

«УТВЕРЖДАЮ»

ВРИО директора ФГБУН ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН

проф. РАН Д.Н. Дыбцев

«02» октября 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию

Евстифеева Игоря Сергеевича на тему: «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот»,

представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

02.00.01 – неорганическая химия

Исследования в области химии полиядерных карбоксилатов и гетерометаллических 3(4)d/4f комплексов на их основе тесно связаны с перспективами использования этого класса соединений в качестве функциональных материалов нового поколения. Такие карбоксилаты, зачастую сложного строения, могут проявлять обладать только им присущими магнитными, фотолюминесцентными, каталитическими и др. свойствами. 3(4)d/4f комплексы с парамагнитным ионами могут проявлять магнитные эффекты, связанные с реализацией ферромагнитных обменных взаимодействий и переходом в магнитноупорядоченное состояние. Введение ионов переходного металла в их состав может обеспечить настройку геометрии координационного окружения иона лантаноида, а также эффект диамагнитного разбавления, что особо важно для моноионных магнитов (single-molecule magnets, SMM). Ионы переходных металлов с электронной конфигурацией d^{10} (Zn^{2+} , Cd^{2+}) в окружении органических ароматических лигандов (ароматические карбоксилаты, гетероциклические азины) представляют собой антенну, способную участвовать в переносе поглощенной энергии возбуждения ионам лантаноидов путём безызлучательных переходов, что может приводить к усилению эмиссии иона лантаноида. Карбоксилаты являются одним из наиболее широко используемых, практически неисчерпаемых по разнообразию заместителей, структурной гибкости и варибельности донорной способности классов мостиковых лигандов для сборки моно- и полиядерных комплексов, как гомометаллических с ионами d- или f-металлов, так и гетерометаллических, содержащих

комбинацию из d- и f-металлов. Благодаря донорной способности атомов кислорода карбоксилатные группы могут связывать до пяти ионов металлов, что способствует формированию полиядерной структуры. В некоторых случаях возможна координация нейтральных молекул карбоновых кислот, а свободные карбоксилатные анионы могут выступать в качестве мягких оснований в сложной последовательности реакций, ведущих к самосборке сложных полиядерных структур. Возможность изменения функции карбоксилат-аниона (монодентатная, хелатная, мостиковая координация), как в присутствии, так и в отсутствии дополнительных лигандов, позволила за последние десятилетия синтезировать впечатляюще большое количество моно- и полиядерных координационных соединений, которые обладают перспективными для практического применения. Можно сказать, что фундаментальная информация о полиядерных карбоксилатах, накопленная в поисковых работах к настоящему времени (в значительной мере благодаря работам лаборатории И.Л. Еременко в ИОНХ РАН за последние две декады) позволяет ставить задачи целенаправленного поиска подходящих кандидатов с перспективными с точки зрения практики (магнетизм, люминесценция) свойствами. С этой точки зрения разработка подходов к синтезу полиядерных комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и лантаноидов металлов с карбоксилатными и N-донорными лигандами, ставшая темой кандидатской диссертации И.С. Евстифеева, является безусловно актуальной.

Диссертационная работа И.С. Евстифеева изложена на 139 страницах и включает введение, канонические три главы (литобзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов) глав, выводы, список цитируемой литературы из 146 наименований и приложение (порошковые дифрактограммы, дополнительная структурная и спектральная информация). Для повышения информативности изложения диссертация включает 18 таблиц, 6 схем и 51 рисунок.

Во *введении* исчерпывающе обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна проведенных исследований и очерчена их практическая значимость.

