

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова,
профессор А.А. Федянин

2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
о диссертации **Бушуева Марка Борисовича**
«КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ
С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ АЗИНОВ И АЗОЛОВ:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПОЛИМОРФИЗМ, ТЕРМИЧЕСКИ-
И СВЕТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ПЕРЕХОДЫ»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Представленная на отзыв диссертационная работа М. Б. Бушуева посвящена синтезу, исследованию строения и функциональных свойств координационных соединений железа, меди, цинка и кадмия с производных азолов (пиразол, имидазол, триазол) и азинов (пиридин, пиримидин), в том числе с лигандами, объединяющими два или более азольных и азиновых циклов в одной молекуле, выявлению среди них перспективных соединений, демонстрирующих свойства, связанные с термически- и светоиндуцированными переходами. Работа представляет собой законченное исследование и выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН, при финансовой поддержке ряда грантов РФФИ, выполненных под руководством автора диссертации.

Актуальность работы. Координационные металл-органические соединения (КС) играют важную роль в современной химии и материаловедении. Целенаправленное сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов позволяет изменять состав и строение КС, в широких пределах варьировать их функциональные свойства и решать с их использованием различные научно-технические задачи. Среди огромного числа КС особое место занимают соединения металлов с N-донорными азаароматическими лигандами. Интерес к этому классу КС обусловлен уникальным электронным строением азаароматических лигандов, возможностью его направленного модифицирования и способностью ионов переходных металлов образовывать с этими лигандами КС различного состава и строения с широким набором оптических и магнитных свойств. Такие явления как люминесценция и спиновый переход в КС металлов с азаароматическими лигандами привлекают внимание исследователей, имеют фундаментальное и практическое значение. Фундаментальный аспект связан с установлением закономерностей, связывающих состав, структуру N-донорных азаароматических лигандов и их КС с проявлением люминесцентных свойств и изменением спинового состояния в этих КС, с выявлением факторов, влияющих на термо-

и светоиндуцированные превращения. Практический интерес обусловлен тем, что направленный синтез и характеристика КС переходных элементов с N-донорными азаароматическими лигандами, проявляющих люминесценцию или изменение спинового состояния, являются основой для создания новых материалов с уникальными термо- и светоиндуцированными свойствами. В связи с этим **диссертационная работа Бушуева Марка Борисовича**, посвященная синтезу, изучению строения и физико-химических свойств КС железа(II), меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с производными азолов и азинов, **безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.**

Цели и задачи работы

Цель работы заключалась в разработке подходов к синтезу комплексов металлов, обладающих эмиссией в различных областях спектра, в том числе люминесцентным откликом на изменение внешних условий, а также комплексов, демонстрирующих резкий спиновый переход с температурным гистерезисом, на основе N-донорных лигандов – производных азолов и азинов.

Выбор в качестве объектов исследования КС железа(II), меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с пиразолилпиримидиновыми лигандами полностью соответствует целям работы. С одной стороны, КС ионов металлов, имеющих электронную конфигурацию d^{10} – меди(I), цинка(II), кадмия(II) – с би- и тридентатными азолазиновыми лигандами, способны к проявлению люминесценции, а КС железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами, производными пиримидина, – к изменению спинового состояния. С другой стороны, существует возможность направленного модифицирования состава и строения N-донорных азаароматических соединений при использовании их в качестве лигандов, что позволяет провести синтез большого числа КС разнообразного строения с целевыми оптическими или магнитными свойствами.

Для достижения цели работы автором были поставлены и решены следующие задачи:

- синтез и характеристика КС меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с азолилпиримидиновыми лигандами;
- исследование люминесценции комплексов меди, цинка и кадмия в широком диапазоне условий (длина волны возбуждающего света, температура);
- установление факторов, в том числе, связанных со структурой N-донорных лигандов, составом и строением комплексов, ответственных за наблюдаемые тенденции в изменении структур комплексов и их свойств, в том числе, люминесцентных;
- синтез комплексов железа(II) с би-, три- и полидентатными лигандами, демонстрирующих спиновый переход в твёрдом теле и в растворе;
- установление факторов, связанных со структурой N-донорных лигандов и твёрдых фаз комплексов, ответственных за спиновое состояние комплексов, температуру и характер спиновых переходов, в том числе резких переходов с термическим гистерезисом;
- исследование кинетики спиновых переходов в области петли термического гистерезиса, в том числе определение возможных кинетических моделей и оценка кинетических параметров переходов;
- определение условий синтеза комплексов железа, меди, цинка и кадмия в виде полиморфных/сольватоморфных модификаций и исследование их превращений.

