

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Евстифеева Игоря Сергеевича** «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} и 4f-металлов с анионами монокарбоновых кислот» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- Неорганическая химия.

Карбоксилатные комплексы лантанидов – традиционный, но не теряющий актуальности объект исследования, что связано с уникальным сочетанием ряда важных свойств. Ионы лантанидов от Ce^{3+} до Yb^{3+} последовательно достраивают внутреннюю 4f-оболочку, что позволяет соединениям этих металлов проявлять себя в качестве люминесцентных и магнитных материалов. Ионы лантанидов – жёсткие кислоты Пирсона, поэтому для них предпочтительна координация с жёсткими анионными кислород-донорными лигандами. Для лантанидов характерны высокие координационные числа и, зачастую, искажённые полиэдры, и для их координации требуются хелатирующие лиганды повышенной дентатности. Таким образом, анионы карбоновых кислот – весьма подходящие лиганды для создания устойчивых комплексов лантанидов. Лиганды оказывают влияние на основные функциональные свойства полученных материалов: в случае люминесцентных материалов они выступают в качестве «антенных» лигандов, а также сокращают число координированных молекул воды, выступающих как тушители люминесценции. В случае магнитных материалов характерные для карбоксильной группы мостиковые способы координации позволяют получить соединения с близко расположенными катионами металлов, что делает возможным различные магнитные взаимодействия.

Гетерометаллические d-f комплексы представляют особый интерес, так как введение d-металла позволяет управлять структурными, люминесцентными и магнитными свойствами, а логика и механизм работы таких модификаторов только в общих чертах может быть предположена априорно. Накопление экспериментальных данных о структурных и функциональных свойствах d-f гетерометаллических комплексов важно для построения теоретических концепций.

Диссертационная работа Евстифеева Игоря Сергеевича посвящена синтезу, изучению строения, и функциональных (фотолюминесцентных и магнитных) свойств гетерометаллических комплексов d-металлов – цинка, кадмия и меди (II) с лантанидами и анионами монокарбоновых кислот. В работе поставлена цель –

разработка подходов к синтезу таких соединений, изучение их функциональных свойств и выявление корреляций «структура-свойство». Для достижения указанной цели выбраны анионы пивалиновой, 2-нафтойной, 3,5-ди-*трет*-бутилбензойной и 4-фенилбензойной кислот, в качестве дополнительных лигандов выбраны 2,2'-дипиридил, 2,2':6'.2''-терпиридин, 1,10-фенантролин и его метил- и фенил-замещённые производные.

В работе проведено систематическое исследование особенностей синтеза и строения комплексов, указанных лигандов с лантанидами и d-металлами. Фактически, синтезированы более трёх десятков новых соединений, для которых установлены кристаллические структуры, оптимальные способы синтеза и изучены функциональные свойства.

Работа построена традиционным образом, содержит обзор литературы (146 ссылок), экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и приложение. Работа изложена на 139 страницах, содержит 67 рисунков, а также различные схемы и таблицы.

Обзор литературы посвящен анализу структур гетерометаллических карбоксилатных комплексов лантанидов и переходных металлов – цинка, кадмия и меди. Обсуждаются строение этих соединений, а также синтез, в том числе влияние условий синтеза на число ядер в полиядерных комплексах.

Экспериментальная часть содержит подробное описание синтеза всех новых соединений, полученных в работе, а также аналитические характеристики веществ (ИК-спектры, элементный анализ). Методики весьма подробные, автор с любовью описывает тонкие подробности работы. Приведу характерную цитату в подтверждение своих слов: *«в данной реакции важно производить непрерывный отбор выделяющегося кристаллического осадка по мере охлаждения реакционной смеси, поскольку последние партии кристаллических осадков могут быть загрязнены избыточной 4-бифенилкарбоновой кислотой, а также побочными продуктами реакции (чистоту фазы контролировали методами РФА и ИК-спектроскопии)»* (стр. 76).