В *литературном обзоре* представлен обзорный материал по гетерометаллическим карбоксилатам на основе ионов цинка, кадмия, меди и ионов лантаноидов. В результате автором сделаны совершенно обоснованные выводы о возможности их получения в условиях более мягких, чем сольвотермальный синтез. Исследования фотофизических свойств большинства описанных M-Ln комплексов ранее ограничивалось измерениями спектров возбуждения и эмиссии, что не вполне достаточно для анализа влияния переходного ме-

талла на сенсбилизацию люминесценции ионов лантанидов. В этой связи автор поставил задачу дополнить стандартные («минималистские») фотофизические данные энергиями триплетных уровней ароматических лигандов и d^{10} -ионов, величинами квантовых выходов и временами жизни люминесценции. Хотя медьсодержащие гетерометаллические карбоксилатные комплексы лантаноидов представлены относительно небольшим количеством соединений различной ядерности (от 2 до 60 атомов металлов), они демонстрируют уникальными магнитными свойствами (SMM, низкотемпературные магнитные хладагенты). Обоснованно предполагается возможность получения новых типов соединений этих классов.

В *экспериментальной части* описаны приборы и установки, приведены методики синтеза 51 нового карбоксилатного комплекса по заявленной теме диссертации. Все соединения выделены в индивидуальном виде, охарактеризованы данными элементного анализа и паспортизованы ИК-спектрами. Как правило, все продукты получались в виде монокристаллов и подвергались рентгеноструктурному анализу. Там, где это необходимо, изучались магнитные и фотофизические свойства.

В *обсуждении результатов* последовательно рассмотрены различные аспекты получения соединений, использованные синтетические подходы, проанализирована зависимость продуктов от условий синтеза. Схема 6 (с. 97) прекрасно иллюстрирует все богатство и одновременно сложность химии гетерометаллических медьсодержащих карбоксилатов лантаноидов. На основании полученных данных сделан вывод о том, что в качестве наиболее часто повторяющихся фрагментов выступают биядерные $CuLn(O_2CR)_{3/4}$ и трехядерные $Cu_2Ln(O_2CR)_{6/8}$ фрагменты, которые и являются основой для построения соединений большей ядерности. Нарращивание металлоостова может осуществляться за счет введения дополнительных полидентатных лигандов, в особенности гидроксидных, способных связывать до 3 атомов металла различной природы. Такая «настройка» геометрии металлоостова представляет собой особую многопараметровую задачу, включающую выбор растворителя для проведения реакции, источника гидроксидных лигандов, подбор дополнительных нейтральных лигандов, поиск оптимального соотношения Cu:Ln. Показана роль внешнесферных анионов в реакционной смеси в качестве структурообразующего темплата. Продемонстрировано влияние заместителя при карбоксилатной группе на строение формирующихся полиядерных соединений.

Описание структурных данных отличается научной строгостью, для анализа искаженных координационных полиэдров используется единый количественный критерий (программа Shape v2.1). Заслуживает упоминания предпринятый автором работы анализ

корреляции между группами симметрии координированного иона европия, определенными на основе люминесцентных спектров и данных РСА.

Основными итогами диссертационной работы являются синтез новых карбоксилатных комплексов Zn, Cd и Cu с ароматическими N-донорными лигандами, исследование влияния структурных особенностей лиганда и электронной конфигурации металла на оптические, фотолюминесцентные и магнитные свойства полученных комплексов, а также на их строение, химическую активность и возможность использования в качестве прекурсоров для получения новых гетерометаллических систем с ионами лантанидов. Разработан метод синтеза Cd(II)-Ln(III) карбоксилатных координационных полимеров из пивалатов соответствующих металлов. Разработаны подходы к конструированию Cu(II)-Ln(III) карбоксилатных полиядерных координационных соединений молекулярного и полимерного строения. Определено влияние исходных неорганических солей и выбора карбоновой кислоты на строение образующихся соединений. Замещение координированных пивалатов и N-донорных лигандов в комплексах $[Zn_2Ln(NO_3)(\mu\text{-piv})_6(MeCN)_2]$ на ароматические карбоксилаты и другие N-донорные лиганды протекает без изменения металлоостова и может рассматриваться как удобный синтетический прием для получения большого набора новых соединений.