Все поставленные в работе задачи выполнены.

В результате проведенного исследования автором получен громадный по объему массив новых экспериментальных данных, систематизация и обобщение которых позволили установить закономерности изменения состава, строения, люминесцентных свойств или изменения спинового состояния в рядах синтезированных КС с N-донорными азаароматическими лигандами. Достоверность и надежность полученных результатов и установленных корреляций подтверждена совокупностью данных различных физико-химических методов исследования, выбор которых логичен и адекватен поставленным в работе задачам.

В качестве наиболее значимых среди полученных новых результатов можно указать следующие:

– разработаны методики синтеза КС железа(II), меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с производными азолов и азинов, синтезировано и охарактеризовано более 150 новых координационных соединений, для примерно 80 из которых определены кристаллические структуры;

– предложен подход к синтезу нового класса комплексов цинка(II) с лигандами – производными пиримидина, содержащими короткую внутримолекулярную водородную связь и обладающих эмиссией, зависящей от энергии возбуждающих квантов. Получены КС цинка(II) с N,N-хелатообразующими производными 4-(1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксофенил)пиримидина, содержащими короткую водородную связь O–H \cdots N (O \cdots N \approx 2.6 Å) и демонстрирующими эмиссию, которая зависит от длины волны возбуждающего света, связана с термически активированной замедленной флуоресценцией, внутримолекулярным переносом протона в возбужденном состоянии и, по-видимому, с нарушением правила Каши-Вавилова. Обнаруженные эффекты наблюдаются впервые, что открывает возможности для создания люминесцирующих материалов, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий;

– показана принципиальная возможность применения одноядерных разнолигандных комплексов меди(I) с пиразолилпиримидиновыми лигандами как светоизлучающих компонентов электролюминесцентных устройств;

– получены новые классы комплексов железа(II) с N,N,N-тридентатными лигандами – 2,4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами, 2-(пиридин-2-ил)-4(6)-(1*H*-пиразол-1-ил)пиримидинами и 2-(1*H*-пиразол-1-ил)-4(6)-(пиридин-2-ил)пиримидинами – демонстрирующих спиновый переход в твердом теле и в растворах, в том числе кооперативный спиновый переход с гигантской петлей температурного гистерезиса шириной до 150К. Найдены условия синтеза комплексов в виде многочисленных полиморфных и сольватоморфных модификаций условия переходов между этими модификациями. Исследовано влияние условий синтеза и термического циклирования комплексов на характеристики спинового перехода;

– впервые исследована кинетика перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое в изотермическом и неизотермическом режимах и получены оценки кинетических параметров, описывающих кооперативный спиновый переход. Предложены подходы к экспериментальной оценке энергии активации перехода из низкоспинового состояния в высокоспиновое, основывающиеся на мониторинге и анализе кинетики спинового перехода как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме;

– установлены факторы, связанные со структурой би-, три- и полидентатных N-донорных лигандов – производных азолов и азинов, ответственные за стабилизацию низкоспинового и высокоспинового состояний комплексов железа(II) или реализацию спинового перехода.

Среди этих факторов выделены следующие: изменение размера хелатного цикла; замена пиридинового фрагмента в лигандном остове на пиримидиновый; замена пиразольного фрагмента в лигандном остове на пиридиновый; замещение в лигандном остове; изменение положения неодинаковых азолильных/азинильных групп между положениями 2 и 4(6) пиримидинового цикла N,N,N-тридентатных лигандов с центральным пиримидиновым фрагментом;

– исследован полиморфизм и сольватоморфизм КС нитрата железа(II) с 4-амино-4-1,2,4-триазолом и обнаружена возможность обратимого переключения режимов спинового перехода, что делает этот КС перспективным кандидатом для применения в качестве термохромного индикатора.

Однако наиболее важным является то, что в диссертационной работе не только получено большое число новых экспериментальных данных, но на их основе выявлены закономерности изменения люминесцентных или магнитных свойств от строения лигандов, состава комплексов железа(II), меди(I), меди(I,II), меди(II), цинка(II), кадмия(II) от состава и строения азаароматических лигандов. По сути, в своей работе М.Б. Бушуев развил новое научное направление – варьирование люминесцентных свойств координационных соединений элементов с конфигурацией d^{10} и спинового состояния координационных соединений железа(II) (d^6) путём модифицирования азаароматических лигандов – изменения числа донорных атомов и введения заместителей с различными электронными и стерическими характеристиками.

