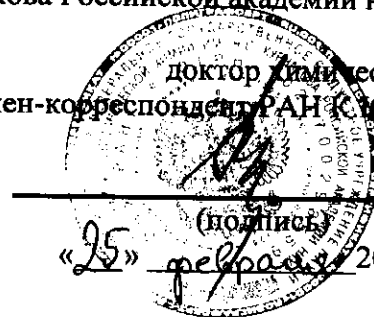


«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Института
общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова Российской академии наук

доктор химических наук,
член-корреспондент РАН С.Ю. Жижин



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f металлов с анионами монокарбоновых кислот» выполнена в Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН).

В период подготовки диссертации в 2012-2016 гг. соискатель Евстифеев Игорь Сергеевич обучался в аспирантуре ИОНХ РАН и работал в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук в должности старшего лаборанта с высшим профессиональным образованием.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор РАН Кискин Михаил Александрович, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Оценка выполненной соискателем работы.

Диссертационная работа Евстифеева И.С. носит фундаментальный характер и посвящена исследованию особенностей формирования гомо- и гетерометаллических моно- и полиядерных соединений d (Cu(II), Zn(II), Cd(II)) и 4f металлов с карбоксилатными и гетероциклическими N-донорными лигандами, изучению их строения и свойств. Исследования в области синтеза и физико-химических свойств координационных соединений 4f металлов с карбоксилатными лигандами обусловлены перспективами практического использования этих соединений в области оптических и магнитных материалов. В рамках работы осуществлен сбор и детальный анализ современных

достоверных литературных данных по методам синтеза, структурным особенностям и физико-химическим свойствам и их взаимосвязи для гетерометаллических карбоксилатных комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f металлов.

В экспериментальной части описаны примененные в работе физико-химические методы анализа, а также методики синтеза и выделения новых соединений. Разработанные методики позволили предложить оригинальные подходы к получению гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов РЗЭ и привели к получению 51 нового комплекса. Использование современных инструментальных методов анализа позволило провести характеризацию полученных соединений и определить область их применения (в частности, в качестве основы для новых магнитных и люминесцентных материалов и строительных блоков для конструирования полиядерных систем и пористых металл-органических каркасов).

В диссертации Евстифеева Игоря Сергеевича «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f металлов с анионами монокарбоновых кислот» поставлены и решены актуальные задачи неорганической химии, которые заключаются в разработке подходов к получению карбоксилатных d-4f гетерометаллических комплексов и в определении закономерностей в ряду «состав-структура-свойства».

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, связанных с синтезом новых соединений и получением монокристаллов для РСА, исследованием образцов спектроскопическими методами (ИК, УФ и видимая области), а также исследование чистоты образцов методом порошкового рентгеноструктурного анализа, обработка результатов и их анализ.

Степень достоверности и апробация результатов исследования.

Высокая степень достоверности полученных результатов определяется использованием широкого спектра надежных и воспроизводимых методов синтеза и современных физико-химических методов исследования (ИК-НПВО и УФ-видимая спектроскопия, фотолюминесценция, элементный, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, а также измерение магнитной восприимчивости и определение квантовых выходов фотолюминесценции).

Результаты научной работы Евстифеева И.С. по теме диссертации отражены в 3 статьях в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также представлены в качестве докладов на шести всероссийских и международных научных конференциях.

Новизна и практическая значимость исследования.

В рамках диссертационного исследования Евстифеева И.С. синтезирован ряд новых карбоксилатных комплексов Zn и Cd с ароматическими N-донорными лигандами, имеющих моно- и биядерное строение, исследовано влияние структурных особенностей лиганда и электронной конфигурации металла на их строение, физико-химические свойства, химическую активность и возможность использования в качестве прекурсоров для получения гетерометаллических систем с ионами лантанидов. Впервые удалось разработать метод синтеза Cd(II)-Ln(III) карбоксилатных координационных полимеров из

пивалатов соответствующих металлов при комнатной температуре (без использования метода сольвотермального синтеза).

Были получены комплексы состава $[Ln(4-phbz)_3]_n$, имеющие 1D-полимерное строение и демонстрирующие высокую термостабильность (до 350 °C), при этом в комплексе гадолиния реализуются слабые обменные взаимодействия антиферромагнитного типа, а комплекс диспрозия относится к семейству молекулярных магнетиков ($U_{eff} = 6$ K), комплекс $[Tb(4-phbz)_3]_n$ проявляет металл-центрированную эмиссию с квантовым выходом 24%.

Химическая модификация известных гетерометаллических комплексов $[Zn_2Ln(NO_3)(\mu-piv)_6(MeCN)_2]$ позволила синтезировать соединения нового состава $[Zn_2Ln(4-phbz)_6(NO_3)(L)_2] \cdot solv_x$ ($Ln = Eu, Gd, Tb$; $L = py, lut, bpy$; $solv = MeCN, H_2O$). В работе исследовано влияние строения d-блока $\{Zn(4-phbz)_3L\}$ ($L = py, lut, bpy$) на фотофизические свойства полученных соединений.

Разработаны подходы к конструированию Cu(II)-Ln(III) карбоксилатных полиядерных координационных соединений молекулярного (ядерность металлоостова достигает 60 атомов металлов) и полимерного строения. В работе показано влияние выбора исходных неорганических солей и карбоновой кислоты на строение образующихся соединений. Полученные соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров для синтеза новых гетерометаллических полиядерных систем и каркасных координационных полимеров.