В обсуждении результатов последовательно излагаются результаты синтеза и анализа структуры полученных соединений, подробно описаны люминесцентные и магнитные свойства. При интерпретации данных автор цитирует много литературы и всесторонне обсуждает полученные результаты.

Наиболее интересными синтетическими результатами работы представляются новые полиядерные комплексы лантанидов и меди, образующие очень красивые структуры. Получены тетраядерные комплексы Cu_2Ln_2 , 18-ядерные Cu_9Ln_9 , 60-ядерные $\text{Cu}_{36}\text{Ln}_{24}$, а также проведен красивый эксперимент по синтезу сложного 18-ядерного комплекса $[\text{Cu}_{12}\text{Gd}_6(\text{piv})_{10}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4+}(\text{CO}_3^{2-})(\text{piv-})(\text{Otf-})(\text{Hpriv}) \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{EtOH}$, карбонат-ион введён в состав которого из газовой фазы.

Хорошо проработана люминесцентная часть работы, где помимо традиционно приводимых спектров люминесценции и возбуждения изучены и времена жизни, и квантовые выходы. Это касается как данных о люминесценции комплексов постпереходных металлов – цинка и кадмия – с карбоновыми кислотами и N-донорными лигандами, так и комплексов лантанидов, и гетерометаллических цинк-лантанидных и кадмий-лантанидных комплексов. Спектры детально проанализированы, в том числе проведено сравнение данных о симметрии координационного окружения европия, полученных интерпретацией спектров люминесценции и из данных РСА. Для изученных в работе лигандов определены энергии триплетных уровней и изучено выполнение правила Латва, говорящего о взаимосвязи энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и возбуждённым уровнем лантанида.

Работа производит благоприятное впечатление, однако после ознакомления у меня возникли следующие вопросы и замечания:

1. Обзор литературы содержит тяжеловесное описание структур гетероядерных карбоксилатов переходных металлов (цинка, кадмия, меди) и лантанидов. Эта часть работы сложна для восприятия. Длины связей и валентные углы, которые зачем-то приведены сначала в тексте, а потом в нескольких таблицах фактически не обсуждаются, их сравнению мешает отсутствие данных о температуре рентгеноструктурного эксперимента. Обзор литературы смотрелся бы выигрышнее, если бы был сосредоточен на систематизации данных и построению общей схемы влияния природы лиганда и условий синтеза на «ядерность» и особенности структуры.
2. Выбор лигандов требует пояснений: одна алифатическая кислота (пивалиновая), и четыре ароматических (2-нафтойная, 3,5-ди-трет-бутил-бензойная, 4-фенилбензойная, фуранкарбоновая) не относятся к одному ряду с систематическим изменением какого-либо параметра.

3. На стр. 74 сказано: «анализ молекулярной структуры соединений представленной серии выявил, что строение комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} имеет много общих черт, а различия в строении связаны с более высокими координационными числами и большими длинами связей иона Cd^{2+} по сравнению с ионом Zn^{2+} ». Это утверждение кажется достаточно тривиальным, следовало ли проводить большую синтетическую работу?
4. Насколько обоснованно говорить о батохромном сдвиге в 5 и даже 1 нм (стр. 98)?
5. На спектрах возбуждения тербий-содержащих комплексов не приведено отнесение полос переходов (стр. 106, 107, 110)

Указанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общего хорошего впечатления от работы Евстифеева И.С.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что разработаны методы синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексов лантанидов и d-металлов (меди, цинка, кадмия), в том числе направленный синтез соединений различной ядерности, некоторые вещества показали себя как эффективные люминофоры, другие – как мономолекулярные магнетики.

С результатами работы следует ознакомить химиков, работающих с функциональными материалами в МГУ имени М.В. Ломоносова, ИНЭОС РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Санкт-Петербургском Университете, Ростовском Государственном Университете, ИМХ РАН, ИНХ СО РАН.