Практическая значимость диссертационной работы связана, прежде всего, с ее целями, задачами и выбором объектов исследования. Стремление современной микроэлектроники к миниатюризации, потребности в сенсорных материалах выдвигает на первый план задачу создания координационных соединений, функциональные свойства (оптические и магнитные) которых претерпевали бы изменения под воздействием внешних условий. Системный подход к синтезу и исследованию КС с азаароматическими лигандами, предложенный и реализованный в диссертационной работе М.Б. Бушуева, можно рекомендовать для целенаправленного синтеза материалов, демонстрирующих термо- и светоиндуцированные превращения. Самостоятельную практическую ценность имеют методики синтеза, предложенные в работе, результаты рентгеноструктурного исследования, внесенные в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CCDC), и полученные кинетические параметры процессов изменения спинового состояния КС являются справочными данными, которые можно использовать в лекционных курсах по координационной химии и в практике научных исследований.

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа М.Б. Бушуева изложена на 321 странице и содержит все разделы, необходимые для квалификационных работ такого уровня. Диссертация состоит из введения, четырех глав, включая обзор литературы и экспериментальную часть, заключения, основных результатов и выводов, списка цитированной литературы (509 ссылок). Изложение и обсуждение полученных результатов проведено на высоком научном уровне. Достоинством работы является то, что главы и некоторые разделы обсуждения результатов завершают краткие заключения, что усиливает восприятие представленного материала.

Общие выводы диссертации достаточно полно отражают результаты выполненного автором экспериментального и теоретического исследования.

По тексту диссертации можно сделать следующие **замечания**:

1. В обзоре литературы дано подробное изложение методик синтеза различных координационных соединений с пиразолилпиримиданами, что, безусловно, важно для поставленной работы. Эта часть обзора литературы была бы более значимой, если бы автор выделил общие черты использованных методик, которые обусловлены дентатностью, кислотностью, растворимостью лигандов этого класса. Следовало бы разграничить химическую суть методов синтеза и способов их реализации.
2. В главе 2 «Экспериментальная часть» подробно описаны условия синтеза КС с указанием соотношения реагентов, порядка их сливания, растворителей и т.п. Однако при обсуждении результатов в главе 3 многие из этих данных продублированы, что является излишним и увеличивает объём диссертации. Например, с. 73 и 114.
3. В работе определены кристаллические структуры большого числа новых КС, эти данные широко привлекаются к обсуждению, но нет деталей экспериментов РСА. При обсуждении и сопоставлениях не всегда указана точность определения длин и углов связи, что снижает ценность выявленных корреляций. Безусловно, детали РСА экспериментов приведены в публикациях и внесены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных, но автору следовало бы представить их в приложении. Или включить в те таблицы, где автор приводит кристаллографические параметры (например, табл. 21, с. 228)
4. Таблицы 22 (6 страниц) и 27 (2 страницы) с магнитными и кинетическими данными перегружены результатами и параметрами и очень тяжелы для усвоения материала.

Сделанные замечания ни в коей мере не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы М.Б. Бушуева.

Заключение

Диссертационная работа Бушуева М.Б. является законченным научным исследованием и имеет важное научное и практическое значение. Основные результаты работы представлены в 53 публикациях, в том числе 39 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах из списка ВАК РФ и тезисах 14 докладов в сборниках материалов международных конференций и симпозиумов. Содержание автореферата полностью отражает основные положения диссертации.

С результатами диссертационной работы Бушуева М.Б. следует ознакомить специалистов ИНЭОС РАН, ИОНХ РАН, СПбГУ, РХТУ, ДВГУ, ИФП РАН, ИМОХ РАН, Физико-химического Института им. А.В. Богатского НАН Украины, РНЦ «Курчатовский институт», ИПХФ РАН.

Таким образом, диссертация Бушуева Марка Борисовича является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена научная проблема, в рамках которой разработан подход к направленному синтезу координационных соединений элементов с конфигурацией d^{10} и железа(II) с уникальными термо- и светоиндуцированными свойствами путём модифицирования азаароматических лигандов, что является вкладом в современную неорганическую химию и материаловедение и

что соответствует требованиям п. 9 Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. N 842 "О порядке присуждения ученых степеней" (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия, а ее автор Бушуев Марк Борисович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук.

