

"УТВЕРЖДАЮ"

Заместитель директора Федерального государственного
бюджетного учреждения науки

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук
доктор физико-математических наук, Батищев О.В.



1 апреля 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Лукиной Дарьи Алексеевны
**«КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДИМИНОВЫМИ
ЛИГАНДАМИ В РАЗЛИЧНЫХ РЕДОКС-СОСТОЯНИЯХ»,**
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.8 — химия элементоорганических соединений

Редкоземельные элементы хорошо известны своими характерными магнитными, люминесцентными и Льюисовскими кислотными свойствами, что обуславливает их важную роль в создании новых каталитических систем, агентов для магнитно-резонансной томографии, люминесцентных материалов, мультимодальных датчиков визуализации, мономолекулярных магнитов, систем квантовой обработки информации и т.п. В связи с этим, изучение молекулярных материалов на основе лантаноидов является *актуальной* задачей, в том числе, с точки зрения создания материалов, свойства которых модулируются путем внешнего воздействия, например, изменения степеней окисления металлоцентра и/или координированного лиганда. Сочетание в одной молекуле редокс-активного лиганда и редокс-активного металла обеспечивает новые электронные структуры с необычными физическими свойствами, такими как многоконфигурационные электронные состояния и валентная таутомерия. Например, в 2009-2012 годах в комплексе иттербия с редокс-активным 1,2-бис[(2,6-диизопропилфенил)имино]аценафтоновым лигандом (dpp-bian) был обнаружен термоиндуцированный внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.

Диссертация «Комплексы редкоземельных элементов с дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях», выполненная Лукиной Дарьей Алексеевной в ИМХ РАН им. Г.А. Разуваева, посвящена разработке методов синтеза новых гомо- и гетерометаллических комплексов редкоземельных элементов с редокс-активными аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами и изучению их свойств как в растворе, так и в кристаллическом состоянии.

Цель диссертационной работы заключалась в синтезе комплексов РЗЭ (иттербия, тулия и диспрозия) с редокс-активными аценафтен-1,2-дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях, исследовании их строения и свойств в растворе и твердом состоянии.

Структура диссертационной работы является общепринятой, она состоит из введения, трех глав (литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть), заключения, списка сокращений и условных обозначений и списка цитируемой литературы, а также приложения (кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа соединений). Библиографический список включает 202 наименования. Работа изложена на 133 страницах машинописного текста и включает 13 таблиц, 41 схему и 53 рисунок.

Литературный обзор представлен четырьмя разделами, в которых представлены сведения о синтезе и свойствах комплексов редкоземельных элементов с дииминовыми и органическими полианионными лигандами, о внутримолекулярном переносе электрона в комплексах редкоземельных элементов и их молекулярном магнетизме.

На основании рассмотренных литературных данных автор делает вывод о том, что в настоящее время термоиндуцированные редокс-изомерные переходы реализованы для производных многих переходных металлов, в то время как для редкоземельных элементов известен лишь один такой пример. Комбинация редокс-активного лиганда и f-элемента может привести к образованию новых систем, способных к редокс-изомерным переходам, которые будут обладать необычными физическими, магнитными, оптическими и другими свойствами, которые найдут применение в конструировании новых материалов с переключаемыми свойствами. Кроме того, к настоящему времени синтезированы только два комплекса лантаноидов с полианионными лигандами, причем благодаря доступности электронов, находящихся в электронной системе этих лигандов, комплексы РЗЭ на их основе потенциально могут быть использованы как многоэлектронные восстановители в органическом синтезе или как предшественники

стехиометрических смешанных оксидов металлов при получении неорганических покрытий и материалов.

Таким образом, эти области химии редкоземельных элементов являются малоизученными, отсюда логически вытекают сформулированные автором цели и задачи диссертационной работы.