Показано, что цепочечные полимеры $[Ln(4\text{-phbz})_3]$ демонстрируют высокую термостабильность, при этом в $[Gd(4\text{-phbz})_3]$ реализуются слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, $[Dy(4\text{-phbz})_3]$ относится к семейству магнетиков ($U_{\text{eff}} = 5$ K), а $[Tb(4\text{-phbz})_3]$ проявляет металл центрированную эмиссию с квантовым выходом 24%. Выявлена зависимость фотофизических свойств иона лантаноида от строения фрагмента антенны $\{Zn(4\text{-phbz})_3L\}$ ($L = \text{py}, \text{lut}, \text{bpy}$) в составе гетерометаллических полиядерных карбоксилатов.

Положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, сформулированные выводы и практическая значимость работы замечаний не вызывают. Соискателю удалось выполнить поставленные задачи и реализовать цель работы в том виде как она сформулирована в автореферате (хотя найденные корреляции «структура-свойство» вряд ли можно считать *исчерпывающими*). Успех данной работы определялся не только большой работоспособностью автора (синтезировано 51 новое соединение, по тематике опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК и сделано 6 докладов на национальных и международных конференциях), но и в целом выполнение самой работы на высоком уровне - в работе использовались РСА как рутинный метод (33 структуры), ИК-НПВО и

УФ-видимая спектроскопия, фотолюминесценция, элементный, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, а также измерение магнитной восприимчивости.

Можно утверждать, что путем варьирования следующих синтетических подходов 1) обменные реакции неорганических солей металлов с солями щелочных металлов карбоновых кислот; 2) взаимодействие неорганических солей металлов с карбоксилатными комплексами; 3) замещение пивалат-анионов в гетерометаллических комплексах на анионы другой карбоновой кислоты. автором развита координационная химия лабильных гетерометаллических карбоксилатных комплексов на основе ионов 3d (Cu^{2+} , Zn^{2+}), 4d (Cd^{2+}) переходных металлов и лантаноидов. Полученные в работе соединения могут найти применение для создания компонентов новых магнитных и оптических материалов. Методические подходы, развитые в данной работе, имеют общее значение, и могут быть использованы для дизайна других классов гетерометаллических комплексов на основе лабильных ионов переходных металлов и лантаноидов.

Диссертационная работа отличается ясным и логичным изложением и легко читается. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

По тексту диссертации и автореферата есть следующие вопросы и замечания:

1. В работе, очевидно, использовался не весь доступный набор лантаноидов. В частности, в случае кадмия приведенные примеры ограничиваются комплексами с европием, гадолинием, тербием. Искушённый читатель может догадаться, что в первую очередь выбирались ионы $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ как люминофоры *par excellence*, и Gd^{3+} как репер для определения триплетных уровней. Тем не менее хорошо было бы оговорить выбор с самого начала, чтобы не возникали сомнения в возможности получения гетерометаллических карбоксилатов для других лантаноидов.
2. На с. 38, 4 строка снизу, использовано неудачное выражение – «щелочная среда», хотя реальные значения pH, как можно понять из текста, не превышали 6,6. Наверное, подразумевается использование КОН для достижения данного pH, без перехода в область щелочных значений.
3. Синтез карбонатных комплексов, таких как 27, с выходом 3 % реально фрустрирует заинтересованного читателя (и часто раздражает рецензентов высокорейтинговых журналов). Может быть, следует попытаться вводить источник карбоната прямо в реакционную смесь (помимо солей угольной кислоты это могут быть органические эфиры угольной кислоты, цианаты, изоцианаты или производные карбами-

- новых кислот, медленно гидролизующиеся в процессе синтеза)?
4. Не всегда соблюдается единообразие в написании формул, что немного затрудняет восприятие информации. Например, и в автореферате, и в тексте диссертации, при обсуждении реакций замещения пивалатов на 4-фенилбензоат (соединения 16 и 17) меняется порядок перечисления лигандов в координационной сфере (нитрат vs. карбоксилат), что может создать ложное впечатление о более радикальной перестройке в структуре карбоксилатных комплексов
 5. Хотя в целом текст написан хорошим литературным языком, без грамматических ошибок, есть досадные (и иногда вызывающие улыбку) опечатки, в частности, в химических терминах. Например, в тексте диссертации: с. 35, 9 строка – надо CO_3^{2-} , не CO_3^- . С. 70, 6 строка снизу: «халатный макроцикл», с. 75, 11 строка – «карбосилат», с. 79, 4 строка «солват», с. 82, подпись к рис. 26 «эллипсоиды». В автореферате на с. 15 соединение 32 содержит «пентадрённый» фрагмент, а одной из задач работы провозглашается получение комплексов Cd(III).