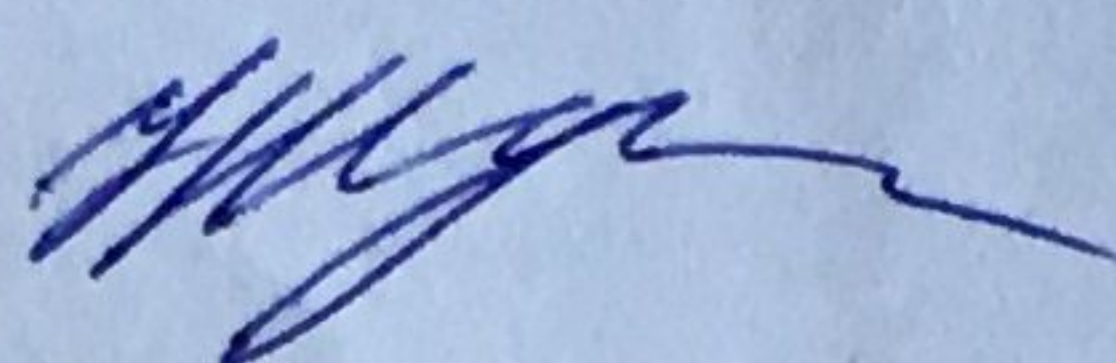
Отзыв подготовила

Ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,

д.х.н., профессор

Телефон: +7(495)9393836

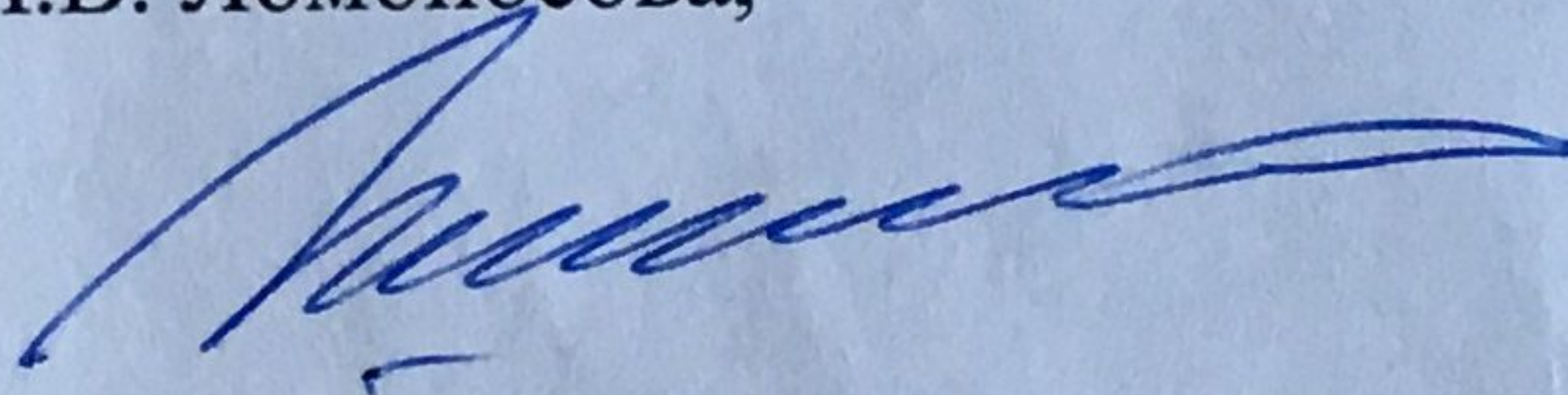
Электронный адрес: nataliakuzmina4@gmail.com