Автореферат отражает в полной мере результаты, представленные в диссертации.

Результаты диссертационной работы нашли отражение в 3-х опубликованных статьях.

Диссертация Евстифеева Игоря Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой предложено решение важной задачи для неорганической химии – разработки методов синтеза, а также всестороннее изучение гетерометаллических комплексов лантанидов и переходных металлов (цинка, кадмия и меди).

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что диссертационная работа Евстифеева Игоря Сергеевича «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов $CuII$, $ZnII$, $CdII$ и 4f-металлов с анионами

монокарбоновых кислот» по объёму выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости 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 академии наук» от 26 октября 2018г., 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.

Старший преподаватель

Лаборатории Химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов

Кафедры Неорганической химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

кандидат химических наук,

Ю.А. Белоусов

01.10.2020



Контактная информация:

Почтовый адрес: 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Телефон: 8(495)939-21-05

Email: belousov@gmail.com,

belousov@inorg.chem.msu.ru

Сведения об оппоненте

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

Фамилия Имя Отчество оппонента	Беловусов Юрий Александрович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.01 - Неорганическая химия (хим. науки)
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук
Ученое звание	
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
Подразделение	Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатории Химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов
Занимаемая должность	старший преподаватель
Почтовый индекс, адрес	119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Телефон	8(495)939-21-05
Адрес электронной почты	belousov@gmail.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Magrino, D. K., Korshunov, V. M., Lyssenko, K. A., Gontcharenko, V. E., Belousov, Y. A., Pettinari, C., & Taydakov, I. V. (2020). Luminescent complexes of Eu³⁺, Tb³⁺ and Gd³⁺ nitrates with polytopic ligand 2, 4, 6-tris (1H-pyrazol-1-yl)-1, 3, 5-triazine. <i>Inorganica Chimica Acta</i>, 119764. 2. Taydakov, I. V., Korshunov, V. M., Belousov, Y. A., Nelyubina, Y. V., Marchetti, F., Pettinari, R., & Pettinari, C. (2020). Synthesis, crystal structure and photophysical properties of mixed-ligand lanthanide complexes with 1, 3-diketonates bearing pyrazole moieties and 1, 10-phenanthroline. <i>Inorganica Chimica Acta</i>, 513, 119922. 3. Gontcharenko, V. E., Lunev, A. M., Taydakov, I. V., Korshunov, V. M., Drozdov, A. A., & Belousov, Y. A. (2019). Luminescent Lanthanide-Based Sensor for H₂O Detection in Aprotic Solvents and D₂O. <i>IEEE Sensors Journal</i>, 19(17), 7365-7372. 4. Taydakov, I. V., Belousov, Y. A., Lyssenko, K. A., Varaksina, E., Drozdov, A. A., Marchetti, F., ... & Pettinari, C. (2020). Synthesis, phosphorescence and luminescence properties of novel europium and gadolinium tris-acylpyrazolonate complexes. <i>Inorganica</i>

Chimica Acta, 502, 119279.

5. Bezzubov, S. I., Churakov, A. V., **Belousov, Y. A.**, Bilyalova, A. A., Lavrova, M. A., Zharinova, I. S., ... & Dolzhenko, V. D. (2017). l-Alanine/nickel-induced size sorting of lanthanide (III) ions in 4f–4f' heterometallic complexes. *Crystal Growth & Design*, 17(3), 1166-1172.

6. **Belousov, Y. A.**, Goncharenko, V. E., Lunev, A. M., Sidoruk, A. V., Bezzubov, S. I., & Taidakov, I. V. (2020). New Heteroligand Europium and Gadolinium Formate Triazole Dicarboxylates: Synthesis, Structures, and Luminescence Properties. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 46(6), 394-401.

Старший преподаватель

Лаборатории Химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов

Кафедры Неорганической химии

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

кандидат химических наук,

Ю.А. Белоусов

