

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертацию Берёзина Алексея Сергеевича **“Влияние условий кристаллизации и внешних воздействий на структуру, магнитные и оптические свойства комплексных соединений Cu, Ni, Zn, Mn, Al, Ga с азотсодержащими гетероциклическими лигандами”**, представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Создание новых материалов, свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий, является одной из задач современной науки. Интерес представляет как направленный синтез координационных соединений под действием внешних стимулов, так и получение конечных материалов, свойствами которых можно управлять изменением температуры, давления, освещенности и т.п. В этой связи, тематика представленной диссертационной работы является перспективной и актуальной.

Работа А.С. Берёзина посвящена синтезу и исследованию влиянию различных воздействий на структуру и люминесцентные свойства комплексов Cu, Ni, Zn, Mn, Al и Ga с рядом азотсодержащих гетероциклических лигандов. Следует отметить, что многие из указанных координационных соединений были синтезированы впервые, и влияние давления, температуры, магнитного поля и освещенности на формирование их структуры и люминесцентных свойств не было известно.

Диссертация изложена на 132 страницах и состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, заключения и списка литературы. Она содержит 83 рисунка, 6 таблиц и библиографию из 174 наименований. В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассматривается влияние магнитного поля, сольватации, температуры и давления на синтез и строение координационных соединений, а так же основы методов ЭПР и люминесценции. Подробное описание способов синтеза исследуемых соединений, а так же использованных экспериментальных методов, включающих РФА, РСА, ЭПР, ИК-спектроскопию, люминесценцию и измерение магнитных свойств, представлено во второй главе. Полученные результаты и их обсуждение приводятся в третьей главе диссертации, разбитой на 4 части.

Первая часть третьей главы посвящена влиянию давления, температуры, сольватации и магнитного поля на синтез, свойства и строение комплексов Ni(II) и Cu(II) с 3-амино-4-этокси-карбонил пиразолом (L_1). На примере комплекса с Cu(II) показано, что его структура и свойства зависят как от природы растворителя (этанол/вода), так и от наличия внешних

воздействий. Так, воздействие температуры или импульсного давления на комплекс Cu(II) приводит к появлению поглощения СВЧ в нулевых полях, а кристаллизация в магнитном поле приводит к появлению кристаллов, в которых проявляется обменное взаимодействие между нечётным числом ионов Cu^{2+} , несвойственное комплексу, синтезированному в отсутствие магнитного поля.

Во второй части третьей главы проведено изучение влияния размерного эффекта на магнитные и оптические свойства комплексных соединений меди(II) и цинка(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метил пиридином (L_2). Показано, что в мезопористой SiO_2 -матрице с диаметром пор 4 нм комплекс $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$ представляет собой димеры в основном триплетном состоянии с $S=1$ с расстоянием между парамагнитными центрами $R=8.5 \text{ \AA}$. Обнаружено, что фотолюминесценция комплекса $[\text{ZnL}^2\text{Cl}_2]$ обусловлена внутрелигандными переходами и переносом возбуждения между металлом и лигандом, а внедрение данного комплекса в матрицу приводит к увеличению квантового выхода фотолюминесценции с 4 до 14% по сравнению с поликристаллическим образцом.

В третьей части третьей главы обсуждается влияния температуры и света на оптические и магнитные свойства комплекса хлорида марганца(II) с 4-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)-6-(пиперидин-1-ил)пиримидином (L_3). Показано, что комплекс имеет строение $\text{MnL}^3_2\text{Cl}_2$, причем ион Mn^{2+} находится в высокоспиновом состоянии с конфигурацией $3d^5$ (терм ${}^6S_{5/2}$) в искаженно октаэдрическом окружении. Комплекс демонстрирует многополосную фотолюминесценцией, связанную с наличием внутрелигандных ($\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$), $d-d$ и переходов с переносом заряда. Обнаружено, что понижение температуры приводит к росту интенсивности люминесценции комплекса с проявлением колебательной структуры для полосы, связанной с $\pi-\pi^*$ переходами. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами квантово-химических расчётов.

В последней части третьей главы на основании экспериментальных данных и квантово-химических расчётов предположены механизмы релаксации электронного возбужденного состояния в лиганде L^4 (2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил-пиримидин-4-ил)фенол) и в комплексе $[\text{ZnL}^4\text{Cl}_2]$. Предполагается, что для лиганда и комплекса реализуется внутримолекулярный фотоперенос протона в возбужденном состоянии и термическая активация замедленной флуоресценции типа E; причем в комплексе эти процессы протекают с нарушением правила Каши.

