



## УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

д.х.н., профессор РАН  К.А. Брылев

« 20 » апреля 2023 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Семинара отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук**

Диссертация Мироновой Ольги Александровны на тему «Йодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным  $\beta$ -дикетиминатным лигандом» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия выполнена в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН). В период подготовки диссертации с августа 2020 г. по настоящее время Миронова Ольга Александровна обучается в очной аспирантуре и работает младшим научным сотрудником в лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений ИНХ СО РАН. В 2020 г. окончила ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия.

Справка о сдаче кандидатских экзаменов и периоде обучения выдана 04 апреля 2023 г. в ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН на основании подлинных протоколов кандидатских экзаменов, хранящихся в архиве института.

**Научный руководитель** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИНХ СО РАН Пушкаревский Николай Анатольевич.

На семинаре отдела **присутствовали**: 44 сотрудника отдела, в том числе 9 докторов наук членов диссертационного совета 24.1.086.01 (д.х.н. Артемьев А.В., д.х.н. Конченко С.Н., д.х.н., профессор РАН Дыбцев Д.Н., д.х.н., профессор Коренев С.В., д.х.н., доцент Костин Г.А., д.х.н., профессор Миронов И.В. д.х.н. Наумов Н.Г., д.х.н. Потапов А.С., чл.-к. РАН, д.х.н. Федин В.П.), 4 доктора наук (д.х.н. Бушуев М.Б., д.х.н. Гуцин А.Л., д.х.н., профессор Лавренова Л.Г., д.х.н. Шестопалов М.А.) и 22 кандидата наук (к.х.н. Афонин М.Ю., к.х.н. Баранов А.Ю., к.х.н. Баширов Д.А., к.ф.-м.н. Березин А.С., к.х.н. Бородин

А.О., к.х.н. Ермолаев А.В., к.х.н. Демаков П.А., к.х.н. Иванов А.А., к.х.н. Кальный Д.Б., к.х.н. Коковкин В.В., к.х.н. Кокина Т.Е., к.х.н. Леднева А.Ю., к.х.н. Лидер Е.В., к.х.н. Мако́тченко Е.В., к.х.н. Пушкаревский Н.А., к.х.н. Пронин А.С., к.х.н. Пронина Е.В., к.х.н. Попов А.А., к.х.н. Савков Б.Ю., к.х.н. Самсоненко Д.Г., к.х.н. Петров П.А., к.х.н. Усольцев А.Н.).

**Слушали:** доклад соискателя Мироновой Ольги Александровны по диссертационной работе «Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным  $\beta$ -дикетиминатным лигандом».

**Рецензент** – д.х.н., профессор РАН Наумов Николай Геннадьевич (ИНХ СО РАН).

**Вопросы задавали:** д.х.н. **Федин В.П.** (В чём уникальность плоского остова атомов Sm и I в комплексах Sm(II)? Не рассматривали возможность активации малых молекул вашими соединениями? Что известно про люминесцентные свойства лантаноидов в степени окисления 2+?); д.х.н. **Корнев С.В.** (Сколько всего соединений структурно охарактеризовано? Обозначенная пунктиром координация атомов углерода к лантаноиду как-то была охарактеризована? Какие там расстояния, почему вы считаете, что это координация, а не эффект упаковки? Говорит ли вам что-то элементный анализ о составе теллуридного комплекса?); д.х.н. **Потапов А.С.** (Как конкретно проводится синтез бессольватных тиолатных комплексов? Почему необходимо удалять эфир в таких жёстких для него условиях? Не могут ли исключительно условия кристаллизации иодидных комплексов приводить к образованию соединений, содержащих одну молекулу ТГФ? Какие методы характеристики вы использовали? Какова практическая значимость вашей работы?); к.х.н. **Демаков П.А.** (Есть ли у вас доказательства, что в структуре иодо-тиолатного комплекса электронная плотность от 4 электронов соответствует именно иоду? Можно ли было провести работу по десольватации с другим растворителем: диоксаном или ацетоном, почему так важен ТГФ?); к.х.н. **Петров П.А.** (Можно ли использовать элементарные халькогены в качестве источника халькогена? Серу вы не исследовали? Не думаете ли вы, что ароматический растворитель в одном из комплексов депротонирован?).