Кузьмина Наталия Петровна

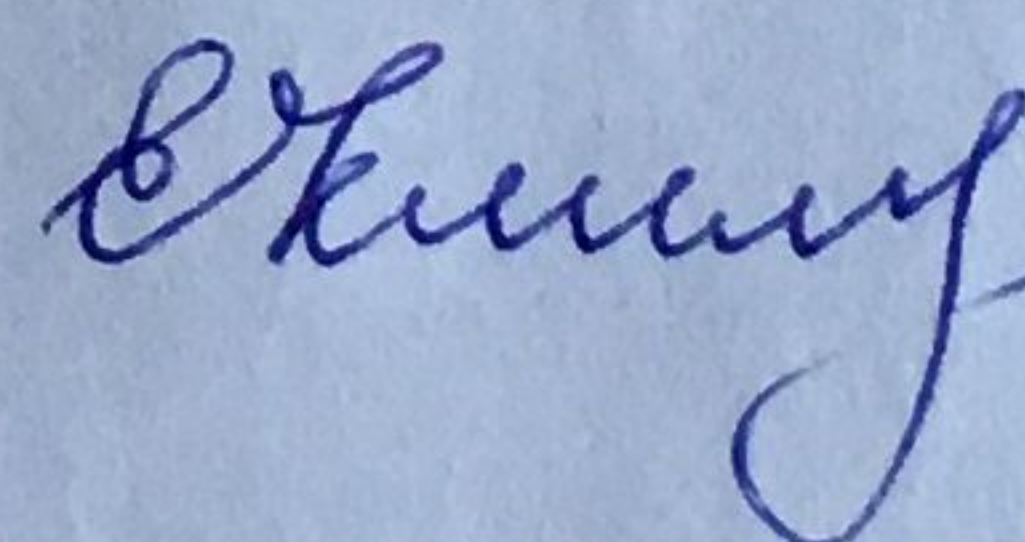
Доклад М.Б. Бушуева по теме диссертации заслушан и обсужден на заседании научного коллоквиума кафедры неорганической химии 27 марта 2019г., отзыв утвержден на заседании кафедры неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 59 от 8 апреля 2019г.

Заведующий кафедрой неорганической химии
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор



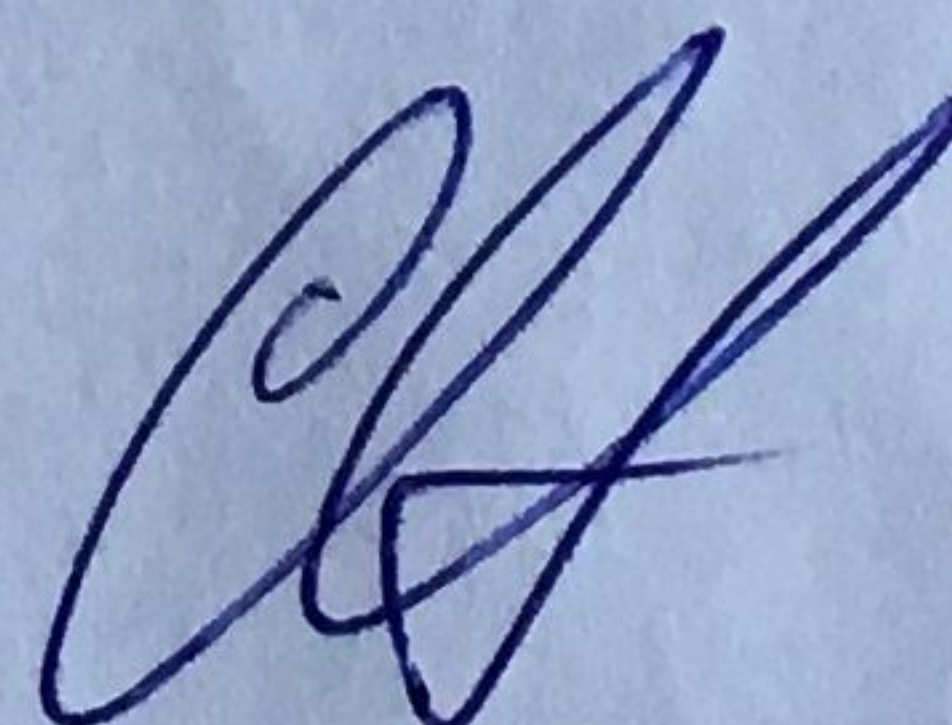
Шевельков А.В.

Ученый секретарь
кафедры неорганической химии
химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
к.х.н.



Климашина Е.С.

И.о. декана химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова,
профессор, член-корреспондент РАН
Телефон: +7(495)9393571
Электронный адрес: dekanat@chem.msu.ru



Калмыков С.Н.

Почтовый адрес:

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,

Телефон: +7(495)9393571

Факс: +7(495)9328846

Электронный адрес: dekanat@chem.msu.ru