По содержанию диссертации можно сделать следующие замечания:

1. На стр. 33 литобзора упоминаются некие "тривиальные" соображения, необходимые для наблюдения отклонений от правила Каши. Однако ни в литобзоре, ни далее в 4

части 3 главы, где приведены данные о процессах с нарушением правила Каши эти соображения не излагаются и не обсуждаются.

2. При обсуждении механизма образования μ -оксо-димеров комплексов Ga и Al с фталоцианинами (стр. 70) автором предполагается окисление воды/гидроксид иона до ОН радикала катионом фталоцианина. Такой механизм выглядит очень сомнительно с термодинамической точки зрения и его обоснованность должна быть подтверждена соответствующими расчетами энергетики процесса.
3. Автором приводится значительный массив кинетических кривых фотолюминесценции (ФЛ) изучаемых комплексов вместе с их обработкой по сумме нескольких экспонент. Однако в работе не представлены ни кинетическая модель, ни конечная математическая формула, используемые для обработки данных ФЛ. Непонятно, почему кинетические кривые ФЛ на разных длинах волн не обрабатываются одним набором параметров (процедура глобальной обработки). Эти недочеты не дают извлечь полезную информацию из получаемых времен жизни, которые в работе практически и не обсуждаются. В качестве пожелания по диссертации можно предложить провести сравнение данных по ФЛ комплексов в растворе и твердой фазе, что наверняка позволит прояснить фотофизику изучаемых систем.
4. На стр. 81 делается вывод, о схожести спектров возбуждения комплекса $[\text{ZnL}_2\text{Cl}_2]$ в пленке и в мезапористой матрице SiO_2 . Однако, судя по данным рис. 40 и 37 это не так.
5. В последней части 3 главы вывод о протекании кето-енольной таутомеризации для лиганда L^4 основан на квантово-химических расчетах и утверждении, что расщепление между двумя компонентами в спектре ФЛ "не типично мало для органических молекул такого типа". Однако, данное расщепление (порядка 1000 см^{-1}) как раз типично для спектров ФЛ с колебательной структурой (например, для антрацена). Кроме того, автором не обсуждаются другие причины появления двухполосной ФЛ, например перенос протона на растворитель в возбужденном состоянии с образованием ФЛ аниона лиганда. Хотелось бы увидеть и литературные ссылки на кето-енольную таутомеризацию для лигандов, близких по строению к изучаемому.

Эти замечания не влияют на общее хорошее впечатление о представленной работе. Научная новизна и практическая ценность полученных в диссертации А.С. Берёзина

результатов связаны с синтезом, характеристикой, изучением магнито-люминесцентных свойств большого числа координационных соединений (часть из которых была синтезирована впервые), установлением связи люминесцентных свойств и строения данных комплексов с природой координированных лигандов и внешними воздействиями. Установление таких взаимосвязей является необходимым условием для направленного поиска и синтеза новых перспективных материалов, управляемых внешними воздействиями.

Исследования были проведены на хорошем научном уровне с использованием целого ряда физико-химических методов: РФА, РСА, оптической и ИК-спектроскопии, ЭПР, времяразрешенной люминесценции. Часть данных подтверждается результатами квантово-химических расчетов. Диссертация достаточно логично оформлена и изложена. Работы диссертанта опубликованы в ведущих российских научных журналах, докладывались на ряде российских и международных конференций. Диссертационная работа Берёзина Алексея Сергеевича удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемых ВАК к кандидатским диссертациям, и является квалификационной работой, в которой решена проблема синтеза и определения строения комплексных соединений при воздействии внешних факторов среды, таких как температура, давление, магнитное поле и излучение. Она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертационной работе на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Результаты работы могут быть использованы в МТЦ СО РАН, ИХКГ СО РАН, ИК СО РАН, ИХФ РАН, ИОНХ РАН, ИПХФЧ РАН, на химических факультетах МГУ и СпбГУ и других организациях, занимающихся исследованиями и разработками в области координационной химии и материаловедения.

с.н.с. ИХКГ СО РАН, к.х.н.

Подпись к.х.н. И.П. Позднякова удостоверяю

Ученый секретарь ИХКГ СО РАН, д.ф.-м.н.



И.П. Поздняков

Н.А. Какуткина