Указанные замечания в значительной степени носят рекомендательный характер и не затрагивают основных выводов и итогов работы, которые основаны на не вызывающих сомнения экспериментальных данных. Диссертационная работа представляет собой целостное и имеющее четкую внутреннюю логику исследование, значимое для развития координационной химии и тесно связанных со свойствами синтезированных соединений аспектов физической химии.

Материал диссертации И.С. Евстифеева можно использовать в лекционных курсах химических факультетах университетов и химических институтах при подготовке специалистов, бакалавров и магистров по специальности «Химия», например МИТХТ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева, МГУ им. М.В. Ломоносова, ВХК РАН, СПбГУ, НГУ; при проведении исследовательских работ в данных ВУЗах и учреждениях РАН химического профиля (ИНХ СО РАН, МТЦ СО РАН, ИОНХ РАН, ИНЭОС РАН и др.)

Диссертационная работа Евстифеева Игоря Сергеевича «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот» соответствует требованиям, изложенным в п. 9–14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской акаде-

мии наук» от 26 октября 2018 г., предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – *неорганическая химия*.

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании семинара Отдела химии координационных, кластерных и супрамолекулярных соединений ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН (протокол № 240 от 02 октября 2020 г.)

Г.н.с. лаб. синтеза комплексных соединений,
д. х. н. (специальность 02.00.01 – неоргани-
ческая химия), профессор РАН
e-mail: caesar@niic.nsc.ru

Соколов Максим Наильевич



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН), Проспект Академика Лаврентьева, 3, 630090 Новосибирск, тел. (383) 316-58-31

02.10.2020

Подпись М.Н. Соколова заверяю:

Ученый секретарь ИНХ СО РАН, д. х. н.



О.А. Герасько

Сведения о ведущей организации

по диссертационной работе Евстифеева Игоря Сергеевича на тему «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

| | |
|--|---|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | ИНХ СО РАН |
| Почтовый индекс, адрес организации | 630090, Новосибирск, Новосибирская, Проспект Академика Лаврентьева, 3 |
| Веб-сайт | http://www.niic.nsc.ru |
| Телефон | +7 (383) 330 94 86 |
| Адрес электронной почты | olager@niic.nsc.ru |
| Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций) | <ol style="list-style-type: none"> 1. Adonin S.A. Polynuclear halide complexes of Bi(III): From structural diversity to the new properties / S. A. Adonin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin // <i>Coord. Chem. Rev.</i> – 2016. – Т. 312 – 1–21с. 2. Mikhailov M.A. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of {Mo₆I₈}⁴⁺ Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands / M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, M. N. Sokolov // <i>Inorg. Chem.</i> – 2016. – Т. 55 – № 17 – 8437–8445с. 3. Beltrán A. A photobleaching resistant polymer supported hexanuclear molybdenum iodide cluster for photocatalytic oxygenations and photodynamic inactivation of <i>Staphylococcus aureus</i> / A. Beltrán, M. Mikhailov, M. N. Sokolov, V. Pérez-Laguna, A. Rezusta, M. J. Revillo, F. Galindo // <i>J. Mater. Chem. B</i> – 2016. – Т. 4 – № 36 – 5975–5979с. 4. Mikhailov M.A. Complexes of {Mo₆I₈} with nitrophenolates: synthesis and luminescence / M. A. Mikhailov, K. A. Brylev, A. V. Virovets, M. R. |

Gallyamov, I. Novozhilov, M. N. Sokolov // *New J. Chem.* – 2016. – T. 40 – № 2 – 1162–1168c.