По результатам рассмотрения диссертационной работы «Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным  $\beta$ -дикетиминатным лигандом» принято следующее **заключение:**

Диссертационная работа Мироновой О.А. выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в период с 2020 по 2023 гг.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» и поддержана грантами

Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ 18-03-01192) и Российского Научного Фонда (РНФ 16-13-10294 и РНФ 22-23-00983).

**Личный вклад автора.** Диссертантом были проведены разработка методик синтеза комплексов РЗЭ, получение монокристаллов соединений, пригодных для характеристики методом РСА, подготовка образцов для всех аналитических процедур, интерпретация данных, полученных методами ЯМР, ИК-спектроскопии, порошковой дифракции, элементного и термогравиметрического анализа (ТГА), регистрация спектров поглощения и люминесценции в растворе, а также обработка полученных данных. Разработка плана исследования, обсуждение результатов и подготовка публикаций по теме диссертации проводились совместно с соавторами и научным руководителем.

**Актуальность темы исследования.** Большой интерес исследователей вызывают соединения, в которых лантаноиды находятся в окружении нетипичных для них лигандов — например, координированных атомами, являющимися мягкими основаниями Льюиса ( $SR^-$ ,  $PR_2^-$ ). Необычное сочетание лантаноида и тяжёлого халькогена в одном комплексе выглядит перспективным для создания люминесцентных и магнитных материалов. Для кинетической стабилизации комплексов с таким связыванием RE–L используются разнообразные объёмные органические лиганды,  $\beta$ -дикетиминаты представляют собой одно из таких семейств.

Они удобны благодаря широкой возможности вариации заместителей при атомах азота и в углеродной цепи лиганда, что позволяет тонко настраивать их стерические и донорные свойства. Дикетиминаты встречаются в комплексах как трёхвалентных, так и двухвалентных лантаноидов, и потенциально могут сенсibilизировать их люминесценцию. В настоящее время известно порядка 400 дикетиминатных комплексов лантаноидов, для них преимущественно исследованы строение, реакционная способность и каталитические свойства, в то время как изучению магнитных и люминесцентных свойств посвящена всего пара работ.

До сих пор практически не рассматривалась возможность одновременной стабилизации люминесценции лантаноида халькоген-донорными лигандами и возбуждения с помощью лиганда-антенны, и сочетание тиолатных и  $\beta$ -дикетиминатных лигандов может оказаться удачным.

**Научная новизна.** В первую очередь, исследование было направлено на расширение сферы применений  $\beta$ -дикетиминатных лигандов в химии лантаноидов, в том числе, для стабилизации комплексов с халькогенидными лигандами и комплексов Sm(II). Были подобраны удобные условия для синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов, установлено строение продуктов и детально изучены их фотофизические свойства. Впервые были определены триплетные уровни лигандов, показывающие, что как  $\beta$ -дикетиминатный, так и тиолатные лиганды могут выступать антенной для возбуждения люминесценции  $Tb^{3+}$  в видимой области. Было установлено доминирующее влияние геометрии тиолатных комплексов тербия на эффективность люминесценции по сравнению с присутствием или отсутствием координированного тетрагидрофурана (ТГФ). Была изучена направленная олигомеризация иодо- $\beta$ -дикетиминатного комплекса Sm(II) при удалении координированного ТГФ, приводящая к



изменению реакционной способности по отношению к иоду и источникам халькогена ( $\text{SePPh}_3$ ,  $\text{TePPh}_3$ ). Проведено сравнение структур халькогенидных комплексов, полученных при введении в реакцию с источником халькогена сольватированного и десольватированных комплексов.