Ценность научных работ соискателя состоит в определении условий образования и выделения чистых кристаллических образцов 51 нового гомо- и гетерометаллического карбоксилатного комплекса с использованием оригинальных методик. Для ряда соединений найдено несколько альтернативных методик синтеза. Для полученных соединений проведены исследования оптических и магнитных свойств в кристаллической фазе и в растворе с применением современных физико-химических методов: ИК-НПВО и УФ-видимая спектроскопия, фотолюминесценция, элементный, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, а также измерение магнитной восприимчивости и определение квантовых выходов фотолюминесценции. Молекулярное строение 33 новых соединений установлено методом монокристалльного РСА.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Евстифеева Игоря Сергеевича соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия (отрасль наук – химические), а именно по пунктам:

п.2. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами.

п.5. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы.

п.7. Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Основные результаты работы опубликованы в 3 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включенных ВАК России в список изданий,

рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, и 6 тезисах в сборниках докладов российских и международных конференций.

1. Gogoleva N. V. Heterometallic trinuclear $\{Cd^{II}-M^{II}-Cd^{II}\}$ pivalates (M = Mg, Ca, or Sr): ways of assembly and structural features / N. V. Gogoleva, M. A. Shmelev, I. S. Evstifeev, S. A. Nikolaevskii, G. G. Aleksandrov, M. A. Kiskin, Z. V. Dobrokhotova, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko // Russ. Chem. Bull. – 2016. – Т. 65 – № 1 – с. 181–190.
2. Evstifeev I.S. Thermostable 1D Lanthanide 4-Phenylbenzoate Polymers $[Ln(4-phbz)_3]_n$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) with Isolated Metal Chains: Synthesis, Structure, Luminescence, and Magnetic Properties / I. S. Evstifeev, N. N. Efimov, E. A. Varaksina, I. V. Taydakov, V. S. Mironov, Z. V. Dobrokhotova, G. G. Aleksandrov, M. A. Kiskin, I. L. Eremenko // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – Т. 2017 – № 22 – с. 2892–2904.
3. Nikolaevskii S.A. Coordination capabilities of metal ions and steric features of organic ligands affecting formation of mono- or binuclear zinc(II) and cadmium(II) pivalates / S. A. Nikolaevskii, I. S. Evstifeev, M. A. Kiskin, A. A. Starikova, A. S. Goloveshkin, V. V. Novikov, N. V. Gogoleva, A. A. Sidorov, I. L. Eremenko // Polyhedron – 2018. – Т. 152 – с. 61–72.
4. Evstifeev I.S., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S., Novotortsev V.M., Eremenko I.L. 3d-4f heterometallic complexes with pyrazine bridges // V International Conference "High-spin molecules and molecular magnets": Тез.докл. – Н. Новгород, 2010. – с. P. 1.
5. Evstifeev I.S., Nikolaevskii S.A., Kiskin M.A., Gogoleva N.V., Nikiforov A.S., Nguyen H.F., Kozyukhin S.A., Eremenko I.L. Synthesis, structure and optical properties of Zn(II) and Cd(II) carboxylate complexes with chelate N-donor aromatic ligands // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии: Тез.докл. – Казань, 2014. – С. 633.
6. Евстифеев И.С., Николаевский С.А., Кискин М.А., Гоголева Н.В., Никифоров А.С., Нгуен Х.Ф., Козюхин С.А., Еременко И.Л. Карбоксилатные комплексы Zn(II) и Cd(II) с N-донорными гетероциклическими лигандами: синтез, строение и оптические свойства // X Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений»: Тез.докл. – Туапсе, 2014 – С. 133.
7. I. Evstifeev, M. Kiskin, G. Aleksandrov, N. Efimov, V. Minin and I. Eremenko. 18-Nuclear Cu-Ln heterometallic complexes: syntesys, structure and magnetic properties // International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects" (VI Razuvaev Lectures): Тез.докл. – N. Novgorod, 2015. – с. P34.
8. Евстифеев И.С., Кискин М.А., Г.Г. Александров, Ефимов Н.Н., Минин В.В., Еременко И.Л. 18-Ядерные Cu-Gd гидроксокарбоксилатные комплексы: синтез, строение, свойства // Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы»: Тез.докл. – Новосибирск, 2015. – С. 53.
9. Евстифеев И.С., Кискин М.А., Ефимов Н.Н., Александров Г.Г., Вараксина Е.А., Тайдаков И.В., Еременко И.Л. Полимерные комплексы 4-бифенилкарбоновой кислоты с редкоземельными элементами: синтез, строение, свойства // IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тез.докл. – Москва, 2016. – С. 80

Таким образом, диссертация Евстифеева Игоря Сергеевича является научно-квалификационной работой, в которой решена важная задача для неорганической химии – разработаны новые методики синтеза гомо- и гетерометаллических карбоксилатных комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f металлов, обладающих физико-химическими

свойствами, перспективными для создания на их основе магнитных и/или люминесцентных материалов.

Диссертационная работа И.С. Евстифеева полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 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.

Диссертационная работа «Синтез, строение и свойства гомо- и гетерометаллических комплексов Cu(II), Zn(II), Cd(II) и 4f металлов с анионами монокарбоновых кислот» Евстифеева Игоря Сергеевича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений от 21 февраля 2020 г. Присутствовало на заседании 25 человек, из них докторов химических наук – 4, кандидатов химических наук – 12.

Результаты голосования: «за» – 25 чел., «против» – 0 чел., «воздержалось» – 0 чел.
Протокол № 91 от 21 февраля 2020 г.

Председатель коллоквиума, заведующий Лабораторией химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, академик



Еремин И.Л.

Секретарь коллоквиума Лаборатории химии координационных полиядерных соединений, кандидат химических наук



Бажина Е.С.