5. Adonin S.A. Trapping molecular bromine: a one-dimensional bromobismuthate complex with Br₂ as a linker / S. A. Adonin, I. D. Gorokh, P. A. Abramov, P. E. Plyusnin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin // *Dalt. Trans.* – 2016. – T. 45 – № 9 – 3691–3693c.

6. Adonin S.A. Hybrid salts of binuclear Bi(III) halide complexes with 1,2-bis(pyridinium)ethane cation: Synthesis, structure and luminescent behavior / S. A. Adonin, M. I. Rakhmanova, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, V. P. Fedin // *Inorganica Chim. Acta* – 2016. – T. 450 – 232–235c.

7. Shuvaeva O. V. Hyphenated techniques in speciation analysis of polyoxometalates: identification of individual [PMo_{12-x}V_xO₄₀]^{3-x} (x = 1–3) in the reaction mixtures by high performance liquid chromatography and atomic emission spectrometry with inductively coupled / O. V. Shuvaeva, A. A. Zhdanov, T. E. Romanova, P. A. Abramov, M. N. Sokolov // *Dalt. Trans.* – 2017. – T. 46 – № 11 – 3541–3546c.

8. Mikhaylov M.A. Cluster aqua/hydroxocomplexes supporting extended hydrogen bonding networks. Preparation and structure of a unique series of cluster hydrates [Mo₆I₈(OH)₄(H₂O)₂]_nH₂O (n= 2, 12, 14) / M. A. Mikhaylov, P. A. Abramov, V. Y. Komarov, M. N. Sokolov // *Polyhedron* – 2017. – T. 122 – 241–246c.

9. Abramov P.A. Self-assembly of [PNb_xW_{12-x}O₄₀]ⁿ⁻ Keggin anions – a simple way to mixed Nb–W polyoxometalates / P. A. Abramov, A. A. Shmakova, M. Haouas, G. Fink, E. Cadot, M. N. Sokolov // *New J. Chem.* – 2017. – T. 41 – № 1 – 256–262c.

10. Mukhacheva A.A. Different behavior of Bi³⁺ to [XW₁₂O₄₀]⁻ (X = P, Si; n = 3, 4) / A. A. Mukhacheva, S. A. Adonin, P. A. Abramov, M. N. Sokolov // *Polyhedron* – 2018. – T. 141 – 393–397c.

11. Malakhovskii A.V. Influence of the low local symmetry of Er^{3+} ions on magnetic circular dichroism and absorption spectra of f-f transitions in $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / A. V. Malakhovskii, V. V. Sokolov, I. A. Gudim // J. Magn. Magn. Mater. – 2018. – T. 465 – 700–708c.

12. Adonin S.A. Polyhalide-bonded metal complexes: Structural diversity in an eclectic class of compounds / S. A. Adonin, M. N. Sokolov, V. P. Fedin // Coord. Chem. Rev. – 2018. – T. 367 – 1–17c.

13. Sokolov V.V. Paramagnetic magneto-optical activity of f-f transitions in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals / V. V. Sokolov, A. V. Malakhovskii, A. L. Sukhachev, I. A. Gudim // Opt. Mater. (Amst). – 2019. – T. 94 – 35–40c.

14. Fomenko I. New Oxidovanadium(IV) Complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline Ligands: Synthesis, Structure and High Catalytic Activity in Oxidations of Alkanes and Alcohols with Peroxides / I. Fomenko, A. Gushchin, P. Abramov, M. Sokolov, L. Shul'pina, N. Ikonnikov, M. Kuznetsov, A. Pombeiro, Y. Kozlov, G. Shul'pin // Catalysts – 2019. – T. 9 – № 3 – 217c.

15. Zelenina L.N. Thermodynamic study of bromine evaporation from solid $\text{Bi}(\text{III})$ polybromides / L. N. Zelenina, T. P. Chusova, A. V. Isakov, S. A. Adonin, M. N. Sokolov // J. Chem. Thermodyn. – 2020. – T. 141 – 105958c.

ВРИО Директора ИНХ СО РАН,
доктор химических наук, профессор
РАН

 Д. Н. Дыбцев

« 25 » 09 2020 г.