Суммарно было охарактеризовано 29 новых  $\beta$ -дикетиминатных комплексов лантаноидов с галогенидными и халькоген-донорными лигандами. Все результаты рентгеноструктурных исследований новых соединений включены в Кембриджскую базу структурных данных.

**Практическая значимость.** Получена фундаментальная информация о положении триплетных уровней  $\beta$ -дикетиминатного, тиофенолятного и 2-пиридилтиолатного лигандов, которая может быть использована в дальнейшем для подбора подходящего лиганда-антенны или конструирования новых. Были установлены закономерности между условиями синтеза и составом новых соединений, а также их строением. Установление закономерностей между условиями синтеза обсуждаемых соединений и их составом приносит значимый вклад в химию лантаноидов. Десольватированные комплексы  $\text{Sm(II)}$  имеют потенциал в качестве многоэлектронных восстановителей, применимых в органическом синтезе и катализе.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология и методы работы включают в себя:

- разработку методов синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов, а также бессольватных  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов;
- выращивание монокристаллов соединений для РСА;
- исследование фотофизических свойств полученных соединений;
- изучение десольватации иодо- $\beta$ -дикетиминатных комплексов  $\text{Sm(II)}$  и изменения их реакционной способности в зависимости от состава и строения.

**Положения, выносимые на защиту:**

- разработанные методики синтеза иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов и данные об их фотофизических свойствах;
- разработанные методики получения бессольватных иодо- $\beta$ -дикетиминатных и  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов лантаноидов;
- данные о влиянии состава и строения  $\beta$ -дикетиминат-тиофенолятных комплексов на эффективность их люминесценции;
- данные о взаимосвязи состава, строения и окислительно-восстановительных свойств сольватированных и бессольватных комплексов  $\text{Sm(II)}$ ;
- структурные, термические и спектральные характеристики полученных соединений.

**Степень достоверности результатов исследований.** Достоверность обсуждаемых результатов подтверждается различными физико-химическими методами, а также их согласованностью с данными других исследований. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах, что свидетельствует об их значимости.

**Соответствие специальности 1.4.1. Неорганическая химия.** Диссертационная работа соответствует направлениям исследований 1. Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. 2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. 5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы. 7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

#### **Полнота опубликования результатов**

По теме диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, из них 1 статья – в российском журнале и 3 статьи – в международных. В материалах всероссийских и зарубежных конференций опубликованы тезисы 9 докладов.

**Ценность научных работ соискателя ученой степени** подтверждается статьями, опубликованными в рецензируемых научных журналах, которые входят в международные базы цитирования Web of Science:

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

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

#### **Материалы диссертационной работы представлены на конференциях:**

1. Mironova O.A., Pushkarevsky N. A., Konchenko S.N., Synthesis and properties of  $\beta$ -diketiminatate-thiolate complexes of neodymium and samarium. // The School-Conference for Young Scientists “Novel Trends in Inorganic Chemistry”. September 17–21, 2018. — Astrakhan, 2018. — p. 264.

2. Н.А. Пушкаревский, О.А. Миронова, Д.К. Сеница, Т.С. Сухих, С.Н. Конченко, Молекулярные полихалькогенидные комплексы лантаноидов: синтез и стабилизация N, N- и N,O-донорными лигандами // Всероссийская конференция «V Российский день редких земель». 14–15 февраля 2019 г. — Нижний Новгород, 2019. — с. 25.

3. Mironova O.A., Pushkarevsky N. A., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Salt metathesis reactions in synthesis of lanthanide arylthiolate and chalcogenide complexes supported by bulky  $\beta$ -diketiminat ligand. // 5th Euchems Inorganic Chemistry Conference (EICC-5). — Moscow, June 24–28, 2019. — p. 185.

4. Mironova O.A., Pushkarevsky N. A., Sukhikh T.S., Konchenko S.N., Application of salt metathesis reactions in synthesis of lanthanide arylthiolate and chalcogenide complexes supported by  $\beta$ -diketiminat ligand. // Organometallic Chemistry Around the World (7th Razuvaev Lectures). — Nizhny Novgorod, September 16-21, 2019. — p. 44.