В главе *Обсуждение результатов* представлены полученные автором результаты по синтезу новых комплексов редкоземельных элементов, содержащих пространственно-загруженные аценафтен-1,2-дииминовые лиганды. Среди них – низкокоординационные и бессольватные комплексы иттербия с пространственно-загруженным $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ ($\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-дibenзгидрил-4-метилфенил)имино}]аценафтен$), содержащие дииминовый лиганд в анион-радикальной или дианионной форме. Получен комплекс диспрозия, содержащий дианион $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда, проявляющий свойства мономолекулярного магнита. Дитиокарбаматное соединение иттербия демонстрирует термоиндуцированную редокс-изомерию как в растворе, так и в кристалле. Интересно, что в кристалле смесь редокс-изомеров может рассматриваться как твердый раствор одного изомера в другом. Понижение температуры приводит к преобладанию изомера, содержащего атом металла в более высокой степени окисления: при 100 К соотношение изомеров Yb(III)/Yb(II) равно 3 к 1, при 350 К - 1 к 1. Для получения комплексов РЗЭ с анион-радикалом и дианионом $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ лиганда был использован подход, состоящий в прямом восстановлении $\text{Ar}^{\text{BIG}}\text{-bian}$ металлом.

Также были синтезированы гетеробиметаллические комплексы редкоземельных элементов, а также бора и германия, с три- и тетраанионом dpp-bian ($\text{dpp-bian} = 1,2\text{-бис}[(2,6\text{-диизопропилфенил)имино}]аценафтен$) по реакции восстановления дианионных комплексов одним мол. эквивалентом или избытком щелочного металла соответственно.

Гидролиз комплекса натрия, содержащего тетранион дииминового лиганда dpp-bian , приводит к новому органическому соединению $1,6,7,8\text{-H}_4\text{-(dpp-bian)}$, при этом протонируются три атома углерода одного нафталинового кольца и один атом азота дииминового фрагмента исходной молекулы. Восстановление $1,6,7,8\text{-H}_4\text{-(dpp-bian)}$ металлическим натрием до моно- и дианиона приводит к получению соответствующих солей, которые в перспективе могут быть использованы для получения других металлокомплексов.

Полученные результаты определяют несомненную *научную новизну диссертационной работы*.

В *Экспериментальной части* диссертации представлены методики синтеза комплексов РЗЭ, содержащих dpp-bian и Ag BIG

-bian в различных состояниях восстановления. *Автореферат* полностью отражает содержание диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных результатов диссертации обеспечивается их воспроизводимостью, а также применением для идентификации полученных соединений самых современных физико-химических методов анализа, включая ЯМР-, ЭПР-, ИК-, УФ-спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, а также магнетохимические исследования. Выводы, сделанные диссертантом по результатам выполненной работы, обоснованы и сомнений не вызывают.

Таким образом, Лукина Д.А. выполнила *целенаправленное научное исследование, вносящее существенный вклад в развитие химии элементоорганических соединений.*

Практическая значимость диссертационной работы определяется тем, что на основе полученных редокс-изомерных систем в перспективе могут быть созданы различные молекулярные устройства. Комплексы РЗЭ с тетраанионом дииминового лиганда могут быть использованы как многоэлектронные восстановители в органическом синтезе или как предшественники стехиометрических смешанных оксидов металлов при получении неорганических покрытий и материалов.

Работа написана грамотным языком, включающим лишь незначительное количество опечаток. При прочтении диссертации не обнаружено принципиальных возражений, затрагивающих научную составляющую настоящей работы. Вместе с тем, хотелось бы задать ряд уточняющих вопросов и сформулировать замечания.

- Автором получены интересные результаты по исследованию валентного состояния металлоцентра в комплексе **5** методами электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) и ЯМР. Вместе с тем, в описании результатов исследования наблюдается некоторая непоследовательность, заключающаяся в том, что исследования зависимости спектров поглощения и ЯМР проведены в разных растворителях – в ТГФ и толуоле- d_8 соответственно. Следовало бы провести измерения в одном растворителе. С другой стороны, было бы интересно исследовать ЭСП комплекса в серии смешанных растворителей – от чистого ТГФ до чистого толуола.

