смещения полос.»

7. **Любова Дмитрия Михайловича**, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника Лаборатории металлокомплексного катализа ФГБУН «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева» РАН, содержит замечания: «среди замечаний по автореферату можно отметить отсутствие выходов синтезируемых металлокомплексов, которые не указаны ни на схемах, ни в самом тексте. Отсутствие данной информации не позволяет в полной мере оценить удобство и универсальность предлагаемых синтетических подходов.»

Все отзывы заканчиваются выводом, что диссертационная работа Мироновой Ольги Александровны **полностью соответствует** требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Выбор *ведущей организации* обосновывается ее лидирующей позицией в области синтеза металлоорганических соединений различного строения. Выбор в качестве

официального оппонента д.х.н. Третьякова Евгения Викторовича обусловлен его высокой квалификацией в области органической химии, опыта в получении комплексов переходных металлов на основе нитроксидных радикалов. Выбор в качестве официального оппонента к.х.н. Ильичева Василия Александровича обосновывается его высокой квалификацией в области исследования фотофизических свойств комплексов лантаноидов, в том числе с тиолатными лигандами.

**Диссертационный совет отмечает**, что на основании выполненных соискателем исследований:

**разработаны** методы синтеза 29 новых иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов(II, III), строение полученных соединений определено методом РСА;

**определены** энергии триплетных уровней  $\beta$ -дикетиминатного и тиолатных (SPh, SPy) лигандов и продемонстрированы их антенные свойства;

**продемонстрировано**, что реакции ионного обмена непригодны для получения  $\beta$ -дикетиминат-халькогенидных комплексов Ln(III);

**установлена** корреляция между содержанием ТГФ и строением иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексов Sm(II), детально изучено комплексообразование в смесях ТГФ-толуол с разным содержанием координирующего растворителя;

**показано**, что полученные иодо- $\beta$ -дикетиминатные комплексы Sm(II) проявляют свойства многоэлектронных восстановителей, и строение продуктов их реакций с источником халькогена зависит от строения исходных комплексов.

**Теоретическая значимость исследования** обоснована тем, что:

**получены** фундаментальные данные о методах синтеза новых комплексов лантаноидов с  $\beta$ -дикетиминатным лигандом, их строении, кристаллических структурах и фотофизических свойствах;

**проведено** исследование возможности удаления молекул растворителя из координационной сферы ионов лантаноидов  $\beta$ -дикетиминатных комплексов с получением соединений, пригодных для дальнейшего изучения реакционной способности без мешающего воздействия координированного ТГФ;

**установлено** влияние геометрии координационного узла на люминесцентные свойства новых соединений.

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

**разработаны** удобные методы синтеза титульных комплексов, которые могут быть использованы для создания люминесцентных и магнитных материалов;

**продемонстрирована** восстановительная способность смешаннолигандных иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексов Sm(II), что открывает возможности для изучения

восстановления органических субстратов соединениями на основании  $\text{Sm}^{2+}$ , растворимых в неполярных растворителях.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила** высокий экспериментальный уровень работы. Воспроизводимость полученных результатов и согласованность данных различных физико-химических методов исследования подтверждают достоверность результатов. Публикации в рецензируемых международных и российских журналах свидетельствуют о значимости полученных данных и их признании мировым научным сообществом.

**Личный вклад соискателя заключается** в непосредственном участии в постановке целей и задач исследования. Автором была выполнена вся синтетическая часть работы начиная с разработки методик синтеза комплексов РЗЭ, получение монокристаллов соединений, пригодных для характеристики методом РСА, подготовка образцов для всех аналитических процедур методами порошковой дифракции, элементного и термогравиметрического анализа (ТГА), регистрация ИК спектров, спектров поглощения и люминесценции в растворе, интерпретация и обработка данных. Разработка плана исследования, обсуждение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами и научным руководителем.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания: термины «сольватация» и «десольватация» употребляются в докладе в значении, отличающемся от классических терминов; на рисунке, показывающем люминесценцию комплексов тербия, интенсивность спектра возбуждения не совпадает с интенсивностью спектра люминесценции; при удалении растворителя геометрия координационной сферы однозначно меняется, и судить о влиянии растворителя в координационной сфере на интенсивность люминесценции нужно с осторожностью.

Соискатель Миронова О.А. ответила на задаваемые в ходе заседания вопросы и пояснила, что, действительно, термины «сольватация» и «десольватация» в контексте работы означают добавление молекулы растворителя в координационную сферу и удаление координированного растворителя из комплекса, соответственно. Интенсивность спектра возбуждения не совпадает с интенсивностью спектра люминесценции из-за заданной длины волны эмиссии, при которой проводилась регистрация спектра возбуждения, не совпадающей с максимумом в спектре эмиссии. Действительно, координационная сфера меняется при удалении растворителя, но предположение заключалось в том, что само присутствие тетрагидрофурана в координационной сфере может вызывать уменьшение интенсивности люминесценции.

На заседании 13 сентября 2023 г., протокол № 19, диссертационный совет принял решение за проведенное систематическое исследование, посвященное синтезу и

исследованию  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов, являющееся важной научной задачей и вносящее существенный вклад в фундаментальные знания в область координационной химии, результаты которого могут быть использованы для создания новых восстановителей и светодиодов с чистым цветом излучения, присудить Мироновой Ольге Александровне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 22 (двадцати двух) человек, из них 9 (девять) докторов наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия, участвовавших в заседании, из 32 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени – 22 (двадцать два), против – 0 (нет), недействительных бюллетеней – 0 (нет).

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

Федин Владимир Петрович

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.х.н., доцент

Потапов Андрей Сергеевич

13 сентября 2023 г.

Подпись

Федин В. П.

заверяю

Потапова

Ученый секретарь ИНХ Сибирского федерального университета

О. А. Гусева

\* 13 \*

09 2023