5. Миронова О.А., Пушкаревский Н.А., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Реакции ионного обмена в синтезе  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных и  $\beta$ -дикетиминат-халькогенидных комплексов лантаноидов. // Неорганические соединения и функциональные материалы. — 30 сентября – 4 октября, Новосибирск, 2019. — с. 53.

6. Миронова О.А., Пушкаревский Н.А., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Изучение люминесцентных свойств  $\beta$ -дикетиминат-тиолатных комплексов лантаноидов. // Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель». — 17 – 19 февраля, Новосибирск, 2020. — с. 59.

7. Миронова О.А., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Пушкаревский Н.А., Олигомеризация и восстановительные свойства иодо- $\beta$ -дикетиминатного комплекса самария(II). // XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии. — 03–08 октября, Туапсе, Ольгинка, Краснодарский край, 2021.

8. O.A. Mironova, N.A. Pushkarevsky, T.S. Sukhikh, S.N. Konchenko, Oligomerization and reductive properties of Sm(II) iodo- $\beta$ -diketiminat complexes. // VII Российский день редких земель (РДРЗ 2022). — 14–16 февраля, Казань, 2022.

9. Миронова О.А., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Пушкаревский Н.А., Олигомеризация  $\beta$ -дикетиминатных и формамидинатных комплексов лантаноидов(II), определяемая донорными молекулами ТГФ. // Кластер-2022. — 4–7 октября, Нижний Новгород, 2022.

Соавторы публикаций не возражают против использования материалов перечисленных работ в диссертации Мироновой О.А. Опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

### **Решение о рекомендации работы к защите**

Автор диссертации Миронова О.А. является сложившимся исследователем, хорошо ориентируется в научной литературе и имеет необходимые практические навыки. Миронова О.А. способна планировать стратегию развития и решать поставленные научные задачи, осуществлять исследования, связанные с синтезом, характеристикой и изучением свойств комплексов лантаноидов. Ольга Александровна обладает высокой самостоятельностью, работоспособностью и ответственностью в проведении исследований. Научные положения и выводы диссертационной работы, выполненной Мироновой О.А., не вызывают сомнения. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия (химические науки).

**В обсуждении работы выступили:** научный руководитель к.х.н. Пушкаревский Н.А., рецензент д.х.н. Наумов Н.Г., д.х.н., чл.-к. РАН Федин В.П.

В ходе обсуждения было отмечено, что диссертационная работа Мироновой Ольги Александровны является завершённым исследованием, выполненном на высоком современном экспериментальном уровне. Работа посвящена разработке методов синтеза комплексов лантаноидов с  $\beta$ -дикетиминатным лигандом, изучению фотофизических и окислительно-восстановительных свойств соединений и изучению изменения состава и свойств при десольватации.

Работа отвечает требованиям п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемых ВАК РФ к кандидатским диссертациям.

В качестве замечания высказано пожелание скорректировать доклад.

**ПОСТАНОВИЛИ:** диссертация «**Иодидные, тиолатные и халькогенидные комплексы лантаноидов, стабилизированные объемным  $\beta$ -дикетиминатным лигандом**» МИРОНОВОЙ ОЛЬГИ АЛЕКСАНДРОВНЫ рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1. Неорганическая химия.

Заключение принято на заседании отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ СО РАН. Присутствовало на заседании 44 человека. Результаты голосования «за» – 44 чел., «против» – нет, «воздержавшиеся» – нет, протокол № 280 от 14 апреля 2023 г.

Председатель семинара

зав. отделом химии координационных, кластерных  
и супрамолекулярных соединений  
чл.-к. РАН, д.х.н.

 Владимир Петрович Федин

Секретарь семинара

с.н.с. лаборатории химии комплексных  
соединений  
к.х.н.

 Евгения Васильевна Макотченко