- Исходя из данных на Рис. 14, изображающем температурную зависимость спектра ЯМР комплекса **5** можно предположить наличие в образце как минимум двух форм, включающих частицы с уширенными сигналами в слабом поле (40–100 м.д.), а также

частицы с более узкими сигналами, также смещенными относительно сигналов диамагнитных органических соединений. Второй тип частиц появляется во все возрастающих количествах при нагревании образца. В связи с этим, вопрос – возвращается ли спектр к исходному виду при нагреве образца от 233 до 293 К и охлаждении его до 233 К, или частицы с узкими сигналами являются продуктами термической деградации комплекса **5**?

- Исследовалась ли обратимость редокс-изомеризации комплекса **5** в кристаллической фазе при нагреве кристаллов от 40 до 350 К и охлаждении обратно до 40 К?

- В разделе 2.2.4 описана интересная реакция гидролиза комплекса натрия с тетраанионом dpp-bian с образованием amino-замещенного тригидроаценафтилена **23**. На стр. 105 приведена методика получения соединения **23**, включающая добавление воды к замороженному раствору восстановленного dpp-bian и проведение дальнейшей реакции при пониженной температуре. Непонятно, происходило ли при этом оттаивание исходного раствора, и какова была пониженная температура?

- Указание отнесения сигналов на спектрах ЯМР существенно облегчило бы восприятие материала.

- В тексте имеется незначительное количество опечаток и неудачных выражений, например "соединения ориентированы лицевой стороной на границе раздела" (стр. 29). Также, в тексте диссертации (стр. 77) и в автореферате (стр. 16) бор ошибочно отнесен к элементам 14 группы.

Сформулированные вопросы предполагают дальнейшую дискуссию, а замечания по оформлению носят частный характер и не снижают общего положительного впечатления от работы.

Результаты, полученные в диссертационном исследовании, могут быть **рекомендованы** к дальнейшему использованию в работе научных коллективов, занимающихся как координационной химией редкоземельных элементов, так и созданием функциональных материалов на их основе в таких организациях как ИНЭОС РАН, ИОХ РАН, ИНХС РАН, ИК СО РАН, МГУ, СПбГУ и КФУ.

Давая заключение о работе в целом, считаю, что диссертация Лукиной Д.А. представляет собой актуальное и законченное исследование, выполненное на высоком современном уровне. Полученные результаты отражены в 5 статьях в журналах,

рекомендованных ВАК, в том числе в высокорейтинговых журналах *Chemical Communications* и *Dalton Transaction*, и апробированы на научных международных и Российских конференциях высокого уровня. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Оформление диссертации соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Выводы, приведенные в работе, достоверны и обоснованы. Таким образом, диссертационная работа «Комплексы редкоземельных элементов с дииминовыми лигандами в различных редокс-состояниях» соответствует требованиям раздела II «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Лукина Д.А. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук** по специальности 1.4.8 – химия элементоорганических соединений.

Отзыв обсужден и утвержден на заседании коллоквиума секции «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем» Ученого Совета ИФХЭ РАН (протокол № 134 от 30 марта 2022 г.).

Составитель отзыва:

Ведущий научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия, 02.00.01 – неорганическая химия)

119071, Москва, Ленинский проспект 31, корп. 4

e-mail martynov@phyche.ac.ru

тел. 8(903)174-62-45

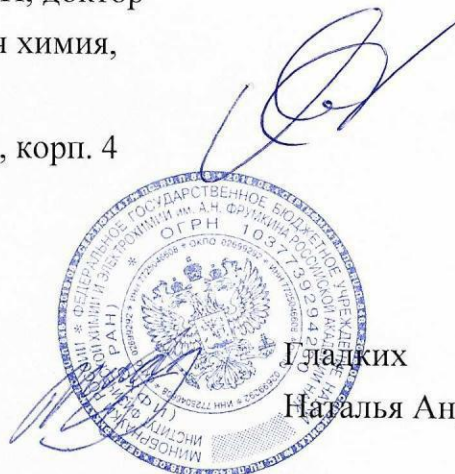
Мартынов

Александр Германович

Подпись руки

Мартынова А.Г. заверяю

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.



Гладких

Наталья Андреевна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

+7 (495) 955 44 87 dir@phyche.ac.ru <http://www.phyche.ac.ru/>

" 1 " апреля 2022 г.